



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

**FORMACIÓN DE COMPUESTOS OXIDANTES EN  
TORMENTAS Y TORBELLINOS DE ARENA POR  
DESCARGAS ELÉCTRICAS EN UNA ATMÓSFERA  
SIMULADA DE MARTE**

**T E S I S**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA TIERRA  
(CIENCIAS ATMOSFÉRICAS, ESPACIALES Y PLANETARIAS)**

**PRESENTA**

**M. EN C. PÁVEL ULIANOV MARTÍNEZ PABELLO**

**DIRECTOR DE TESIS:  
DR. RAFAEL NAVARRO GONZÁLEZ  
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, MAYO 2019**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE: DR. JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ**

**VOCAL: DR. MAYO VILLAGRÁN MUNIZ**

**SECRETARIO: DRA. ALICIA NEGRÓN MENDOZA**

**1er. SUPLENTE: DRA. TERESA PI PUIG**

**2° SUPLENTE: DR. ALBERTO GONZÁLEZ FAIRÉN**

### **SITIOS DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

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

**LABORATORIO DE EVOLUCIÓN QUÍMICA, INSTITUTO DE CIENCIAS  
NUCLEARES, UNAM**

**UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACIÓN Y A LA  
INDUSTRIA, UNAM**

**LABORATORIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y LABORATORIO DE  
CROMATOGRFÍA, INSTITUTO DE GEOLOGÍA-LABORATORIO  
NACIONAL DE GEOQUÍMICA Y MINERALOGÍA- UNAM**

**LABORATORIO DE FOTOFÍSICA, INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y  
TECNOLOGÍA, UNAM**

**CENTRO DE ASTROBIOLOGÍA DE MADRID, (CAB)- ESPAÑA**

### **SUSTENTANTE**

**M. EN C. PÁVEL ULIANOV MARTÍNEZ PABELLO**

### **TUTOR**

**DR. RAFAEL NAVARRO GONZÁLEZ**

## AGRADECIMIENTOS ACADÉMICOS

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 PAPIIT IN1094169 y IN111619, DGAPA PAPIME PE103216 y PE102319 y CONACYT 98466, CONACYT 220626 y una beca de doctorado otorgada por el CONACYT (290113).

Al comité tutor por darle seguimiento al presente trabajo, por sus comentarios y asesorías.

Al Posgrado en Ciencias de la Tierra, por su multidisciplinariedad y el apoyo brindado para el desarrollo de este proyecto.

Al Centro de Astrobiología de Madrid, particularmente al Dr. Alberto González Fairén y la Dra. Carolina Gil Lozano por haberme facilitado las instalaciones y capacitarme en el uso de equipos analíticos de laboratorio que ayudaron a desarrollar el presente trabajo.

Al M. en C. José Guadalupe de la Rosa Canales, por su apoyo técnico en el diseño experimental, calibración, capacitación y puesta en marcha de las diferentes técnicas analíticas dentro del laboratorio.

A la Dra. Olivia Zamora Martínez del Laboratorio de Cromatografía del LANGEM del Instituto de Geología por su apoyo técnico en las determinaciones de cromatografía de iones.

A la Dra. Teresa Pi Puig del Laboratorio de difracción de Rayos- X del LANGEM del Instituto de Geología por su apoyo técnico en los difractogramas.

Al jurado de examen asignado: Dr. José Luz González Chávez, Dr. Mayo Villagrán Muniz, Dra. Alicia Negrón Mendoza, Dra. Teresa Pi Puig y Dr. Alberto González Fairén, por sus valiosos comentarios, observaciones e ideas que fueron fundamentales para concretar de mejor manera el presente trabajo.

## AGRADECIMIENTOS PERSONALES

A mis padres Rigoberto y Leticia, por su apoyo, consejos y amor incondicional sin ellos no habría llegado hasta aquí y gracias a ellos soy quien soy.

A mis hermanos Aleida y Balam, a quienes amo y admiro y con quienes me gustaría vivir y compartir muchas nuevas experiencias. A mi cuñado Javier y mi sobrina Camila, los quiero mucho.

A Paulina, mi motor en la vida. Admiración total como persona y mujer inteligente, sin su amor no estaría aquí.

A Marty, un amor incondicional, inocente y que me ha hecho apreciar la vida en su totalidad.

A mis amigos José, Erandi, Víctor, Nallely, Sacbel, Martha, Luis, Dana, Gerardo, por todos estos años, por todas las lágrimas, risas, fiestas, aventuras y por las que faltan.

A los cuates del lab, por los que estuvieron hace nueve años cuando llegué y por los que están hoy, gracias.

A los que colaboraron de alguna u otra forma en la realización de esta tesis, del CAB en Madrid agradezco a Carolina, Alberto, Miriam, Eva, Santos, Vero y Almudena. A Roberto porque un mexicano nunca deja solo a otro mexicano!. A Xavier Walls, por apoyarme en los experimentos, por su amistad, estoy seguro que serás un científico de primera, no te rindas!.

A la Dra. Pi, por sus comentarios, calidad como persona y apoyo en la investigación.

A la Dra. Olivia Zamora, por sus consejos y su disposición para ayudarme.

Al Dr. José Luz, por siempre tener buena disposición, escucharme, orientarme y ser una excelente persona en estos casi 10 años.

Al Dr. Alberto Fairén y al Dr. Ricardo Amils, por ser excelentes investigadores y mejores personas, por sus conocimientos y disposición a la colaboración, por su ética profesional, espero algún día ser un científico de su calidad, gracias.

A los que ya no están, les mando un abrazo de corazón.

A Miguel porque te volveré a ver... †

*El conocimiento nos hará libres*

*Sócrates*

# **FORMACIÓN DE COMPUESTOS OXIDANTES EN TORMENTAS Y TORBELLINOS DE ARENA POR DESCARGAS ELÉCTRICAS EN UNA ATMÓSFERA SIMULADA DE MARTE**

## **R E S U M E N**

Los compuestos oxidantes en Marte han sido tema de investigación durante varias décadas, pues se piensa que pueden ser determinantes para la estabilidad y detección de moléculas orgánicas que nos den indicios de presencia de vida en el pasado o presente de Marte. Estos compuestos al ser reactivos, pueden oxidar la materia orgánica en la superficie marciana, explicando los resultados de los experimentos realizados por las sondas Vikingo en 1976. También nos pueden ayudar a entender el clima y condiciones de habitabilidad del pasado y presente de Marte. El nitrato y el perclorato se encuentran tanto en la Tierra como en Marte; sin embargo, en el ambiente marciano el perclorato domina sobre el nitrato. Esto implica mecanismos de formación diferentes en ambos planetas. Los elementos químicos que se requieren para su formación son el cloro y el nitrógeno, que se encuentran presentes en la atmósfera y superficie, respectivamente. El polvo y/o arena en la atmósfera marciana causa perturbaciones atmosféricas que desencadenan torbellinos y tormentas. Estos fenómenos contienen ambos elementos químicos y dentro de ellos pueden existir campos eléctricos que pueden dar lugar a descargas eléctricas por triboelectricidad cuando las partículas de polvo colisionan entre sí generando cargas positivas y negativas, las cuales se estabilizan en partículas pequeñas y grandes, respectivamente. En el presente trabajo se presentan los resultados de la simulación de descargas eléctricas mediante ablación láser de 3 muestras diferentes: 1) NaCl-Halita en una atmósfera de Marte actual (96 % CO<sub>2</sub>, 2 % N<sub>2</sub> y 2 % Ar) llamado R1, 2) NaCl-Halita en una atmósfera de Marte primitivo (66 % CO<sub>2</sub>, 33 % N<sub>2</sub> y 1 % Ar) llamado R2 y 3) basalto de Hawái en una atmósfera de Marte actual (96 % CO<sub>2</sub>, 2 % N<sub>2</sub> y 2 % Ar) llamado HW. La formación de gases oxidantes fue identificada por una técnica colorimétrica y Espectrometría de Masas, mientras que el polvo condensado y acumulado en las paredes del reactor fue analizado por diferentes técnicas analíticas instrumentales y redox. Los compuestos identificados fueron percloratos, nitratos y nitritos. Para R1 y R2 el compuesto mayoritario fue NaCl de la muestra original, mientras que para HW fueron silicatos y hierro. Es importante recalcar que estas sales se formaron mediante un proceso donde no hubo presencia de agua líquida, lo cual es relevante para Marte actualmente. Un modelo termoquímico fue usado para predecir la formación de especies en fase gaseosa bajo estas condiciones. Las proporciones de nitrato/perclorato en R1 y R2 no concuerdan con las proporciones encontradas en Marte, por

lo que se propone que el NaCl se volatiliza por acción de las descargas eléctricas y se fotoliza en la atmósfera marciana, no en los torbellinos y tormentas de arena en Marte.

# **FORMATION OF OXIDANT COMPOUNDS IN DUST DEVILS AND SANDSTORMS BY ELECTRIC DISCHARGES IN SIMULANT MARS ATMOSPHERE**

## **A B S T R A C T**

The presence of oxidants on Mars have been suggested for several decades. It is thought that they are critical for the stability and detection of organic molecules that could provide hints of past or present life on Mars as they can readily oxidize them prior or during analysis. Furthermore, their presence could explain the responses of the Viking experiments conducted in 1976 as well as help us to understand the climate (Now) and habitability of early Mars. Nitrates and Perchlorates are present both on Earth and Mars; however, in the Martian environment perchlorates dominate over nitrates. This implies that the mechanisms responsible for their formation are different for both planets. The chemical elements required for their formation are nitrogen and chlorine, which are present in the atmosphere and surface, respectively. Sand and dust in the Martian atmosphere causes atmospheric perturbations that lead to development of dust-devils and sandstorms. Both contains the nitrogen and chlorine elements simultaneously, and normally generate high electric fields that can trigger the formation of electric discharges due triboelectricity generated by friction between fines dust particles leading to both, positive and negative charges that are stabilized on fine and large particles, respectively. In this work we present laboratory experiments simulating electric discharges, using laser ablation of three samples: 1) NaCl-Halite in present Martian atmosphere (96% CO<sub>2</sub>, 2% N<sub>2</sub> and 2% Ar) also called R1, 2) NaCl-Halite in ancient Martian atmosphere (66% CO<sub>2</sub>, 33% N<sub>2</sub> and 1% Ar) also called R2 and 3) Hawaiian basalt in present Martian atmosphere (96% CO<sub>2</sub>, 2% N<sub>2</sub> and 2% Ar) also called HW. The production of an oxidant gas was identified using a colorimetric technique and Mass Spectrometry; the dust that condensed and accumulated on the walls of the reactor was analyzed by different analytical and redox techniques. The main components of the ablated dust corresponded to sodium chloride, sodium nitrate, sodium nitrite and sodium perchlorate. For R1 and R2 NaCl was the most abundant compound from the original sample and for HW were silicates and iron. It is interesting to note that these salts formed in a dry process that is relevant to Mars today. A thermochemical model was used to understand the chemical steps that led to the formation of these salts in the gas phase. The NaNO<sub>3</sub>/NaClO<sub>4</sub> ratio in R1 and R2 of this process was estimated and doesn't match with Martian values. This implies that perchlorate is formed inefficiently by the electric discharge process. The proposal instead is that NaCl gas is

injected into the atmosphere by electric discharges in dust devils, then is subsequently transformed to perchlorate by photochemical processes.

## ÍNDICE GENERAL

### CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1.1	Generalidades de Marte	2
1.1.2	El Cloro en Marte	4
1.1.3	La Misión Vikingo e importancia de los compuestos oxidantes	5
1.1.4	Perclorato y otros oxianiones del cloro	8
1.1.5	Formación de percloratos en Marte	21
1.1.6	Marte Primitivo	33
1.1.7	Nitratos	35
1.1.8	Relación Nitrato/Perclorato	38
1.2.1	Torbellinos de polvo y tormentas globales de arena en Marte	40
1.2.2	Triboelectricidad en Torbellinos de polvo y tormentas de arena	49
1.3.1	Análogos marcianos	53
1.3.2	Basalto de Hawái	56
1.3.3	Mineralogía del basalto de Hawái y sus implicaciones en Marte	58

### CAPÍTULO 2: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1	Hipótesis	60
2.2	Objetivo general	60
2.3	Objetivos particulares	61

### CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA Y TÉCNICAS ANALÍTICAS

3.1	Preparación del Reactor	63
3.2	Preparación de la atmósfera simulada de Marte	64
3.3	Ablación Láser (Simulación de descargas eléctricas)	67
3.4	Captura de gases de interés	69
3.5	Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas ( <i>GC-MS</i> )	70
3.6	Análisis redox para identificación de gases oxidados	71
3.7	Espectroscopía Infrarroja ( <i>IR</i> )	71
3.8	Termogravimetría acoplada a Calorimetría Diferencial de Barrido acoplado a Espectrometría de Masas ( <i>TGA-DSC-MS</i> )	72
3.9	Difracción de Rayos X ( <i>XRD</i> )	73
3.10	Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por rayos X ( <i>XPS</i> )	74
3.11	Espectroscopía Raman	75
3.12	Cromatografía de Líquidos con detector de Conductividad	76
3.14	Identificación espectrométrica por complejación colorimétrica	76
3.15	Microscopía Electrónica de Barrido acoplado a Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos X ( <i>SEM-EDX</i> )	77
3.16	Modelo Termoquímico	77

## **CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

<b>4.1 ANÁLISIS DE SÓLIDOS (R1): NaCl EN ATMÓSFERA DE MARTE ACTUAL</b>	79
<b>4.1.1 Espectroscopía Infrarroja (IR) en R1</b>	79
<b>4.1.2 Termogravimetría acoplada a Calorimetría Diferencial de Barrido acoplado a Espectrometría de Masas (TGA-DSC-MS) en R1</b>	82
<b>4.1.3 Difracción de Rayos X (DRX) en R1 y R2 (Atmósfera de Marte primitivo)</b>	87
<b>4.1.4 Identificación espectrométrica por complejación colorimétrica en R1 y R2</b>	92
<b>4.1.5 Cromatografía de líquidos con detector de Conductividad en R1</b>	94
<b>4.2 ANÁLISIS DE GASES (R1): NaCl EN ATMÓSFERA DE MARTE ACTUAL</b>	96
<b>4.2.1 Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS)</b>	96
<b>4.2.2 Análisis redox para identificación de gases oxidados en R1</b>	97
<b>4.3 Modelo Termoquímico</b>	99
<b>4.4 ANÁLISIS DE SÓLIDOS (HW): BASALTO EN ATMÓSFERA DE MARTE ACTUAL</b>	102
<b>4.4.1 Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) en HW</b>	102
<b>4.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos X (SEM-EDX) en HW</b>	104
<b>4.4.3 Espectroscopía Infrarroja (IR) en HW</b>	106
<b>4.4.5 Espectroscopía Raman</b>	108
<b>4.5 Integrando resultados</b>	110
	117

## **CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES**

118

## **CAPÍTULO 6: REFERENCIAS**

## **CAPÍTULO 7: ANEXOS**

131

## **PUBLICACIONES**

138

## ABREVIATURAS

<b>APXS</b>	Espectrómetro de Rayos X de Partículas Alfa
<b>BS</b>	Sitio de muestreo Big Sky
<b>BK</b>	Sitio de muestreo Buckskin
<b>CB</b>	Sitio de muestreo Cumberland
<b>CH</b>	Sitio de muestreo Confidence Hills
<b>CRISM</b>	Espectrómetro Compacto de Imágenes de Reconocimiento de Marte
<b>CTX</b>	Cámara Contextual
<b>DAN</b>	Albedo Dinámico de Neutrones
<b>DDs</b>	Torbellinos de Polvo
<b>DSC</b>	Calorimetría Diferencial de Barrido
<b>EDX</b>	Espectrómetro de Energía Dispersiva de rayos X
<b>EIR</b>	Especies Intermedias Reactivas
<b>EPAX</b>	Espectrómetro de Rayos-X de Partícula Alfa
<b>GB1 y 2</b>	Sitio de muestreo Gobabeb 1 y 2
<b>GCM</b>	Modelos de Circulación General
<b>GCR</b>	Rayos Cósmicos Galácticos
<b>GEx</b>	Experimento de Intercambio de Gases
<b>GH</b>	Sitio de muestreo GreenHorn
<b>GRS</b>	Espectrómetro de Rayos Gama
<b>GC/EM</b>	Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas
<b>HiRESE</b>	Experimento de Ciencia de Imagen de Alta Resolución
<b>HW</b>	Muestra experimental con basalto de Hawái (Marte actual)
<b>IC</b>	Cromatografía de Iones
<b>IR</b>	Espectroscopía Infrarroja
<b>JK</b>	Sitio de muestreo John Klein
<b>LSTs</b>	Tiempos Solares Locales
<b>LR</b>	Experimento de Liberación Marcada
<b>MER-A</b>	Robot de Exploración de Marte-Spirit
<b>MER-B</b>	Robot de Exploración de Marte-Opportunity
<b>MECA</b>	Microscopía, Electroquímica y Analizador de Conductimetría
<b>MID</b>	Detección de Iones Múltiples
<b>MJ</b>	Sitio de muestreo Mojave
<b>MOC</b>	Cámara Orbitadora de Marte
<b>MRO</b>	Orbitador de Reconocimiento de Marte
<b>MSL</b>	Laboratorio Científico de Marte
<b>NASA</b>	Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio
<b>NAVCAM</b>	Cámara de Navegación
<b>NDFO</b>	Oxidación de Fe <sup>2+</sup> Dependiente de Nitrato
<b>PBL</b>	Capa Límite Planetaria suprimida
<b>PF</b>	Pathfinder
<b>PR</b>	Experimento de Liberación Piroclítica
<b>Pyr-GC-MS</b>	Pirólisis acoplada a Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas
<b>QMS</b>	Espectrómetro de Masas Cuadrupolar
<b>R1 y R2</b>	Muestras experimentales (Marte actual y primitivo)
<b>RH</b>	Humedad Relativa
<b>RN</b>	Sitio de muestreo Rocknest

<b>ROS</b>	Especies Reactivas de Oxígeno
<b>RSL</b>	Líneas de Pendiente Recurrente
<b>SAM</b>	Analizador de Muestras de Marte
<b>SCAN</b>	Barrido Continuo de Masas
<b>SEM</b>	Microscopía Electrónica de Barrido
<b>SIM</b>	Monitoreo de Ion Selectivo
<b>SRC</b>	Canal de Super Resolución
<b>SSIT</b>	Tubos de Entrada de Muestra Sólida
<b>TEGA</b>	Análisis de Gases Evolucionados Térmicamente
<b>TGA-DSC-MS</b>	Termogravimetría acoplada a Calorimetría Diferencial de Barrido y Espectrometría de Masas
<b>THEMIS</b>	Sistema de Imágenes de Emisión Térmica
<b>TLS</b>	Espectrómetro Láser Sintonizable
<b>ToF-SIMS</b>	Espectrometría de Masas de Ion Secundario con Tiempo de Vuelo
<b>TP</b>	Sitio de muestreo Telegraph Peak
<b>VIS</b>	Cámara Visible
<b>VL-1 y 2</b>	Estación de aterrizaje Vikingo 1 y 2
<b>WJ</b>	Sitio de muestreo Windjana
<b>wt%</b>	Porcentaje en peso
<b>WLC</b>	Laboratorio de Química Húmeda
<b>XRD</b>	Difracción de Rayos X
<b>XFR</b>	Fluorescencia de Rayos X

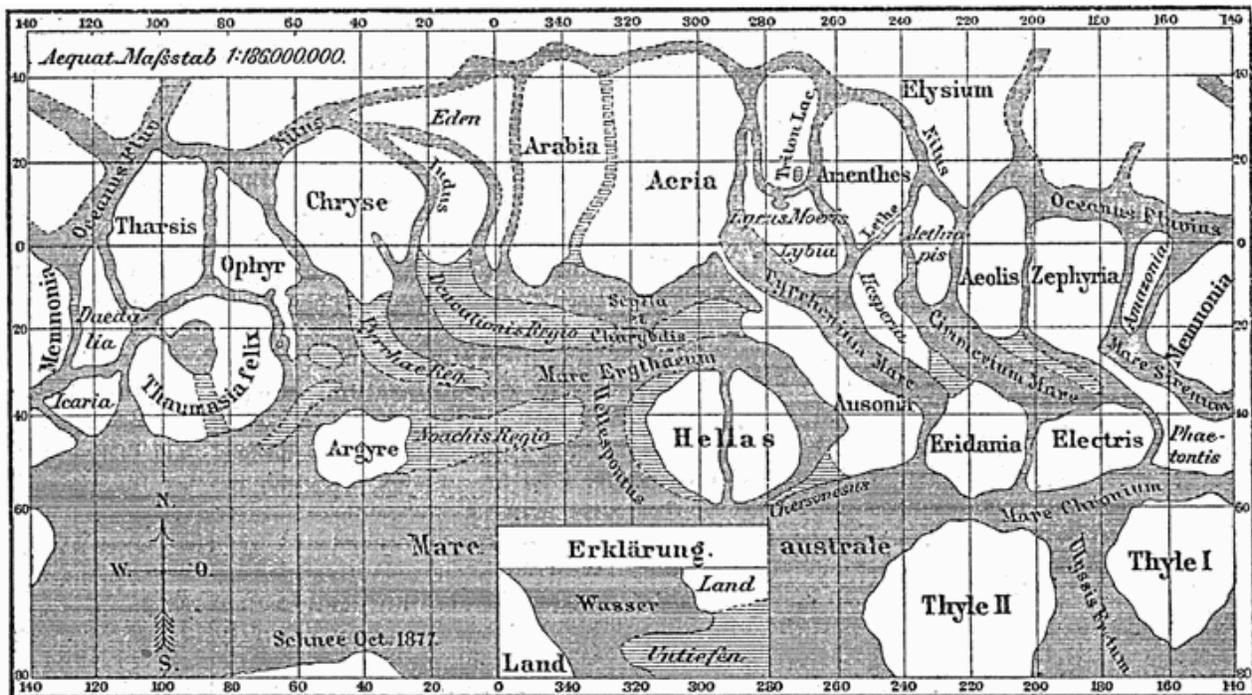
# ***INTRODUCCIÓN***

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1.1 GENERALIDADES DE MARTE

Marte es sin duda el objetivo prioritario en la exploración espacial del hombre. Desde la antigüedad ha fascinado a civilizaciones completas teorizando acerca de las condiciones climáticas, existencia de vida e incluso controversia sobre la posible vida inteligente con desarrollo tecnológico con capacidad para modificar la superficie, como lo fueron las observaciones del astrónomo e historiador Giovanni Virginio Schiaparelli, quien en 1877, en su escrito *La vita sul pianeta Marte* utilizara la palabra *canali* para referirse a las estructuras naturales que observamos en la Tierra como producto del correr del agua (Schiaparelli, 1877), mismas que según él observaba en Marte (**Fig.1**); sin embargo, se tradujo al inglés de forma errónea a *canals*, que implica una construcción artificial y no *channels*, una formación natural. Durante los últimos 50 años, la exploración de Marte, ya sea a través del estudio de meteoritos, mediante observaciones desde la Tierra, con orbitadores o con la investigación *in situ* con robots y estaciones fijas en superficie por distintas agencias espaciales en el mundo, nos ha proporcionado un vasto conocimiento del planeta rojo.



**Fig. 1.** Mapa de la superficie de Marte según Giovanni Schiaparelli, 1877. Tomada de Internet

Con el avance tecnológico en cada una de las misiones, estas propiedades han sido cada vez más precisas, por ejemplo las mediciones hechas por el Vikingo en 1976 indicaban una mayor proporción de N<sub>2</sub> (2.7 %) en la atmósfera que de Ar (1.6 %) (Owen et al. 1977). Hoy sabemos gracias al vehículo robótico *Curiosity* que el N<sub>2</sub> (1.89 %) se encuentra en menor proporción al Ar (1.93 %), y que el CO<sub>2</sub> (96 %) es el gas predominante en la atmósfera marciana (Mahaffy et al. 2013). La **Tabla 1** muestra un resumen de las propiedades generales actuales de Marte, de las cuales la composición atmosférica es relevante para el presente trabajo.

**Tabla 1.** Resumen de las propiedades generales actuales de Marte.

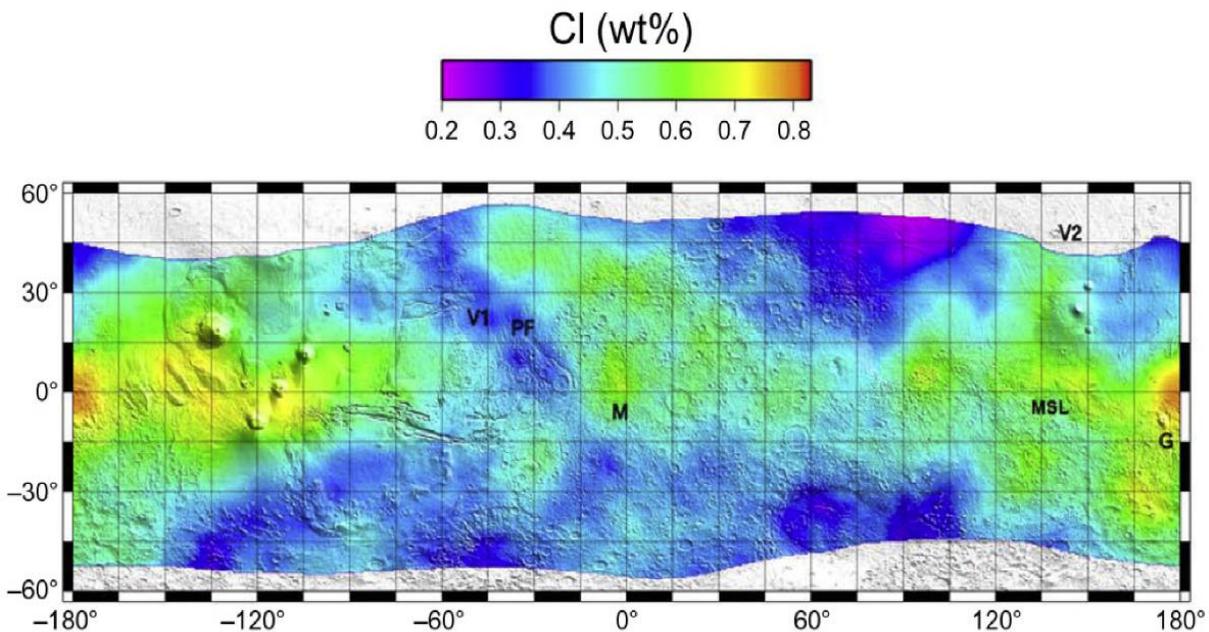
<b>Distancia al Sol</b>	1.666 UA	<b>Temperatura (superficie)</b>	-120 a 30 °C
<b>Velocidad de traslación</b>	86 677 km/h	<b>Densidad</b>	3 933 kg/m <sup>3</sup>
<b>Diámetro</b>	6 791.432 km	<b>Composición (Superficie)</b>	En su mayoría roca basáltica rica en hierro, similar a la delgada corteza de la Tierra
<b>Inclinación</b>	25.2°	<b>Composición (Manto)</b>	Rocas silicatadas
<b>Día (sol)</b>	24 h 37 min	<b>Composición (Núcleo)</b>	Probablemente un núcleo de hierro, níquel y azufre, pero no se sabe si es líquido caliente o metal enfriado
<b>Año</b>	687 días terrestres	<b>Composición atmosférica</b>	Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) 96 % Argón (Ar) 1.93 % Nitrógeno (N <sub>2</sub> ) 1.89 % Oxígeno (O <sub>2</sub> ) 0.145 % Monóxido de carbono (CO) < 0.01 %
<b>Gravedad</b>	3.71 m/s <sup>2</sup>		

La habitabilidad en el pasado y presente de Marte, es uno de los principales objetos de estudio entre los científicos, y los compuestos volátiles son esenciales para determinar si las condiciones del planeta fueron adecuadas para que el agua en estado líquido, y quizás la vida, pudieran haber coexistido en algún momento.

Existen diferentes compuestos volátiles como el agua, moléculas con azufre y fósforo, así como compuestos carbonatados, que son importantes para el estudio de Marte; sin embargo, para el presente trabajo los compuestos oxidantes del cloro (también llamados oxianiones) y del nitrógeno (nitritos y nitratos) son el principal objetivo de estudio, particularmente estudiaremos su mecanismo de formación.

### 1.1.2 EL CLORO EN MARTE

Entre otros elementos, el cloro ha sido monitoreado por la sonda *Mars Odyssey* mediante el Espectrómetro de Rayos Gamma (*GRS*) que lleva a bordo. Estas mediciones corresponden a tan solo los primeros 10 cm de la superficie marciana (Boynton et al. 2007; Taylor et al. 2010) y representan una distribución heterogénea en la superficie. La concentración del Cl oscila del 0.2 al 0.8 wt% y varía conforme a la altitud, donde parece ser más abundante en las zonas donde existe mayor emisión de vapor de agua (**Fig.2**).



**Fig. 2.** Mapa global de concentración de Cl en % wt (porcentaje en peso) en Marte, combinado con un mapa de relieve de la superficie. Los sitios de amartizaje de las diferentes zonas están marcados: *Vikingo 1* (VL1), *Vikingo 2* (VL2), *Pahtfinder* (PF), *Mars Exploration Rover-Meridiani* (MER-M) y cráter *Gusev* (MER-G) y *Mars Science Laboratory* (MSL). Crédito de la imagen: 2001 *Mars Odyssey Gamma-Ray Spectrometer* (U. Arizona/NASA).

Estos análisis se han comparado con los meteoritos marcianos colectados en la Tierra y poseen las concentraciones más altas, lo que puede hablarnos de un posible enriquecimiento durante la evolución de la corteza marciana. Su distribución es en casi toda la superficie marciana y puede deberse a la diferenciación primaria, tal vez a un océano de magma. Durante su formación y evolución pudo ocurrir algún fraccionamiento, además de pérdidas de magma por bajas presiones y a su vez una redistribución a toda la superficie por procesos acuosos.

Las mediciones de cloro por los robots *Spirit*, *Opportunity* y *Curiosity* en sedimentos y rocas sedimentarias son consistentes con estos resultados; sin embargo, difieren de las mediciones hechas

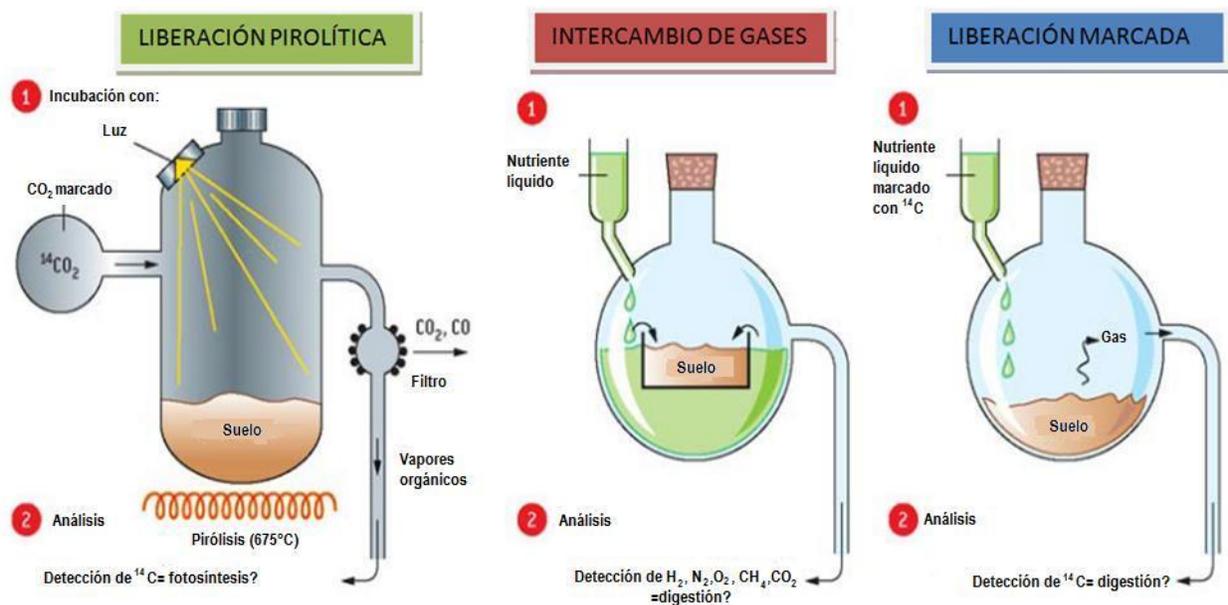
en rocas ígneas primarias (Farley et al. 2016; Gellert et al. 2004, 2006; Litvak et al. 2014; McLennan et al. 2014; Mitrofanov et al. 2014; Schmidt et al. 2008), no obstante, se desconoce la concentración de cloro a mayores profundidades de la corteza marciana.

### 1.1.3 LA MISIÓN VIKINGO E IMPORTANCIA DE LOS COMPUESTOS OXIDANTES

Los resultados de los experimentos biológicos de las sondas Vikingo 1 y 2 en 1976, son hasta la fecha, tema de análisis y controversia entre la comunidad científica, pues algunos sugieren que se observó la presencia de actividad microbiana a través de los tres experimentos que éste llevaba consigo.

Los tres experimentos (**Fig. 3**) partían del hecho de que existieran microorganismos en el suelo de Marte y que se pudiera identificar de manera directa o indirecta su presencia a través de metabolismo. El primer experimento fue la “Liberación Piroclítica” (*PR*); el cual pretendía simular el proceso de fotosíntesis, dentro de una cámara vacía. A una muestra de regolito marciano (0.25 g) se le adicionó monóxido y dióxido de carbono isotópicamente marcado, la cual se expuso a la presencia/ausencia de luz artificial parecida a la Solar (> 333 nm) para inducir la supuesta fijación de carbono que era monitoreada. Finalmente se observó este proceso pero no existieron repeticiones suficientes para corroborarlo (Horowitz et al. 1977; Horowitz et al. 1972).

El segundo experimento fue el de “Intercambio de Gases” (*GEx*). Consistía en observar si la vida era capaz de intercambiar y metabolizar gases en presencia de nutrientes orgánicos y vapor de agua, es decir, observar el fenómeno de respiración. Los experimentos se hicieron en condiciones de sequedad, humedad y completamente mojados, observándose una liberación de oxígeno que fue monitoreada por el cromatógrafo de gases de la sonda (Oyama et al. 1976; Oyama et al. 1977). Finalmente el experimento de “Liberación Marcada” (*LR*) estudiaría la posible digestión (oxidación) de una mezcla de siete nutrientes orgánicos isotópicamente marcados ( $^{14}\text{C}$ ). A una porción de regolito marciano le fue añadida una disolución con los nutrientes orgánicos básicos para la vida (aquí en la Tierra) y la oxidación de éstos, derivaría en la liberación continua de  $^{14}\text{CO}_2$ . La cinética de la reacción fue monitoreada por un detector de radioactividad (Levin and Straat 1976, 1979a).



**Fig. 3.** Esquema de los tres experimentos biológicos que llevaba consigo la misión Vikingo de la NASA. Liberación Pirolítica (PR), intentando identificar fotosíntesis, Intercambio de Gases (GEx), respiración aerobia y Liberación Marcada (LR), proceso de digestión mediante oxidación de nutrientes orgánicos. Imagen modificada de (Forget et al. 2008).

Un cuarto experimento fue pieza clave en aquella misión. El llamado experimento químico, que consistía en pirolizar una muestra de regolito marciano y monitorear los compuestos volátiles orgánicos presentes en la superficie. Si existían microorganismos en Marte, era preciso encontrar materia orgánica en cantidades significativas. Este equipo contaba con una técnica acoplada de Pirólisis con Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas (*Pyr-GC-MS*), sin embargo, no fue capaz de observar los compuestos orgánicos esperados a 500 °C (Biemann et al. 1977). En ese momento, al ver que los resultados se contraponían con los resultados de los experimentos biológicos, se determinó que eran *no concluyentes* (Klein 1977). Sin embargo, durante varios años existieron debates al respecto, donde se argumentó que hubo fallas en el método de termovolatilización de las muestras y que posiblemente los orgánicos se encontraban presentes en concentraciones que estaban por debajo del límite de detección del instrumento (Navarro-Gonzalez et al. 2006). Debido a las inconsistencias y los resultados debatibles de los experimentos biológicos, durante los últimos 40 años se han propuesto diferentes explicaciones no biológicas para cada uno (**Tabla 2**), entre las más importantes y relevantes para el presente trabajo se encuentran los compuestos oxidantes.

**Tabla 2.** Posibles compuestos oxidantes responsables de las respuestas de los experimentos de las sondas Vikingo. Modificada y actualizada de (McKay et al. 1998).

<b>Liberación de O<sub>2</sub> en GEx</b>	
• <b>KO<sub>2</sub></b>	(Ponnamperuma et al. 1977)
• <b>ZnO<sub>2</sub></b>	(Ponnamperuma et al. 1977)
• <b>CaO<sub>2</sub></b>	(Ballou et al. 1978)
• <b>MnO<sub>2</sub></b>	(Blackburn et al. 1979)
• <b>O<sub>2</sub> atrapado en microporos</b>	(Nussinov et al. 1978; Plumb et al. 1989)
• <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> quimioabsorbido</b>	(Huguenin et al. 1979)
• <b>O plasma</b>	(Ballou et al. 1978)
• <b>Halidos activados</b>	(Zent and McKay 1994)
<b>Descomposición de nutrientes adicionado en el LR</b>	
• <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y radicales de oxígeno</b>	(Hunten 1974a, 1974b, Levin and Straat 1979b, 1981; Oró and Holzer 1979; Ponnamperuma et al. 1977; Yen et al. 2000)
• <b>Peroxinitrito (NOO<sub>2</sub><sup>-</sup>)</b>	(Plumb et al. 1989)
• <b>Esmectita arcillosa rica en Fe</b>	(Banin and Margulies 1983; Banin et al. 1985)
• <b>TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	(Quinn and Zent 1999)
• <b>Percloratos</b>	(Glavin et al. 2013; Hecht et al. 2009; Ming et al. 2014; Sutter et al. 2017)
<b>Pérdida de orgánicos en suelos marcianos</b>	
• <b>UV+TiO<sub>2</sub></b>	(Chun et al. 1978; Pang et al. 1982)
• <b>Polvo electrostático</b>	(Mills 1977)
• <b>Feroxyhito (δ-FeOOH)</b>	(Burns 1980)
• <b>Radiación UV</b>	(Cockell et al. 2000; Stoker and Bullock 1997)

Antes de los resultados obtenidos por la sonda *Phoenix* en 2008, se habían propuesto como responsables de las respuestas del experimento de Liberación Marcada (*LR*) a los óxidos de hierro (Banin and Margulies 1983), peroxinitrito (NOO<sub>2</sub><sup>-</sup>) (Plumb et al. 1989), TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Quinn and Zent 1999), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y radicales de oxígeno (Hunten 1974a, 1974b, 1979, Levin and Straat 1979b, 1981; Ponnamperuma et al. 1977; Yen et al. 2000). Finalmente con el descubrimiento de percloratos en el ártico polar por la sonda *Phoenix* en la superficie de Marte en una concentración de ~0.4 a 0.6 % wt (Hecht et al. 2009), los estudios actuales se han enfocado en demostrar que las especies oxidadas del cloro son responsables de la descomposición química de los nutrientes orgánicos en el experimento *LR*, y se han hecho diversas propuestas para sus rutas de formación y distribución en Marte.

A partir de este momento el cloro toma relevancia en el estudio de Marte, pues las sales oxidadas como el hipoclorito (ClO<sup>-</sup>), clorito (ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>), clorato (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y perclorato (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>), pudieron ser las responsables de eliminar rastros de posible materia orgánica de origen biológico en el pasado y sus

remanentes en el presente. Estas sales, en combinación con los diferentes tipos de radiación que inciden en su superficie (UV, rayos cósmicos, descargas eléctricas), se vuelven más reactivas, además se debe tomar en cuenta que los métodos analíticos utilizados por los instrumentos de los robots para detectar volátiles orgánicos, como pirólisis y calentamientos por encima de los 500 °C, generan complicaciones para la detección de orgánicos en Marte, ya que aceleran su actividad química (Glavin et al. 2013; Hecht et al. 2009; Ming et al. 2014; Navarro-Gonzalez et al. 2010; Quinn et al. 2013; Royle et al. 2018; Steininger et al. 2013; Sutter et al. 2017). Existen estudios recientes que mencionan el mismo efecto en óxidos del hierro, los cuales podrían servir de escudo (para el caso de la tierra primitiva) y también como una fuente de daño a compuestos orgánicos en planetas anóxicos expuestos a altas dosis de UV, como es el caso de Marte. En estos casos a dosis relativamente bajas de radiación UV y en presencia de minerales ricos en Hierro (hematita), se ha observado que este mineral absorbe la radiación y protege el DNA de bacterias, sin embargo cuando la dosis es más alta, los minerales se descomponen en radicales químicos reactivos que aceleran la descomposición biológica (Wadsworth and Cockell 2017).

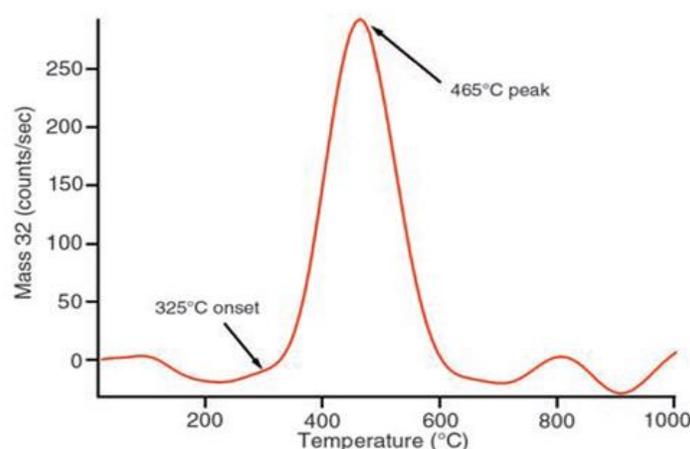
Las sales oxidadas de cloro también son importantes porque al estar disueltas en agua pueden abatir su punto triple de congelación, haciendo que pueda existir agua en estado líquido en condiciones actuales de temperatura y presión (Zorzano et al. 2009). Este efecto posiblemente se ha observado en algunas partes de Marte. Dependiendo del punto geográfico del planeta y de la estación del año, las líneas de pendiente recurrente (*RSL*) son fenómenos de deslizamiento y formación de surcos en las dunas de arena en Marte. Las *RSL* han sido observadas desde la órbita marciana y se caracterizan por tener un comportamiento periódico (McEwen et al. 2011, 2013). Se cree que pudieran ser producto de la acción que tienen las sales oxidadas del cloro en el agua (Dundas et al. 2015; Gough et al. 2016), aunque algunos otros autores sugieren que pudieran ser deslaves de arena, a causa de la granulometría propia de las dunas (Dundas et al. 2017).

#### **1.1.4 PERCLORATO Y OTROS OXIANIONES DEL CLORO**

En el año 2002 la sonda *Odyssey* encontró depósitos masivos de hielo de agua en los polos de Marte (Mitrofanov et al. 2002). Este hallazgo es relevante para la única misión que ha ido al ártico marciano, la sonda *Phoenix* que llegó al polo Norte el 25 de Mayo del 2008 (P. H. Smith et al.

2008). El objetivo principal de la misión fue estudiar la historia hidrológica de Marte y buscar moléculas orgánicas o biológicamente interesantes en muestras de suelo congelado (Lauer et al. 2000). Llevaba consigo el experimento llamado Analizador de Gases Evolucionados Térmicamente (*TEGA*), que era la combinación de un horno calorimétrico de alta temperatura y un espectrómetro de masas. Primero se introdujo la muestra en el horno calorimétrico y se selló para ser calentado lentamente hasta alcanzar una temperatura de 1 000 °C; en forma simultánea se analizó un blanco y se utilizó la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (*DSC*) para medir de manera continua la cantidad de energía liberada de las transiciones y cambios de fase de la muestra (de sólido-líquido-gas) (Fisher et al. 2008). La evolución de gases era medida y detectada por un espectrómetro de masas, el cual determinó la abundancia y el coeficiente isotópico de carbono, nitrógeno, oxígeno e hidrógeno (Boynton et al. 2001; Hoffman et al. 2008).

Este experimento observó la liberación de CO<sub>2</sub> entre 200 y 600 °C, lo cual se puede atribuir a: 1) la desorción de CO<sub>2</sub> absorbido, 2) a la descomposición de carbonatos de hierro o de magnesio (Boynton et al. 2009) y 3) a la combustión de moléculas orgánicas. A su vez se reportó la evolución de un gas con una relación de masa/carga (*m/z*) 32, generado entre 325 y 625 °C y con un máximo de 465 °C, esta respuesta se le atribuyó a la evolución de O<sub>2</sub> generado por la descomposición térmica de percloratos presentes en la superficie de Marte (**Fig. 4**), de la cual se confirmó su presencia por el Laboratorio de Química Húmeda (*WLC*) también a bordo de la sonda (Hecht et al. 2009).



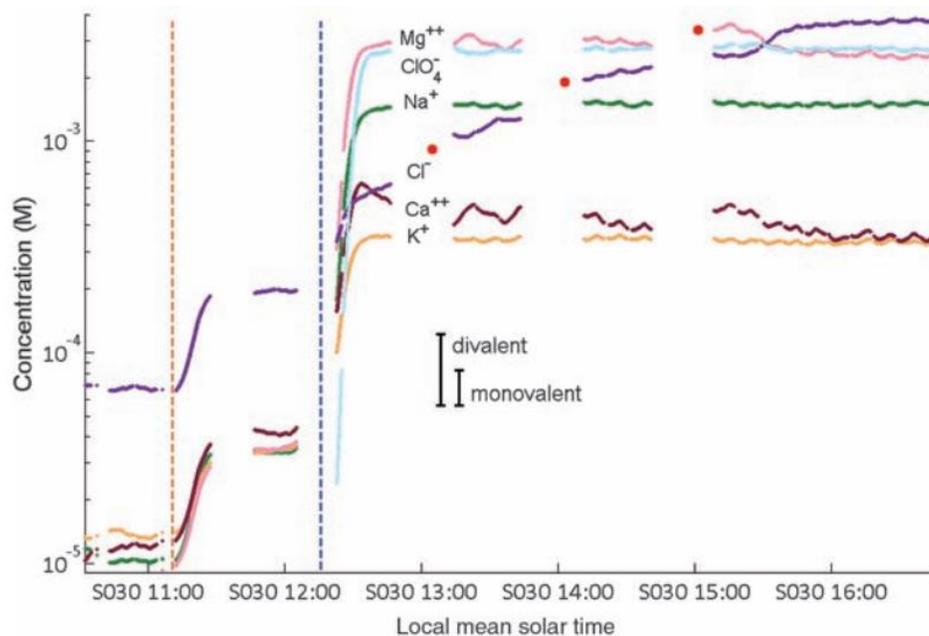
**Fig. 4.** Evolución del ion 32 (O<sub>2</sub>) en el experimento *TEGA*. La curva es el resultado de la diferencia entre la primera y segunda temperatura en la rampa de calentamiento. Tomada de (Hecht et al. 2009) .

Estos resultados no reportan la presencia de materia orgánica, probablemente por la presencia de percloratos que actúan como un oxidante fuerte al ser calentados durante el análisis, por lo que es posible que los fragmentos orgánicos evolucionados en el intervalo de 300 a 600 °C hayan reaccionado con el oxígeno liberado durante la descomposición del perclorato, donde el producto de la combustión de las moléculas orgánicas es el dióxido de carbono (Boynton et al. 2009).

A bordo de la misión *Phoenix* también iba otro instrumento, el Laboratorio de Química Húmeda (*WCL*), que constaba de microscopía electrónica de barrido, electroquímica y conductividad. Dentro del brazo robótico se tenían electrodos de ion selectivo, los cuales midieron concentraciones de los cationes calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), potasio ( $\text{K}^+$ ), amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), pH ( $\text{H}^+$ ), sodio ( $\text{Na}^+$ ) además de halógenos como el cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), yoduro ( $\text{I}^-$ ) y bromuro ( $\text{Br}^-$ ). También se determinó el hierro soluble por voltamperometría cíclica de barrido (Hecht et al. 2009). El ion perclorato tuvo una de las respuestas más intensas y se determinó en una concentración del ~0.4 al 0.6 % wt ( $2.4 \pm 0.5$  mM), superando la concentración del cloruro en el suelo y contrastando con la Tierra donde la forma del cloro principal es el cloruro de sodio.

En la **Fig. 5**, se observa la respuesta de varias mediciones hechas a 1 cm<sup>3</sup> de regolito marciano con 25 mL de una disolución acuosa que contenía niveles micromolares de iones calibrantes a una temperatura de 5 a 10 °C para su posterior análisis en el *WCL*. Las respuestas de los sensores son mostradas después de filtrar, tomar en cuenta la calibración y determinar la concentración mediante la fórmula de Debye-Hückel (Hecht et al. 2009). La primera línea vertical punteada marca la adición de la muestra, los círculos rojos marcan las medidas de cloruros usando cronopotenciometría, el eje del tiempo está marcado en *sol* (día marciano).

En el caso del  $\text{ClO}_4^-$ , una pequeña contribución ha sido sustraída, debido a interferencia de  $\text{NO}_3^-$  en el filtrado y calibración en disoluciones. De acuerdo con estos resultados es posible que la evolución de un gas con relación m/z 32 (muy probablemente  $\text{O}_2$ ) entre los 325 y 625 °C, sea producto de la descomposición térmica de las sales de perclorato (Navarro-Gonzalez et al. 2010). Otra medición que se realizó fue el potencial de hidrógeno (pH), que fue de 7.7 ( $\pm 0.5$ ) (Hecht et al. 2009). Esta misión fue la primera en detectar percloratos en la superficie de Marte, potencial redox ( $E_h$ ), conductividad eléctrica y la única en medir especies iónicas solubles.

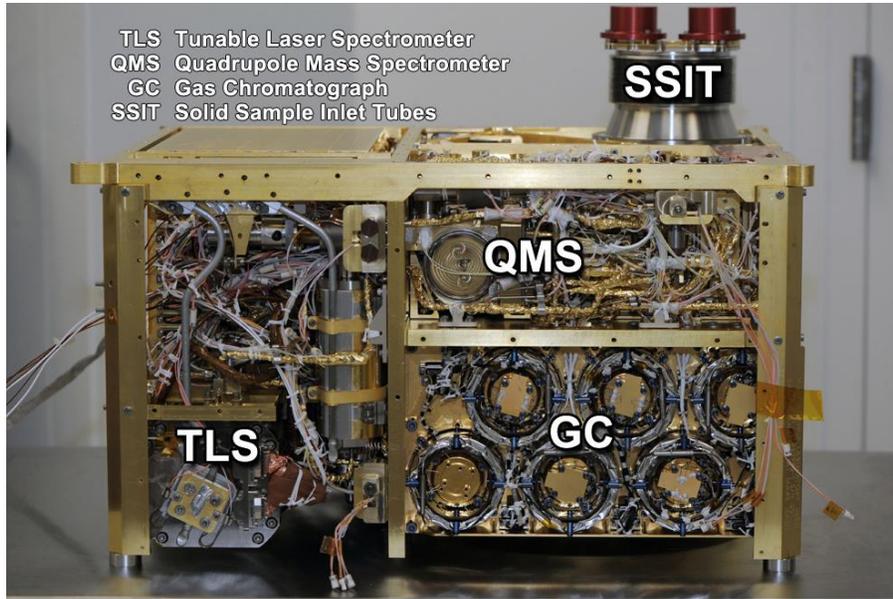


**Fig. 5.** Diferentes iones identificados por el WLC de la misión *Phoenix* en el ártico marciano. La primera línea vertical punteada marca la adición de la muestra, los círculos rojos marcan las medidas de cloruros usando cronopotenciometría, el eje del tiempo está marcado en *sol* (día marciano). Una de las concentraciones más altas corresponde al ion  $\text{ClO}_4^-$ . Tomada de (Hecht et al. 2009).

La presencia de percloratos también fue identificada por la misión *Curiosity* de la NASA, que llegó al cráter Gale el 6 de agosto del 2012. El objetivo principal de esta misión ha sido investigar las condiciones climáticas que pudieran haber sido favorables para la vida microbiana y/o preservación de compuestos esenciales para la vida en el pasado (Grotzinger et al. 2012). El instrumento Analizador de Muestras de Marte (*SAM*), fue diseñado para determinar la habitabilidad en el pasado y presente de Marte mediante el análisis molecular y química elemental que sea relevante para la vida. También puede buscar compuestos orgánicos basados en la química del carbono, analizar la química de los compuestos ligeros en el aire y observar cambios isotópicos en el planeta. *SAM* cuenta con tres instrumentos (**Fig. 6**):

- Espectrómetro de Masas Cuadrupolar (*QMS*), que mide los gases atmosféricos y los desprendidos de muestras sólidas liberados térmicamente mediante la técnica de impacto electrónico.
- Cromatógrafo de Gases (*GC*), que separa mezclas complejas de compuestos orgánicos en moléculas individuales que pueden ser detectados por el *QMS* en modo de “trabajo conjunto”.

- Espectrómetro Láser Sintonizable (*TLS*), que realiza medidas precisas del cociente isotópico de oxígeno y carbono en CO<sub>2</sub> y trazas de metano de la atmósfera, con el objetivo de distinguir el origen biológico o geológico del material.



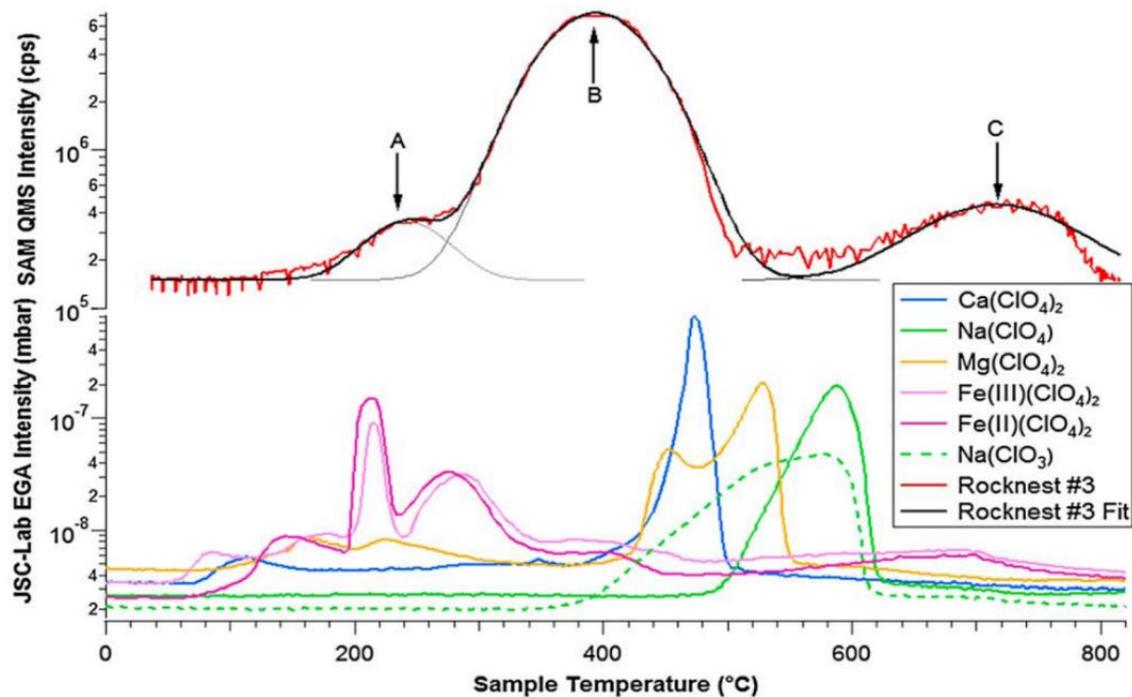
**Figura 6.** Instrumento *SAM*. Tubos de entrada de muestra sólida (*SSIT*), Espectrómetro de Masas Cuadrupolar (*QMS*), Cromatógrafo de Gases (*GC*) y Espectrómetro Láser Sintonizable (*TLS*). El instrumento mide 55 cm de ancho x 31 cm de alto. Tomada de (Grotzinger et al. 2012).

El vehículo robótico *Curiosity* ha realizado mediciones de la cantidad de agua y cloro reportada en % masa mediante tres instrumentos científicos independientes. *SAM*, Albedo Dinámico de Neutrones (*DAN*) y el Espectrómetro de Rayos X de Partículas Alfa (*APXS*), concuerdan como se muestra en la **Tabla 3** para tres sitios diferentes de muestreo (Mitrofanov et al. 2014).

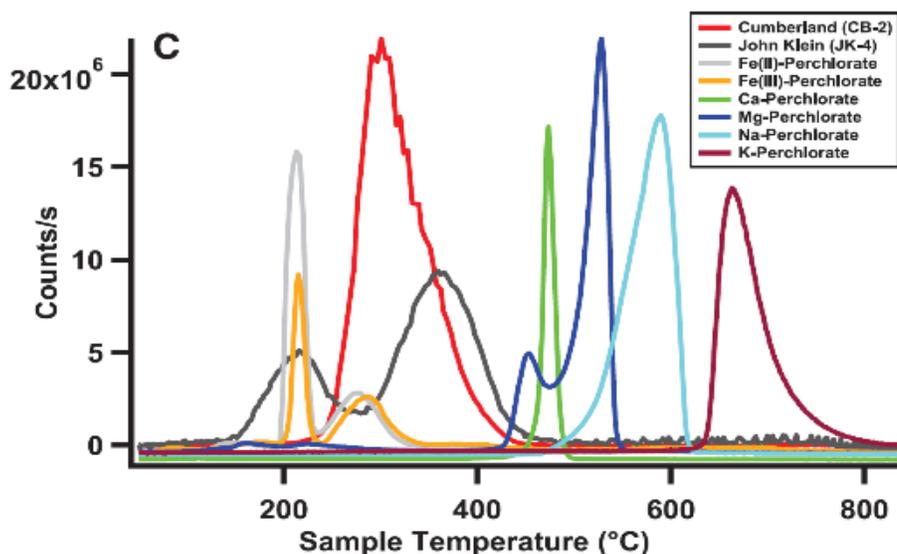
**Tabla 3.** Comparación de la cantidad de agua y cloro en los sitios de muestreo Rocknest, John Klein y Cumberland de los instrumentos *DAN*, *SAM* y *APXS*. Tomada de (Mitrofanov et al. 2014).

Sitios de Muestreo	Contenido de Agua					Contenido de Cloro	
	SAM (agua) (wt %)	DAN (agua superior) (wt %)	DAN (profundidad) (cm)	DAN (agua de fondo) (wt %)	DAN (promedio de agua) (wt %)	APXS Cl (wt %)	DAN (Absorción de cloro equivalente) (wt %)
Rocknest	2	2.2 ± 0.3	4 ± 4	1.0 ± 0.04	1.1 ± 0.04	1	0.9 ± 0.04
John Klein	1.6 – 2.5	1.10 ± 0.14	19 ± 4	3.0 ± 0.4	2.4 ± 0.2	0.7	0.79 ± 0.04
Cumberland	1.0 – 2.3	1.40 ± 0.17	20 ± 4	2.6 ± 0.4	2.2 ± 0.2	1.4	1.06 ± 0.09

El experimento *SAM* ha confirmado la presencia de perclorato en diferentes puntos del cráter Gale (Archer et al. 2015; Freissinet et al. 2015; Leshin et al. 2013), en concentraciones que van de 0.1 - 0.5 wt % (Glavin et al. 2013; Sutter et al. 2017) hasta concentraciones más altas en el sitio Cumberland, que llegan a 1.4 wt % (Ming et al. 2014; Sutter et al. 2017). En las **Fig. 7**, **Fig. 8** y **Fig. 9** se muestra la detección de percloratos desde el 2013 hechas por el *Curiosity* utilizando la combinación de los instrumentos *SAM-EGA*. En estos experimentos se analizó la liberación de oxígeno mediante el ion  $m/z$  32 en diferentes sitios del cráter Gale en Marte. Los análisis son comparados con un suelo análogo dopado con diferentes tipos de sales oxidadas del cloro (principalmente percloratos y cloratos de diferentes metales como el hierro, magnesio, calcio, potasio y sodio) y se observa la evolución de todos los compuestos para intentar identificar de qué compuesto se trata.

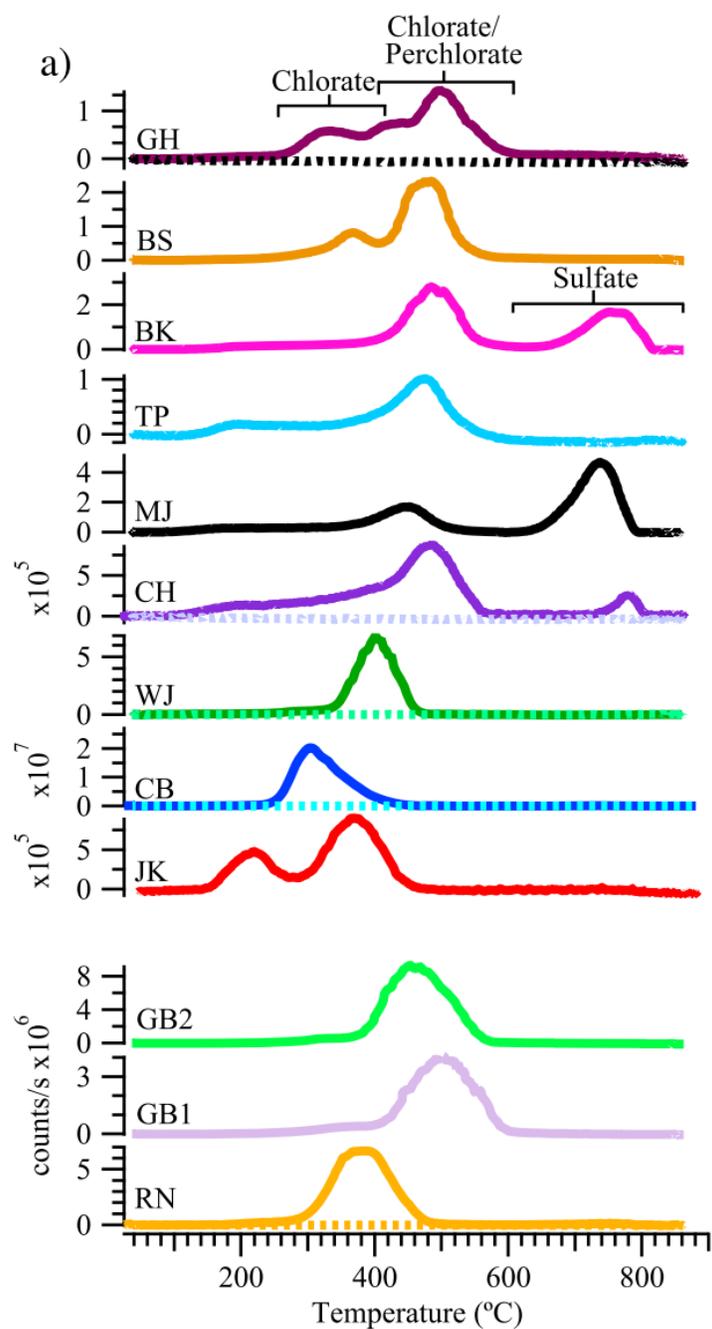


**Fig. 7.** Comparación de diferentes sales en un suelo análogo (JSC-Lab) vs la muestra en Rocknest. Las letras A, B y C son el ion  $m/z$  32 del oxígeno proveniente de los óxidos del cloro (perclorato/clorato). Tomada de (Glavin et al. 2013).



**Fig. 8.** Se muestra la evolución del oxígeno en cuentas/s vs Temperatura, siguiendo el ion  $m/z$  32 en los sitios Cumberland (CB-2) y John Klein (JK-4), estas señales son comparadas con la evolución de oxígeno de diferentes sales de percloratos (Fe, Mg, Ca, Na y K). Tomada de (Ming et al. 2014).

En la **Fig. 9** se muestra la evolución del oxígeno siguiendo el ion  $m/z$  32 en el sitio Greenhorn hecho por SAM mediante el método de Evolución de Gases (EGA). Estas señales son consistentes con las temperaturas a las que volatiliza el HCl presente en Marte, diferentes análisis sugieren que existe una tendencia dependiendo de la especie de perclorato que se trate (Fe, Mg, Ca, Na y K).



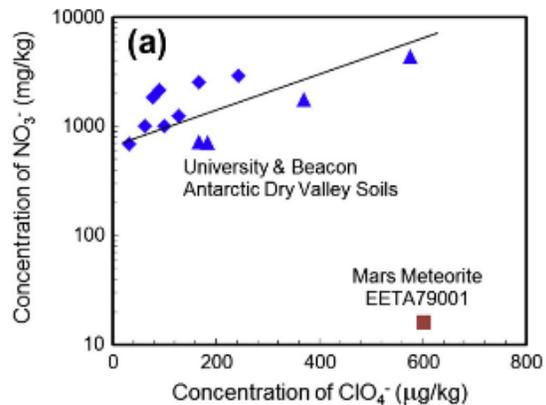
**Fig. 9.** Monitoreo del ion 32 en cuentas por segundo vs temperatura, perteneciente al oxígeno proveniente de las sales oxidadas del cloro (perclorato y clorato), medidas por SAM/EGA en diferentes muestras. Greenhorn (GH), Big Sky (BS), Buckskin (BK), Telegraph Peak (TP), Mojave 2 (MJ), Confidence Hills (CH), Windjana (WJ), Cumberland (CB), John Klein (JK), Gobabeb (GB1 y GB2) y Rocknest (RN).

Las sales de perclorato y clorato no han podido ser detectadas por el instrumento *CheMin* del *Curiosity*, a pesar de ser un instrumento bastante completo, pues cuenta con Difracción de Rayos X (*XRD*) y Fluorescencia de Rayos X (*XFR*). La no detección se atribuye básicamente a tres razones:

- Las diferentes sales oxiclорadas no tienen una alta cristalinidad.
- Las abundancias de las sales oxiclорadas pueden estar divididas entre percloratos y cloratos, lo cual llevaría a una concentración mucho más baja que el límite de detección de la técnica.
- Las sales oxiclорadas pueden estar dentro del límite de detección de *CheMin*, el cual es capaz de detectar minerales individuales en mezclas complejas que estén presentes a un nivel del 3% o más, si el mineral se encuentra en una concentración superior al 12%, *Chemin* puede establecer la cantidad absoluta presente con  $\pm 15\%$  de error y solo a elementos con número atómico superior a 12. No obstante la detección de oxianiones del cloro, puede verse encubierta por otras especies oxidadas propias del basalto (Bish et al. 2013; Blake et al. 2012, 2013; Vaniman et al. 2014).

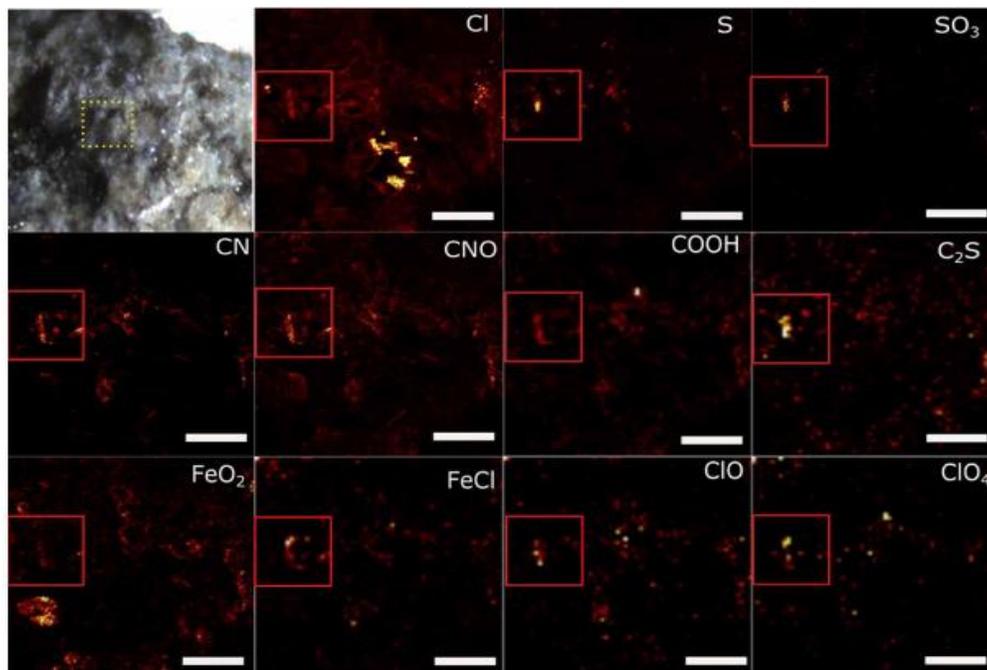
Los percloratos y cloratos también han sido detectados en forma de sal en muestras basálticas polvosas del meteorito marciano EETA79001, las concentraciones son de  $0.6 \pm 0.1$  ppm y  $1.4 \pm 0.1$  ppm, respectivamente (Kounaves et al. 2014). Tomando en cuenta la abundancia de volátiles encontrados en el meteorito en comparación con los encontrados en la superficie marciana, se puede suponer que el meteorito quizás provenga de una zona al norte del ecuador Marciano que es una zona más joven, debido a que su cristalización es relativamente reciente ( $\sim 173 \pm 3$  Ma) (Nyquist et al. 2001).

La muestra debe pertenecer a una región del periodo Amazoniano tardío, donde predominan regiones jóvenes como las de los volcanes de la región de Tharsis. (Kounaves et al. 2014). La **Fig. 10** muestra la relación de concentraciones entre  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{ClO}_4^-$  en el meteorito marciano y los valles secos de la Antártida.



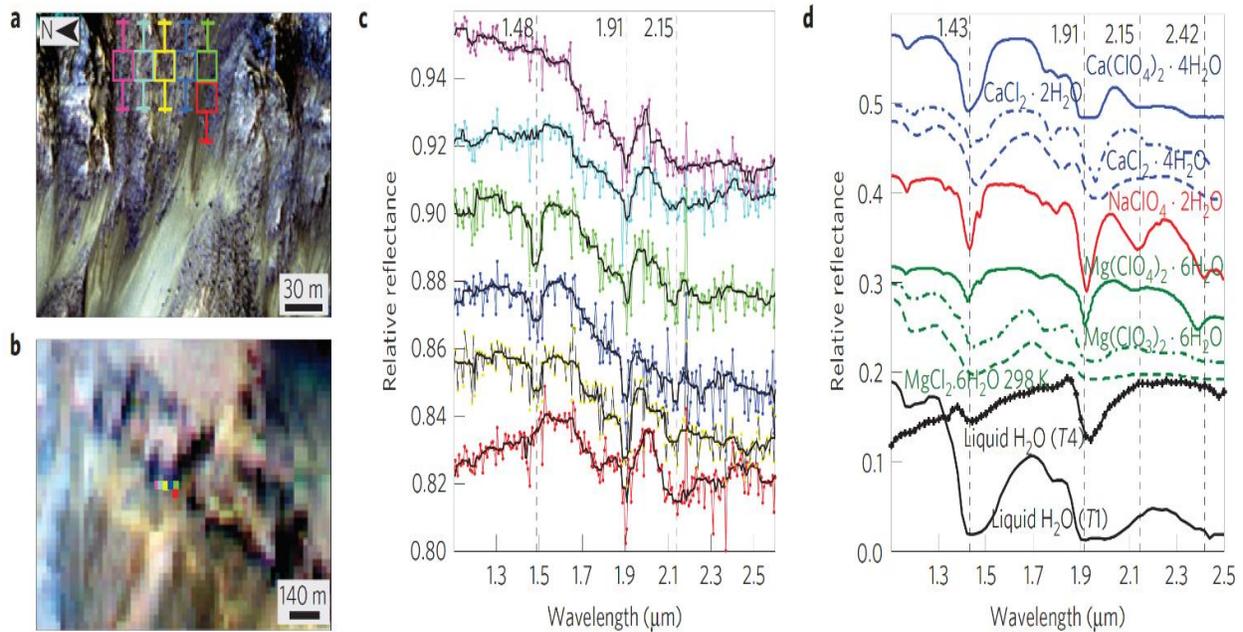
**Fig. 10.** Meteorito EETA79001 donde se indica la zona de estudio (Izq.). Relación de concentraciones de  $\text{NO}_3^-/\text{ClO}_4^-$  medidas en los Valles secos de la Antártida (McMurdo) vs las mediciones en el meteorito marciano EETA79001, se encuentra varios órdenes de magnitud por debajo de los valores de la Antártida (Der.). Tomada de (Kounaves et al. 2014).

Recientemente se han encontrado nuevamente en meteoritos marcianos (Nakhla, Tissint y NWA 1950) sales oxidadas del cloro ( $\text{ClO}_4^-$  y  $\text{ClO}^-$ ), donde se les asocia con los productos de la corrosión del Fe y compuestos orgánicos presentes en todas las muestras (Steele et al. 2018), esto habla de un proceso electroquímico donde a partir de  $\text{CO}_2$  se pudiera fijar carbono orgánico con reacciones redox de las sales oxiclорadas (Steele et al. 2018) (**Fig. 11**).



**Fig. 11.** Utilizando Espectrometría de Masas de Ion Secundario con Tiempo de Vuelo (*ToF-SIMS*) se analizó una imagen de un corte del meteorito Tissint, de donde se identificaron varias especies de interés redox como el  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}^-$  y  $\text{ClO}_4^-$ , las cuales se asocian a fijación abiótica del carbono a partir de  $\text{CO}_2$ . La barra de escala es igual a  $20 \mu\text{m}$ . Tomada de (Steele et al. 2018).

Hemos repasado las observaciones hechas por las diferentes sondas sobre la superficie del planeta rojo; sin embargo, se han detectado también de manera remota sales hidratadas asociadas a las Líneas de Pendiente Recurrente (*RSL*) mediante el análisis de los espectros de infrarrojo del instrumento Espectrómetro Compacto de Imágenes de Reconocimiento de Marte (*CRISM*) del Orbitador de Reconocimiento de Marte (*MRO*) obtenidos para diferentes sitios de Marte, en donde se observan patrones parecidos a percloratos de magnesio y sodio principalmente (Ojha et al. 2015) (**Fig. 12**).



**Fig. 12.** Imágenes de Líneas de Pendiente Recurrente (*RSL*) en el cráter Palikir captadas con el instrumento *CRISE* del *MRO*. El inciso **a** y **b** muestran el área de estudio a diferentes escalas, el inciso **c** muestra los espectro de IR que coinciden con los valores espectrales de diferentes percloratos en el laboratorio mostradas en el inciso **d**. Tomada de (Ojha et al. 2015).

Todas las mediciones hechas hasta el momento sugieren que las sales oxidadas del cloro ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_2^-$  y  $\text{ClO}^-$ ) deben estar directamente relacionadas con la cantidad de cloro total detectado por las diferentes misiones. Si el cloro total está distribuido ampliamente en la superficie de Marte, es factible suponer que las sales oxidadas también lo están (**Tabla 4**).

**Tabla 4.** Cloro total, perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ), radio perclorato/clorato ( $\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$ ) y cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) detectados en Marte y determinados por instrumentación en superficie y órbita. Modificada y actualizada de (Sutter et al. 2017).

Misión	Suelo/Sedimento	Método de detección	Cl Total	$\text{Cl}^-$	$\text{ClO}_4^-$ , ( $\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$ )*
				(wt %)	
<i>Curiosity</i>	Rocknest/Gobabeb <sup>a</sup> (3 sedimentos eólicos y 9 rocas sedimentarias)	<i>SAM-EGA</i>	-	-	(*) $0.05 \pm 0.025$ a $1-05 \pm 0.44$
		<i>APXS</i>	$0.54 \pm 0.03$	-	-
	Rocknest <sup>b,c,d</sup> (depósito eólico)	<i>SAM-EGA</i>	-	-	$0.39 \pm 0.06$
		<i>APXS</i>	$0.69 \pm 0.03$	-	-
	John Klein <sup>e</sup> (roca sedimentaria)	<i>SAM-EGA</i>	-	-	$0.12 \pm 0.02$
		<i>APXS</i>	$0.52 \pm 0.02$	-	-
	Cumberland <sup>e</sup> (roca sedimentaria)	<i>SAM-EGA</i>	-	-	$1.08 \pm 0.04$
		<i>APXS</i>	$1.19 \pm 0.04$	-	-
<i>Phoenix</i>	Rosy red (suelo) <sup>f</sup>	<i>WCL</i>	-	$0.05 \pm 0004$	$0.67 \pm 007$
	Sorceress 1 (suelo) <sup>f</sup>	<i>WCL</i>	-	$0.03 \pm 0001$	$0.68 \pm 005$
	Sorceress 2 (suelo) <sup>f</sup>	<i>WCL</i>	-	$0.04 \pm 0001$	$0.62 \pm 003$
<i>MRO</i>	<i>RSL</i> <sup>g</sup>	<i>CRISM</i>	-	-	<i>incierto</i>
<i>Mars odyssey</i>	Depósitos de cloruro <sup>h,i</sup>	<i>THEMIS</i>	-	10-25 vol %	-
<i>Mars express</i>	Depósitos de cloruro <sup>h,i</sup>	<i>OMEGA</i>	-		-
<i>Mars global surveyor</i>	Depósitos de cloruro <sup>h,i</sup>	<i>TES</i>	-		-
<i>Mars odyssey</i>	Cl Global <sup>j</sup>	<i>GRS</i>	$0.2-0.8 \pm < 0.2$		-
<i>MER-A</i>	Cráter Gusev (suelo) <sup>k,l</sup>	<i>APXS</i>	$0.54-0.94 \pm < 0.08$	-	-
<i>MER-B</i>	Meridiani (suelo) <sup>k,l</sup>	<i>APXS</i>	$0.41-0.77 \pm < 0.06$	-	-
<i>Pathfinder</i>	Ares Vallis (suelo) <sup>m</sup>	<i>APXS</i>	$0.55 \pm 0.2$	-	-
<i>VL1</i>	Chryse Plantia (suelo) <sup>n</sup>	<i>XRF</i>	$0.7-0.9 \pm 0.5$	-	-
<i>VL2</i>	Utopia Planitia (suelo) <sup>n</sup>	<i>XRF</i>	$0.3-0.6 \pm 0.5$	-	-

Espectrómetro de Rayos X de Partícula Alfa (*APXS*), Análisis de Muestras de Marte – Análisis de Gases Evolucionados (*SAM-EGA*), Laboratorio de Química Húmeda (*WCL*), Fluorescencia de Rayos X (*XRF*), Espectrómetro Compacto de Imágenes de Reconocimiento de Marte (*CRISM*), Sistema de Imágenes de Emisión Térmica (*THEMIS*), Observatorio para la Mineralogía, Agua, Hielo y su Actividad (*OMEGA*); Espectrómetro de Emisión Térmica (*TES*); Espectrómetro de Rayos Gamma (*GRS*). <sup>a</sup>(Sutter et al. 2017); <sup>b</sup>(Leshin et al. 2013); <sup>c</sup>(Archer et al. 2014); <sup>d</sup>(Blake et al. 2013); <sup>e</sup>(Ming et al. 2014); <sup>f</sup>(Fang et al. 2015); <sup>g</sup>(Ojha et al. 2015); <sup>h</sup>(Osterloo, Hamilton, and Bandfield 2008); <sup>i</sup>(Jensen and Glotch 2011); <sup>j</sup>(Keller et al. 2007); <sup>k</sup>(R. V. Morris et al. 2006); <sup>l</sup>(Yen et al. 2006); <sup>m</sup>(Brückner et al. 2003); <sup>n</sup>(Clark et al. 1982).

Debido a que el cloro ha sido observado desde órbita y por diferentes robots en el ártico, arriba y abajo del ecuador, es muy probable que las especies oxidadas del cloro se encuentren también ampliamente distribuidas en Marte, pero la cantidad de ellas como porcentaje de cloro total varía de un sitio a otro (Clark and Kounaves 2016). Esto debido a que si dos sitios espacialmente separados poseen características similares (geoquímica, tamaño de partícula, mineralogía), la relación  $\text{ClO}_x/\text{Cl}_T$  (oxiclоро/cloro total) de un sitio podría usarse potencialmente para restringir la concentración de  $\text{ClO}_x$  de otro sitio del que se sabe su concentración de  $\text{Cl}_T$  (Sutter et al. 2017a).

Cabe mencionar que todas las mediciones hechas *in situ* se hacen de manera indirecta con la liberación de  $\text{O}_2$  y no midiendo directamente el ion oxidado de cloro en cuestión. El hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ) y clorito ( $\text{ClO}_2^-$ ) no han sido detectados en la superficie marciana, probablemente porque sean más reactivos en el ambiente marciano que el clorato y el perclorato, pero como son fases intermediarias en el proceso de oxidación a sus especies más oxidadas ( $\text{ClO}_3^-$  y  $\text{ClO}_4^-$ ), no pueden ser descartados en la búsqueda de oxidantes.

Esto puede abrir nuevas líneas de investigación para implementar nuevas técnicas de identificación y cuantificación de todas las especies oxiclорadas. Quizás la mejor opción sea intentar miniaturizar la técnica de cromatografía de iones; por ejemplo, hoy en día existen métodos de análisis en proceso, los llamados “*lab-on-a-chip*”, que pretenden ser dispositivos microfluídicos que poseen la virtud de ser muy ligeros, al tener una serie de microarreglos de electrodos de ion selectivo sin que exista interferencia de otros oxidantes o entre ellos mismos. Además los dispositivos resultan ser muy pequeños. Esta tecnología parece ser una muy buena opción en las misiones futuras para la detección de cada una de las especies oxidadas en Marte (sales de S, P, Cl, N, F) y para la exploración espacial en general (Evenhuis et al. 2004; Haddad et al. 2008; Murrìhy et al. 2001).

### 1.1.5 FORMACIÓN DE PERCLORATOS EN MARTE

La detección de especies oxidadas del cloro en los sitios de estudio del *Phoenix*, *Curiosity*, *RSL* y presumiblemente del *VLI* y *VL2*, sugiere que la formación de estas especies es un proceso global en Marte. En la Tierra, una de las fuentes de sales de sulfato, nitrato y perclorato, es la deposición atmosférica y se pueden formar y acumular en climas extremadamente áridos como el desierto de Atacama en Chile (Ericksen 1983; Navarro-Gonzalez et al. 2003; Parker 2009) y los valles secos de la Antártida; se cree que se producen en la atmósfera de la Tierra por reacciones fotoquímicas entre el ozono y especies volátiles del cloro (Catling et al. 2010) y que a su vez se acumulan en ambientes áridos (Kounaves et al. 2010).

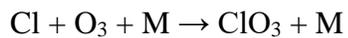
En la Tierra existen pocos lugares donde el perclorato se encuentra de forma natural, por ejemplo, en los desiertos de Texas (Dasgupta et al. 2005), en playas de Bolivia (Orris et al. 2003), en el Valle de la Misión en San Diego (Duncan et al. 2005) y en el centro de Canadá y Nuevo México en minerales de silvinita (KCl) (Orris et al. 2003); sin embargo, el mejor análogo es el desierto de Atacama con una concentración promedio de ~0.6 wt % en profundidades de hasta 66 m (Ericksen 1981). Es importante mencionar que la formación sintética de percloratos se puede diferenciar de la natural por las cantidades de sus isótopos de  $^{17}\text{O}$ , existiendo cantidades mayores de manera natural (Thiemens, 2006; Jackson et al., 2010). Existen tres preguntas importantes en la formación de percloratos en Marte y son:

- ¿Los compuestos oxidados intermediarios ( $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}^-$  y  $\text{ClO}_{2(g)}$ ) están presentes también?
- ¿Cuál es la vía de formación más eficiente para los percloratos?
- ¿Qué oxidantes naturales explican la formación de percloratos en Marte?

Estas preguntas han llevado a los investigadores a proponer una amplia serie de modelos y experimentos para intentar resolverlas. A continuación se revisará de manera general las propuestas y vías más aceptadas, estudiadas y discutidas en la formación de percloratos y algunas interacciones con otros compuestos oxidantes.

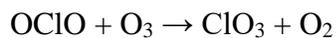
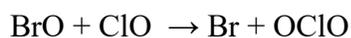
Una propuesta principal sugiere que la formación de percloratos se lleva a cabo por medio de la actividad volcánica. Marte presentó hace miles de millones de años, en el eón Amazoniano un flujo intenso de lavas (Hartmann et al. 1999), y emisiones de HCl y HBr, que con el paso del tiempo se acumularon en forma de sales oxidadas por efecto de los diferentes tipos de radiación en la superficie de Marte. Existen una gran cantidad de reacciones que pueden dar lugar a la formación de las demás sales oxiclорadas como clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ), clorito ( $\text{ClO}_2^-$ ) e hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ).

Un mecanismo de acción gaseoso para la formación de percloratos es a través de las reacciones entre halógenos con ozono (Simonaitis and Heicklen 1975); es así como el ácido perclórico se forma de la siguiente manera:



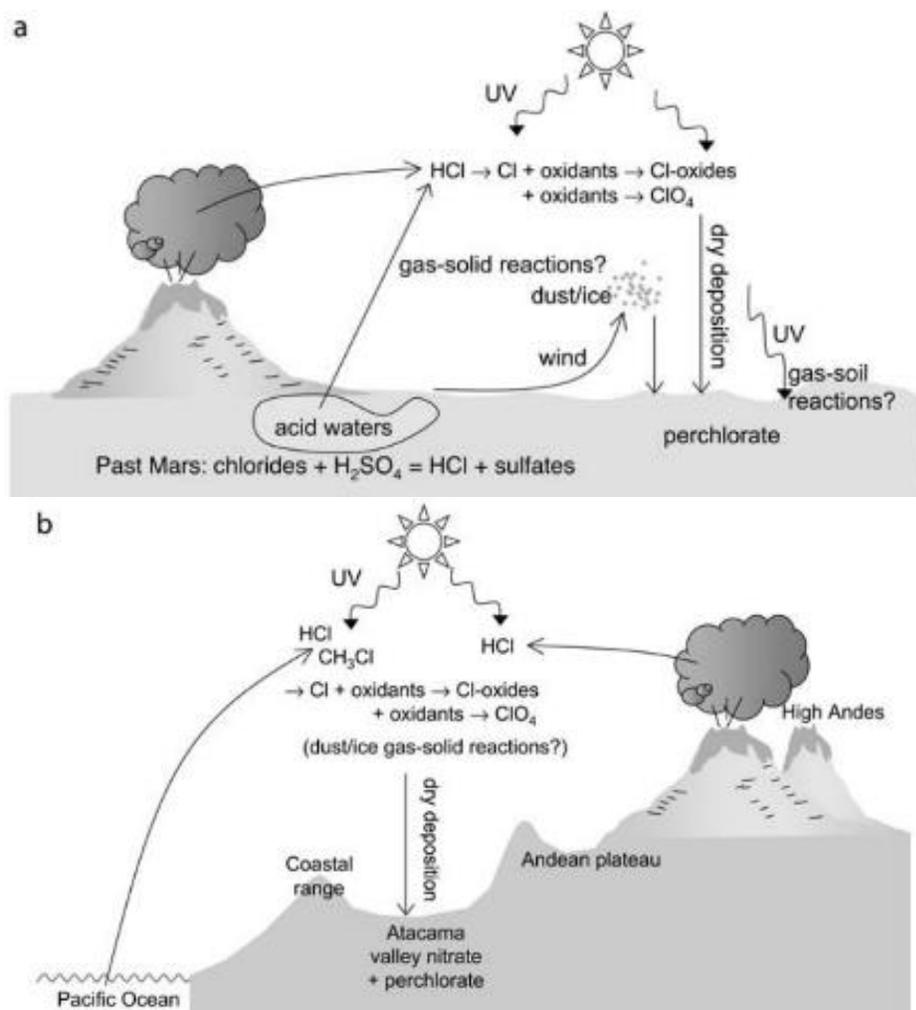
Este es sólo un ejemplo de las múltiples vías y reacciones que pueden dar lugar a la formación de perclorato, y que desde hace varias décadas se han planteado varias rutas.

Catling y colaboradores propusieron un modelo donde la participación del Br y ozono son clave para producir clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ) mediante las siguientes reacciones (Catling et al. 2010):



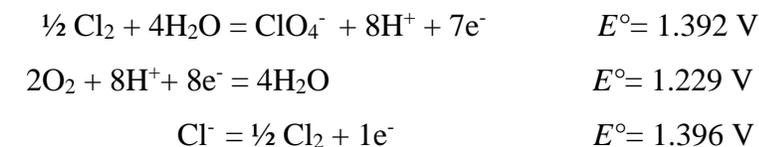
En el **Anexo 1** se incluyen todas las reacciones propuestas para este modelo, donde también se incluye la formación  $\text{NO}_x$  y las reacciones con hidrocarburos para formar ambas sales oxidadas (Catling et al. 2010).

Otro modelo basado en la formación de percloratos en la Tierra, considera procesos fotoquímicos (**Fig. 13**), donde el HCl es producto de emisiones volcánicas y de minerales superficiales para el caso de Marte primitivo; mientras que en Atacama las fuentes provienen de aerosoles marinos del océano Pacífico y de erupciones volcánicas de la cordillera de los Andes.

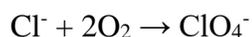


**Fig. 13. a.** Esquema de una de las posibles vías de formación de perclorato en Marte. **b.** Esquema de los depósitos de perclorato en Atacama, Chile. Tomada de (Catling et al. 2010).

Otra propuesta es la oxidación de cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) por minerales oxidados como la hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), ilminita ( $\text{FeTiO}_3$ ), dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), magnetita y titanita en presencia de rayos UV, los cuales liberan suficiente oxígeno para dar lugar a las reacciones (Schuttlefield et al. 2011):



Obteniendo una reacción general de:



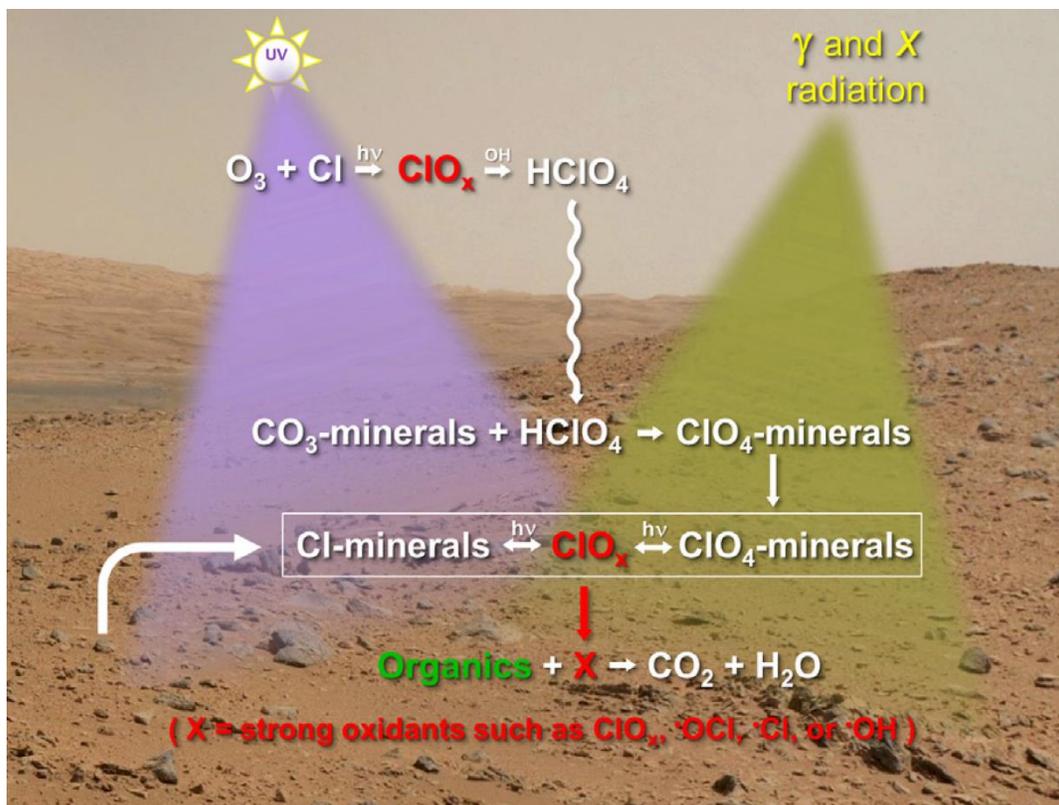
Quinn y colaboradores demostraron la descomposición de perclorato de magnesio  $Mg(ClO_4)_2$  al ser expuesto a irradiación de rayos X durante un periodo de 64 h. Los productos formados fueron: perclorato (17 %), clorato (39 %), clorito (8 %), hipoclorito (10 %), cloruro (26 %) y dióxido de cloro (no cuantificado) (Quinn et al. 2011). El estudio de precursores de  $HClO_4$  (por ejemplo el  $HCl$ ) también ha sido estudiado; existen experimentos de laboratorio donde se ha observado la oxidación de  $HCl_{(g)}$  por  $O_3$  produciendo  $ClO_3^-$  y  $ClO_4^-$  (S. Wang 2011). Este proceso lo analizaremos más adelante con detalle.

La oxidación de aerosoles de cloruro de sodio en presencia de agua,  $CO_2$  y  $O_2$  mediante la simulación de relámpagos demuestra que el perclorato puede formarse; sin embargo, las concentraciones y radios obtenidos ( $ClO_4^-/Cl^- \sim 0.001$  wt %) distan de las concentraciones que actualmente se conocen en Marte (Rao et al. 2012). Recientemente se ha comprobado la formación de perclorato y otros oxianiones del cloro por descargas electrostáticas en un ambiente simulado de Marte a partir de  $NaCl$ , la formación de radicales en la atmósfera simulada reaccionan de manera casi inmediata con el  $NaCl$  produciendo las nuevas sales oxidadas, también se observó la formación de carbonatos y  $ClO_3^-$  (Wang and Jacson 2018; Wu et al. 2018) y un modelo teórico-computacional muestra la formación de  $ClO^-$  a partir de  $NaCl$  (Tennakone 2016).

Existen estudios cinéticos en donde se propone la formación de perclorato mediante el bombardeo de electrones, simulando el efecto de los rayos cósmicos en hielos de  $CO_2$  dopados con polvo marciano en presencia de sales de cloruro. El modelo predice la formación de óxidos de cloro como  $ClO_2^-$  y  $ClO_3^-$ , haciendo una analogía de lo que pudiera ser un cambio de estación en Marte (de invierno a primavera) (Kim et al. 2013). La irradiación de sales oxiclорadas simulando la radiación cósmica galáctica (rayos  $\gamma$ ) y las partículas energéticas solares forman especies menos oxidadas pero estables a temperaturas a las que trabajó el Vikingo en 1976, sugiriendo que estas especies ( $ClO^-$ ) pudieran ser las responsables de los resultados del *LR*, oxidando principalmente a uno de los siete nutrientes orgánicos añadidos (Alanina) (Quinn et al. 2013).

Retomando lo anterior y una vez encontrados los percloratos en el meteorito marciano EETA79001, en 2014, Kounaves y colaboradores, proponen un nuevo mecanismo en donde sugieren que el hipoclorito juega un papel más determinante para la oxidación de orgánicos en

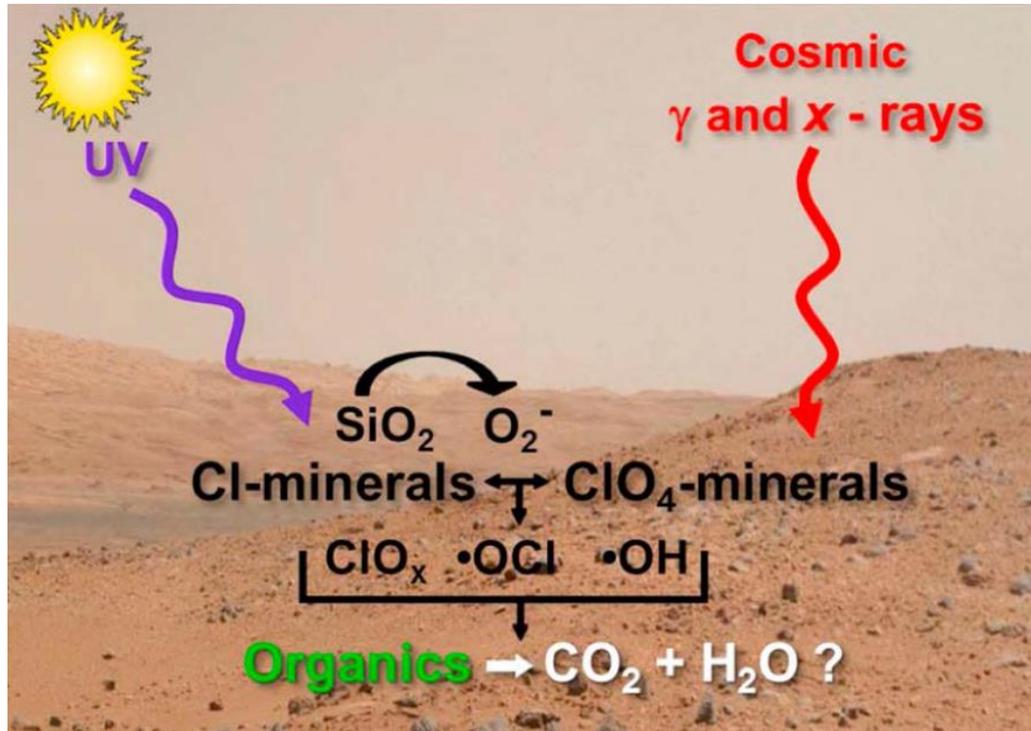
suelo (**Fig. 14**) (Kounaves et al. 2014). Si bien los percloratos son compuestos muy oxidantes, poseen esta propiedad a altas temperaturas (>500 °C), el hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ) es una sal oxidada del cloro que se caracteriza por su poder reactivo a temperaturas mucho más bajas (10 °C), valores a los cuales el experimento *LR* de la sonda Viking realizó la adición de la mezcla de nutrientes orgánicos al regolito marciano. De hecho, el  $\text{ClO}^-$  se utiliza como desinfectante de agua para consumo humano, pues reacciona fácilmente con gran variedad de compuestos orgánicos como aminoácidos, péptidos, proteínas y ácidos nucleicos (Hawkins et al. 2003; Hayatsu et al. 1971; Martínez-Pabello 2012; Pattison and Davies 2001).



**Fig. 14.** Diagrama de los posibles procesos y rutas en la producción de perclorato y las especies intermediarias ( $\text{ClO}_x$ ). Las especies que son muy oxidantes a temperaturas bajas ( $\text{ClO}^-$  y  $\text{ClO}_2^-$ ), se forman a partir de minerales ricos en Cl por acción de la radiación UV y a partir de la descomposición de  $\text{ClO}_4^-$  y su interacción con radiaciones más energéticas como los rayos  $\gamma$ , x y cósmicos que inciden en la superficie. Tomada de (Kounaves et al. 2014).

Modelos computacionales de 1D, han simulado la cantidad de gas rico en cloro y otros elementos emitidos por los volcanes en el Marte primitivo para justificar la deposición y acumulación de sales oxidadas en el suelo de Marte. Actualmente, este modelo es consistente para las concentraciones de sales oxidadas de nitrógeno y azufre, sin embargo, los datos obtenidos para concentraciones de perclorato son insuficientes, sugieren que debe existir una fuente diferente a las emisiones volcánicas para que los resultados sean congruentes con las concentraciones de  $\text{ClO}_4^-$  medidas por las diferentes misiones (Smith et al. 2014).

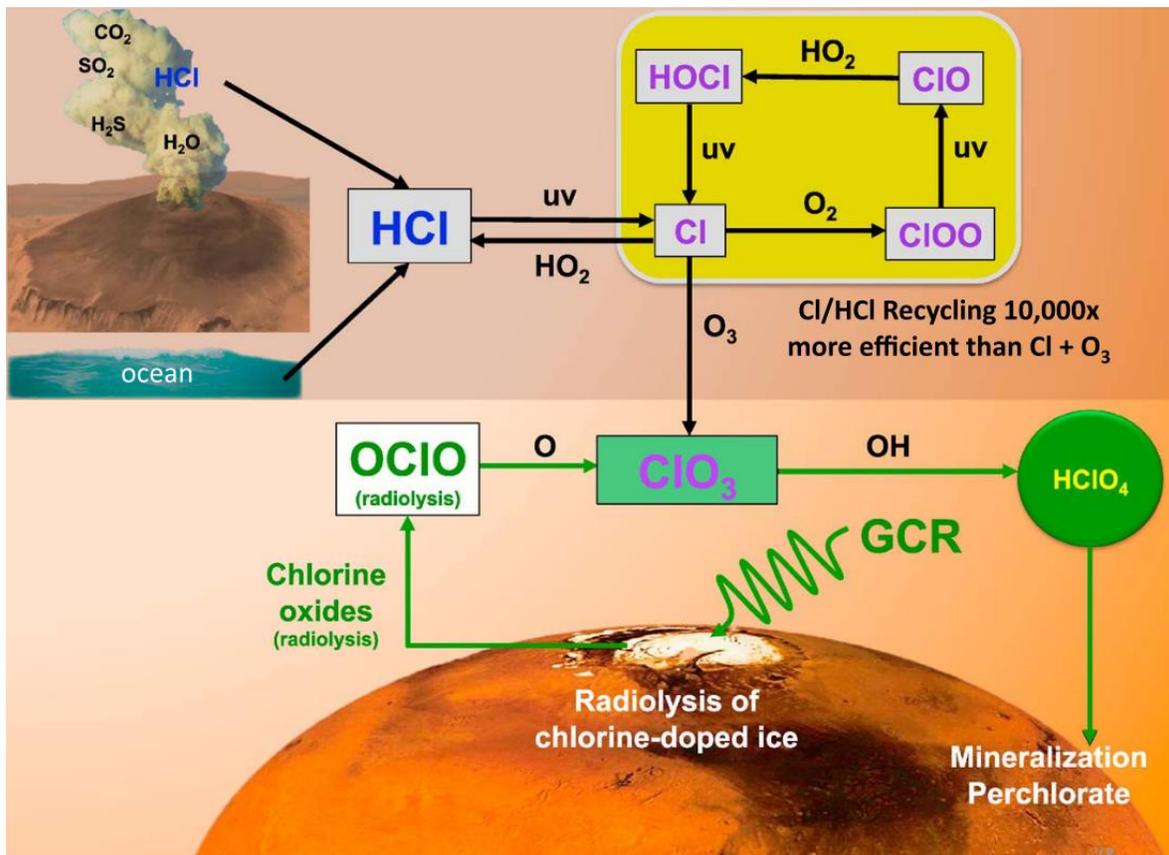
Las sales oxiclорadas pueden ser producidas global y continuamente en Marte a través de reacciones heterogéneas entre minerales ricos en cloruros con oxidantes producidos en reacciones fotoquímicas aplicadas en condiciones atmosféricas actuales de Marte sin la presencia de fases acuosas ni Rayos Cósmicos Galácticos (*GCR*). Esta propuesta consiste en simular condiciones atmosféricas del Marte actual e irradiar minerales análogos y suelos dopados con NaCl (halita) en presencia de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) utilizando radiación UV. En estos experimentos se ha observado la formación de percloratos en cantidades mayores a medida que aumenta la dosis de radiación UV, en comparación con los otros métodos; esta vía posee concentraciones más cercanas a los resultados obtenidos por el *Phoenix* en el 2008 (Carrier and Kounaves 2015a, 2015b) (**Fig. 15**).



**Fig. 15.** Especies oxiclорadas altamente reactivas y radicales, pueden ser producidos ambos por la oxidación de minerales clorados con la acción de irradiación por UV, para formar percloratos, a su vez éstos pueden interactuar con la posible materia orgánica del suelo, degradándola. Tomada de (Carrier and Kounaves 2015a).

Con el paso del tiempo las propuestas de mecanismos de formación de percloratos se van refinando y volviendo más complejas. Con la ayuda de modelos computacionales se pueden simular posibles resultados asignando diferentes valores a varias variables, incluso mezclando o mejorando modelos propuestos anteriormente. Tal es el caso del mecanismo propuesto por Wilson et al. (2016), proponen la formación de percloratos mediante la interacción de rayos cósmicos (*GCR*) con la superficie marciana, seguida de una sublimación de óxidos del cloro hacia la atmósfera, y la posterior deposición y mineralización de  $\text{HClO}_4$  en el regolito marciano. Se demostró que sublimando una cantidad determinada de  $\text{OClO}$  en la atmósfera marciana desde la superficie se puede producir suficiente  $\text{HClO}_4$  para explicar las concentraciones de perclorato en la superficie marciana, asumiendo una acumulación de esta sal a una profundidad de 30 cm desde el periodo Amazoniano. Este modelo radiolítico resulta una vía eficiente en la oxidación del cloro, evitando el mecanismo de reciclaje que presentan en la Tierra  $\text{Cl}/\text{HCl}$  al formar  $\text{HClO}_4$  (Wilson et al. 2016). Además, este modelo representa una mejora al proponer una mayor inyección de  $\text{OClO}$  a la

atmósfera que los modelos propuestos por Catling y colaboradores (2010) y Smith y colaboradores (2014) (**Fig. 16**).

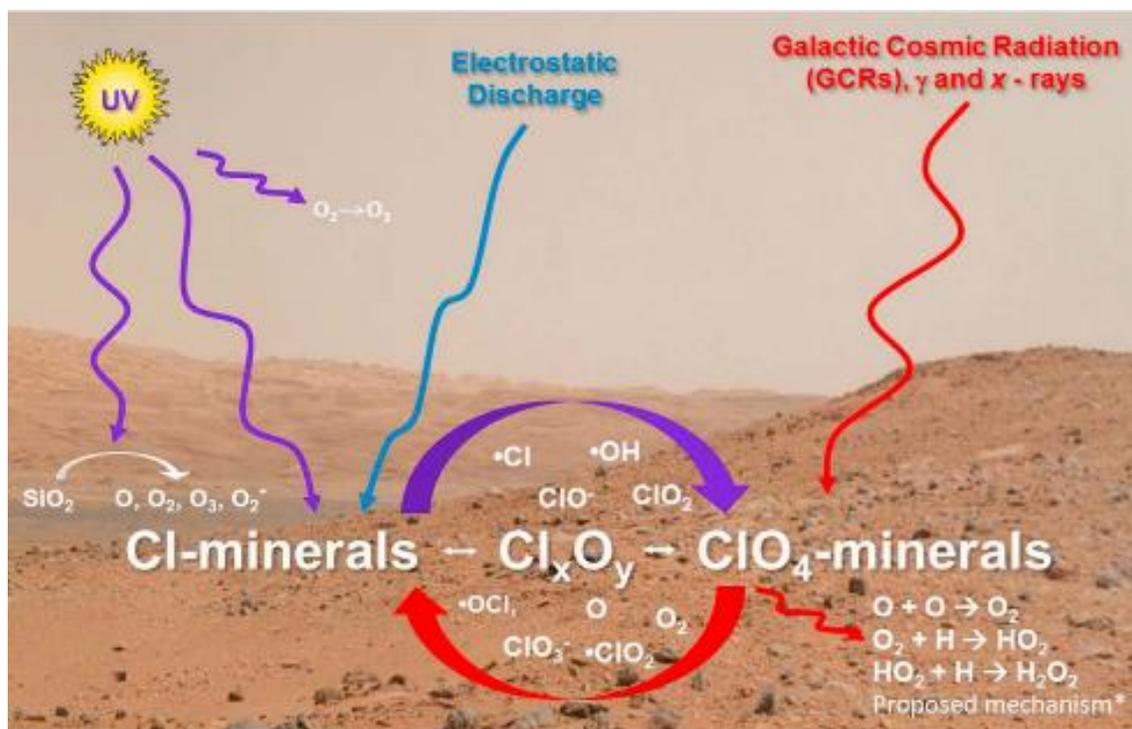


**Fig. 16.** HCl generado por emisiones volcánicas en el modelo de *Smith et al.* (2014), éste es fotolizado para formar Cl libre que reacciona con O<sub>3</sub> y forma ClO<sub>3</sub>, el cual entra en un ciclo permanente (amarillo). El modelo de *Wilson et al.* (2016) es partiendo de la inyección a la atmósfera de OCIO a través de radiólisis/sublimación, evitando el ciclo y haciendo posible la mineralización del perclorato. Tomada de (*Wilson et al.* 2016).

Recientemente Georgiou y colaboradores (2017) han hecho otra propuesta a partir de la irradiación  $\gamma$  de perclorato de magnesio (Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) en un suelo análogo en presencia de una atmósfera de CO<sub>2</sub>, formando Especies Reactivas del Oxígeno (ROS), superóxidos como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  $\cdot$ OH y O<sub>2</sub><sup>•-</sup> pueden ser fotolizados por UV y producir otras especies oxidadas del cloro (ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> y ClO<sup>-</sup>), las cuales al reaccionar entre sí en presencia de agua producen perclorato (**Fig. 17**) (*Georgiou et al.* 2017). Ésta, al igual que algunas anteriores, es una de las propuestas que toman en cuenta no sólo la formación de percloratos, sino la formación e importancia también de las otras sales oxiclорadas y además los productos gaseosos clorados que se pueden formar como ClO<sub>2</sub>.



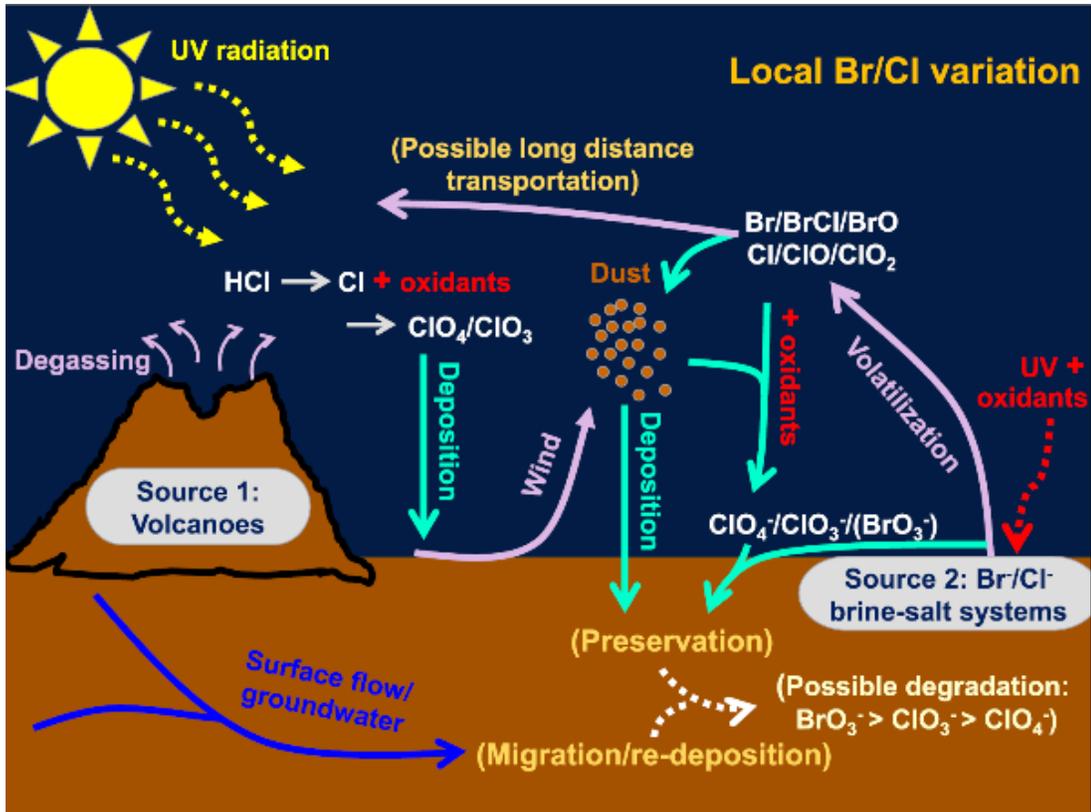
como la formación de radicales de clorito ( $\bullet\text{ClO}_2$ ) dióxido de cloro ( $\text{ClO}_{2(g)}$ ) (Góbi et al. 2016) y la simulación de rayos cósmicos mediante aplicación de electrones energéticos para descomponer percloratos (Turner et al. 2016). Esto abre nuevas rutas (**Fig. 18**) y nuevas incógnitas hacia la investigación de sales oxidadas de cloro, como ¿A qué profundidad se conservan estos compuestos y si son conservados o descompuestos por fuentes de radiación más energéticas que los UV?, un ejemplo pudieran ser los *GCR* (Carrier 2017).



**Fig. 18.** Esquema que resume los procesos de oxidación y la degradación de percloratos en la superficie de Marte, incluyendo el mecanismo de formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La interacción de varios tipos de radiación y descargas electrostáticas con el oxígeno atmosférico, componentes minerales del suelo, y especies del cloro, producen diversos oxidantes que se encuentran libres para reaccionar con cualquier molécula orgánica que pudiera estar presente. Tomada de (Carrier 2017).

Detectar la presencia de percloratos como una unidad aislada es cada vez más complejo, pues cada estudio sugiere forzosamente la interacción con otras sales, minerales o moléculas que se encuentran oxidadas o reducidas en la superficie de Marte. Un último modelo ha sido propuesto en donde el bromo juega un papel importante, ya que en presencia de granos finos (óxidos de Ti) de sedimentos análogos resultan ser más oxidantes que los percloratos. Sin embargo, ambos se forman en cantidades considerables. Los experimentos se hicieron a partir de disoluciones hipersalinas (salmueras) como las que se cree que puedan existir en Marte, donde el pH ligeramente alcalino

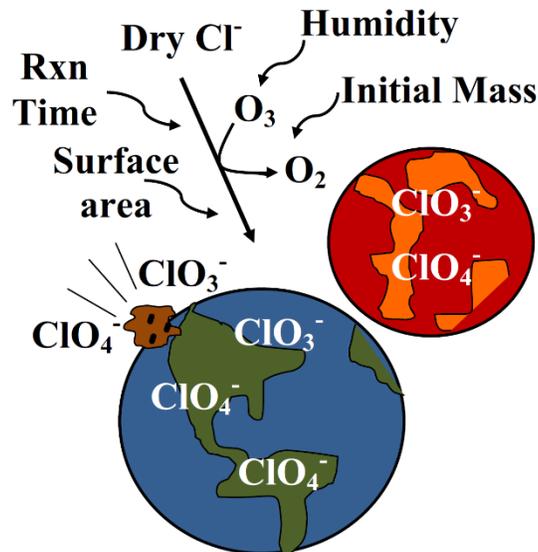
favorece la oxidación de sales de bromo y cloro (principalmente  $\text{ClO}_3^-$ ). Esta propuesta sugiere que el  $\text{O}_2$  no determina la cantidad de compuestos oxidantes formados sino que quien lo regula es el  $\text{CO}_2$  atmosférico y finalmente sugieren al ion bromato ( $\text{BrO}_3^-$ ) como un compuesto oxidante principal que ocupa las mismas vías de formación que el perclorato y que los radicales asociados a él, pueden ser reactivos con la posible materia orgánica presente en Marte (**Fig. 19**) (Zhao et al. 2018).



**Fig. 19.** Esquema fotoquímico donde se representan los ciclos de Cl y Br en la superficie y atmósfera. Las dos principales fuentes son la degasificación volcánica y los sistemas de salmuera. Todo empieza con la volatilización hacia la atmósfera por medio del viento, su posterior deposición de vuelta a superficie y su posible redeposición por vía acuosa (línea azul). La descomposición de  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  y  $\text{ClO}_4^-$  puede ocurrir después de la redeposición (líneas punteadas) de donde el  $\text{BrO}_3^-$  se reduce a  $\text{Br}^-$ . Tomada de (Zhao et al. 2018).

Uno de los últimos modelos propuestos para la formación de  $\text{ClO}_4^-$  y  $\text{ClO}_3^-$  es mediante la oxidación de  $\text{Cl}^-$  (seco) y  $\text{HCl}$  por Ozono  $\text{O}_3$ , este mecanismo se piensa que ocurre actualmente en la Tierra y se sustenta en la variación de los valores isotópicos del  $^{17}\text{O}$ , esta propuesta se ha extrapolado a Marte. Este modelo encuentra que el  $\text{ClO}_3^-$  se produce en menor proporción que el  $\text{ClO}_4^-$  (relación

2:1) y que a medida que aumenta la humedad relativa (*RH* del 2 % al 7 %), las concentraciones de ambos aumentan (Jackson et al. 2018). Finalmente se pretende simular la formación de ambos oxianiones y tratar de comparar con los procesos en la Tierra y en Marte (**Fig. 20**). El proceso propuesto aplica de la misma manera para ambos planetas, sin embargo varían las concentraciones producidas debido a que la humedad relativa es diferente en cada caso.



**Fig. 20.** Formación de  $\text{ClO}_4^-$  y  $\text{ClO}_3^-$  por oxidación del  $\text{O}_3$  a partir de  $\text{Cl}^-$  con humedad baja que va incrementando, después de la oxidación las sales se depositan y acumulan en el suelo. Este proceso aplica para la Tierra y Marte. Tomada de (Jackson et al. 2018).

Cabe señalar que todos los procesos, vías y modelos de formación propuestos y revisados aquí, son mecanismos que cumplen con una o varias características de las proporciones de sales oxidadas de Marte; sin embargo, prácticamente todos involucran la presencia de agua en alguna parte del proceso. Es aquí donde el presente trabajo toma relevancia, pues desarrollamos el proceso en un ambiente seco, lo cual tiene relevancia para las condiciones climáticas y acuosas actuales de Marte.

### 1.1.6 MARTE PRIMITIVO

Hace más de 3500 años en el periodo Noachiano y parte del Hesperiano, existió agua líquida que fluyó en la superficie marciana en diferentes partes de Marte, lagos, canales, deltas y demás formaciones hidrológicas que han sido estudiadas y catalogadas a través del análisis de datos de orbitadores, robots y modelos computacionales (Fassett and Head III 2008). Las mediciones isotópicas hechas en los gases de la atmósfera marciana sugieren que ha existido escape de volátiles de isótopos más ligeros por acción del viento solar y que existe un enriquecimiento de los isótopos más pesados; este proceso predomina sobre el intercambio con reservorios no fraccionados en la superficie (corteza y manto) (Mahaffy et al. 2013). Esto nos hace suponer que en el Marte primitivo la existencia de una atmósfera más densa y con mayor concentración de gases fue posible.

Las mediciones isotópicas de Cl sugieren también que este gas actualmente puede provenir de la reducción de algún oxianión ( $\text{ClO}_4^-$ ) (Glavin et al. 2013); sin embargo, analizando los isótopos más ligeros y pesados ( $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ) se puede entender mejor su participación en la formación de percloratos en el Hesperiano tardío (Farley et al. 2016; Kounaves et al. 2014), colocando al cloro como un gas esencial en la composición atmosférica del Marte primitivo (Ming et al. 2014).

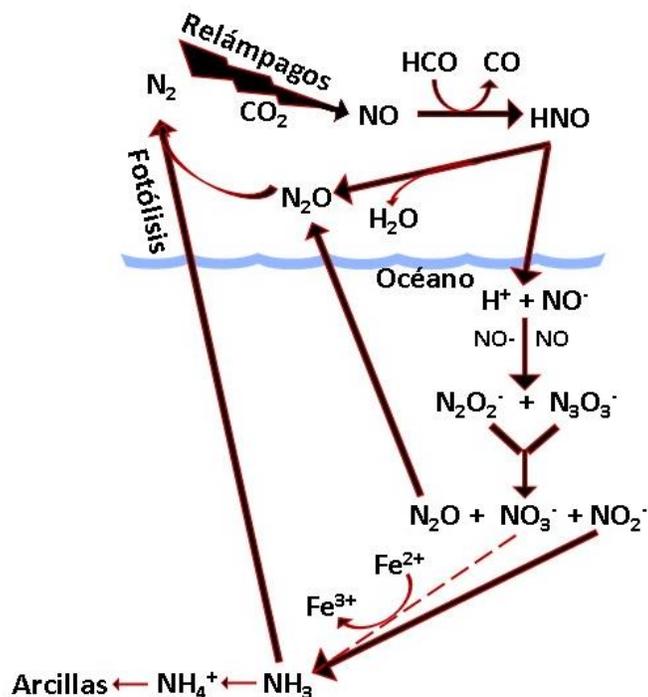
Existen diferentes modelos y propuestas acerca de la atmósfera de Marte primitivo. Uno de ellos es el que propone al dióxido de azufre liberado a causa de la actividad volcánica como molécula importante en el calentamiento del planeta (efecto invernadero) (Postawko and Kuhn 1986); otro explica el desgasamiento por actividad volcánica haciendo una atmósfera rica en  $\text{CO}_2$  y agua (Phillips et al. 2001). Sin embargo, ambos presentan problemas para explicar varios fenómenos como un ambiente cálido y húmedo y se contraponen con los registros y estudios de rocas y sedimentos de las diferentes misiones.

Al igual que otros gases, se cree que el  $\text{N}_2$  tuvo que ir escapando poco a poco del planeta por efecto de la radiación ionizante o por la fijación que esta radiación pudiera generar para formar nitratos. La propuesta de Von Paris y colaboradores es una atmósfera con mayor abundancia en nitrógeno que la de ahora, de tal forma que el  $\text{CO}_2$  favorezca el alza en la presión parcial del  $\text{N}_2$  y por ende la temperatura del planeta aumente, esto es consistente con modelos computacionales que explican el calentamiento del Marte primitivo (Von Paris et al. 2013).

En la Tierra cuando la presión parcial del  $N_2$  aumenta, el efecto invernadero también lo hace (Goldblatt et al. 2009) y este principio puede extrapolarse al caso de Marte hace más de 3500 millones de años en el periodo Noachiano, donde se cree que la actividad volcánica era muy alta y que el  $N_2$  era el gas mayoritario, tal y como sucede con los volcanes de la Tierra (Jaffe 1992).

Existe evidencia geoquímica de presencia de nitratos en el cráter Gale hecha por el robot *Curiosity* (Stern et al. 2015), y en los meteoritos de Nakhla y EETA79001 (Grady et al. 1995; Kounaves et al. 2014). Los mecanismos de formación propuestos son a través de procesos fotoquímicos (Smith et al. 2014), por descargas en nubes volcánicas y/o choques térmicos de impactos (Stern et al. 2015; Walls 2017), esto pudo resultar en la acumulación de grandes cantidades de nitratos durante la historia del Marte primitivo (Manning et al. 2009; Stern et al. 2017). Estas hipótesis nos pueden dar una idea de lo que pudiera ser un ciclo del nitrógeno en el Marte primitivo, donde la abundancia de este gas era mayor.

Todo empieza con el  $N_2$  libre en la atmósfera temprana marciana, donde por medio de relámpagos en nubes volcánicas y/o choques térmicos en presencia de  $CO_2$ , el nitrógeno se oxida a  $NO$ , que a su vez se convierte en  $HNO$  por el mismo proceso. El  $HNO$  es soluble en agua y puede transportarse al océano por lluvia. También puede convertirse a  $N_2O$  y al ser inestable puede volver a generar  $N_2$  libre perdiendo una molécula de  $H_2O$ . Ya soluble en el océano el  $HNO$  puede disociarse en  $H^+$  y  $NO^-$ , este último puede reaccionar consigo mismo y forma  $N_2O_2^-$  y  $N_3O_3^-$  (especies poco estables) que finalmente se convierten en  $N_2O$ ,  $NO_3^-$  y  $NO_2^-$ . En presencia de iones de  $Fe^{2+}$ , estas especies pueden reducirse a  $NH_3$  y  $NH_4^+$  en arcillas, para que por medio de fotólisis vuelva a  $N_2$  libre y comience el ciclo de nuevo (Mancinelli 1996) **Fig. 21**.



**Fig. 21.** Propuesta de ciclo del Nitrógeno en el Marte primitivo. A partir de  $N_2$  libre y por relámpagos en presencia de  $CO_2$  en nubes volcánicas pasa a  $HNO$  y éste se disuelve en un océano primitivo, ahí se disocia formando los iones  $H^+$  y  $NO\cdot$ , que al reaccionar entre sí, forman dos especies inestables ( $N_2O_2\cdot^-$  y  $N_3O_3\cdot^-$ ), que finalmente se estabilizan en  $NO_3^-$  y  $NO_2^-$  (que en presencia de  $Fe^{2+}$  se reducen a  $NH_3$  y  $NH_4^+$ ) y  $N_2O$  (que vuelve a la atmósfera y se fotoliza a  $N_2$  libre de nuevo, cerrando el ciclo). Tomada y modificada de Mancinelli (1996).

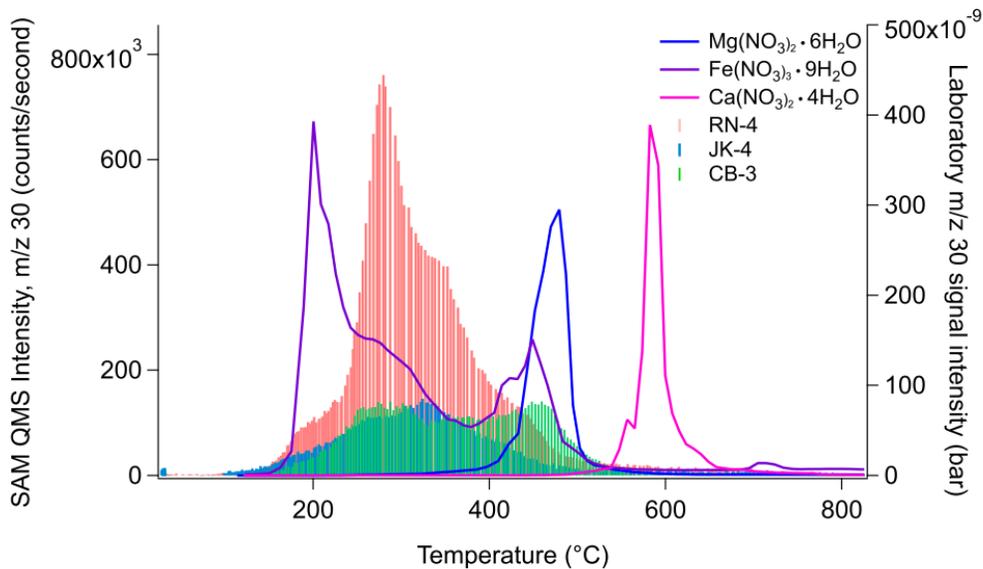
### 1.1.7 NITRATOS

Los percloratos y las sales oxidadas del cloro en general, son importantes para la detección de moléculas orgánicas provenientes de vida, ya que pueden degradarlas hasta  $CO_2$ ; sin embargo, los nitratos juegan un papel muy importante para la búsqueda de evidencia de vida pasada o presente en Marte. El nitrógeno es un elemento esencial para la vida; todos los seres vivos lo utilizan en el metabolismo o como parte fundamental de biomoléculas (nucleótidos, proteínas, aminoácidos), y aunque en la Tierra es el gas que se encuentra en mayor proporción en la atmósfera, no es asimilado directamente por los seres vivos, éste debe ser fijado a formas más reactivas ( $NH_3$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ) para su incorporación al metabolismo biológico.

Se piensa que en el pasado Marte tuvo una cantidad mayor de nitrógeno, y que quizás por medio de la actividad volcánica y eléctrica el nitrógeno se pudo fijar en forma de  $HCN$  y/o  $NO_x$  y

acumularse en la superficie (Segura 2005; Summers and Khare 2007). No obstante una gran parte del nitrógeno atmosférico se perdió al espacio por escape, erosión causada por el viento solar y por impactos de asteroides (Mancinelli and McKay 1988; McKay 1997).

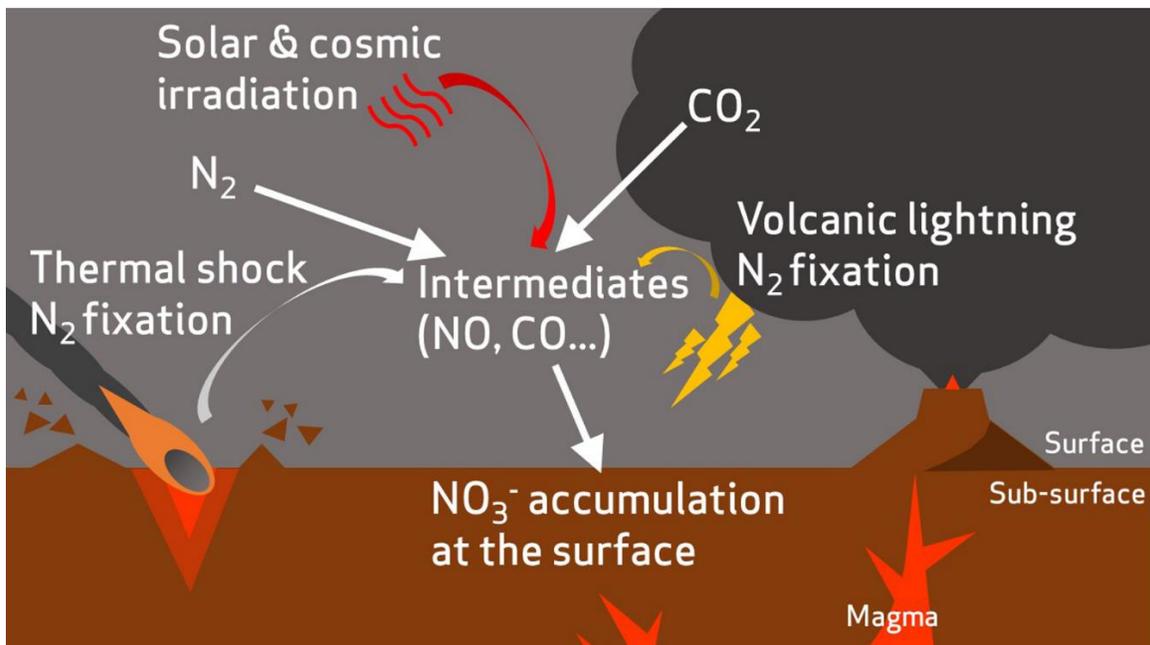
La evidencia geoquímica de nitratos en sedimentos de Marte fue realizada por el *Curiosity* en el cráter Gale. La técnica utilizada fue mediante la pirólisis (*SAM-EGA*) de muestras de sedimentos en el área denominada Yellowknife Bay. Las concentraciones estimadas de  $\text{NO}_3^-$  son de  $\sim 1100$  ppm a partir del monitoreo del ion  $m/z$  30 correspondiente al NO (**Fig.22**) (Stern et al. 2015).



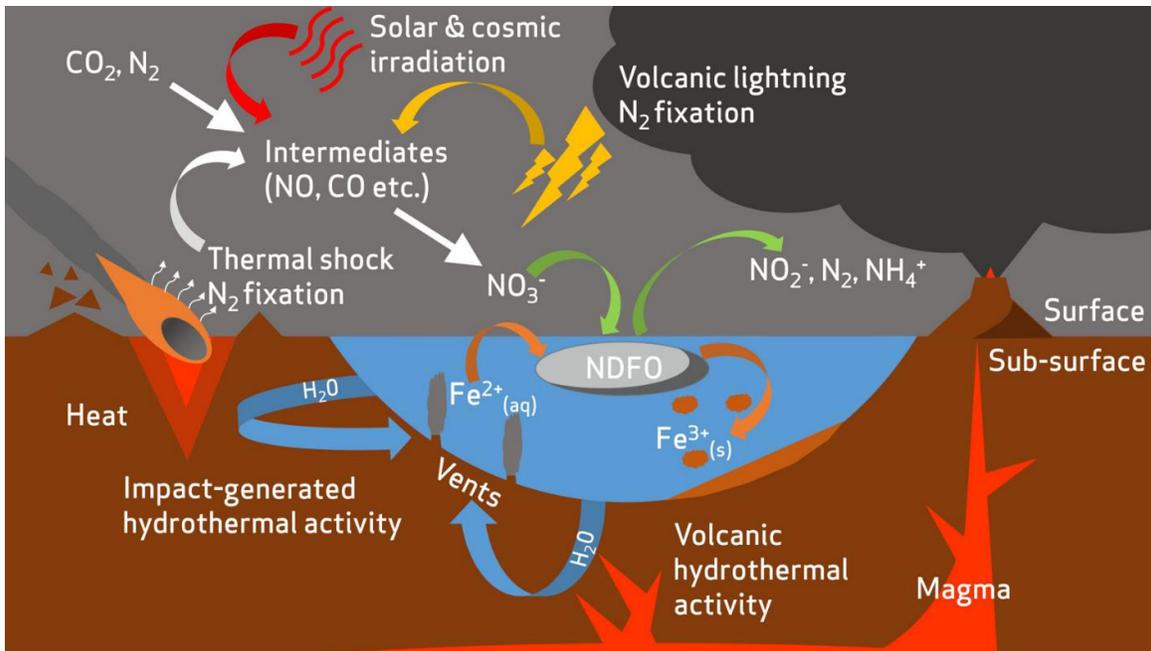
**Fig. 22.** Comparación del ion  $m/z$  30 de diferentes mediciones hechas en laboratorio (utilizando técnicas similares a *SAM-EGA*) con diferentes tipos de nitratos (hidratados y de diferente catión), vs las mediciones del *Curiosity* en las zonas de Rocknest (RN, amarillo), John Klein (JK, azul) y Cumberland (CB, verde). Tomada de (Stern et al. 2015).

La presencia de nitratos en Marte ha sido también demostrada en el meteorito EETA79001 con una concentración de  $16 \pm 0.2$  ppm (**Fig. 10**). Más adelante se explica la relación que posee el nitrato con el perclorato y cómo los valores isotópicos descartan una posible contaminación terrestre. Como vimos anteriormente y al igual que los percloratos, los nitratos también pueden formarse por procesos fotoquímicos (Smith et al. 2014) (**Fig. 19**), por relámpagos inducidos por volcanes o choques térmicos a causa de impactos (Stern et al. 2015; Summers y Khare 2007). Gracias a las recientes observaciones realizadas en la atmósfera alta (Stevens et al. 2015), se sugiere que el ciclo del nitrógeno en Marte debe replantearse, debido a que parte del nitrógeno tuvo que haberse

acumulado en forma de nitratos en grandes depósitos a lo largo de la historia del planeta (Noachiano-Hesperiano) (**Fig. 23**) (Manning et al. 2009; Stern et al. 2017). Sin embargo, en la actualidad es poco probable que el ciclo del nitrógeno sea muy activo (Stern et al. 2015). Por otro lado, la presencia de nitratos como un posible aceptor de electrones, expande las posibilidades para que posibles microorganismos pudieran sobrevivir en el pasado y presente de Marte, particularmente hablando de la reducción del nitrato por oxidantes de hierro, pudiendo hacer uso del gran reservorio de iones  $\text{Fe}^{2+}$  utilizando la vía de oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  dependiente de nitrato (NDFO), (Price et al. 2018) (**Fig. 24**).



**Fig. 23.** Ciclo hipotético incompleto del nitrógeno, el  $\text{N}_2$  atmosférico es oxidado por irradiación solar y procesos volcánicos, así como por la acción de impactos y radiación cósmica, acumulándose en la superficie. Tomada de (Price et al. 2018).



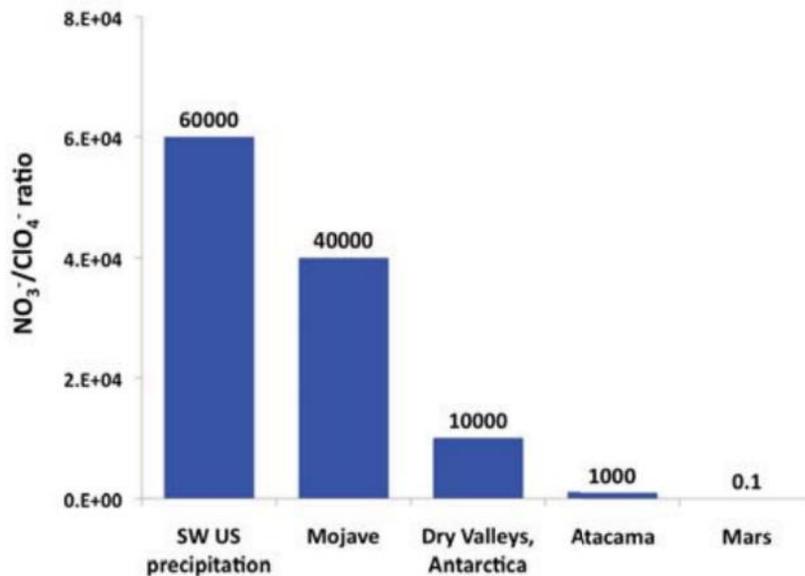
**Fig. 24.** Resumen general de las fuentes redox para microorganismos que utilizarían la vía Oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  Dependiente de Nitrato (*NDFO*) en un ambiente de Marte primitivo. Al igual que la **Fig. 23** los nitratos se producen por las mismas vías. El hierro reducido se libera en ambientes acuosos por disolución de minerales, proceso acentuado por actividad hidrotermal (Emerson and Moyer 2002; McSween, Taylor, and Wyatt 2009). Tomada de (Price et al. 2018).

### 1.1.8 RELACIÓN NITRATO/PERCLORATO

El nitrato y perclorato se acumulan en la Tierra en ambientes hiperáridos como el desierto de Atacama y los valles secos de la Antártida. Ambos ambientes son geoquímicamente parecidos ya que parecen tener los mismos procesos de deposición seca y movilidad (Jackson et al. 2010; Kounaves et al. 2010). En estos ambientes la relación molar  $\text{NO}_3^-/\text{ClO}_4^-$  es de  $\sim 1\ 000$  en Atacama y  $\sim 10\ 000$  en los valles secos. La relación molar es baja en comparación con otras partes de la Tierra, donde las  $\text{NO}_3^-/\text{ClO}_4^-$  rondan en los  $\sim 50\ 000$  (**Fig. 25**). Esto quiere decir que la actividad biológica en estos lugares es mayor, fijando nitrógeno atmosférico ( $\text{N}_2$ ) a nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) y éstos a su vez lo devuelven a la atmósfera en forma de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ). Aquí la aportación de  $\text{ClO}_4^-$  es insignificante en comparación con los  $\text{NO}_3^-$ , lo cual los vuelve prácticamente irrelevantes, un ejemplo es el desierto de Mojave (Lybrand et al. 2013).

El instrumento *SAM* a bordo del *Curiosity* encontró una relación molar de  $\text{NO}_3^-/\text{ClO}_4^- \sim 0.1$  en el cráter Gale (Stern et al. 2015); esto hace suponer que los mecanismos de formación en ambos

planetas son diferentes (Stern et al. 2017) y que se replanteen las posibles vías de formación y deposición de ambos oxidantes.



**Fig. 25.** Comparación de las relaciones molares de diferentes puntos de la Tierra con la encontrada en el cráter Gale en Marte. Tomada de (Stern et al. 2015).

La fijación de N a nitratos (incluso aunque fuera biológica o abiótica) está muy limitada en comparación con un proceso de acumulación de percloratos (u otras sales oxiclорadas) que pareciera seguir dándose en la superficie de Marte por procesos fotoquímicos (por ejemplo el de Catling et al. 2010).

El encontrar relaciones tan bajas en Marte sugiere que en algún momento del periodo Hesperiano, el  $\text{NO}_3^-$  se acumuló (quizás biológicamente) a partir del N atmosférico. Por ejemplo, en la Tierra actualmente existen concentraciones bajas de nitratos porque los microorganismos desnitrificantes completan el ciclo llevándolo a  $\text{N}_2$  nuevamente. Por otro lado en Marte, por alguna razón actualmente no existe un aumento en la fijación del N a nitrato ni de enriquecimiento de N en la atmósfera de Marte (Stern et al. 2017), haciendo que la idea de un impacto en los primeros mil millones de años del planeta sean el producto de estas concentraciones, limitando su producción en este periodo (Manning et al. 2009), haciéndonos pensar en la habitabilidad del planeta en sus inicios y ahora.

### 1.2.1 TORBELLINOS DE POLVO Y TORMENTAS GLOBALES DE ARENA EN MARTE

Los Torbellinos de Polvo (*DDs*) son fenómenos que se dan en la superficie de un planeta. Consta de vórtices convectivos cargados de arena y polvo que se rigen por acción del calor que genera el Sol. En la Tierra son comunes en regiones áridas (**Fig. 26**), donde la mezcla de corrientes de aire frío y caliente los genera. En los desiertos es donde más se han observado (Balme and Greeley 2006; Murphy et al. 2016).

Dado que Marte posee un ambiente árido y parecido a los desiertos secos de la Tierra, en donde estos fenómenos son comunes, desde antes de su primer avistamiento, incluso, ya se suponía su presencia (Gierasch and Goody 1973; Neubauer 1966) (**Fig. 26**). Los orbitadores Vikingo fueron los primeros en hacer observaciones indirectas (Ryan and Lucich 1983) y directas (Thomas and Gierasch 1985) de *DDs* fuera de la Tierra.

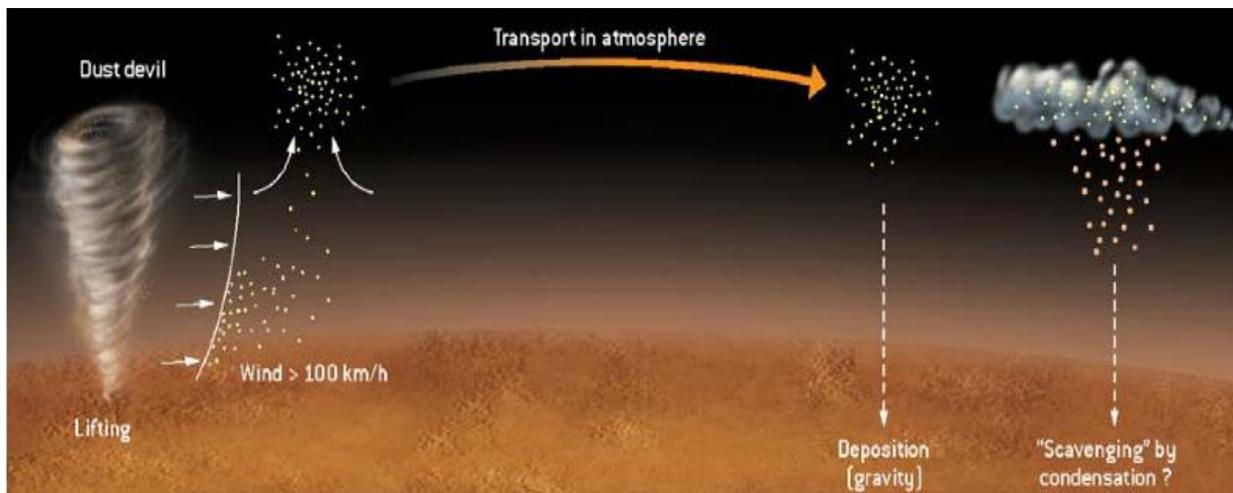


**Fig. 26.** Primeras observaciones de torbellinos de polvo (*DDs*) hechas en Marte por el orbitador *Vikingo* en 1985 (izquierda); Torbellino de arena en la Tierra, cabe resaltar la escala en comparación con el auto blanco en la base (derecha). Tomadas de (Murphy et al. 2016; Thomas and Gierasch 1985).

Por otro lado las tormentas de arena globales son perturbaciones atmosféricas que implican movimiento de grandes masas de arena por fuertes vientos locales o globales. Estos movimientos

elevan el polvo de la superficie a la atmósfera, generando una gran nube de polvo de estructura lobulada, de la cual no se distinguen sus límites superiores (Cantor 2007). La suspensión de partículas del tamaño de una micra, hacen que el cielo de Marte se torne de color naranja y suponen un ciclo activo del polvo en todo el planeta (**Fig. 27**). Cada año docenas de tormentas de arena cubren porciones importantes (miles de km) del planeta.

El primer avistamiento que se tuvo de ellas en la Tierra fue en 1956, cuando Marte se encontraba en el punto más cercano a la Tierra. Nuevas observaciones fueron hechas en 1971, 1973, 1977, 1982 y frecuentemente han sido documentadas (Forget et al. 2008).

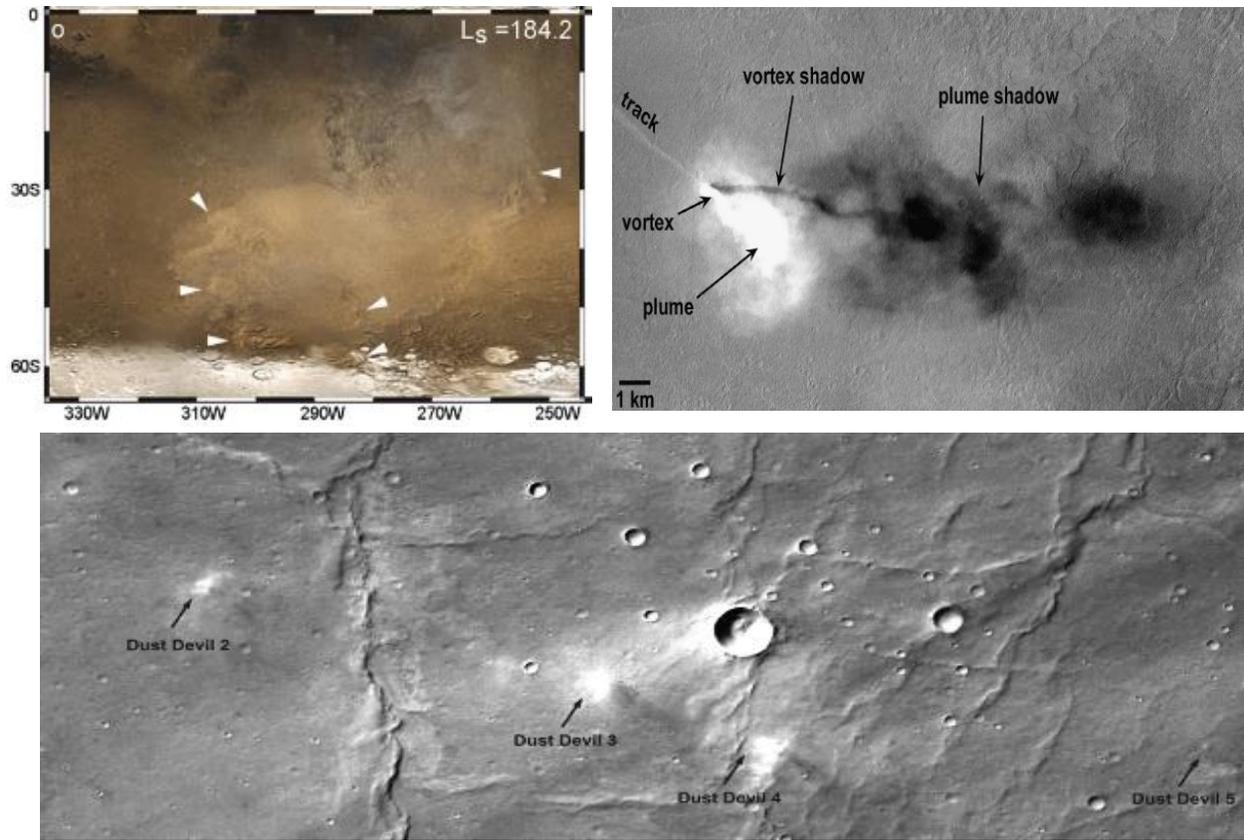


**Fig. 27.** Esquema del posible ciclo del polvo en la atmósfera marciana. Las fases principales son levantamiento, transporte y deposición. Una cuarta que sería un “barrido” por condensación y precipitación pudiera ser posible en Marte. Tomada de (Forget et al. 2008).

Después de las observaciones hechas por los orbitadores Vikingo, hubo más avistamientos hechos desde órbita (**Figs. 28, 29** y **Tabla 5**): con el instrumento llamado Cámara Orbitadora de Marte (*MOC*), con el Sistema de Imágenes de Emisión Térmica, en el espectro visible e infrarrojo (*THEMIS-VIS*, *THEMIS-IR*), con la Estéreo Cámara de Alta Resolución, con el Experimento de Ciencia de Imagen de Alta Resolución (*HiRESE*) (**Fig. 29**), con la Cámara Contextual (*CTX*), y con el Espectrómetro Compacto de Imágenes de Reconocimiento de Marte (*CRISM*).

En los últimos 40 años todos estos instrumentos han captado cientos de torbellinos de polvo y las líneas que deja como rastro de su paso por la superficie de Marte. Además de varias tormentas de arena que han cubierto en su totalidad al planeta y que parece que tienen un ciclo estacional (Cantor

2007; Choi and Dundas 2011; Cushing et al. 2005; Fenton and Lorenz 2015; Fisher et al. 2005; Reiss et al. 2014a; Reiss et al 2014b; Reiss et al. 2011; Stanzel et al. 2006, 2008; Towner 2009).



**Fig. 28.** Diferentes avistamientos de tormentas de arena (superior-izquierda) y torbellinos de polvo en la superficie de Marte por diferentes orbitadores. Tomadas de (Cantor 2007; Fenton and Lorenz 2015).



**Fig. 29.** Observación de un Torbellino de Polvo (*DDs*) desde órbita, la sombra de la pluma nos habla de una altura de aproximadamente 800 m. La imagen de alta resolución fue captada por el instrumento Estéreo

Cámara de Alta Resolución, el Experimento de Ciencia de Imagen de Alta Resolución (*HiRESE*). Tomada de *NASA/JPL*.

**Tabla 5.** Observaciones de Torbellinos de Polvo (*DDs*) captados por instrumentos en órbita. Tomada y modificada de (Reiss 2018).

Misión	Instrumento	Rango Espectral ( $\mu\text{m}$ )	Resolución Máxima Espacial (m/pxl)	Referencia
VO 1-2	VIS	0.35-0.7	7	(Cantor et al. 2006; Thomas and Gierasch 1985)
MGS	MOC-WA	0.4-0.625	230	(Cantor et al. 2006; Fisher et al. 2005; Reiss et al. 2011)
MO	MOC-NA	0.5-0.9	1.4	(Cantor et al. 2006; J. Fisher et al. 2005)
	THEMIS-VIS	0.42-0.86	17	(Cushing et al. 2005; Towner 2009)
	THEMIS-IR	6.8-14.9	100	(Cushing et al. 2005; Towner 2009)
MEX	HRSC	0.4-1	10	(Reiss et al. 2011; Stanzel et al. 2006, 2008)
	SRC	0.4-0.9	2.3	(Stanzel et al. 2008)
MRO	HiRESE	0.4-1	0.25	(Choi and Dundas 2011; Reiss et al. 2014a, 2014b)
	CTX	0.5-0.7	5	(Fenton and Lorenz 2015; Reiss et al. 2014)
	CRISM	0.362-3.92	18	(Reiss et al. 2014)

Cámara Visible (*VIS*), Cámara Orbitadora de Marte (*MOC-WA*, *MOC-NA*), Sistema de Imágenes de Emisión Térmica (espectro visible e infrarrojo) (*THEMIS-VIS*, *THEMIS-IR*), Estéreo Cámara de Alta Resolución (*HRSC*), Canal de Super Resolución (*SRC*), Experimento de Ciencia de Imagen de Alta Resolución (*HiRESE*), Cámara Contextual (*CTX*), el Espectrómetro Compacto de Imágenes de Reconocimiento de Marte (*CRISM*).

Por otro lado, los torbellinos de polvo han sido detectados directa e indirectamente en la superficie marciana en diversas ocasiones. La **Tabla 6** resume las observaciones hechas por robots (*landers* o *rovers*) con diferentes instrumentos. La sonda Vikingo (*VL-1* y *VL2*) fue la primera en detectar de manera indirecta este fenómeno, al ser la primera misión en posarse sobre la superficie, obtuvo las primeras mediciones de 7 *DDs*. Hizo propuestas acerca de cada cuanto suceden dependiendo de la estación del año ((Ryan and Lucich 1983).

En 1999 se observaron directamente 5 *DDs* y en 2003 14 *DDs* con la cámara a bordo de la misión *Pathfinder* (Ferri et al. 2003; Metzger et al. 1999). En 2010, en el ártico marciano, la sonda *Phoenix* encontró 37 *DDs* (Ellehoj et al. 2010), mientras que el Robot Explorador de Marte- B (*Opportunity*, *MER-B*) solo ha observado unos pocos desde que llegó a Marte en 2004 (Lemmon et al. 2015). Su gemelo el Robot Explorador de Marte-A (*Spirit*, *MER-A*) es el que más registros ha tenido, detectando 761 *DDs*. Se cree que esta capacidad de observación se debe a su posición con respecto a la superficie, pues se encuentra en un punto más elevado (Greeley et al. 2010; Greeley et al.

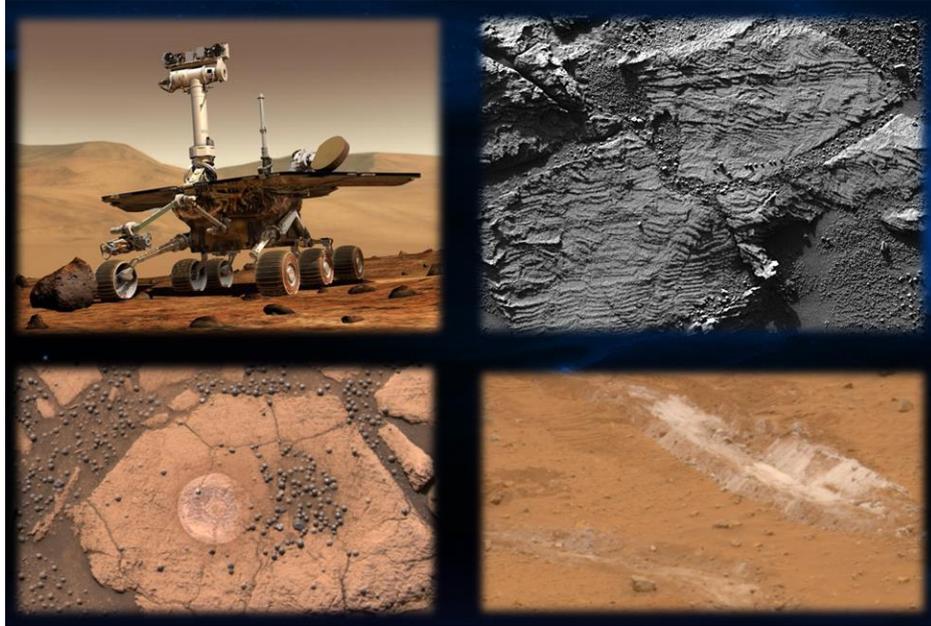
2006). Finalmente el Laboratorio Científico de Marte (*Curiosity*, *MSL*) sólo ha observado unos pocos en los primeros 360 soles dentro del cráter Gale (Moore et al. 2015). Quizás la baja observación por parte de *Opportunity* y *Curiosity* se deba a una baja disponibilidad de polvo superficial y a una Capa Límite Planetaria suprimida (*PBL*) (Lemmon et al. 2015; Moore et al. 2015), ya que se encuentran dentro de cráteres.

**Tabla 6.** Resumen de las diferentes misiones que han observado directa o indirectamente *DDs*. Tomada y modificada de (Reiss 2018).

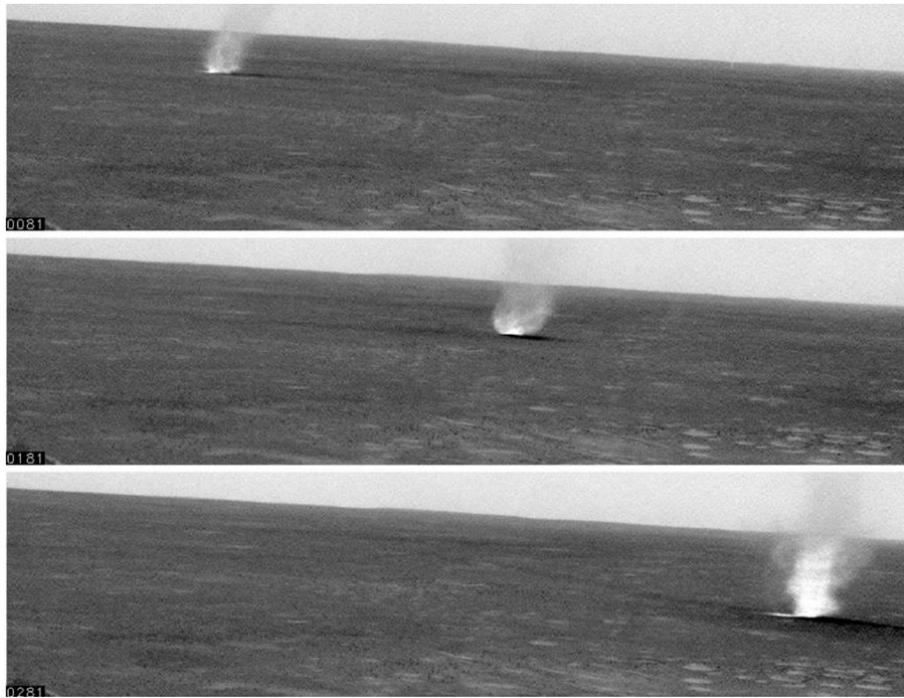
<b>Observaciones directas (imagen)</b>	
<i>Pathfinder</i>	(Metzger et al. 1999)
<i>Phoenix</i>	(Ellehoj et al. 2010)
<i>(MER-A) Spirit</i>	(Greeley et al. 2006; 2010)
<i>(MER-B) Opportunity</i>	(Lemmon et al. 2015)
<i>MSL (Curiosity)</i>	(Moore et al. 2015)
<b>Observaciones indirectas (mediciones meteorológicas)</b>	
<i>VL-1 y/o VL-2</i>	(Ringrose et al 2003; Ryan and Lucich 1983)
<i>Pathfinder</i>	(Ferri et al. 2003; Schofield et al. 1997)
<i>Phoenix</i>	(Ellehoj et al. 2010)
<i>MSL (Curiosity)</i>	(Kahanpää et al. 2016; Murphy et al. 2016; Steakley and Murphy 2016)

En enero de 2004 aterrizó con éxito el Robot Explorador de Marte (*MER-A*) o también llamado *Spirit*. Esta misión ha tenido aportes importantes en la exploración de Marte, como imágenes con resolución de millones de píxeles, la primera roca taladrada en otro planeta, observó pistas indirectas de la presencia de agua y al quedar atascada una rueda del robot, se pudieron observar bastos depósitos de silicio amorfo, los cuales se relacionaron directamente con sistemas hidrotérmicos (Squyres et al. 2008) (**Fig 30**).

Esta misión también es importante ya que se pudieron analizar de mejor manera la formación en la superficie de estructuras de fondo o *bedforms*, las cuales pueden tener diferentes formas de agruparse, una de ellas y la más común es la duna, la cual depende del tiempo y la velocidad del viento, así como de la dirección y el tamaño de partícula transportado. Estos procesos suceden en el planeta rojo de manera frecuente con vientos fuertes de hasta 134 km/h (Blake et al. 2013). Desde marzo del 2005, el robot *Spirit* observó numerosos Torbellinos de Polvo (*DDs*), pudiendo captar incluso una película del movimiento de uno de ellos, algo que jamás se había documentado en otra parte que no fuera la Tierra (**Fig. 31**).



**Fig. 30.** Robot *Spirit*, fotografías donde se observan estructuras indicativas de presencia de agua, la primer roca taladrada en Marte y surco hecho por la rueda descompuesta donde se aprecian grandes cantidades de silicatos (Arvidson et al. 2008).

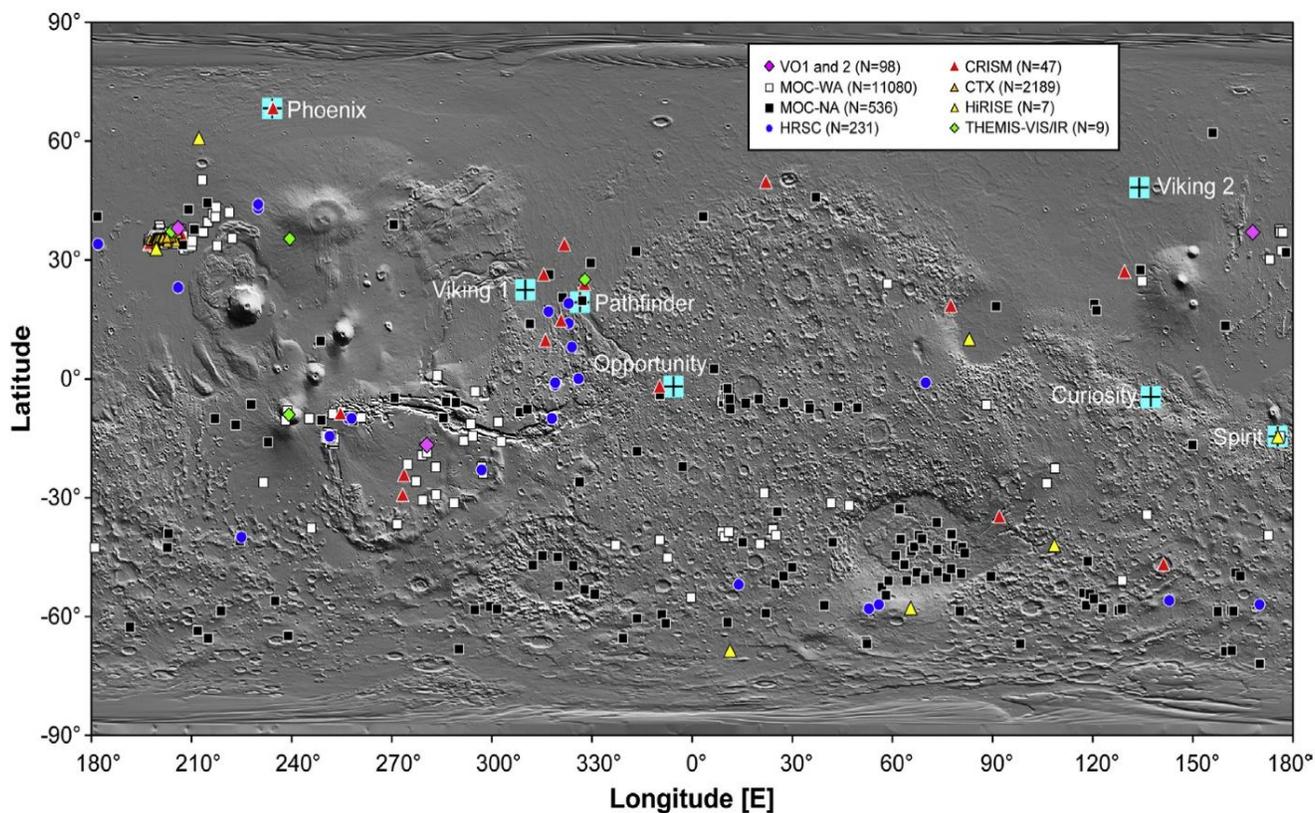


**Fig. 31.** *Time-lapse* de un Torbellino de polvo que se mueve de izquierda (arriba) a la derecha (abajo), los números en la esquina inferior izquierda, representa el tiempo en segundos. Captada con el instrumento

Cámara de Navegación (*NAVCAM*) del *MER-A (Spirit)* en el sol 486 dentro del cráter Gusev. Tomada de (Greeley et al. 2006) y *NASA website*.

La distribución de estos fenómenos se resume en la **Fig. 32**. Estas observaciones realizadas desde órbita se ubican principalmente entre las latitudes 72°S y 68.3°N (Cantor et al. 2006; Reiss et al. 2014); prácticamente se encuentran presentes en todo el planeta exceptuando los casquetes polares. También se sabe que pueden estar a diferentes alturas, por ejemplo en lo profundo de la base de Hellas (~8.7 km bajo el punto base superficial) hasta lo alto del volcán Arsia Mons (~17 km por encima del punto base superficial) (Cantor et al. 2006).

Al igual que en la Tierra, los *DDs* parecen tener un comportamiento dependiente del clima, teniendo su mayor actividad durante las 12:00 y 13:00 (Tiempos Solares Locales (*LSTs*)) de los días de verano. Por el contrario, la menor actividad se registra durante otoño e invierno aumentando gradualmente hacia la primavera alcanzando su máximo en verano. De igual forma la ubicación de mayor actividad en el planeta es en el ecuador. Todos estos datos son resultado de las mediciones hechas con instrumentos de alta resolución desde la órbita y confirmadas por los instrumentos de medición de los robots en superficie. (Cantor et al. 2006; Towner 2009). La **Tabla 7** resume las principales características (diámetro, altura, velocidad, etc.) de los *DDs* medidas por diferentes misiones en Marte.



**Fig. 32.** Observaciones hechas desde órbita con diferentes instrumentos (recuadro con leyendas donde N es el número de avistamientos) y ubicación de los robots en superficie (Cuadros azul claro con una cruz al centro), han sido reportados un total de 14099 *DDs* hasta la fecha. Tomada de (Reiss 2018).

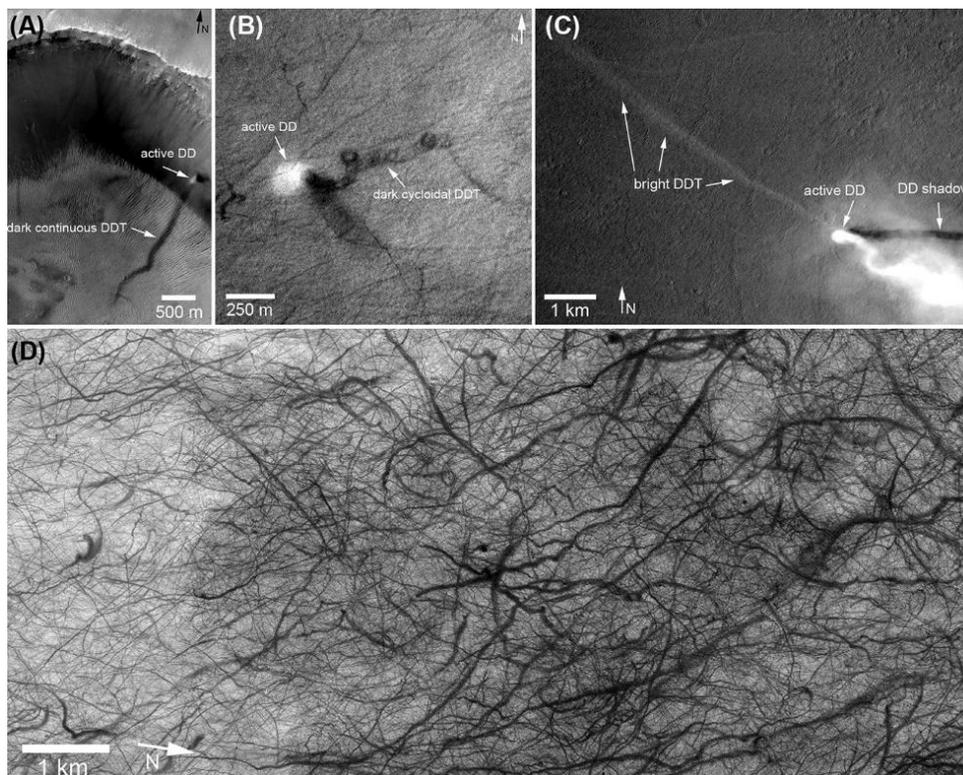
**Tabla 7.** Principales Características de los *DDs* medidas por diferentes instrumentos en Marte. Modificada de (Reiss 2018).

Características *	Mínimo	Máximo	Unidad
Diámetro	2	1650	m
Altura	0.009	16.5	km
Velocidad horizontal	0.1	59	m/s
Velocidad vertical	0.04	17	m/s
Velocidad tangencial	14	45	m/s
Magnitud de caída de presión	0.3	4.8	Pa
Flujo de polvo	$4.0 \times 10^{-9}$	$1.2 \times 10^{-3}$	$\text{kg/m}^2/\text{s}$

\*Datos tomados de (Cantor et al. 2006; Choi and Dundas 2011; Ellehoj et al. 2010; Fenton and Lorenz 2015; Fisher et al. 2005; Greeley et al. 2010; Kahanpää et al. 2016; Reiss et al. 2014a; 2014b, Reiss et al. 2011; Stanzel et al. 2008; Steakley and Murphy 2016; Thomas and Gierasch 1985; Towner 2009).

Es importante mencionar que la duración de los *DDs* depende de su tamaño. Los más pequeños suelen registrar duraciones de tan sólo algunos minutos (Greeley et al. 2010; Greeley et al. 2006), mientras que los de mayor tamaño pueden llegar a varias decenas de minutos y alcanzar hasta 1 h (Lorenz 2013; Reiss et al. 2011; Stanzel et al. 2008).

Las evidencias de la frecuencia con la que sucede este fenómeno se han observado no sólo cuando se está produciendo en tiempo real, sino también midiendo y observando los Caminos de Torbellinos de Polvo (*DDTs*) como evidencia de su paso en diferentes extensiones de superficie. Gracias al análisis de *DDTs* se puede entender más acerca de su duración, su tamaño, su morfología y su tiempo de vida, los *DDTs* son clasificados en tres formas (Reiss et al. 2016): 1) oscuras y continuas, que son las más comunes en Marte y presentan un albedo ligeramente más bajo que sus alrededores (**Fig. 33-A**); 2) oscuras cicloidales, que presentan un patrón espiral y un albedo más bajo que sus alrededores (**Fig. 33-B**); y 3) brillosos, que presentan un albedo continuo mayor que sus alrededores (**Fig. 33-C**).



**Fig. 33.** Ejemplos de Caminos de Torbellinos de Polvo (*DDTs*). A) *DDTs* tipo 1, B) *DDTs* tipo 2, C) *DDTs* tipo 3 y D) numerosos *DDTs* formados en Terra Sirenum durante el verano local. Imagen de *HiRISE-ESP\_013538\_1230*).

Estos fenómenos, al igual que las tormentas globales de arena, son de suma importancia en el estudio de movimiento y transporte de material desde la superficie a la atmósfera, pues se calcula que mueven alrededor de  $2.3 \pm 1.0 \times 10^{11}$  kg/año de polvo (Whelley and Greeley 2008). Estos datos son consistentes con los Modelos de Circulación General (*GCM*) que indican que cuando la actividad de tormentas de arena es baja, los *DDs* son los mayores responsables de redistribuir el polvo por todo el planeta, además de colocarlos en la atmósfera, este comportamiento también se rige por las estaciones de año, la ubicación en las latitudes de Marte y en los horarios en tiempo local (Kahre et al. 2006). Estas aportaciones son bajas cuando las tormentas de arena están en mayor actividad, pues son capaces de cubrir toda la superficie del planeta (Martin and Zurek 1993).

### **1.2.2 TRIBOELECTRICIDAD EN TORBELLINOS Y TORMENTAS DE ARENA**

Mientras que los Torbellinos de Polvo (*DDs*) y tormentas de arena han sido observados y monitoreados desde hace décadas desde la órbita y la superficie de Marte, ningún instrumento ha hecho mediciones acerca de la posible actividad eléctrica dentro de estos fenómenos eólicos. La única evidencia que se tiene al respecto, fue la adhesión electrostática de polvo en las llantas del *Pathfinder* y *Sojourner* (Berthelier et al. 2000; Farrell et al. 1999; Ferguson et al. 1999).

Esto ha generado interés en explorar este campo de la investigación, haciendo numerosos experimentos en suelos análogos y mediciones *in situ* en Torbellinos de Polvo en la Tierra (Krauss et al. 2003; Sternovsky et al. 2002), demostrando que estos eventos pueden ser viables en Marte. Dentro y fuera de los *DDs* y tormentas de arena, los granos pueden obtener su carga de diferentes maneras: radiación solar, interacción con partículas cargadas de la atmósfera, viento solar, triboelectricidad en torbellinos y tormentas de arena y polvo (Izvekova and Popel 2017).

La triboelectricidad es un mecanismo por el cual una partícula adquiere carga al frotarse con otra. En el caso de Marte, los granos de arena adquieren esta carga por fricción en fenómenos como los *DDs* y las tormentas de arena (Sharma et al. 2008). Se sabe que la conductividad atmosférica cerca de la superficie marciana es muy alta (cerca de dos órdenes de magnitud más que en la Tierra). Se estima que va de los  $2.8 \times 10^{-12}$  S/m (Zhai et al. 2006) a los  $10^{-11}$  S/m (Michael et al. 2008). Los

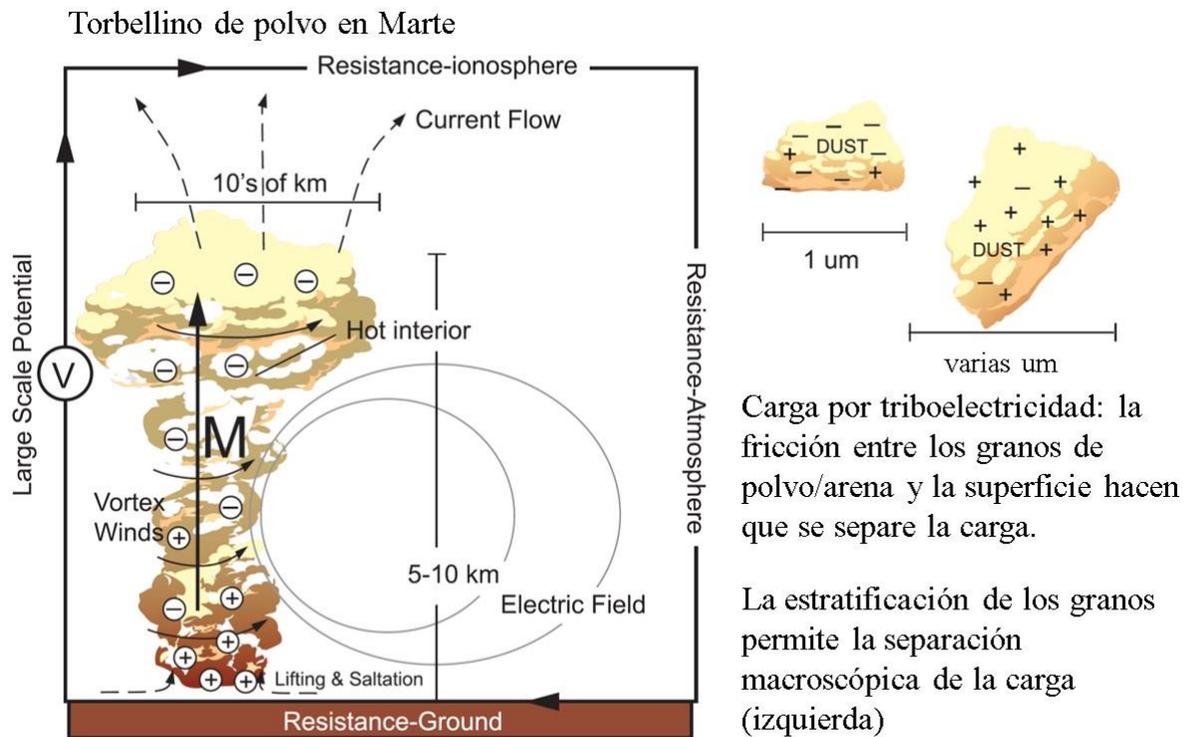
*DDs*, así como las tormentas de arena, son fenómenos que poseen una electrificación bastante alta debido a su alta dinámica en los granos de polvo y/o arena que transporta. Dentro de estos vórtices, se cree que pueda rebasarse la ruptura eléctrica, que consiste en el flujo de corriente a través de un aislante eléctrico (sólidos, líquidos, gases o vacío) que ejerce una tensión de ruptura, haciendo que el aislante se vuelva eléctricamente conductor por un momento, produciendo una descarga electrostática (Renno et al. 2003; Zhai et al. 2006).

Recientemente se ha sugerido la existencia de un sistema “plasma-polvo” (Izvekova and Popel 2017), el cual toma en cuenta la presencia de electrones y iones a diferentes altitudes (partiendo de la superficie), así como el efecto fotoeléctrico durante el día en la atmósfera marciana. Estos sistemas se pueden generar cerca de la superficie marciana mediante el calentamiento por parte de la radiación solar, haciendo que existan gradientes de temperatura a medida que cambia la altitud, esta variación de temperaturas provoca la convección de los gases, que finalmente puede ayudar a la formación de *DDs*.

Observaciones hechas en la Tierra, demuestran que los campos eléctricos en los *DDs* están presentes. El mecanismo más aceptado para la formación de estos campos eléctricos es la separación espacial entre dos partículas de granos de polvo y/o arena cargadas por el movimiento dentro de un cuerpo eólico en ascendencia, aquí dentro es donde la triboelectricidad tiene lugar y por ende las descargas eléctricas. Un proceso parecido también se observa dentro de las nubes volcánicas (Besedina and Popel 2007; James et al. 2008).

Existen diferentes estudios con polvos (Mountain et al. 2001; Zhao et al. 2002) y análogos lunares y marcianos (Forward et al. 2009; Krauss et al. 2006; Sharma et al. 2008), los cuales han demostrado que las colisiones entre los granos de diferente tamaño de partícula, hacen que su carga cambie. A manera de regla general, los granos pequeños adquieren carga negativa, mientras que los más grandes adquieren carga positiva (**Fig. 34**). Este proceso es consistente para granos hechos del mismo material en cuyo caso su diferencia entre sus potenciales superficiales es cero (Lacks and Levandovsky 2007). La carga  $\Delta q$  adquirida por un grano pequeño en una colisión es proporcional a su radio  $r_s$  (Melnik and Parrot 1998).

Existen estudios que demuestran que bajo condiciones de  $\text{CO}_2$  a diferentes concentraciones (Conti and Williams 1975), el punto de ruptura eléctrica para que se genere un campo eléctrico en un torbellino de polvo en la superficie de Marte es de 20-25 kV/m, mucho más bajo que en la Tierra ( $\sim 30,000$  kV/m) (Zhai et al. 2006), esto quizás explique la frecuencia con la que se dan estos fenómenos en el planeta rojo.



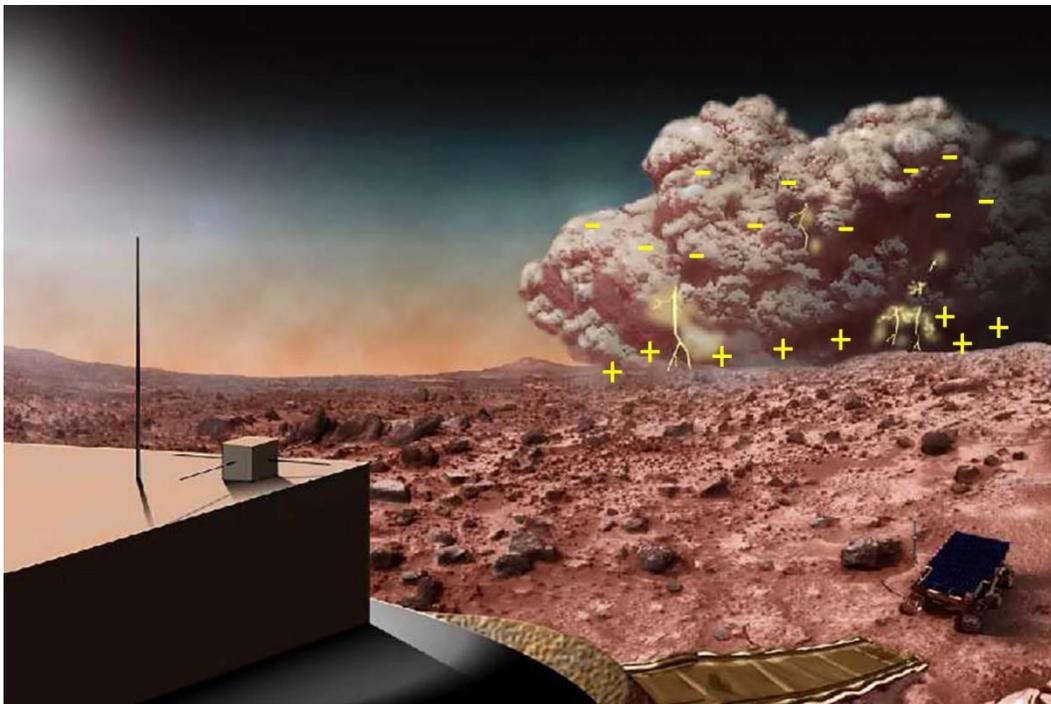
**Fig. 34.** Modelo de la electrificación de un Torbellino de Polvo (*DD*), se sugiere que ésta es la vía en la que ocurren en Marte. Modificada de (Delory et al. 2006).

El primero en proponer el proceso de “electrificación estática” para producir reacciones químicas fue Mills en 1977, sugiriendo que una descarga luminiscente entre dos granos con cargas opuestas podía generar radicales libres y derivar en especies oxidativas (Mills 1977).

Subsecuentemente diversos autores han hecho experimentos y modelos computacionales donde demuestran que mediante este proceso, se pueden generar compuestos oxidantes en Marte (Atreya et al. 2006; Delory et al. 2006; Farrell et al. 2015; Jackson et al. 2010; Rao et al. 2012; Tennakone

2016; Wang and Jacson 2018). E incluso la formación de  $H_2O_2$  es 200 veces más alta que la formación por la vía fotoquímica (Atreya et al. 2006). Esto retoma importancia ya que hay evidencia indirecta de actividad eléctrica en estos fenómenos (Renno et al. 2003; Ruf et al. 2009). En una descarga eléctrica, las reacciones químicas se inician por una ionización de impacto de electrón de las moléculas, esta energía puede alcanzar los 10 eV; sin embargo, debido a la baja presión que existe en Marte, estas energías pueden bajar a un gradiente de  $\sim 3 \times 10^3$  V/m, implicando suficientes descargas (Kok and Renno 2009) y por ende mayor actividad química.

Retomando el hecho de que los compuestos oxidantes en la superficie de Marte son importantes para la habitabilidad pasada y presente del planeta, y que se han planteado numerosos procesos de formación de ellos, muchos de ellos aún en debate, la vía propuesta en el presente trabajo es la de descargas eléctricas en Torbellinos y/o tormenta de arena y polvo (**Fig. 35**).



**Fig. 35.** Imagen ilustrativa de una posible tormenta de arena en donde se presentan descargas eléctricas, las cargas están distribuidas (-) arriba y (+) abajo. Modificada de *NASA website*.

### 1.3.1 ANÁLOGOS MARCIANOS

Un sitio análogo a Marte es aquel lugar de la Tierra que posee una o más características ambientales o geológicas similares a las encontradas actualmente en Marte y/o en su pasado (Farr 2004; Gargaud et al. 2011; Gordon et al. 2006; Léveillé 2009). Como es de suponerse, la preparación de una misión a Marte conlleva años de preparación, desde la planeación científica y tecnológica, los costos asumen cantidades muy elevadas de dinero, el cual es aportado en algunas ocasiones por diferentes países.

Es por esto que es de suma importancia tratar de reducir en la mayor medida, la posibilidad de cualquier fallo en la instrumentación, logística e incluso el fracaso total de la misión. La manera más segura de hacerlo es en ambientes y lugares que posean características físicas y químicas lo más parecidas a Marte, con la finalidad de calibrar y probar instrumentos analíticos como robóticos para que, en caso de haberlo, detectar y corregir cualquier tipo de error que la astronave pudiera presentar en Marte. Con la finalidad de simular toda situación que representa algún peligro para la misión, en Tierra se tiene una réplica exacta del robot en cuestión, muchas veces en ambientes simulados, intentando replicar lo más parecido la situación en la que se encuentra la misión y poder así evitar algún tipo de contratiempo o imprevisto que se tenga en Marte (Léveillé 2010).

El interés científico en Marte abarca prácticamente todos sus aspectos, su clima, atmósfera, radiación, geología, dinámica planetaria, etc.; sin embargo, la composición química del suelo es tema relevante para el presente trabajo. Como ya se explicó anteriormente, Marte posee minerales, compuestos oxidantes y volátiles en cantidades y concentraciones diferentes a las de la Tierra, esto afecta al estudio y entendimiento de su pasado geológico como para la posibilidad de existencia de vida pasada o presente.

Para cumplir con esto, se han buscado lugares en la Tierra que contengan ambientes y suelos con características similares a Marte; es evidente que no puede existir un lugar que cumpla con todas las características a la vez y cada sitio encontrado se asemeja más en una propiedad mientras paralelamente se aleja de otra. Para su estudio, los análogos a Marte se clasifican según sus propiedades químicas y físicas (Léveillé 2010).

La finalidad de estudiar análogos terrestres a Marte se centra en contribuir de la mejor manera posible a uno o varios de los siguientes objetivos (Farr 2004):

- Determinar los procesos geológicos que han creado y modificado a Marte
- Detectar vida o sus vestigios
- Determinar el clima presente, pasado y los procesos dinámicos que los provocan
- Preparar la exploración humana

Los análogos pueden ser clasificados de acuerdo con sus propiedades marcianas que mejor reproducen (Marlow et al. 2008):

**Análogos químicos:** Suelos terrestres que son los más similares al regolito marciano en términos de sus propiedades químicas como: pH, potencial redox, constante dieléctrica, composición elemental y composición mineralógica. Este tipo de análogo resulta de mucha ayuda en el acondicionamiento y calibración de equipos como cromatógrafos, espectrómetros, etc. Ayudan a interpretar las condiciones de la formación del suelo.

**Análogos físicos:** Estos suelos comprenden materiales que son importantes por su geología básica como tamaño y distribución de partículas, forma, masa, densidad, porosidad, contenido de agua y propiedades termofísicas. Además también se hace estudio de su geomorfología (paisaje); estos análogos permiten entender las interacciones del suelo con la robótica de una sonda o incluso con el traje de un astronauta.

**Análogos orgánicos:** Sin duda unos de los más importantes para su estudio, ya que se espera que los suelos en Marte contengan materia orgánica a niveles de trazas, por lo que estos análogos deben ser “estériles” naturalmente hablando, es decir, con muy poca materia orgánica. La búsqueda de signos de vida en el pasado y/o presente en Marte es uno de los objetivos más importantes en la exploración del planeta rojo y debido a que la vida como la conocemos está basada en la química del Carbono, los instrumentos para la detección de estos compuestos son primordiales en las futuras misiones a Marte (Bada et al. 2005; Buch et al. 2009; Cabane et al. 2004; Mattingly et al. 2004; Navarro-Gonzalez et al. 2003), también con estos suelos se hacen calibraciones de los equipos.

**Análogos mecánicos:** Esta característica en los suelos análogos sirve para encontrar la mejor similitud con regolito marciano en propiedades como la resistencia del suelo, la fuerza cohesiva, el ángulo de fricción interna y demás propiedades reológicas. Este tipo de suelos sirven para el diseño de futuras misiones, en específico en los sistemas de aterrizaje-amartizaje.

**Análogos magnéticos:** Estos materiales con propiedades magnéticas similares a Marte, incluyendo la susceptibilidad magnética y la saturación de la magnetización.

Con base en la clasificación anterior, se han encontrado múltiples análogos en la Tierra, algunos conjuntan varias características y otros sólo son similares en alguna propiedad (**Tabla 8**), entre los escenarios también conocidos como “*Marte en la Tierra*” encontramos: el desierto de Atacama en Chile, el desierto de Mojave (el Valle de la Muerte) en California, los valles secos de la Antártica, el Río Tinto en España, el desierto de la Joya en Perú, la planicie de Panoche en California, Saltem Skov en Dinamarca, el sistema hidrotermal del Jaroso en España y basalto de las Islas de Hawái.

**Tabla 8.** Recopilación de algunas características en suelos análogos a Marte y su semejanza. Tomada de (Valdivia-Silva 2009).

Propiedades evaluadas en Marte	Hawaii	Salten Skov	Atacama (Yungay)	Mojave	Río Tinto	El Jaroso	Valles secos Antártica
<b>Químicas</b>							
• Constante dieléctrica	—	—	—	—	—	—	—
• Potencial Redox	—	—	●	—	—	—	—
• pH	—	●	●	—	●	●	—
• Conductividad eléctrica	—	—	●	—	—	—	—
• Volátiles	●	—	—	●	—	—	—
• Mineralogía	●	●	●	●	●	●	—
<b>Mecánicas</b>							
• Fuerza de cohesión	●	—	—	—	—	—	—
• Ángulo de fricción interna	●	—	—	—	—	—	—
<b>Físicas</b>							
<b>Generales</b>							
• Tamaño de partícula	●	●	—	—	—	—	●
• Forma de partícula	—	—	—	●	—	—	—
• Densidad relativa	●	—	—	—	—	—	●
• Densidad total	●	—	●	—	—	—	—
• Porosidad	●	—	—	—	—	—	—
• Contenido de agua	●	—	●	—	—	—	●
<b>Geológicos</b>							
• Morfología	—	—	●	—	—	—	●
• Procesos geológicos	●	—	●	●	—	●	●
• Profundidad de capa	—	●	—	—	—	—	●
<b>Termofísicas</b>							
• Albedo	—	—	—	—	—	—	—
• Inercia térmica	—	—	—	—	—	—	—
<b>Magnéticas</b>							
• Susceptibilidad magnética	—	—	—	—	—	—	—
• Saturación magnética	—	●	—	—	—	—	—
<b>Orgánicas</b>							
• Carbono orgánico total	—	—	●	●	●	—	●
• Abundancia molecular	●	●	●	—	●	●	●
• Cuenta de microorganismos	●	●	●	—	●	●	●

### 1.3.2 BASALTO DE HAWÁI

Las similitudes entre Hawái y Marte se deben a su actividad volcánica intensa. El primero muestra hoy en día un volcán que se encuentra en constante erupción (volcán Kīlauea), que es motivo incluso de turismo; esto permite estudiar en tiempo real la formación y alteración de lava que posteriormente se convertirá en basalto. Hasta la fecha el escenario volcánico más parecido al que Marte tuvo en su pasado. El estudio de la geología Hawáiana y el clima marciano llevó a predecir la presencia de kaolinita en Marte (Ehlmann et al. 2008). El volcán Kīlauea es actualmente la parte principal del escudo volcánico activo en las islas de Hawái, además de ser el volcán más joven de esta isla. Se creía que era un “satélite” del volcán más grande (Mauna Loa). Sin embargo, se ha determinado que posee más de 60 km de profundidad en la tierra (Carey et al. 2015).

El punto más alto es de aproximadamente 1280 m (sobre el nivel del mar) y dispone de una caldera en la cumbre que mide aproximadamente 5 km de ancho (**Fig. 36**). Las rocas ígneas más antiguas encontradas hasta la fecha datan de 2 100 y 2 800 años y se estima que su edad es de 300 000-600 000 años (Carey et al. 2015).



**Fig. 36.** Fotografía del volcán Kīlauea y los ríos de lava que cubren kilómetros de superficie (Tomada de internet).

Con el pasar de los años y después de tantas erupciones por parte de este volcán, los alrededores se han visto afectados, convirtiéndose en un desierto llamado Ka'ū al suroeste y Pu'u Nene al Este del cráter. Los depósitos volcánicos del desierto Ka'ū brindan una serie de excelentes análogos químicos, éstos abarcan formaciones como gravas, arenas, ceniza volcánica y remanentes de lava.

El desierto es carente de toda vegetación debido a la lluvia ácida (**Fig. 37**), la cual excede los 1 000 mm de precipitación al año; ésta obtiene su propiedad ácida debido a que está en combinación con el dióxido de azufre liberado por los volcanes, alcanzando un pH de alrededor de 3.4 inhibiendo el crecimiento vegetal. Firmas espectrales del material basáltico muestran significativas similitudes con el alto albedo en las regiones de Marte (Singer 1982). La ceniza intemperizada del cono de ceniza del Pu'u Nene es la fuente para el *JSC Mars-1*, un suelo sintético marciano colectado y caracterizado por científicos e ingenieros del Centro Espacial Johnson en 1993 (Allen et al. 1999; Perko et al. 2006).



**Fig. 37.** Fotografía del desierto Ka'ū en los alrededores del volcán Kīlauea (Tomada de internet).

### 1.3.3 MINERALOGIA DEL BASALTO DE HAWÁI Y SUS IMPLICACIONES EN MARTE

Existen diferentes estudios mineralógicos que caracterizan muestras de basalto de varios volcanes en las islas de Hawái. La presencia de minerales como la jarosita rica en potasio y alunita han sido reportados en la cumbre del Mauna Kea, este último tiene propiedades eléctricas asociadas a su naturaleza volcánica además de poseer grandes cantidades de sulfatos (Morris et al. 2005; 1996; Wolfe and Morris 1996). Otros minerales como la esmectita, cuarzo, kaolinita, gypsum, mica y feldespato con plagioclasa también fueron reportados en estas muestras (Morris 1996). Existen estudios que reportan la presencia de óxidos de Hierro, filosilicatos y sulfatos que fueron producto de alteraciones de vidrio, feldespatos, olivino y piroxeno en muestras del volcán Haleakala (Bishop et al. 2007), mientras que silica amorfa, gypsum, jarosita, ferrhidrita y piroxeno fueron identificadas en depósitos ácidos del Kilauea (Mccanta et al. 2014; Schiffman et al. 2006).

Por otro lado, en Marte se han identificado diferentes minerales como la kieserita, gypsum, szomolnokita, epsomita y algunos minerales del grupo de la alunita (Bibring 2005; 2006; Bishop et al. 2009; Klingelhöfer et al. 2004; Murchie et al. 2007). Los robots *MER* mostraron una mezcla de minerales del grupo de alunita, hematita y en el cráter Gusev se identificaron silicatos (olivino y piroxeno), sulfatos, ilminita, magnetita, goetita, y otros óxidos (Klingelhöfer et al. 2007). Recientemente el robot *Curiosity* ha encontrado minerales en rocas del monte Sharp: silica, vidrios de opalina, arcillas, jarosita, magnetita, hematita, sulfatos y apatita han sido identificados con el instrumento *APXS* (Rampe et al. 2016). La apatita [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ] tiene relevancia para el presente trabajo ya que es un mineral que posee en su fórmula química cloro en forma de cloruro (estado de oxidación 1-), este mineral se encuentra asociado principalmente a la actividad hidrotermal y deposición de material orgánico. Existen diferentes estudios isotópicos de  $\delta^{37}\text{Cl}$  hechos en apatita encontrada en meteoritos marcianos que pueden indicar la naturaleza y formación del manto y núcleo de Marte, así como la formación y evolución de su atmósfera pasada y presente (Farley et al. 2016; Shearer et al. 2018).

En el presente trabajo se realizaron experimentos en una atmósfera de Marte actual utilizando basalto recolectado cerca del desierto Ka'ū, específicamente de la lava que fluía proveniente de la caldera. Se tomó como análogo de estudio ya que Marte comparte grandes similitudes geoquímicas en grandes porciones de terreno, haciendo mayor la probabilidad de presencia de torbellinos y tormentas de arena.

## ***HIPÓTESIS Y OBJETIVOS***

## CAPÍTULO 2

### HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

#### 2.1 Hipótesis

Si la triboelectricidad está presente en los torbellinos y tormentas de arena y/o polvo en energías suficientes para crear descargas eléctricas y si en el suelo de Marte se encuentra el cloro en su forma más reducida ( $\text{Cl}^-$ ) en los minerales superficiales; entonces la formación de compuestos oxidados del cloro y nitrógeno por descargas eléctricas es viable en presencia de una atmósfera rica en  $\text{CO}_2$ .

Si el planeta tiene procesos eólicos donde las tormentas y torbellinos de arena y/o polvo son predominantes, las partículas menos oxidadas de cloro ( $\text{Cl}^-$ ) y  $\text{ClO}_x$  estarán suspendidas en la atmósfera, donde procesos de fotólisis ocurren y se formarán especies reactivas que derivan en compuestos oxidados del cloro. De igual forma el poco nitrógeno disponible en la atmósfera se fijará en forma de sales de nitrito y nitrato.

Si en el pasado de Marte la composición de nitrógeno era mayor que en la actualidad, descargas eléctricas pudieron fijarlo en forma de nitrito y nitrato.

#### 2.2 Objetivo General

Identificar y cuantificar la formación de compuestos oxidantes gaseosos y sólidos del cloro: perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ), clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ), clorito ( $\text{ClO}_2^-$ ), hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ), dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) y cloro ( $\text{Cl}_2$ ); así como del nitrógeno: nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ), dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) y óxido nítrico ( $\text{NO}$ ), a partir de la simulación de descargas eléctricas en una ventana de cloruro de sodio puro ( $\text{NaCl}$ -Halita) y un análogo marciano (basalto de Hawái, **HW**), dentro de una atmósfera simulada de Marte actual: 96 %  $\text{CO}_2$ , 2 %  $\text{N}_2$  y 2 % Ar (**R1**), y de Marte primitivo ( $\geq 3\ 000$  Ma atrás): 66 %  $\text{CO}_2$ , 33 %  $\text{N}_2$  y 1 % Ar (**R2**), utilizando diferentes técnicas analíticas y colorimétricas; comparar con un modelo computacional la predicción de la formación de dichos compuestos oxidantes.

## 2.3 Objetivos Particulares

- Simular descargas eléctricas en una atmósfera de Marte actual y primitivo, impactando NaCl-Halita y en un basalto análogo a Marte (Hawái).
- Identificar y cuantificar las sales oxiclорadas a partir de NaCl-Halita en diferentes atmósferas mediante Difracción de Rayos X (*XRD*), Termogravimetría acoplada a Calorimetría Diferencial de Barrido y Espectrometría de Masas (*TGA-DSC-MS*), Espectroscopía Infrarroja (*IR*), Espectroscopía Ultravioleta-Visible (*Uv-Visible*).
- Identificar las especies gaseosas del cloro a partir de NaCl-Halita en diferentes atmósferas mediante Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (*GC-MS*) y técnicas colorimétricas.
- Identificar y cuantificar las sales oxidadas de nitrógeno a partir de NaCl-Halita en diferentes atmósferas mediante Difracción de Rayos X (*DRX*), Termogravimetría acoplada a Calorimetría Diferencial de Barrido y Espectrometría de Masas (*TGA-DSC-MS*), Espectroscopía Infrarroja (*IR*), Espectrofotometría Uv-Vis y Cromatografía de Líquidos con detección conductimétrica.
- Identificar las especies gaseosas oxidadas del nitrógeno a partir de NaCl-Halita en una atmósfera de Marte actual, mediante Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (*GC-MS*).
- Identificar y cuantificar las especies sólidas oxidadas del cloro y nitrógeno a partir de una muestra de basalto Hawaiano en una atmósfera de Marte actual mediante la técnica de Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (*XPS*), Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM*), Espectroscopía Infrarroja (*IR*) y Espectroscopía Raman.
- Comparar los resultados obtenidos para estudiar el efecto de la matriz (basalto) en la formación de compuestos oxidantes por simulación de descargas eléctricas en una atmósfera de Marte actual.
- Comparar los resultados obtenidos con un modelo computacional para predecir la formación de compuestos oxidantes.

***METODOLOGÍA Y TÉCNICAS  
ANALÍTICAS***

## CAPÍTULO 3

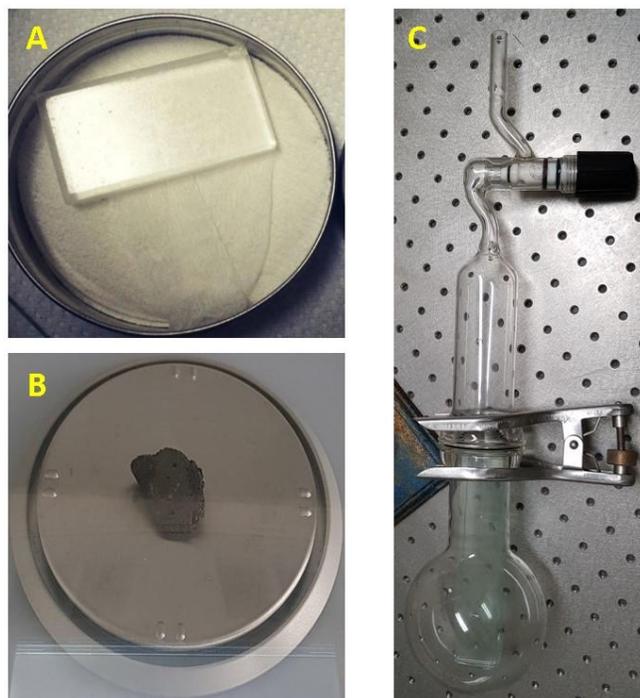
### METODOLOGÍA Y TÉCNICAS ANALÍTICAS

Los análisis de los compuestos oxidados, producto de los experimentos con ablación láser en diferentes superficies, fueron realizados mediante diferentes técnicas analíticas con la finalidad de identificar lo mejor posible cada una de las especies oxidadas del cloro y nitrógeno ( $\text{ClO}_x$  y  $\text{NO}_x$ ) (**Tabla 9**). Esto debido a que las interferencias que existen entre perclorato, clorato, clorito e hipoclorito, nitrato y nitrito, así como las especies gaseosas formadas, son un problema que dificulta su completa identificación y cuantificación.

#### 3.1 Preparación del Reactor

Previo al llenado del reactor, se colocó una ventana de NaCl-Halita de alta pureza (Sigma Aldrich  $\geq 99\%$ ) de medidas 29.5 x 14.5 x 4 mm (**Fig. 38-A**), éstas son comúnmente usadas en la Espectroscopía Infrarroja (*IR*); la ventana se colocó en una placa de vidrio a manera de soporte, haciendo que la altura y la distancia fueran las ideales para su ablación con el láser. El mismo procedimiento se realizó con la muestra de basalto análogo a Marte de Hawái, cuyas muestras fueron tomadas de la zona aledaña del volcán Kīlauea en el desierto denominado Ka'ū (19°24'31.0"N y 155°17'48.0" W) realizando un choque térmico con agua fría de la lava que fluía por los surcos, haciendo que se petrificara de manera casi instantánea y se obtuviera un vidrio amorfo de color negro brillante (**Fig. 38-B**).

El sistema de reactores de vidrio (Pyrex) donde fueron colocados las ventanas de NaCl-Halita y el basalto, está compuesto por dos partes: una esférica de aproximadamente 600 mL y la segunda alargada de 200 mL de capacidad que son unidos con una abrazadera de acero inoxidable tipo pellizco y un sello (o-ring) de alto vacío, la parte alargada (superior), fue modificada con una llave para llenado y vacío que consistía en tres empaques arosello de FETFE (fluoroelastómero de tetrafluoroetileno) (**Fig. 38-C**), asegurando así que no existiera ningún tipo de fuga y conservando la presión deseada. Una vez acoplado al sistema de la línea de vacío para transferir la atmósfera simulada de Marte desde la *bala*, el vacío previo alcanzado fue de  $8.6 \times 10^{-3}$  mbar.



**Fig. 38.** Ventana de alta pureza de NaCl-Halita (A), basalto Hawáiano como análogo a Marte (B) y reactor de vidrio (C) donde fueron introducidos la ventana de NaCl y basalto para su posterior irradiación con el láser.

### 3.2 Preparación de la atmósfera simulada de Marte

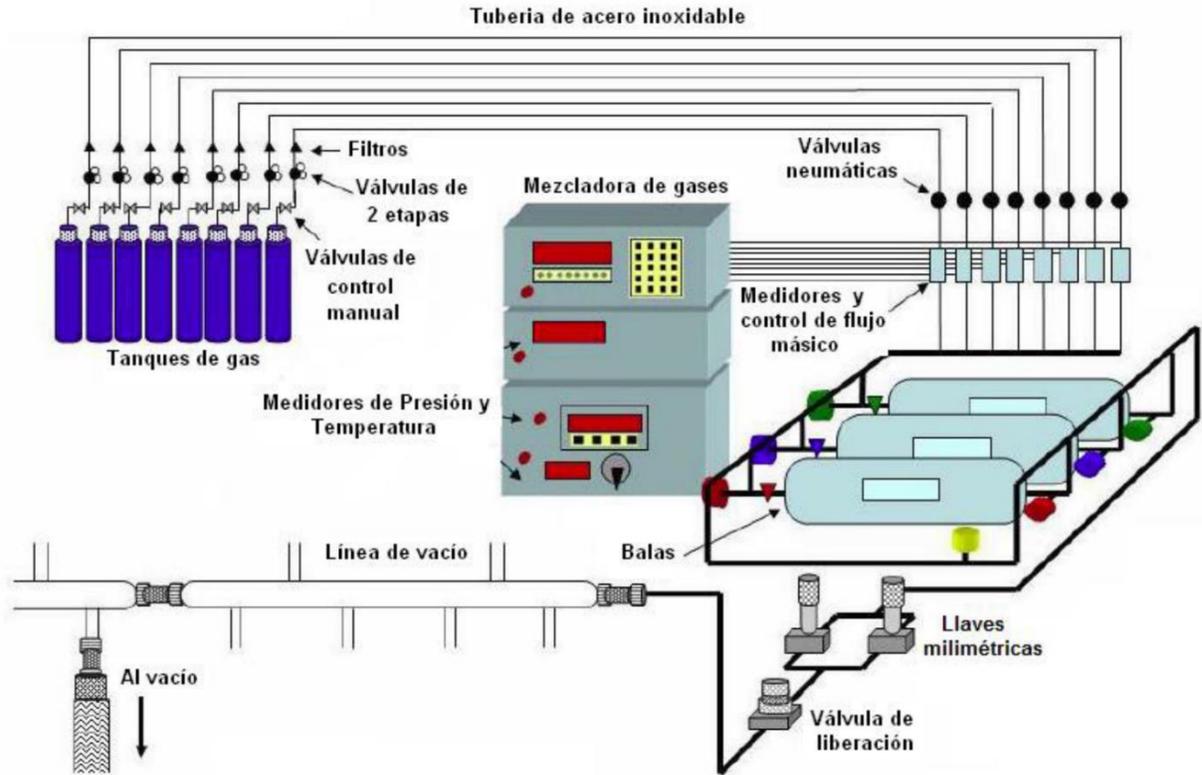
Para simular la atmósfera de Marte (actual y primitivo), se utilizaron 3 gases: CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y Ar, los cuales se encuentran en tanques de la marca Praxair ® de pureza 99.999 % para N<sub>2</sub>, 99.99 % para CO<sub>2</sub> y 99.99 % para el Ar. Los tanques se encuentran conectados a una válvula reguladora doble que contiene un filtro de línea con un tamaño de partícula de 2 µm. Todo el transporte del gas se hace mediante una serie de *líneas* (tubos de acero inoxidable) que llegan desde los tanques hasta la mezcladora, cabe mencionar que al final de cada línea existen válvulas de restricción que impiden el retroceso del gas al tanque.

La mezcladora de gases (Linde FM-4660), posee 8 canales electrónicos que controlan y miden el flujo másico de gas por medio de conductividad térmica, teniendo como valor máximo por canal 20 mL/min y un mínimo de 2mL/min. También cuenta con sensores para monitorear 3 variables: presión (Omega DP-350), vacío (Combitrón CM 351) y temperatura (Omega DP-80). Una vez que los gases pasan a la mezcladora, ésta conecta a un pequeño tanque denominado *bala*, el cual también está hecho de acero inoxidable, éste posee una capacidad de 4 litros y fue previamente

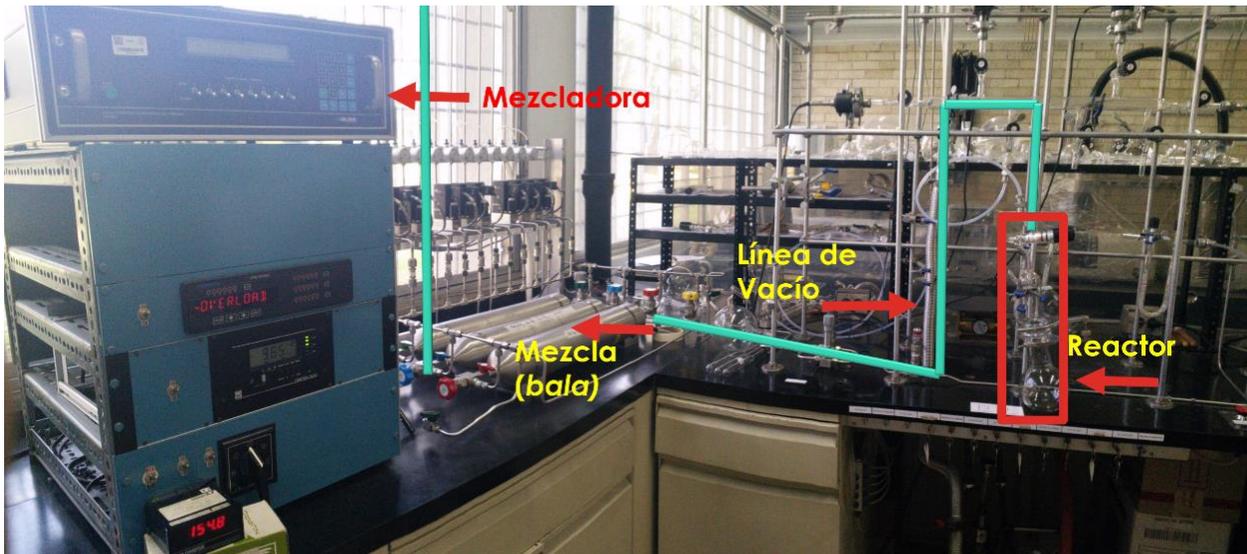
llevado al vacío ( $8.6 \times 10^{-3}$  mbar), aquí la mezcla de gases se dejó reposar por 24 horas. La *bala* también cuenta con una válvula restrictora que evita que la mezcla cambie de línea o se regrese. La línea que sale de la *bala* se encuentra conectada a una línea de vacío que pasa por una válvula neumática y a dos válvulas de flujo milimétrico (Nupro 318600-SS-4BMRG y Nupro-4BMRG) que son controladas manualmente, mientras esto sucede, la presión del sistema es monitoreada por un transductor (Omega PX-602-100 GV), que a su vez está conectado al medidor de presión de la mezcladora.

Cuando la mezcla se encuentra en la línea de vacío, los detectores de vacío mediano (Leybold TR 301 DN16KF modelo 15740 con filamento de tungsteno) y el de alta presión (Leybold DI 2000 modelo 15813) son utilizados para monitorear la presión del flujo de la mezcla, ayudados a su vez por un medidor (Combitron CM 351) que está conectado a un microprocesador. La línea de vacío posee llaves de seguridad de teflón para alto vacío, cada una con tres empaques (o-ring o arosello), éstas se utilizaron manualmente para llenar el reactor con la mezcla y para evacuar el gas preexistente dentro de él, para este último paso, se utilizó una bomba de vacío de paletas rotatorias de dos etapas (Alcatel modelo Pascal 2005 SD), con una potencia de bombeo de  $3.8 \text{ m}^3/\text{h}$  y una presión total de vacío de  $2 \times 10^{-3}$  mbar (**Figs. 39 y 40**).

Para la simulación de Marte actual la proporción de gases utilizada fue de 96 %  $\text{CO}_2$ , 2 %  $\text{N}_2$  y 2 % Ar (de aquí en adelante llamado **R1**), mientras que para el caso de Marte primitivo fue de 66 %  $\text{CO}_2$ , 33 %  $\text{N}_2$  y 1 % Ar (de aquí en adelante llamado **R2**), la misma atmósfera de R1 fue utilizada para el basalto de Hawái (de aquí en adelante llamado **HW**), el cual se colocó bajo las mismas condiciones que la ventana de cloruro de sodio puro (Halita).



**Fig. 39.** Esquema del sistema de preparación de la atmósfera de Marte, almacenamiento y paso a la línea de vacío. Tomada de (Rojas 2013).



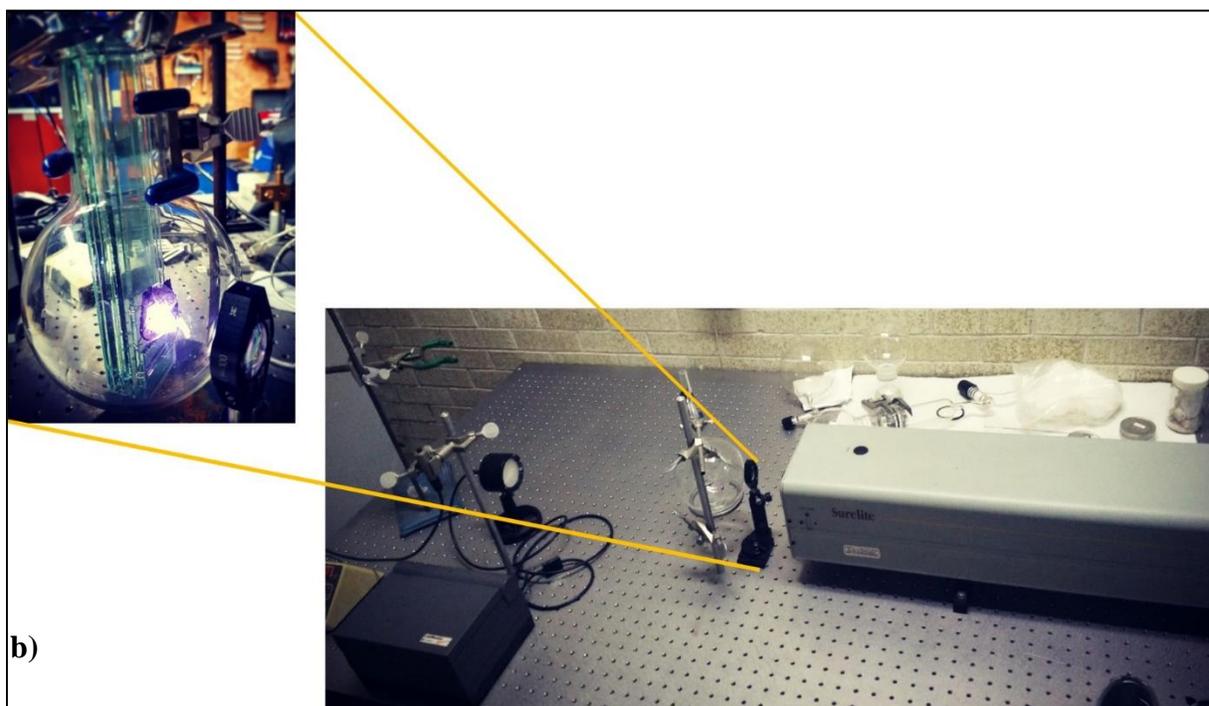
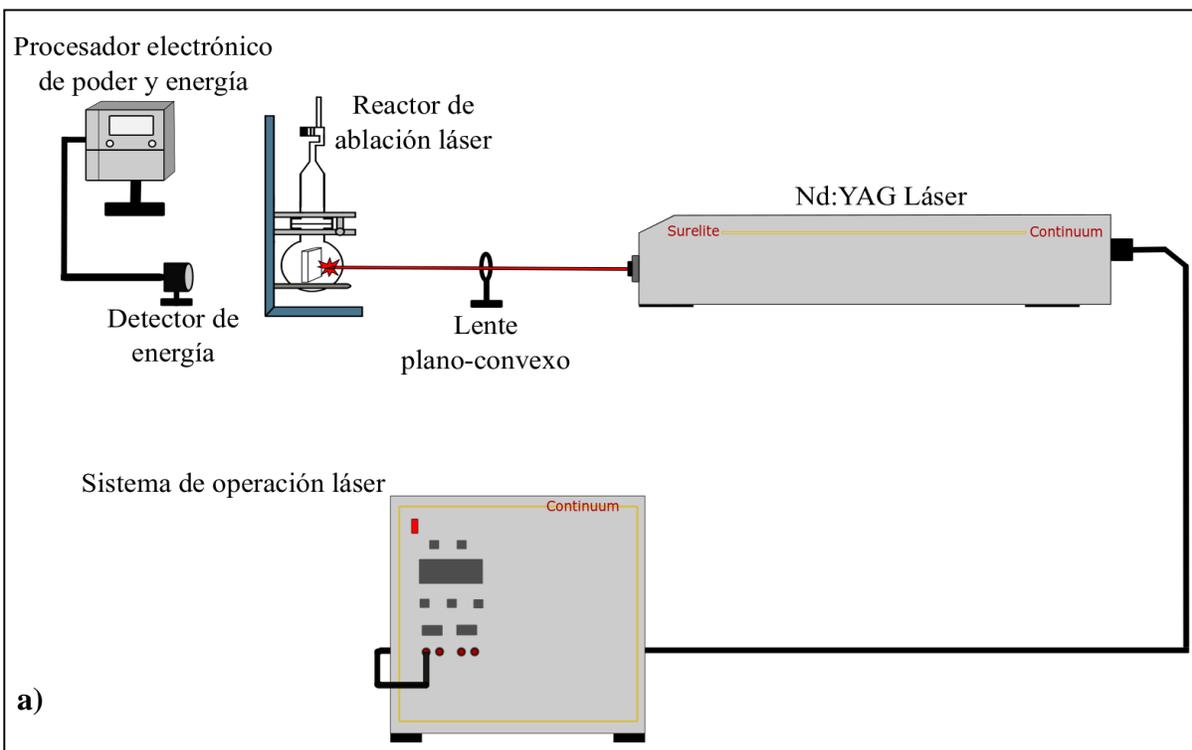
**Fig. 40.** Fotografía donde se señala la mezcladora de gases, la bala donde se recolecta la mezcla, la línea de vacío y el reactor donde se encuentra la halita o basalto que será irradiado en la atmósfera simulada. En verde se indica el camino que siguen los gases. Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios del ICN-UNAM.

### 3.3 Ablación Láser (Simulación de descargas eléctricas)

Una vez listo el reactor con la mezcla de gases que simulaban la atmósfera de Marte (primitivo o actual según sea el caso) y la muestra de halita o basalto, se incidió un rayo láser (ablación) para poder simular una descarga eléctrica. El sistema láser se encuentra adaptado en una mesa óptica especialmente diseñada para evitar vibraciones; el láser utilizado es de tipo estado sólido de Nd-YAG (neodimio-itrio, aluminio, granate) (Surelite II-10 Continuum), que emite un haz pulsado de 6 mm de diámetro con una longitud de onda de 1 060 nm y una duración de 7 ns. Este tipo de láser permite variar diferentes parámetros de irradiación como son la energía de pulso de 0 a 650 mJ, la frecuencia de pulso de 1 a 10 Hz, la potencia de pulso de 1 a 0.5 Watts y el tiempo de irradiación.

Este instrumento produce un plasma de corta duración, altas temperaturas ( $\geq 10\,000\text{ °C}$ ) y elevadas presiones que generan una onda de choque al contacto con la atmósfera circundante, a manera de simular el fenómeno de relámpago. Para realizar la determinación de la energía del haz, una fracción de luz se desvía por un divisor hacia una cabeza detectora. El resto del haz se enfoca por el lente plano-convexo (5 cm de distancia focal) hacia el reactor donde se produce el plasma (**Fig. 41-a,b**).

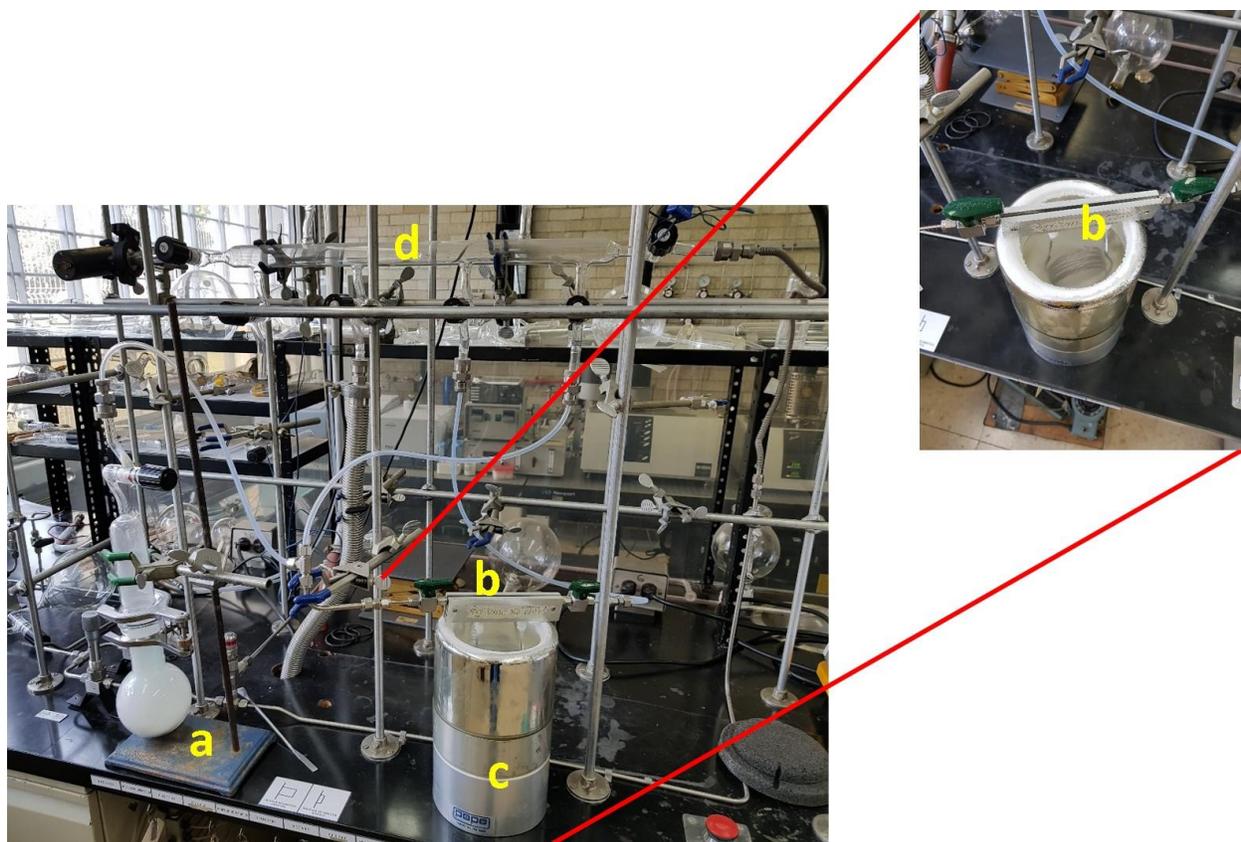
Cada reactor fue irradiado 45 min, la atmósfera se renovaba y se irradiaba otros 45 min, este proceso se repitió hasta alcanzar 5 rondas, una vez recolectado el gas y el polvo que cubría las paredes del reactor, fue llevado a sus posteriores análisis.



**Fig. 41.** a) Esquema del sistema de irradiación láser, donde se indican las partes del sistema, b) fotografía del proceso de ablación láser en el Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios del ICN-UNAM para la Halita y el Laboratorio de Fotofísica del ICAT-UNAM.

### 3.4 Captura de gases de interés

Para el análisis de gases después de la ablación, se decidió concentrar el volumen equivalente a 19 reactores, se utilizó una trampa de gases sumergida en nitrógeno líquido (-195.8 °C) y poder condensar los gases de interés (**Fig. 42**). Posteriormente se acopló la trampa al sistema de inyección del Cromatógrafo de Gases acoplado a Espectrometría de Masas (*GC-MS*).



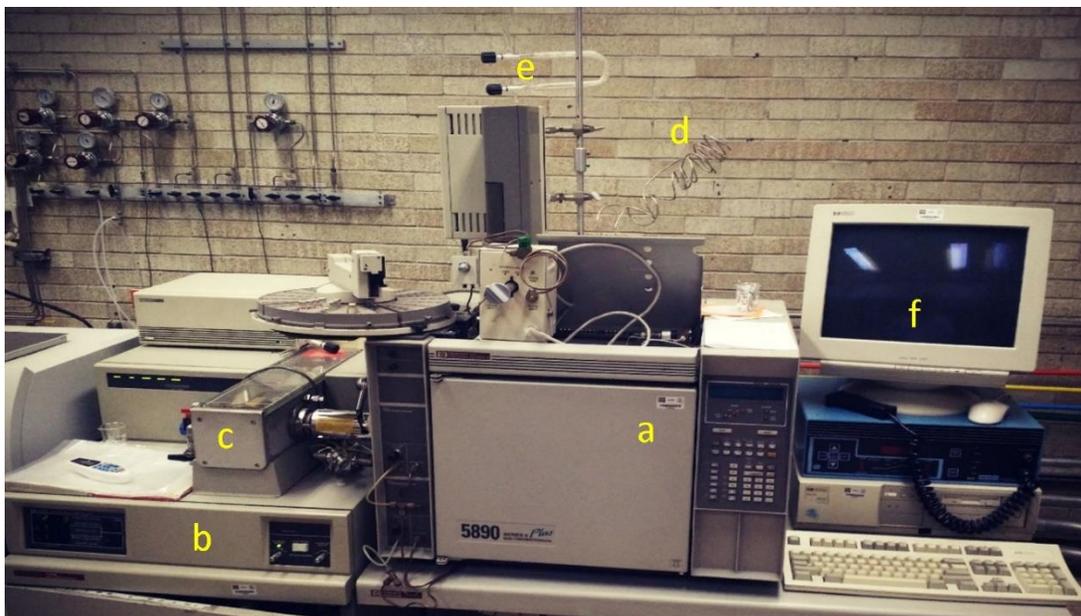
**Fig. 42.** Fotografía de la condensación de gases provenientes del reactor (a) usando una trampa de gases (b) en nitrógeno líquido (c) con ayuda de la línea de vacío (d).

### 3.5 Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS)

Esta técnica se basa en las propiedades químicas de la muestra para retenerse y separarse con base en su polaridad a una columna cromatográfica, cada compuesto de una mezcla posee un tiempo de retención determinado y su detección se hace mediante el *MS* que analiza la masas del analito con base en su relación *m/z*. Originalmente el Espectrómetro de Masas (*MS*) dentro del laboratorio se encuentra acoplado al Cromatógrafo de Gases (*GC*) (**Fig. 43**), sin embargo, en este caso en el que la muestra a analizar era el gas del reactor, se percibió la presencia de  $\text{Cl}_2$ , es por esto que se decidió utilizar sólo el sistema de inyección del *GC* ya que éste gas es muy reactivo y haría que la columna capilar reaccionara y quedara inservible, fue así como se decidió únicamente monitorear los iones de los gases de interés, de tal manera que la inyección de gases proveniente del reactor pasara directamente al *MS*.

El reactor se conectó al inyector del equipo mediante un *loop* calibrado para 10 mL (previamente vacío), de esta forma el gas se introduce por diferencia de presiones, posteriormente se dejó estabilizar por lo menos 1 min antes de ser inyectado.

El Espectrómetro de Masas es de tipo cuadrupolo (Hewlett Packard serie 5989B) y es utilizado en modo de impacto electrónico a 70 eV, monitoreando en modo de “Monitoreo de Ion Selectivo” (*SIM*) los iones 35, 36, 37, 70 y 72 con una resolución de 1 uma. El análisis también se hizo en el modo “Barrido Continuo de Masas” (*SCAN*). Los resultados de los espectros obtenidos fueron comparados con bibliotecas electrónicas (National Institute of Standards- NIST y Technology Wiley 138). La cámara de ionización electrónica y el cuadrupolo (*QMS*) fueron mantenidos en 250 °C y 100 °C respectivamente. El análisis fue hecho a una frecuencia de 4.4 escaneos/s detectando de 45 a 200 *m/z*.



**Fig. 43.** Fotografía del Cromatógrafo de Gases (a) acoplado a Espectrometría de Masas (b) (CG-EM) de tipo cuadrupolo (c) (*QMS*), donde se indica el reactor o trampa de gases (e) conectado al *loop* (d) para su inyección. Finalmente los resultados se procesan en computadora (f). Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios del ICN-UNAM.

### 3.6 Análisis redox para identificación de gases oxidados

Es una técnica simple donde mediante una reacción redox en presencia de un indicador colorido se puede identificar la presencia de un determinado compuesto, depende de su estado de oxidación y de su potencial normal  $E^\circ$ . Para el análisis de  $\text{Cl}_2$  se conectó el reactor después de la ablación a una trampa “U” de vidrio previamente llena con una disolución de yoduro de potasio (KI) con almidón. Con ayuda de la línea de vacío y por medio de la llave FETFE, se hizo pasar el gas proveniente del reactor por la trampa “U” hasta observar algún cambio colorido en la disolución líquida antes mencionada. El gas burbujeadó en la trampa se dejó reaccionar por aproximadamente 1 min, después la llave de paso de gas del reactor fue cerrada.

### 3.7 Espectroscopía Infrarroja (IR)

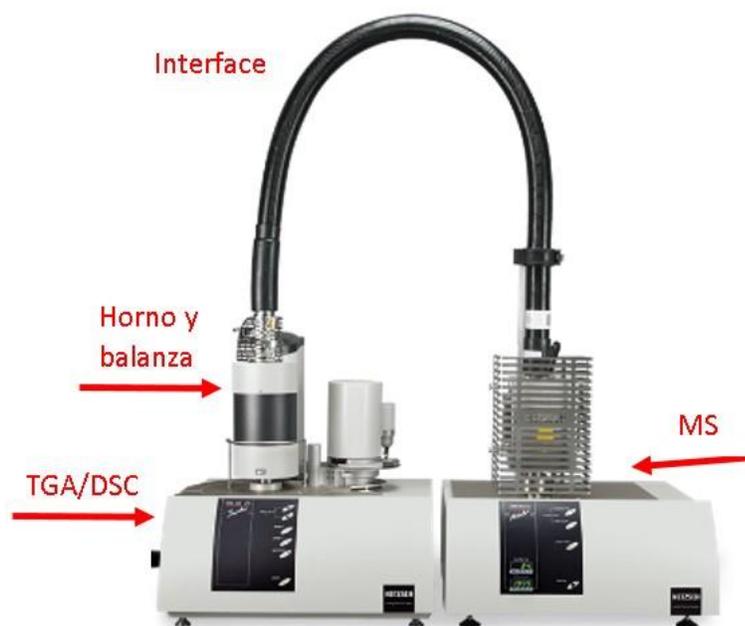
Esta técnica utiliza las propiedades ópticas que posee un compuesto para absorber en el área del infrarrojo del espectro electromagnético ( $12\ 800\text{-}100\ \text{cm}^{-1}$ ), además nos permite analizar grupos funcionales dependiendo de las bandas de absorción que generan los enlaces químicos de las moléculas. Para este estudio se utilizó un Espectrofotómetro de FTIR/FIR (Spectrum 400, Perkin

Elmer) que trabaja en un intervalo de 4 000- 400  $\text{cm}^{-1}$  y de 600- 50  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución espectral de 0.1- 6.4 nm a 1 000 nm o 0.4-64  $\text{cm}^{-1}$  para la banda a 3 028  $\text{cm}^{-1}$  en celda de metano. La reproducibilidad de longitud de onda  $\pm 0.02 \text{ cm}^{-1}$  a 1,600  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\pm 0.008 \text{ cm}^{-1}$  realizable, con una exactitud de longitud de onda  $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$  a 1,600  $\text{cm}^{-1}$ . La relación señal/ruido fue: mayor que 50 000:1 rms para 5 s de medición, 174 800:1 rms (rms es la raíz media de la señal) para 60 s de medición a 4  $\text{cm}^{-1}$ . La muestra fue ligeramente diluida en nujol y colocada en el portamuestras del equipo.

### **3.8 Termogravimetría acoplada a Calorimetría Diferencial de Barrido acoplada a Espectrometría de Masas (TGA-DSC-MS)**

La Termogravimetría (TGA) es una técnica que monitorea de manera continua los cambios de masa de una muestra por efecto de la temperatura bajo una atmósfera controlada (normalmente  $\text{N}_2$ ) y en función del tiempo. A la representación gráfica de este monitoreo se le llama termograma. Por otro lado la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), se encarga de monitorear los cambios de energía en un proceso exotérmico o endotérmico ( $\Delta H$ ). En este caso se utilizó un equipo simultáneo de TGA-DSC-MS (Netzch, STA 449 F1 *Jupiter*) (**Fig. 44**); en un crisol de alúmina de la microbalanza del equipo, se colocaron 10 mg de muestra, posteriormente se calentó en el horno de carburo de silicio, éste puede alcanzar temperaturas de hasta 1600 °C; primeramente se hizo vacío hasta una presión de 66.7 mbar, después, con nitrógeno de alta pureza se presurizó el sistema de calentamiento.

El horno se encuentra acoplado a un espectrómetro de masas de tipo cuadrupolo (Netzsch, QMS 403 D *Aëolos*) por medio de una interface capilar de cuarzo-vidrio de 75  $\mu\text{m}$  de diámetro, la cual se calienta a 200 °C permitiendo que los gases provenientes del horno no se condensen. Se trabajó con una rampa de calentamiento de 20 °C/min, con temperatura inicial de 30 °C hasta una temperatura final de 1 200 °C, manteniendo una atmósfera inerte de nitrógeno a un flujo de 50 mL/min. Una vez que se calentaba la muestra y pasaba por la interface, se hizo el análisis de masas en modo de Detección de Iones Múltiples (MID). Los resultados fueron comparados con una base de datos en el equipo, estos datos se obtuvieron analizando compuestos puros de las sales oxidadas de interés.



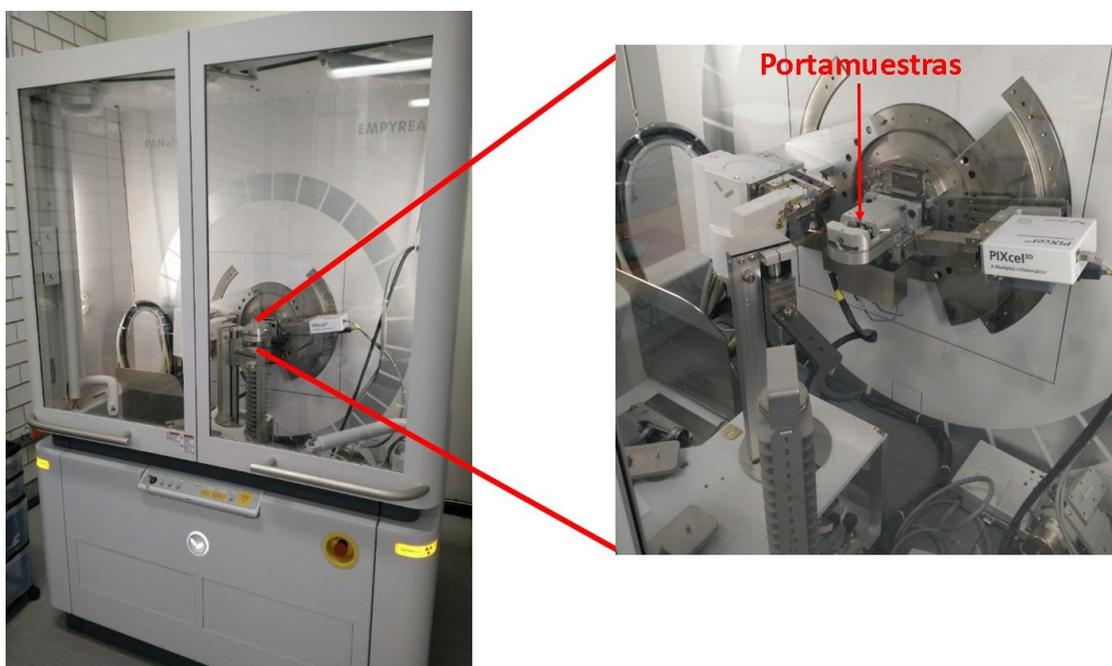
**Fig. 44.** Equipo TGA-DSC-MS, donde se indican sus componentes principales. Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios del ICN-UNAM

### 3.9 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica que permite identificar y cuantificar las fases cristalinas de una muestra dependiendo del arreglo cristalino, mientras más cristalino sea el analito, mayor será la señal y resolución de cada pico en el difractograma (representación gráfica). Los difractogramas se obtuvieron en un Difractómetro Empyrean (**Fig. 45**), equipado con filtro de Ni, tubo de cobre de foco fino y detector PIXcel3D. Las muestras se molturaron y homogeneizaron mediante un mortero de ágata y se midieron utilizando un portamuestras de aluminio (fracciones no orientadas). La medición se realizó en el intervalo angular  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $70^\circ$  en escaneo por pasos con un “step scan” de  $0.003^\circ$  (2 Theta) y un tiempo de integración de 40 s por paso.

El análisis fue semicuantitativo y los difractogramas fueron comparados con la biblioteca electrónica del equipo (*International Crystal Structure Database*) sin embargo, cabe señalar que no se encontraron fichas XRD que coincidieran con las sales oxidadas del cloro y sólo una de nitrógeno, por lo que fueron analizadas sales puras de dichos compuestos para ser usados como referencia del *International Center for Diffraction Data (ICDD)*.

Para determinar con mayor precisión los parámetros cristalinos de la muestra, el método de *Rietveld* fue utilizado, este método consiste en ajustar teóricamente los parámetros estructurales o parámetros de red, las tensiones de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, así como los parámetros que dependen de las condiciones experimentales al perfil completo del difractograma del polvo, esto se hace suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Los parámetros escogidos se ajustan poco a poco hasta encontrar una coincidencia de los valores experimentales con el modelo teórico (Casagrande and Blanco 2004).



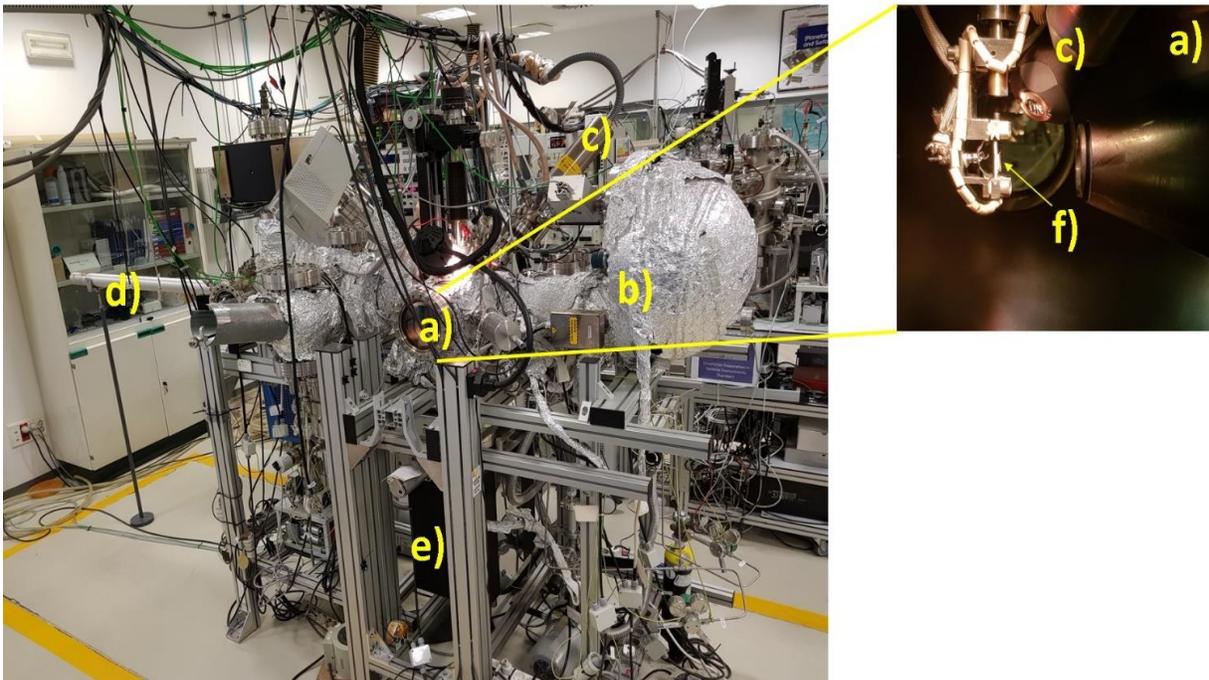
**Fig. 45.** Fotografía del difractómetro y acercamiento del portamuestras (Rietveld, Highscore). Laboratorio de Difracción de Rayos X del IG y LANGEM-UNAM.

### 3.10 Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Esta técnica de baja resolución se utiliza para analizar la estequiometría, estado de oxidación, y estructura electrónica de un compuesto. Es una técnica superficial donde se hacen incidir rayos X y se analizan los electrones emitidos, así como la energía cinética dentro de los enlaces químicos de cada molécula. En este caso los análisis se hicieron en condiciones de ultra-alto vacío en una

cámara equipada con un analizador de electrones hemisféricos y con una fuente de rayos X de ánodo Al K $\alpha$  (1486.6 eV) con una apertura de 7 mm x 20 mm.

La presión basal de la cámara fue de  $6 \times 10^{-6}$  mbar y los experimentos fueron hechos a temperatura ambiente. Se midió la descomposición de los picos en diferentes componentes después de la sustracción del espectro base a manera de deconvolución de las curvas tipo Gauss y Lorenz que se formaron. Las energías de enlace fueron calibradas y comparadas con la base de datos correspondientes a las sales oxidadas de interés. El análisis se hizo para el basalto antes y después de la ablación láser, donde la muestra en forma de polvo fue sometida a una presión de 10 ton para formar una pastilla, la cual fue fijada en una placa – portamuestra que se mantuvo en una precámara de vacío durante 24 h, para posteriormente llevarla a la cámara principal de análisis (**Fig. 46**).



**Fig. 46.** Equipo XPS. Cámara principal (a), detector de electrones XPS (b), fuente de rayos X (c), barra de transferencia mecánica (d), bomba iónica de ultra alto vacío (e), muestra (f). Centro de Astrobiología, Madrid.

### 3.11 Espectroscopía Raman

Esta técnica vibracional sirve para la caracterización e identificación estructural de compuestos químicos mediante la incidencia de radiación monocromática (láser), el cual provoca un momento dipolar eléctrico oscilante, cada sustancia tiene su propia oscilación de nube electrónica

característica y la energía dispersada se llama Raman y Rayleigh, es precisamente la de Raman la que nos ofrece información de la naturaleza y entorno de cada átomo. Para este estudio se utilizó un Espectrómetro Raman (Horiba JobinYvon HRi550), con un láser de 532 nm (radiación verde), usando una red de difracción de 1 200 surcos/mm. El espectrómetro está acoplado a un sistema óptico (microscopio con objetivo de 20X) por fibras ópticas de 200 y 105  $\mu\text{m}$  de diámetro. La resolución espectral es de  $5\text{ cm}^{-1}$ . La potencia láser no fue mayor a 20 mW para no alterar la muestra.

### **3.12 Cromatografía de Líquidos con detector de Conductividad**

La Cromatografía de Líquidos es una técnica de separación que dependiendo de la polaridad del analito al pasar por la columna, separa en este caso iones de una muestra. Al estar acoplada con un detector de conductividad eléctrica, se puede identificar de manera precisa el anión o catión en cuestión, sin embargo, se necesita contar con las columnas específicas para cada ion o grupos de iones. En este caso se utilizó un Cromatógrafo de Líquidos constituido de una bomba binaria Waters® modelo 1525, y un detector de conductividad Waters® modelo 432. Se utilizó una columna IC-Pack Anion HR marca Waters, empacada con fase estacionaria amino de 5  $\mu\text{m}$  de tamaño. La fase móvil fue acetronitrilo/butanol y gluconato/borato (20:120:20, v:v:v) a un flujo de 1 mL/min en modo isocrático. Se disolvió 0.05 g de muestra en 10 mL de agua desionizada, se midió el pH, de esta solución se disolvieron 50  $\mu\text{L}$  en 1mL de agua desionizada y finalmente 10  $\mu\text{L}$  se inyectaron al equipo. Se utilizó una solución de calibración de 7 estándares de alta pureza (bromuro, cloruro, fluoruro, nitrato, fosfato y sulfato a 100  $\mu\text{L}/\text{mL}$  en agua).

### **3.13 Identificación espectrométrica por complejación colorimétrica**

Para la identificación de nitratos, 0.2 g de muestra fueron disueltos en 2 mL de agua bidestilada, posteriormente se adicionó una mezcla de NaCl con zinc (Zn) a manera de reducir los posibles nitratos a nitritos, después se añadió sulfanilamida para formar una sal de diazonio y finalmente se agregó N-1-naftiletilen-diamina (NEDA), este compuesto se une al complejo anterior formando un nuevo compuesto azoico de color violeta, el cual absorbe a 540 nm. El mismo procedimiento se hizo de manera simultánea con el experimento control. Estas muestras fueron analizadas con un espectrofotómetro (Cary100) en el modo Scan UV-Visible, utilizando celdas de cuarzo de 1 cm de

paso óptico. El análisis se hizo en el intervalo de longitud de onda de 350 a 700 nm, versión 10, con una velocidad de barrido de 600 nm/min y en un modo de haz doble.

### **3.14 Microscopía Electrónica de Barrido acoplado a Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos X (*SEM-EDX*)**

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que en vez de utilizar un haz de luz, utiliza un haz de electrones para formar una imagen de alta resolución tridimensional de la superficie de una muestra. Debido a que las muestras deben ser conductoras para su análisis, fueron recubiertas con una capa fina de oro. Por otro lado, la Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X se utiliza para analizar la composición química de la muestra cuando a ésta se le hace incidir un haz de electrones y como producto de su interacción emite rayos X que son detectados por el espectrómetro. Para los análisis se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido (*SEM*) JEOLJSM-5600 LV, acoplado a un Espectrómetro de Energía Dispersiva de Rayos X (*EDX*) con detector INCA (20 kV).

### **3.15 Modelo Termoquímico**

La ablación láser genera un plasma denso y caliente con temperaturas que oscilan los 10 000 °C en microsegundos, se modeló la ablación asumiendo que el impacto en la ventana de NaCl-Halita se vaporiza y reacciona con la atmósfera circundante y que las especies químicas formadas entran en equilibrio termoquímico. Los moles de cada especie considerada en el modelo inicial fueron: 0.96 CO<sub>2</sub>, 0.02 N<sub>2</sub> y 0.02 Ar (R1) y de 0.6 CO<sub>2</sub>, 0.33 N<sub>2</sub> y 0.01 Ar (R2) en presencia de 0.001 mol de NaCl en función de la temperatura. Estos parámetros se utilizaron en el programa de especiación de equilibrio termodinámico FactSage © (Bale et al. 2016).

**Tabla 9.** Resumen de las técnicas utilizadas y para qué muestras fueron usadas.

Muestra	Ablación en Atmósfera	Técnica de análisis para ClO <sub>x</sub> y NO <sub>x</sub>	
		Sólidos	Gases
NaCl (Halita)	(R1) Marte actual 96 % CO <sub>2</sub> , 2 % N <sub>2</sub> 2 % Ar	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Espectroscopía Infrarroja (<i>IR</i>)</li> <li>• Termogravimetría acoplada a Calorimetría Diferencial de Barrido y Espectrometría de Masas (<i>TGA-DSC-MS</i>)</li> <li>• Difracción de Rayos X (<i>DRX</i>)</li> <li>• Identificación Espectrométrica por complejación colorimétrica</li> <li>• Cromatografía de líquidos con detector de conductividad</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (<i>GC-MS</i>)</li> <li>• Análisis redox para identificación de gases oxidados</li> </ul>
	(R2) Marte primitivo 66 % CO <sub>2</sub> , 33 % N <sub>2</sub> 1 % Ar	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Difracción de Rayos X (<i>DRX</i>)</li> <li>• Identificación Espectrométrica por complejación colorimétrica</li> <li>• Cromatografía de líquidos con detector de conductividad</li> </ul>	-
Basalto Hawái	(HW) Marte actual 96 % CO <sub>2</sub> , 2 % N <sub>2</sub> 2 % Ar	<b>Sólidos</b>	
		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (<i>XPS</i>)</li> <li>• Microscopía electrónica de Barrido acoplado a Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos X (<i>SEM-EDX</i>)</li> <li>• Espectroscopía Infrarroja (<i>IR</i>)</li> <li>• Espectroscopía Raman</li> </ul>	

Los resultados serán presentados y discutidos de acuerdo con el orden de la **Tabla 9**.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 ANÁLISIS DE SÓLIDOS (R1): NaCl EN ATMÓSFERA DE MARTE ACTUAL

##### 4.1.1 Espectroscopía Infrarroja (IR) en R1

En la **Fig. 47** se observan diferentes espectros de sales puras (nitrato, nitrito, clorito, clorato y perclorato) comparados con el espectro de la irradiación de la ventana de NaCl pura en una atmósfera de Marte actual (96 % CO<sub>2</sub>, 2 % N<sub>2</sub> y 2 % Ar) (R1). Para el caso del ion nitrito se sabe que posee un arreglo geométrico que resulta en una molécula no lineal que presenta un grupo de puntos  $C_{2v}$ , de los cuales tiene tres modos de tensión vibracional que se observan en el infrarrojo (dos simétricos y uno asimétrico) (**Fig. 47a**).

Las longitudes a las que se presentan son: el primero (simétrico)  $\nu_1$  a los 1 325 cm<sup>-1</sup>, el segundo (asimétrico)  $\nu_2$  a los 824 cm<sup>-1</sup> y el tercero (simétrico)  $\nu_3$  a los 1 265 cm<sup>-1</sup>; en el caso de la muestra R1 (**Fig. 47f**) no se observa coincidencia con la más intensa que resulta ser la  $\nu_3$ , sin embargo, no se puede descartar del todo ya que pudiera estar traslapada con la banda de algún otro compuesto. Por otro lado el ion nitrato (**Fig. 47b**) posee una configuración geométrica triangular plana que corresponde a los enlaces N-O en la simetría denominada  $D_{3h}$ .

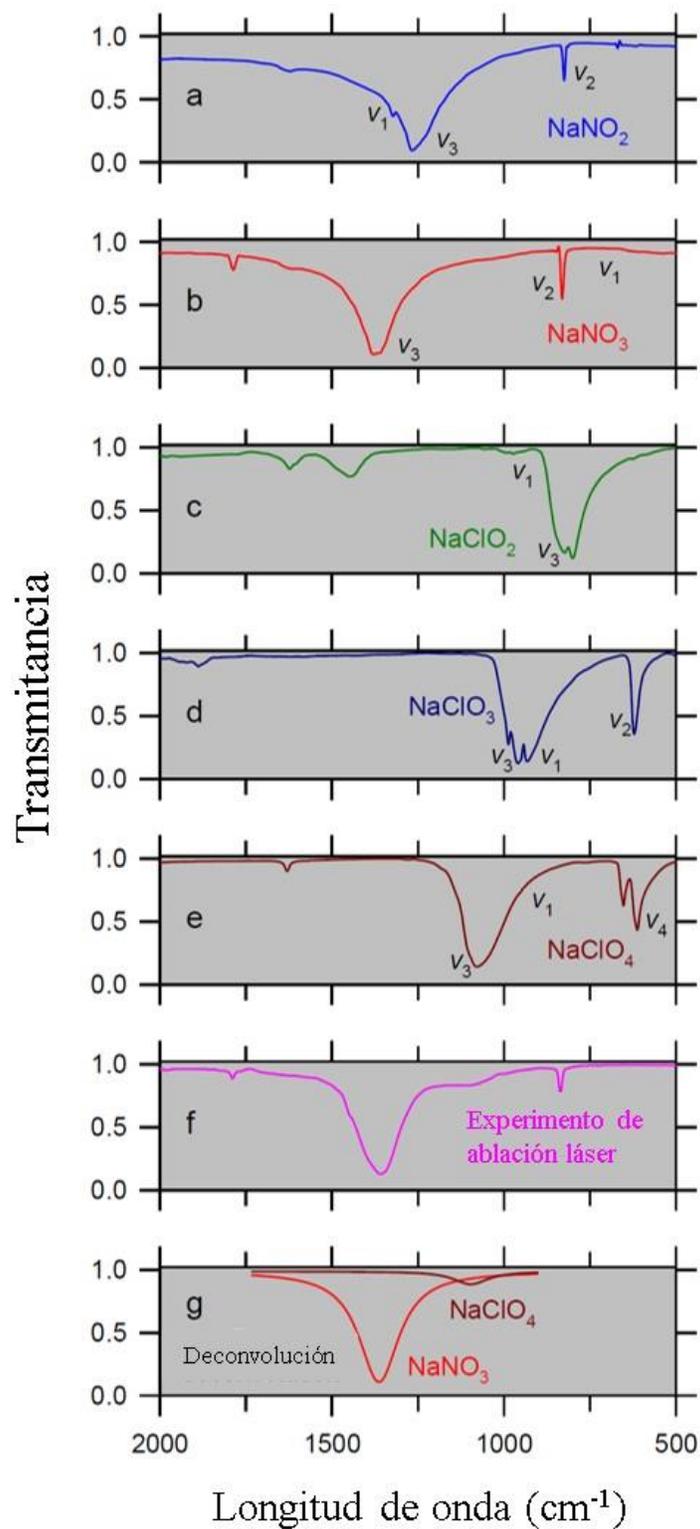
En este caso, el nitrato posee dos modos de tensión vibracional y dos de flexión. En el caso de los de tensión, uno es simétrico  $\nu_1$  (tensión N-O), el cual no es activo en el infrarrojo, mientras que el asimétrico  $\nu_3$  (tensión asimétrica del NO<sub>2</sub>) se encuentra a 1 371 cm<sup>-1</sup>. Para los de flexión vibracional está  $\nu_4$  (flexión de balanceo NO<sub>2</sub>) a 720 cm<sup>-1</sup> y  $\nu_2$  (fuera del plano) a 831 cm<sup>-1</sup>, ambos son detectables en el infrarrojo; sin embargo, en el experimento poseen intensidades bajas. Las absorciones  $\nu_2$  y  $\nu_3$  son las más prominentes y coinciden con las bandas observadas en R1 (**Fig. 47f**).

En el caso de las sales del cloro, el ion clorito posee una geometría molecular de flexión de tipo  $C_{2v}$ , éste se compone de tres modos vibracionales que son observables en el infrarrojo (**Fig. 47c**), el primero  $\nu_1$  (simétrico) a los 824 cm<sup>-1</sup>, el segundo  $\nu_2$  (simétrico) a los 430 cm<sup>-1</sup> y el tercero (asimétrico)  $\nu_3$  a los 973 cm<sup>-1</sup>, este último es el que posee la banda más intensa, sin embargo, no coincide con la muestra R1. El ion clorato tiene una estructura piramidal con una simetría de tipo

$C_{3v}$  con cuatro bandas de absorción (**Fig. 47d**), las dos primeras (tensión vibracional) están a  $987\text{ cm}^{-1}$  y  $934\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$  asimétrico y  $\nu_1$  simétrico), respectivamente, mientras que las dos de flexión  $\nu_2$  (simétrica) y  $\nu_4$  (asimétrica) están a  $610$  y  $480\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Ninguna de estas bandas se observa en la muestra R1, lo cual indica que no está presente o que se encuentra en una concentración muy baja. Por último se encuentra el espectro del ion perclorato, el cual tiene una estructura geométrica de tipo tetraédrica ( $T_d$ ) (**Fig. 47e**); éste posee 2 bandas intensas en  $1100\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) y en  $627\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) y dos menos intensas en  $\nu_1$   $948$  y  $\nu_2$   $470\text{ cm}^{-1}$  (no se muestran en la figura). Para este caso la banda  $\nu_3$  coincide con la muestra R1.

La deconvolución de los picos correspondientes al nitrato y perclorato se observan en la **Fig. 47g** y la integración del área bajo la curva indica que la proporción  $\text{NaNO}_3/\text{NaClO}_4$  es de  $\sim 11.8$ .



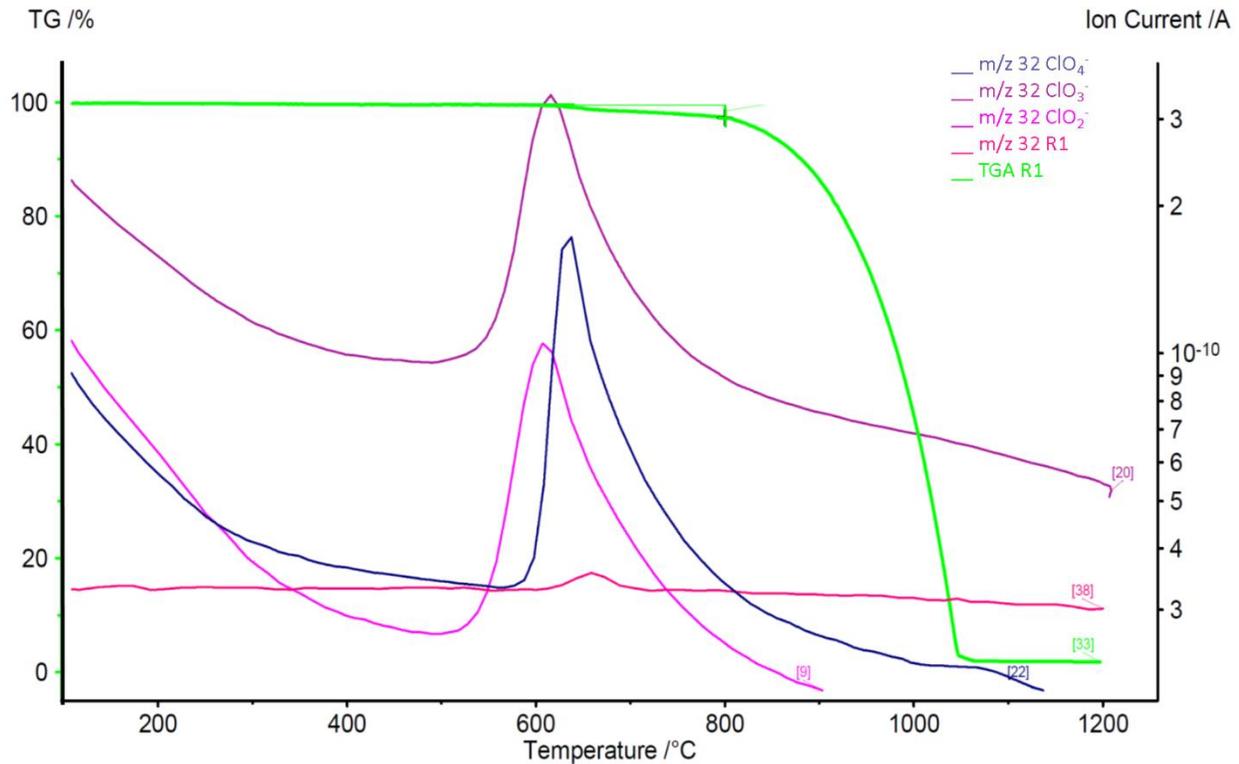
**Fig. 47.** Espectros de infrarrojo de nitrito de sodio (a), nitrato de sodio (b), clorito de sodio (c), clorato de sodio (d), perclorato de sodio (e), experimento de ablación láser (R1) (f) y la deconvolución de los picos de las especies principales (nitrato y perclorato) que coinciden con la muestra irradiada R1 (g).

#### 4.1.2 Termogravimetría acoplada a Calorimetría Diferencial de Barrido acoplado a Espectrometría de Masas (TGA-DSC-MS) en R1

Una vez recolectado el polvo que se produjo por la ablación láser en el reactor (R1), se analizó mediante Termogravimetría acoplada a Calorimetría Diferencial de Barrido acoplado a Espectrometría de Masas (TGA-DSC-MS); en este caso la muestra R1 fue comparada con el espectro de masas del  $m/z$  32, característico de la liberación de oxígeno ( $O_2$ ), de sales puras del cloro: clorito ( $ClO_2^-$ ), clorato ( $ClO_3^-$ ), perclorato ( $ClO_4^-$ ) (**Fig. 48**), esta liberación de oxígeno de acuerdo con las reacciones de descomposición (**1, 2 y 3**), se da cuando las sales oxidadas del cloro se descomponen por acción de la temperatura, teniendo un máximo de señal alrededor de los 650 °C.

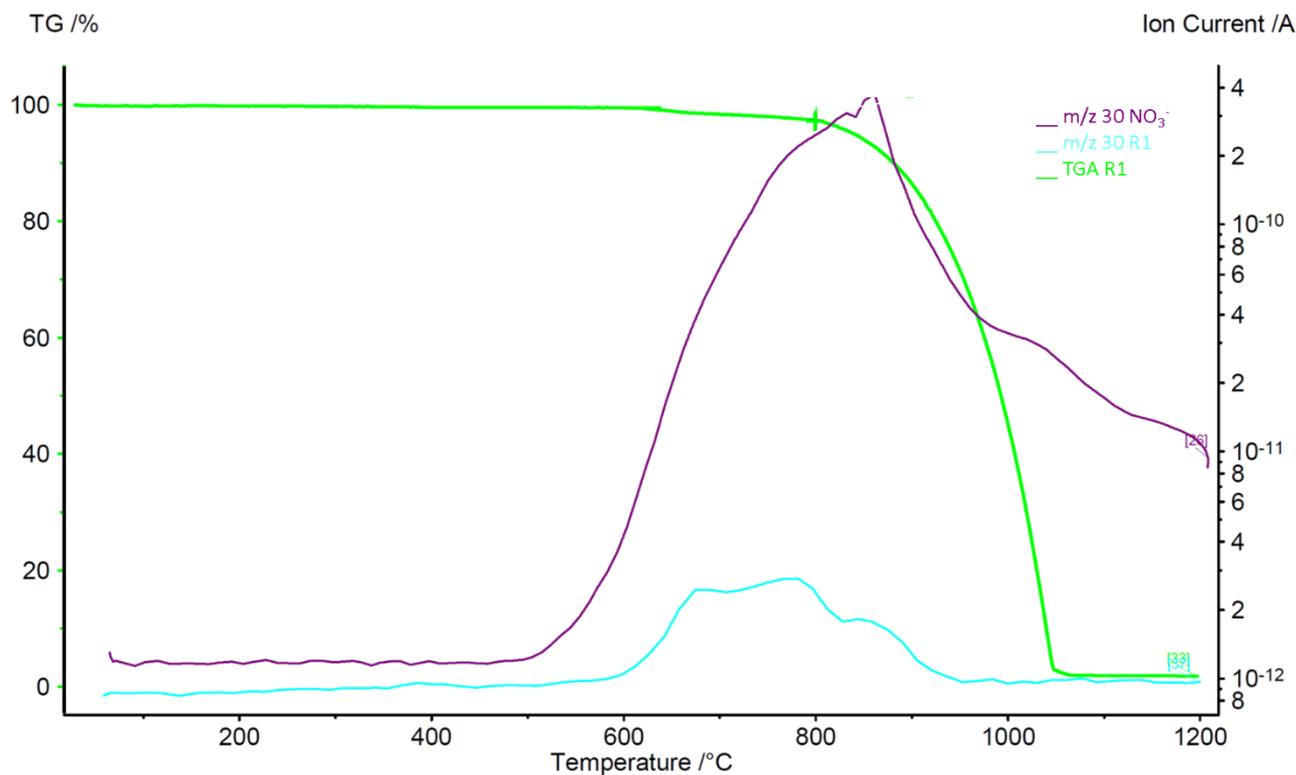
Se sabe que el ion hipoclorito es inestable en su forma de sal y es común encontrarlo en estado líquido, donde es fotosensible y constantemente se descompone en cloruros, cambiando su pureza con frecuencia. Para la muestra R1 (rojo) se observa un pequeño pico que coincide con la liberación de  $O_2$  que presentan las sales oxiclорadas, particularmente coincide de mejor manera con el perclorato, indicando la presencia de esta sal después de la ablación de NaCl.





**Fig. 48.** Comparación del ion  $m/z$  32 (liberación de  $O_2$ ) de sales puras de  $ClO_4^-$  (azul),  $ClO_3^-$  (lila),  $ClO_2^-$  (rosa) y R1 (rojo), el TGA de R1 (verde) presenta una pequeña disminución de masa que empieza justo cuando el máximo de  $O_2$  se presenta en la descomposición térmica.

En el caso de la búsqueda de sales oxidadas de nitrógeno, se hizo comparación del ion  $m/z$  30 correspondiente a la descomposición de nitrato en  $NO$ , de igual manera se comparó con la sal pura de nitrato de sodio y con R1 (**Fig. 49**). La señal de  $m/z$  30 para R1 (azul) coincide con la del nitrato puro, ambas señales tienen un incremento en los 600 °C, alcanzando un máximo entre 800 y 900 °C, lo cual indica la presencia de esta sal después de la ablación.

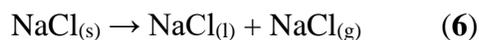


**Fig. 49.** Comparación del ion  $m/z$  30 (liberación de NO) de sal pura de  $\text{NO}_3^-$  (lila) y R1 (azul), el TGA de R1 (verde) presenta una pequeña disminución de masa que empieza cuando la señal del NO empieza a incrementar en la descomposición térmica.

En la **Fig. 50** se resume la identificación de nitrato y perclorato en la muestra R1, comparando con las sales puras de  $\text{ClO}_4^-$  y  $\text{NO}_3^-$  y observando una coincidencia entre las principales señales características de cada compuesto. Aquí se observa una pérdida de masa de R1 de alrededor del 0.1 % (**Fig. 50a**) de 550 a 603 °C, correspondiente a la pérdida de  $\text{O}_2$  (reacción **1**), mientras que para la sal pura disminuye su masa en 0.2 %. Por otro lado, en el caso del nitrato, se observa una disminución de alrededor del 4.4 % de 620 a 840 °C que corresponde a la descomposición del nitrato según las reacciones de descomposición (**4** y **5**). Finalmente existe una pérdida de casi el 93% de 860° a 1060°C que corresponde a la volatilización de NaCl. Al integrar el área bajo la curva, se estima una proporción de  $\text{NaNO}_3/\text{NaClO}_4 \sim 30$ .



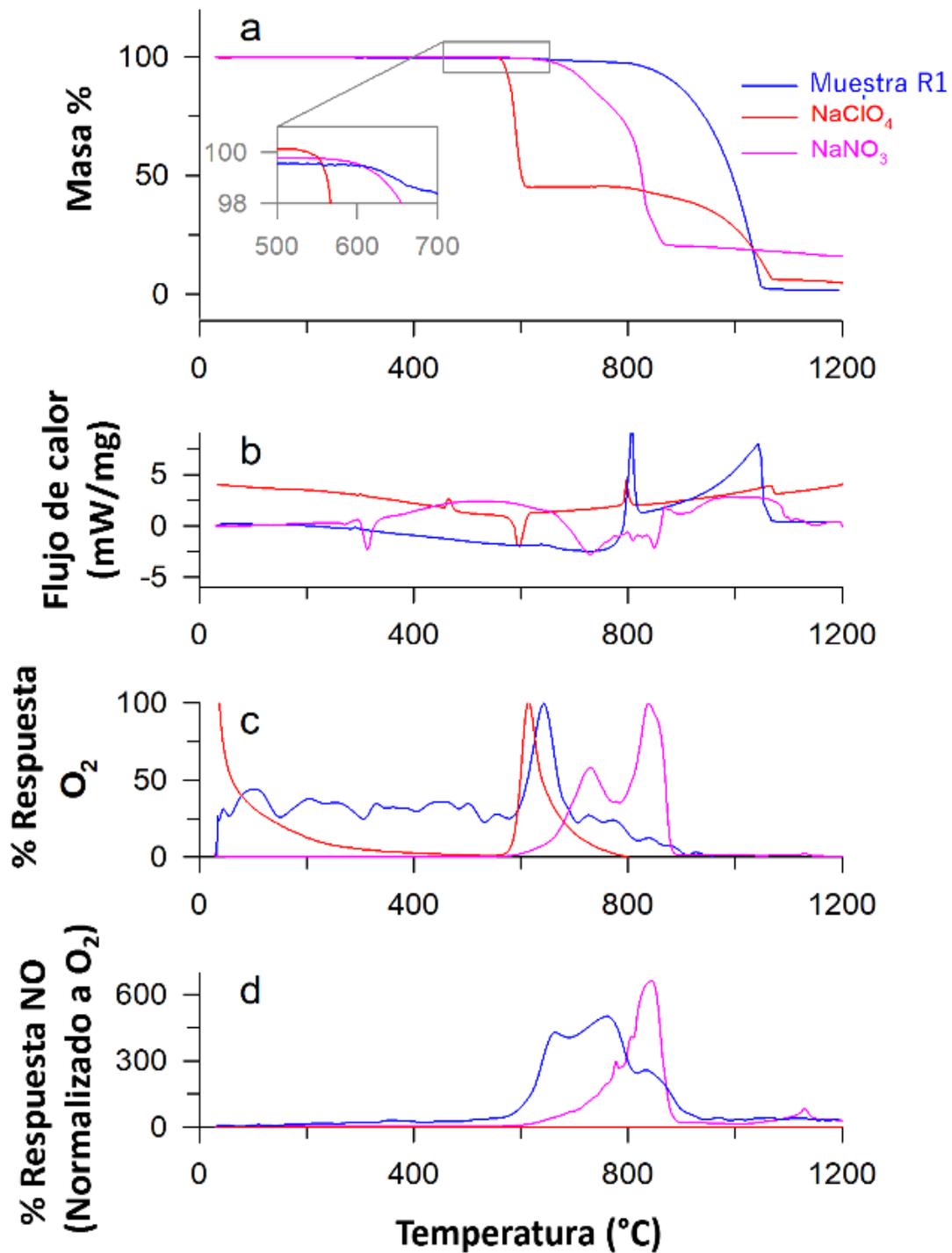
En la **Fig. 50b** se observa el *DSC* de R1, en donde existe un proceso endotérmico de 300 a 780 °C seguido de un pico exotérmico a ~815 °C, que corresponde al proceso de fusión del NaCl (reacción **6**). Las señales principales de *DSC* de las sales puras no coinciden con las de la muestra, lo cual indica que pueden encontrarse en concentraciones muy bajas.



En la **Fig. 50c** se muestra el oxígeno molecular desprendido de la muestra R1 (reacción **1**) con un pico máximo de 640 °C, seguido de tres picos menores a 720°, 770° y 830°C. Esta señal fue normalizada a 100 %, que es el máximo de respuesta. Los siguientes tres picos corresponden a la descomposición de nitrato (reacciones **4** y **5**), estos picos son consistentes con los observados en las sales puras de nitrato y perclorato.

Por último en la **Fig. 50d** observamos el gas correspondiente al óxido nítrico de R1, nitrato y perclorato puros. Evidentemente el perclorato no presenta señal para NO, sin embargo, el nitrato libera NO de 600 a 900 °C con un máximo de respuesta a 850 °C. R1 muestra una liberación de NO a la misma temperatura que el nitrato, sin embargo, en sus puntos máximos se observa un cambio de temperaturas, siendo éstas más bajas que las de las puras, 670 y 770 °C respectivamente. Esto puede atribuirse a la presencia de perclorato dentro de la misma muestra (Navarro-González et al. 2013).

La señal de NO fue normalizada a la liberación de O<sub>2</sub> correspondiente al pico de 640 °C que es la señal del perclorato puro. Corrigiendo las señales con las secciones de ionización para las reacciones **1**, **4** y **5** del O<sub>2</sub> y NO respectivamente, e integrando el área bajo la curva de estos picos, se obtiene una relación de NaNO<sub>3</sub>/NaClO<sub>4</sub> ~28, lo cual es consistente con el análisis de TGA.



**Fig. 50.** Análisis térmico de perclorato de sodio, nitrato de sodio y de la muestra R1 del experimento de ablación láser en una atmósfera de Marte actual (96 % CO<sub>2</sub>, 2 % N<sub>2</sub> y 2 % Ar) por TGA (a), DSC (b), MS del oxígeno molecular (c) y NO (d).

### 4.1.3 Difracción de Rayos X (DRX) en R1 y R2 (Atmósfera de Marte primitivo)

Los difractogramas de las sales puras de perclorato, nitrato, nitrito, muestra sin irradiar (Halita), R1 y R2, se muestran en la **Fig. 51**. Podemos ver que el perclorato y R1 coinciden en las señales principales, mientras que no posee coincidencias con nitrato ni nitrito; por otro lado R2 coincide con las señales características del nitrato puro, pero con las señales de nitrito no, ni con las de perclorato. A manera de control se tiene la Halita sin irradiar y se observa que no presenta ninguna de las señales de las sales oxidadas en cuestión, lo que reafirma que la muestra posee una pureza alta y que no existían estas sales oxidantes antes de la ablación.

Una vez identificadas las especies oxidantes presentes en R1 y R2, se hizo un análisis de refinamiento para analizar con detalle las señales de R1 con  $\text{NaClO}_4$  y R2 con  $\text{NaNO}_3$ . El hecho de que las señales de nitrito con R1 y R2 no coincidieran, no implica que no se encuentre presente, pues pudiera estar en concentraciones más bajas que el límite de detección de la técnica o enmascarado con otro compuesto mayoritario.

En la **Fig. 52** se observa la comparación del difractograma completo de la sal pura de perclorato de sodio ( $\text{NaClO}_4$ ) con la muestra R1 (polvo recolectado del reactor como producto de la ablación láser sobre la ventana de  $\text{NaCl}$  puro). El 95 % de las señales del difractograma corresponden al  $\text{NaCl}$ , lo cual era de esperarse ya que es muy poco lo que llega a ser ionizado por el plasma del láser, el desprendimiento únicamente del impacto es en su mayoría  $\text{NaCl}$ ; sin embargo, existen pequeñas señales que coinciden perfectamente con el patrón de la sal pura de perclorato (*International Center for Diffraction Data (ICDD) 01074 0998*).

Las señales principales de ambos difractogramas (R1 y  $\text{NaClO}_4$ ) fueron amplificadas - incisos **a)** al **e)-**, y se puede observar que la sal de perclorato está presente en R1 y que esta técnica es capaz de identificarlo. Aun así debe considerarse un análisis semicuantitativo pues las respuestas están en los límites de detección del equipo debido a las concentraciones tan bajas.

La abundancia de  $\text{NaClO}_4$  en R1 se estima que se encuentra en un 0.3 % con una incertidumbre de  $\pm 0.5$  %. Con la finalidad de buscar nitratos en R1, un método de refinamiento *Rietveld* fue realizado a los difractogramas; sin embargo, aunque este método sugería la presencia de este compuesto, las señales características se encontraban más bajas aun, casi al nivel de ruido del equipo, por lo que

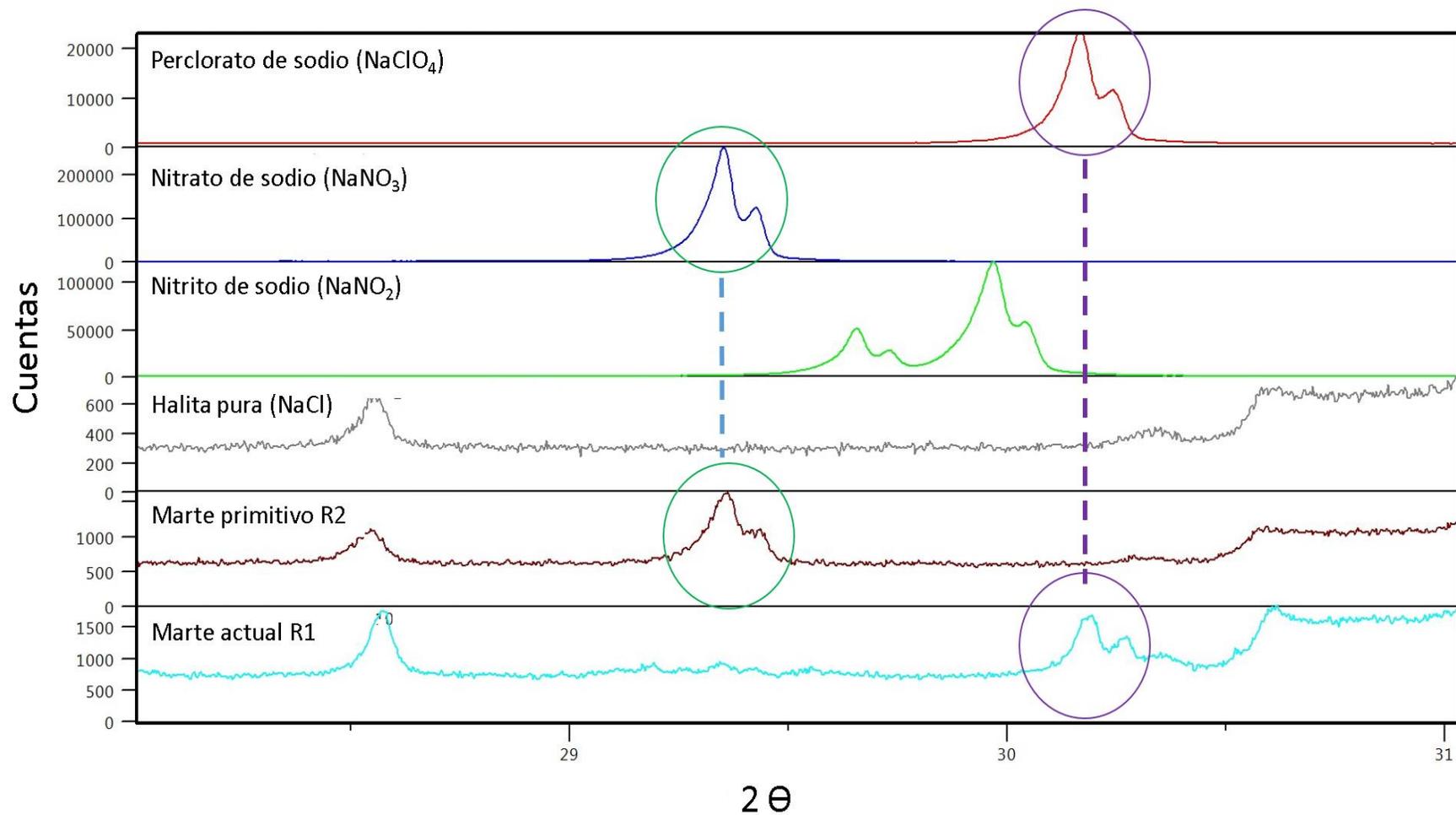
no se pudo garantizar (con esta técnica) la presencia de nitratos en su comparativa con la sal pura ( $\text{NaNO}_3$ ).

Por otro lado la **Fig. 53** muestra la comparación entre el difractograma de la sal pura de  $\text{NaNO}_3$  con la muestra R2 (atmósfera de Marte primitivo: 66 %  $\text{CO}_2$ , 33 %  $\text{N}_2$  y 1 % Ar), con el método de refinamiento *Rietveld* (ver **Anexo 2**) se pudo observar que las señales principales del nitrato (*ICDD 98 004 3483*) coincidían perfectamente con las de la muestra R2, lo cual indica que después de la ablación se formó este compuesto oxidado del nitrógeno. Esta señales fueron amplificadas -incisos **a)** al **d)**-.

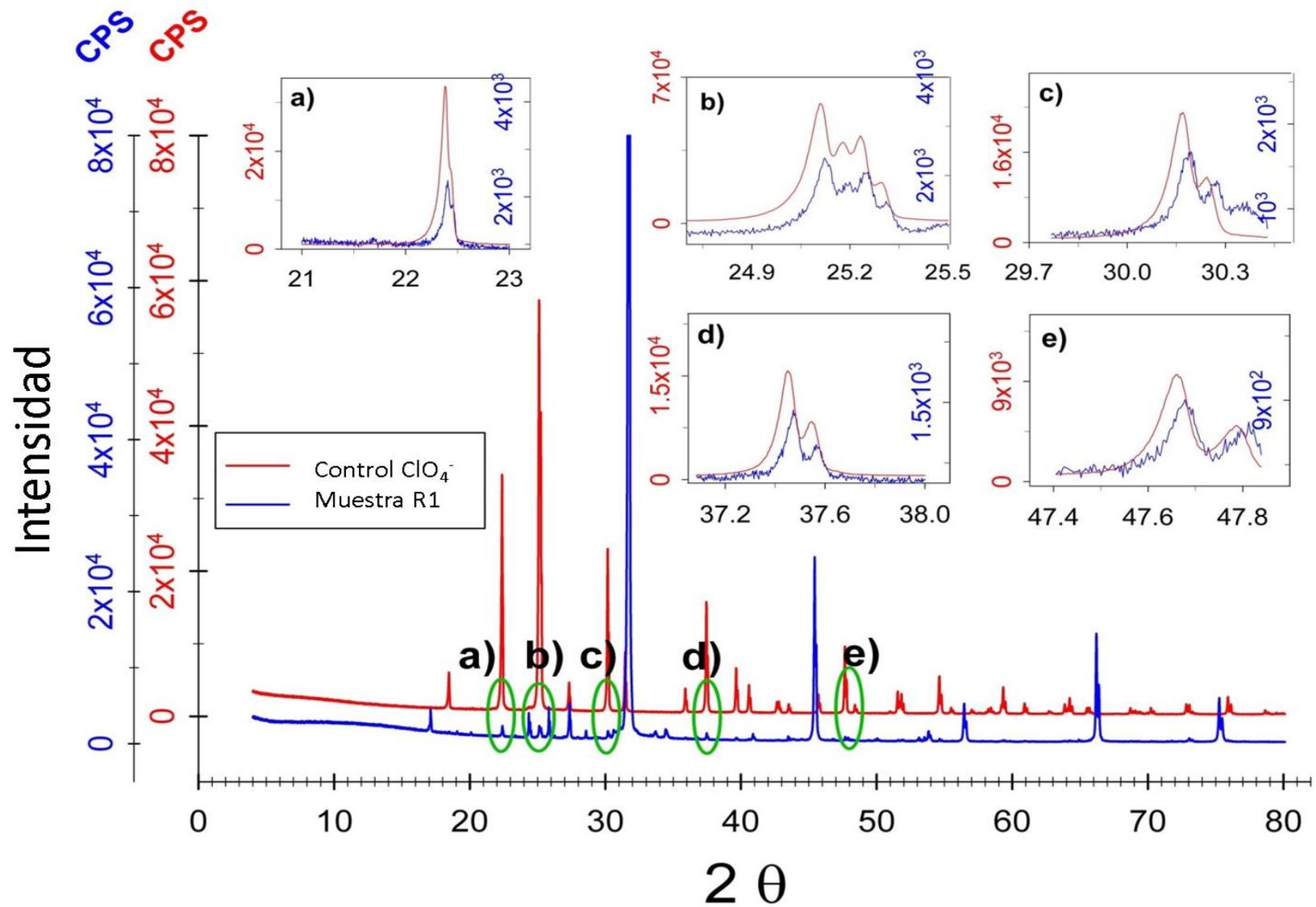
Al igual que el caso anterior de los percloratos, las concentraciones fueron bajas por lo que el análisis puede considerarse como semicuantitativo, estos análisis son consistentes con estudios previos hechos en el laboratorio (Walls 2017). Al intentar identificar la presencia de percloratos con el método de refinamiento, las señales características coincidían parcialmente, haciendo imposible garantizar la presencia de los mismos en la muestra R2.

De esta forma podemos observar que las proporciones de los gases en las atmósferas simuladas son cruciales en la formación de compuestos oxidados; para el caso de R1 en donde el gas mayoritario es  $\text{CO}_2$ , se forman más percloratos y no observamos claramente la presencia de nitratos; mientras que en el caso de la muestra R2 donde el gas mayoritario era  $\text{N}_2$ , podemos observar que se formó nitrato, y el perclorato no alcanzó las concentraciones suficientes para ser identificado.

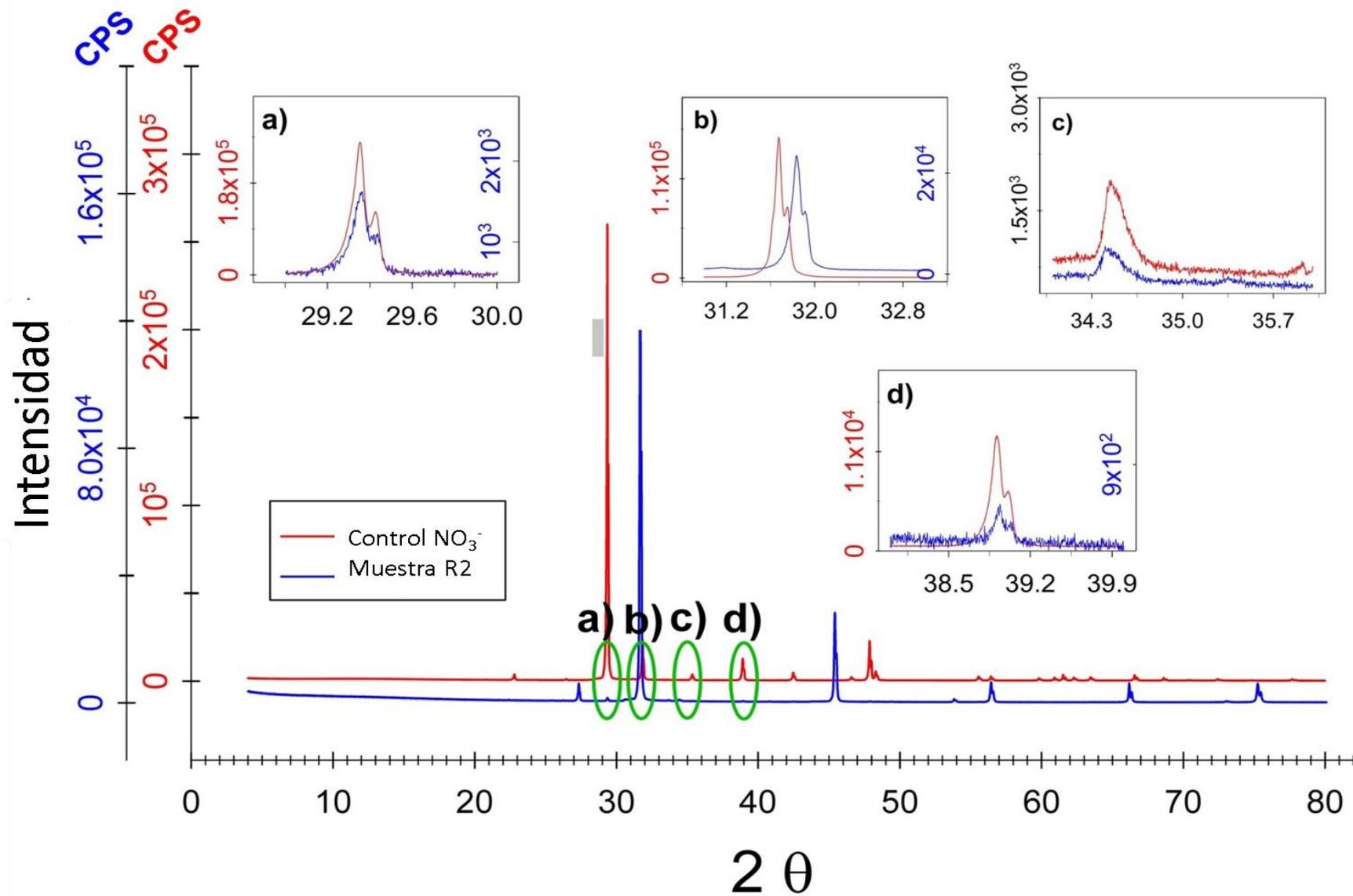
Esto no implica que ambas sales no se encuentren mezcladas en ambas muestras (R1 y R2), más bien nos habla de que esta técnica no posee los límites de detección necesarios para que las concentraciones bajas en las que se encuentran estos oxidantes, sean detectadas y que la cristalinidad de la muestra no es suficientemente alta para favorecer la intensidad de las señales y su resolución.



**Fig. 51.** Comparación de difractogramas de perclorato, nitrato, nitrito, Halita vs R1 y R2. Existe coincidencia de las señales entre R1 con perclorato (círculo morado) y R2 con nitrato (círculo verde), mientras que el nitrito no aparece en ninguna de las muestras y la halita sirve como control negativo.



**Fig. 52.** Comparación de difractogramas de perclorato vs R1 en una atmósfera de Marte actual donde el gas mayoritario es  $\text{CO}_2$  (96 %) y el  $\text{N}_2$  (2 %). Del inciso a) al e) se encuentran amplificadas las señales más características.



**Fig. 53.** Comparación de difractogramas de nitrato vs R2 en una atmósfera de Marte primitivo donde el gas mayoritario es  $\text{CO}_2$  (66 %) y el  $\text{N}_2$  (33 %). Del inciso **a)** al **d)** se encuentran amplificadas las señales más características.

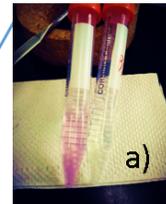
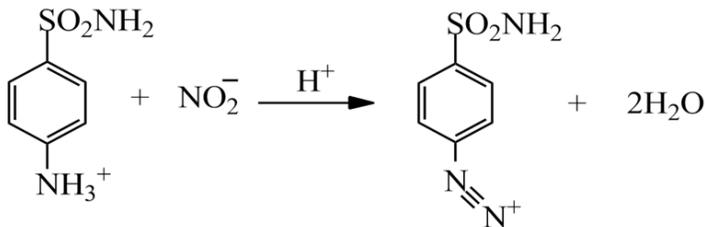
#### 4.1.4 Identificación espectrométrica por complejación colorimétrica en R1 y R2

Esta técnica se realizó para la identificación de nitritos y nitratos en R1 y R2. Se basa en la reacción de Griess, la cual consiste en la formación de un compuesto colorido azo. En la **Fig. 54** se muestran los tres pasos dentro de la reacción para formar este complejo colorimétrico. El paso 1 es la reducción completa de nitrato a nitrito con un exceso de zinc en condiciones ácidas (ácido fosfórico). El paso 2 consiste en la reacción del nitrito formado con sulfanilamida para formar una sal de diazonio, finalmente esta sal al entrar en contacto con el reactivo de Griess (*N*-(1-naftil-etilen-diamina)), mejor conocido como NED o NEDA, forma una sal de diazonio de color violeta (paso 3).

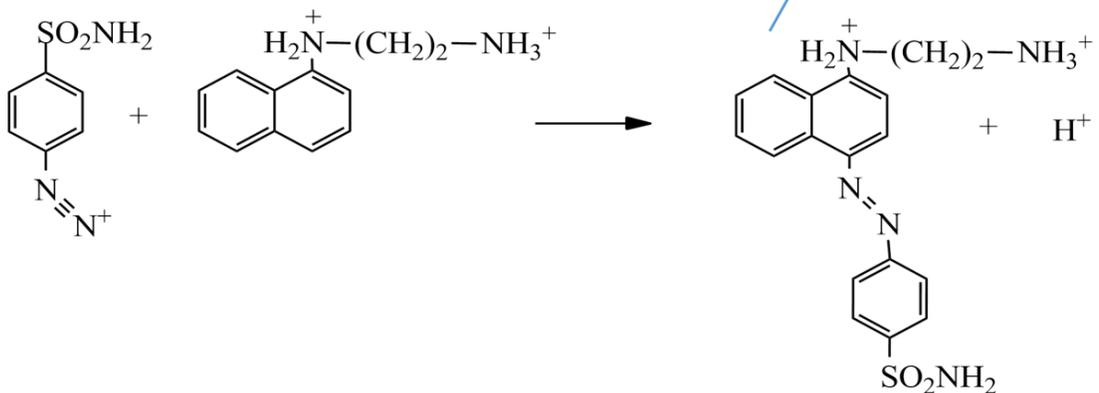
Paso 1. Reducción de nitrato a nitrito:



Paso 2. Formación de la sal de diazonio:

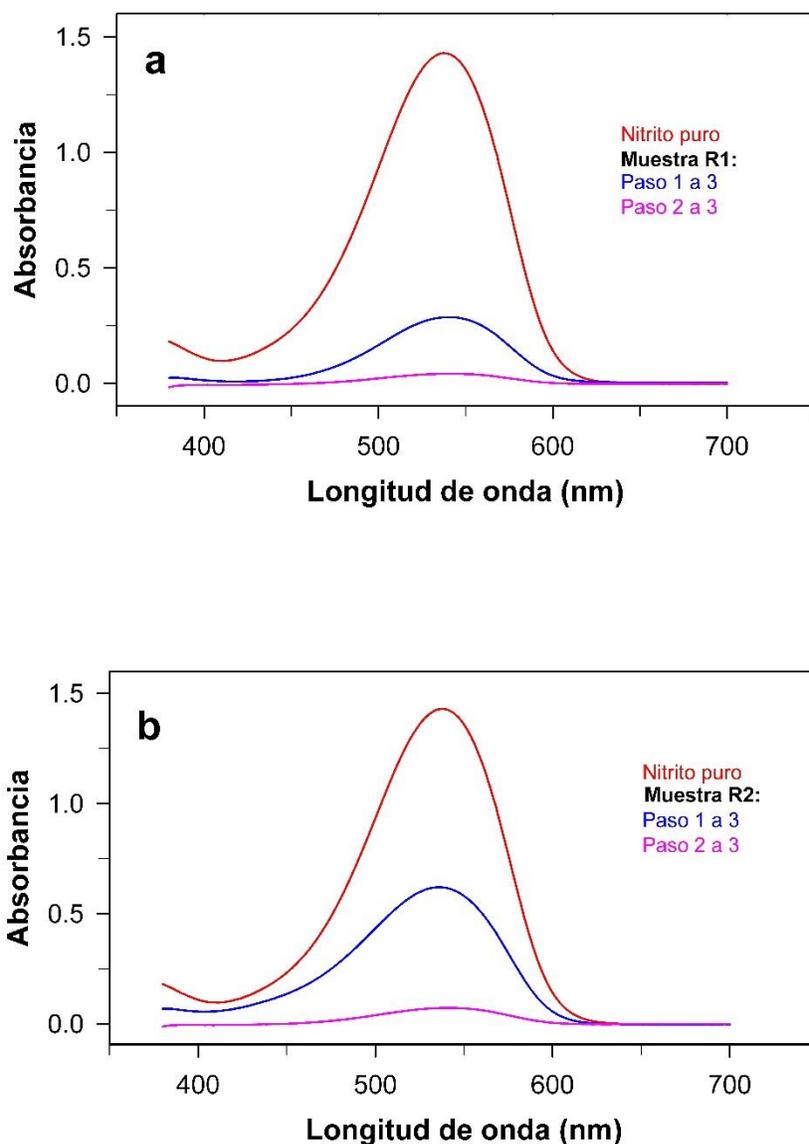


Paso 3. Formación del compuesto azo colorido:



**Fig. 54.** Pasos de la formación de un compuesto colorido azo para la identificación de nitritos y nitratos. El inciso a), se observa el complejo colorido de la muestra y el control.

Esta reacción se llevó a cabo con las muestras obtenidas de R1 y R2, donde una vez obtenido el complejo colorido azo, se obtuvieron sus respectivos espectros de absorción (**Fig. 55**). Para poder tener un control, se realizaron los pasos 2 y 3 a una muestra pura de  $\text{NaNO}_2$  y se comparó con el polvo recolectado de R1 (**Fig. 55a**) y R2 (**Fig. 55b**), ambas muestras en conjunto con el control positivo, fueron tratadas de acuerdo con los pasos de la reacción de Greiss, el nitrito de sodio puro tiene una absorción máxima a 540 nm.



**Fig. 55.** Espectros de absorción de la formación de un compuesto colorido azo para la identificación de nitritos y nitratos. Las absorbancias de la muestra R1 (**a**) y R2 (**b**) coinciden con la de la sal pura de nitrito, lo que indica la presencia de  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{NaNO}_2$  en ambas muestras.

Debido a que la respuesta para ambas muestras indica que existe nitrato, y que la sal de nitrito también pudiera estar presente antes de la reducción del nitrato (paso 1), el experimento se realizó también sólo con los pasos 2 y 3 (sin reducción), obteniendo una respuesta positiva pero en menor concentración, por lo que la existencia de nitritos en la muestra debido a la ablación láser, demuestra que es un mecanismo de formación también para esta sal oxidada del nitrógeno.

Al integrar el área bajo la curva de las señales, se obtuvo que la proporción de  $\text{NaNO}_3/\text{NaNO}_2$  en R1 es de 6, mientras que para R2 es de 9, esto es consistente si se piensa que en R2 el gas mayoritario  $\text{N}_2$  está en una proporción de 66 % y en R1 en 2 %.

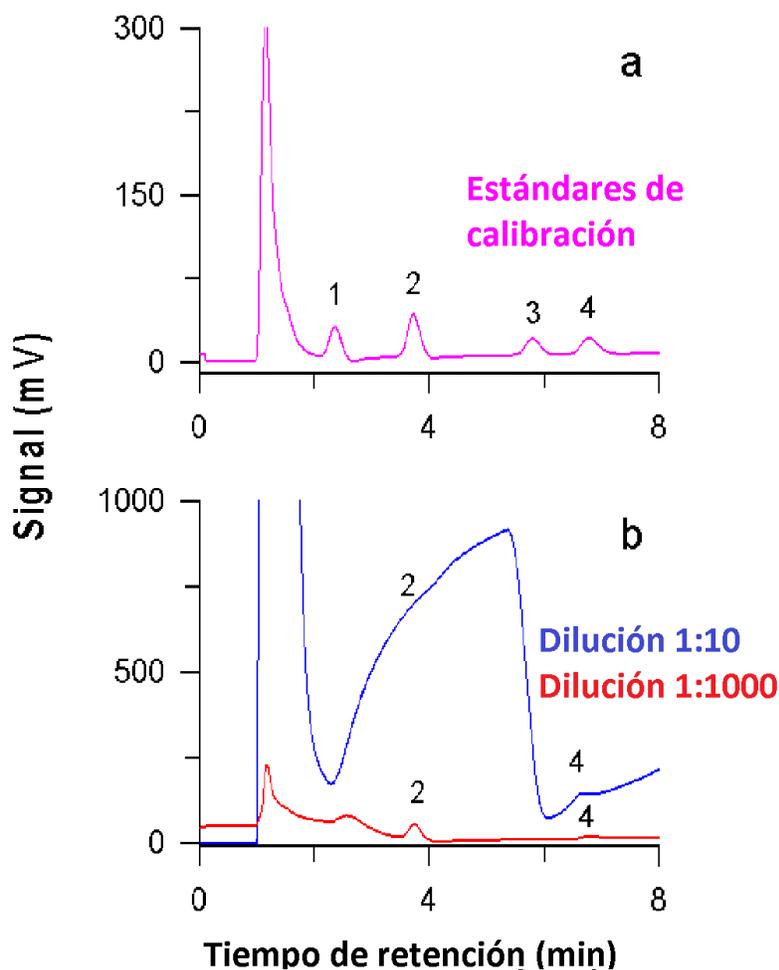
#### **4.1.5 Cromatografía de líquidos con detector de Conductividad en R1 y R2**

En las muestras de polvo de R1 y R2 después de la ablación, partimos del hecho de que el plasma generado ioniza la atmósfera circundante y a la placa de NaCl puro, sin embargo, hemos observado que si bien los compuestos oxidantes de nitrógeno y cloro se forman, las concentraciones de éstos son muy bajas, la especie química predominante en la muestras es NaCl que simplemente no reaccionó o se depositó.

En la Cromatografía de Líquidos con detector de conductividad, se tiene un nivel de detección muy bueno, sin embargo, se debe considerar la naturaleza de la muestra, la columna cromatográfica es selectiva para diferentes aniones, entre ellos el cloruro  $\text{Cl}^-$ , quien al estar en prácticamente toda la muestra, dificultó la detección de nitratos y se convirtió en la principal interferencia (Michalski and Kurzyca 2006), esto se corroboró al leer una primera muestra que saturó por completo la señal de los cromatogramas, es por ello que se hizo una dilución 1:20 para poder determinar y resolver mejor las señales de los aniones de estudio

En la **Fig. 56** se observa un cromatograma de iones de la calibración (solución estándar). Los nitritos y nitratos se pueden separar bien con esta columna, eluyendo a 1.1 y 1.8 min respectivamente, sin embargo por la presencia antes mencionada de los cloruros en la muestra, se ven traslapados, saturando la columna y el detector del equipo. El rendimiento obtenido para nitrato fue de 0.2% en R1 y 1.3% en R2, lo cual es coherente con las concentraciones de  $\text{N}_2$  presente en cada reactor.

Estas concentraciones son consistentes con la identificación de nitratos por los métodos de *IR*, *DRX*, *TGA* y *Uv-Vis*. Que nos indica que la ablación láser puede formar nitratos y nitritos, sin embargo, no se pudo identificar  $\text{NO}_2^-$  ni  $\text{ClO}_4^-$  o alguna sal menos oxidada del cloro, ya que la columna cromatográfica debe ser específicamente para esos aniones, además de que la señal de uno pueda enmascarar la de otro, haciendo pensar que no necesariamente debe estar una sola sal o la mezcla de todos los oxidantes en conjunto.



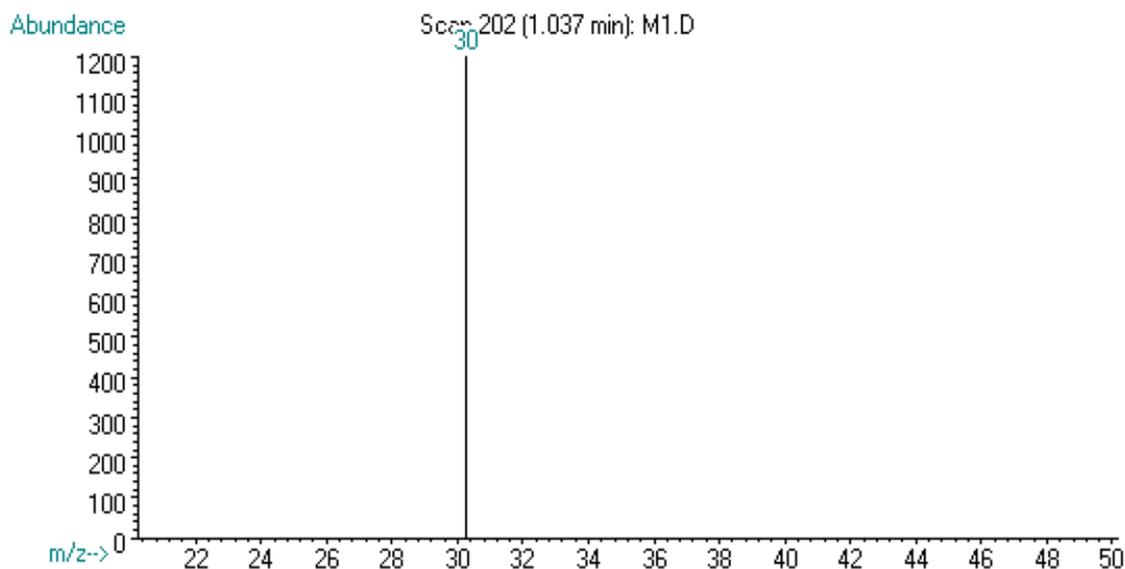
**Fig. 56.** Cromatogramas de los iones de calibración (a), en donde se encuentran fluoruro (pico1), cloruro (pico2), bromuro (pico3) y nitrato (pico 4). Cromatograma de R1 y R2 (b) con las dos diluciones usadas, en azul se observa la presencia de cloruros que saturan la señal y al hacer una dilución 1:1000 se pueden identificar los iones presentes en los reactores (pico 4 para nitrato).

## 4.2 ANÁLISIS DE GASES (R1): NaCl EN ATMÓSFERA DE MARTE ACTUAL

### 4.2.1 Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS)

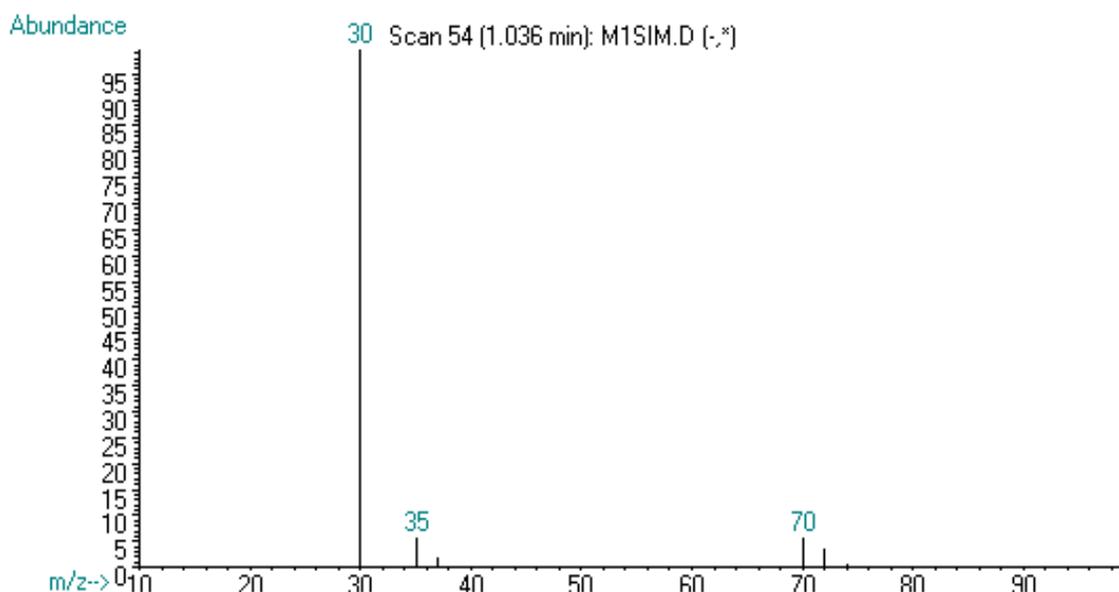
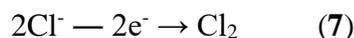
Hemos explicado y presentado los resultados para el polvo recolectado en las paredes del interior del reactor como producto de la ablación, sin embargo, la atmósfera circundante también sufrió cambios al ser ionizada por el plasma del láser. Debido a que el diseño de la técnica para capturar, concentrar, almacenar e inyectar los gases tomó bastante tiempo, las técnicas que se utilizaron sólo fueron de identificación de “gases oxidantes”.

Tomando en cuenta que dentro del reactor teníamos los siguientes elementos: Na, Cl, C, O, N y Ar, se planteó buscar los gases oxidantes que se pudieran formar ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ , NO y  $\text{NO}_2$ ), sin embargo, la presencia de agentes tan reactivos en contacto con la columna cromatográfica ocasionarían que ésta se desnaturalizara y ocurriera un sangrado, por lo que se inyectó con un paso directo al MS, es la razón por la cual no pudo existir separación de picos, pero si seguimiento de iones. En la **Fig. 57** observamos la presencia de óxido nítrico (NO) mediante el seguimiento del ion  $m/z$  30, éste se observó en una abundancia de 1 300 cuentas.



**Fig. 57.** Seguimiento de la masa  $m/z$  30 correspondiente al NO en forma de gas dentro de la muestra R1.

Además de monitorear diferentes iones característicos de los gases de interés, la presencia del ion  $m/z$  35 y 70, pertenecientes al Cl y  $\text{Cl}_2$  respectivamente, se hicieron presentes en la muestra gaseosa (**Fig. 58**). Esto nos habla que la atmósfera dentro del reactor sufrió cambios, que el cloro presente en la halita en forma de cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) se volatilizó y reaccionó consigo mismo formando cloro elemental en forma de gas (reacción 7), además de percibir un ligero cambio de color dentro del reactor a verde-amarillento, que es característico de este gas.

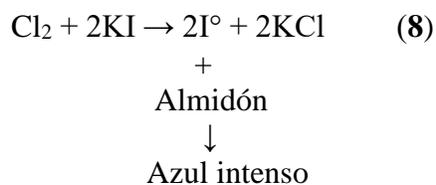


**Fig. 58.** Seguimiento de la masa  $m/z$  30 correspondiente al NO, 35 y 70 del Cl y  $\text{Cl}_2$ , respectivamente en forma de gas dentro de la muestra R1.

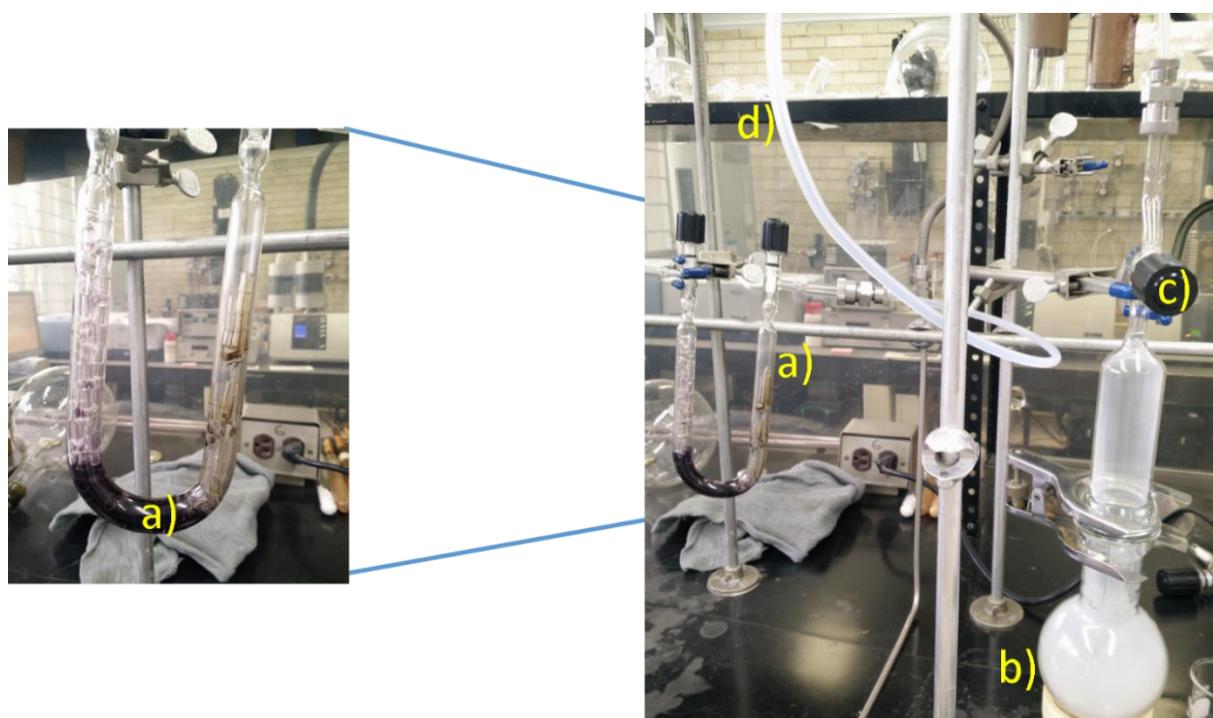
#### 4.2.2 Análisis redox para identificación de gases oxidados en R1

Una vez identificados las masas correspondientes a los posibles gases oxidantes en la muestra R1 ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  y NO), se hizo burbujear el gas en una trampa de gases “U”, previamente llena de una disolución de yoduro de potasio (KI) con almidón. El gas oxidante oxida al yoduro en yodo elemental y éste forma un complejo colorido azul violeta intenso con el almidón (reacción 8).

En la **Fig. 59** se observa el color azul violeta intenso producto del paso del gas oxidante en la disolución de KI con almidón. Esto indica la presencia y formación de gases oxidantes ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  y NO) después de la ablación láser de la muestra R1.



Para evitar un posible paso del polvo oxidante a la trampa de gases por acción de la línea de vacío, se colocó una torunda de algodón a manera de filtro. El cambio de color de la disolución de KI con almidón de translúcido a azul violeta intenso se dio de manera instantánea, lo cual nos habla de una cinética de reacción alta y de un oxidante fuerte.



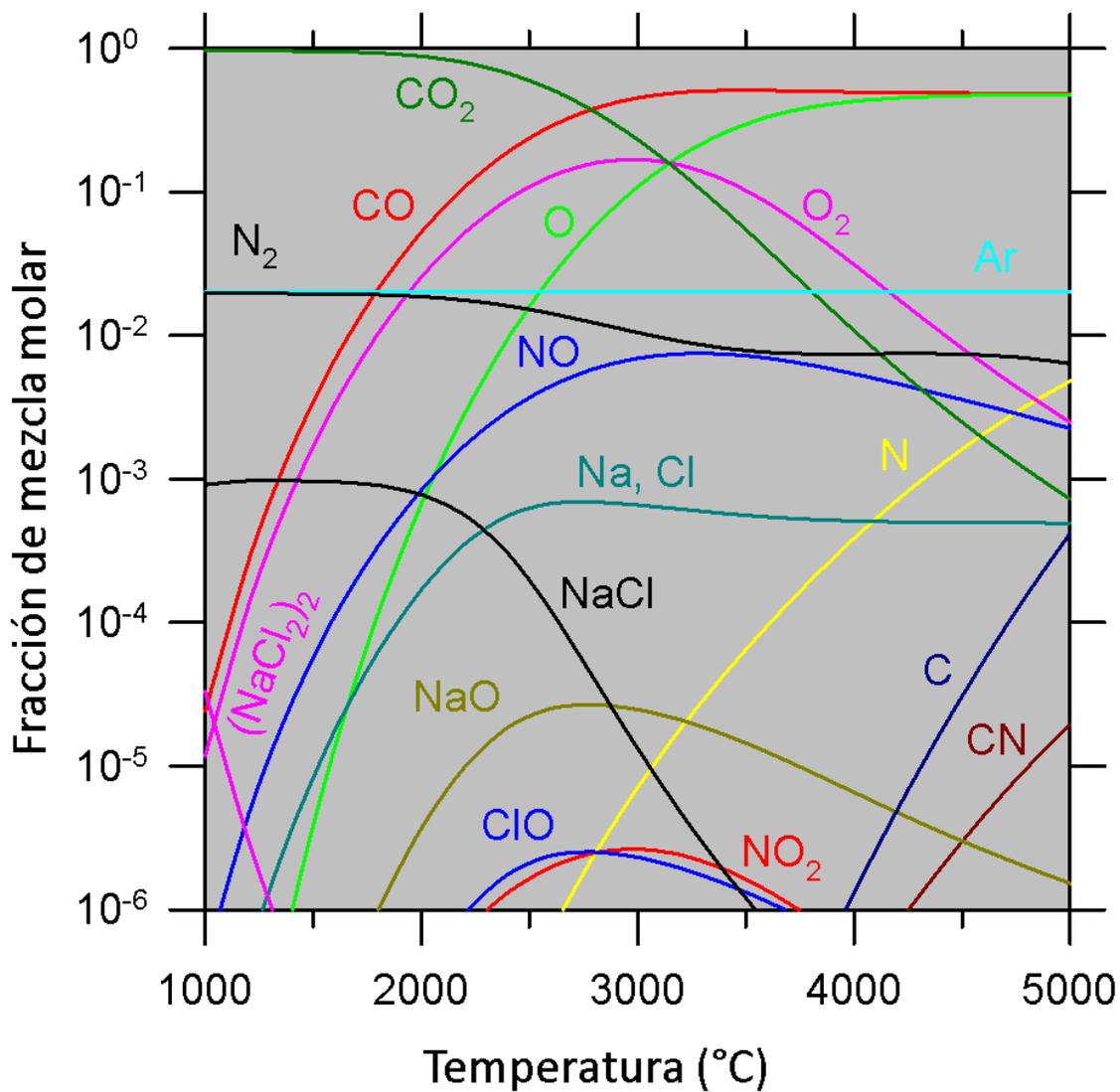
**Fig. 59.** Reacción redox entre el gas oxidante proveniente del reactor (b), al pasar por la llave de presurización (c) a la línea de vacío (d) y finalmente a la trampa de gases donde se lleva a cabo la reacción y el vire de incoloro a color a azul violeta intenso (a), indicando la presencia de un gas altamente oxidante ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  y/o  $\text{NO}$ ).

### 4.3 Modelo Termoquímico

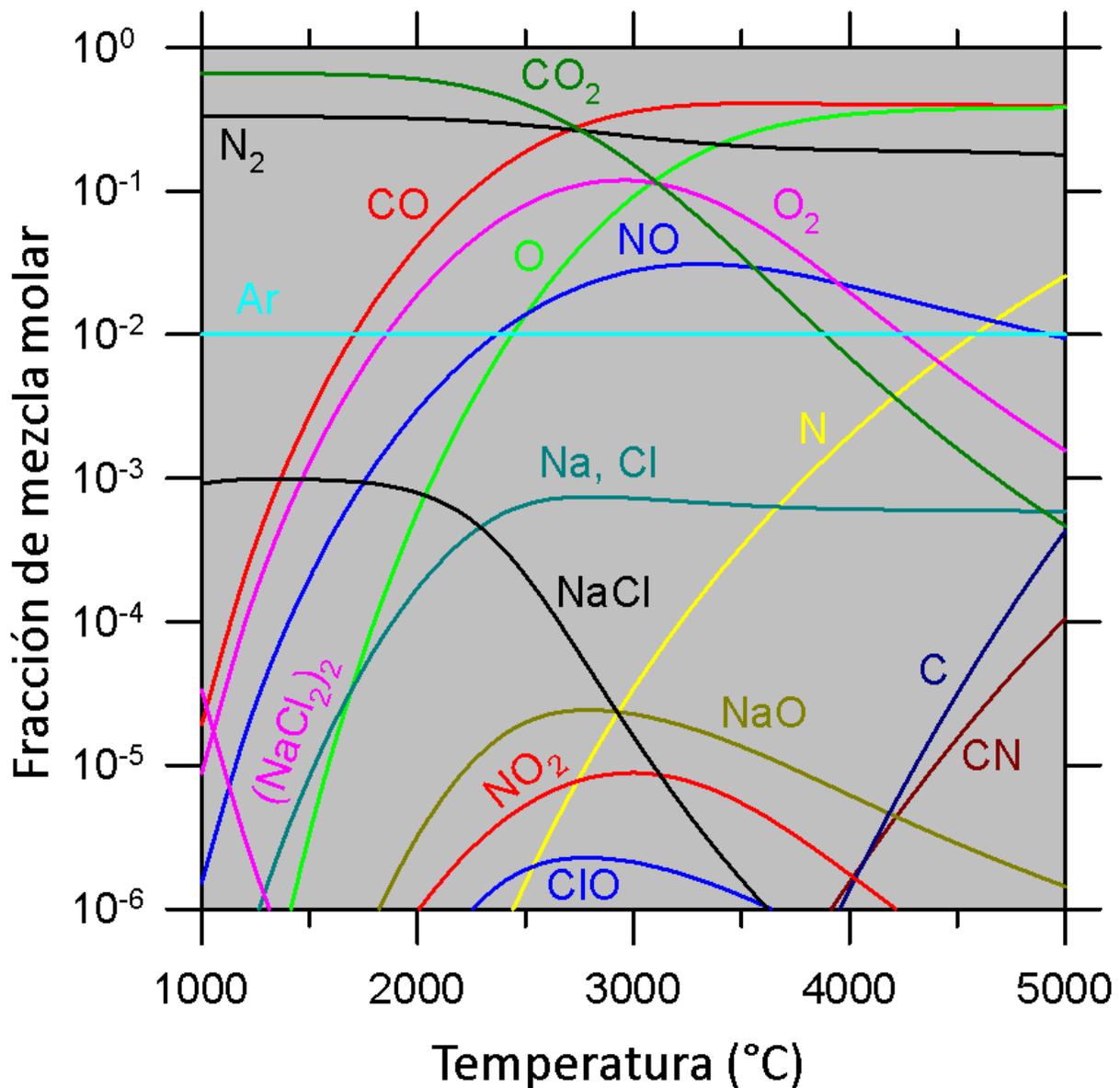
En las **Figs. 60 y 61** se muestran los equilibrios termoquímicos alcanzados al mezclar las fracciones molares de especies químicas presentes en los experimentos de ablación láser de R1 y R2. Cabe mencionar que los gráficos sólo representan a las especies formadas por encima de una fracción de mezcla molar  $> 10^{-6}$ . Las especies químicas formadas en ambos experimentos siguen la misma tendencia.

Como los gases iniciales se calientan rápidamente por encima de los 6000 °C, el CO<sub>2</sub> se disocia en monóxido de carbono (CO) y en oxígeno atómico (O). El CO se descompone a su vez en un átomo de C y uno de O. El N<sub>2</sub> se disocia en nitrógeno atómico (N), mientras que el NaCl también se disocia en Na y Cl atómico. El Ar al ser un gas inerte, no participa en ninguna reacción. El O presente se recombina formando oxígeno molecular (O<sub>2</sub>). A temperaturas por encima de los 4000 °C el compuesto ciano (CN) parece formarse, aunque no existen evidencias experimentales que lo afirmen y que por ende se formen compuestos como el ácido cianhídrico (HCN) o el cianuro de sodio (NaCN). El compuesto que contiene mayor cantidad de N es el óxido nítrico (NO). A temperaturas entre 2000 °C y 3700 °C, se forman monóxido de cloro (ClO), dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) y monóxido de sodio (NaO).

A temperaturas inferiores a 3 500 °C, el Na y el Cl se recombinan formando NaCl gaseoso, también se forma un dímero de esta misma sal (NaCl)<sub>2</sub> de baja abundancia por debajo de los 1 800 °C. Estas dos especies se condensaron en las paredes de los reactores (R1 Y R2) como componente principal del polvo analizado. Según este modelo, los productos estables finales fueron el CO, O<sub>2</sub>, NO y NaCl. La principal diferencia entre las dos atmósferas utilizadas en R1 y R2 está relacionada con el rendimiento de NO, que es aproximadamente mayor en un factor de 5 para R2.



**Fig. 60.** Equilibrio termoquímico predicho para las fracciones de mezcla molar de las especies formadas en la ablación láser en función de la temperatura, usando un programa termodinámico de especiación de equilibrios (Bale et al. 2016). La composición inicial molar de las especies fue de 0.96  $\text{CO}_2$ , 0.02  $\text{N}_2$ , 0.02 Ar y 0.001 NaCl a 1bar (R1). Sólo las especies químicas formadas por encima de la fracción de mezcla molar arriba de  $10^{-6}$  fueron consideradas.

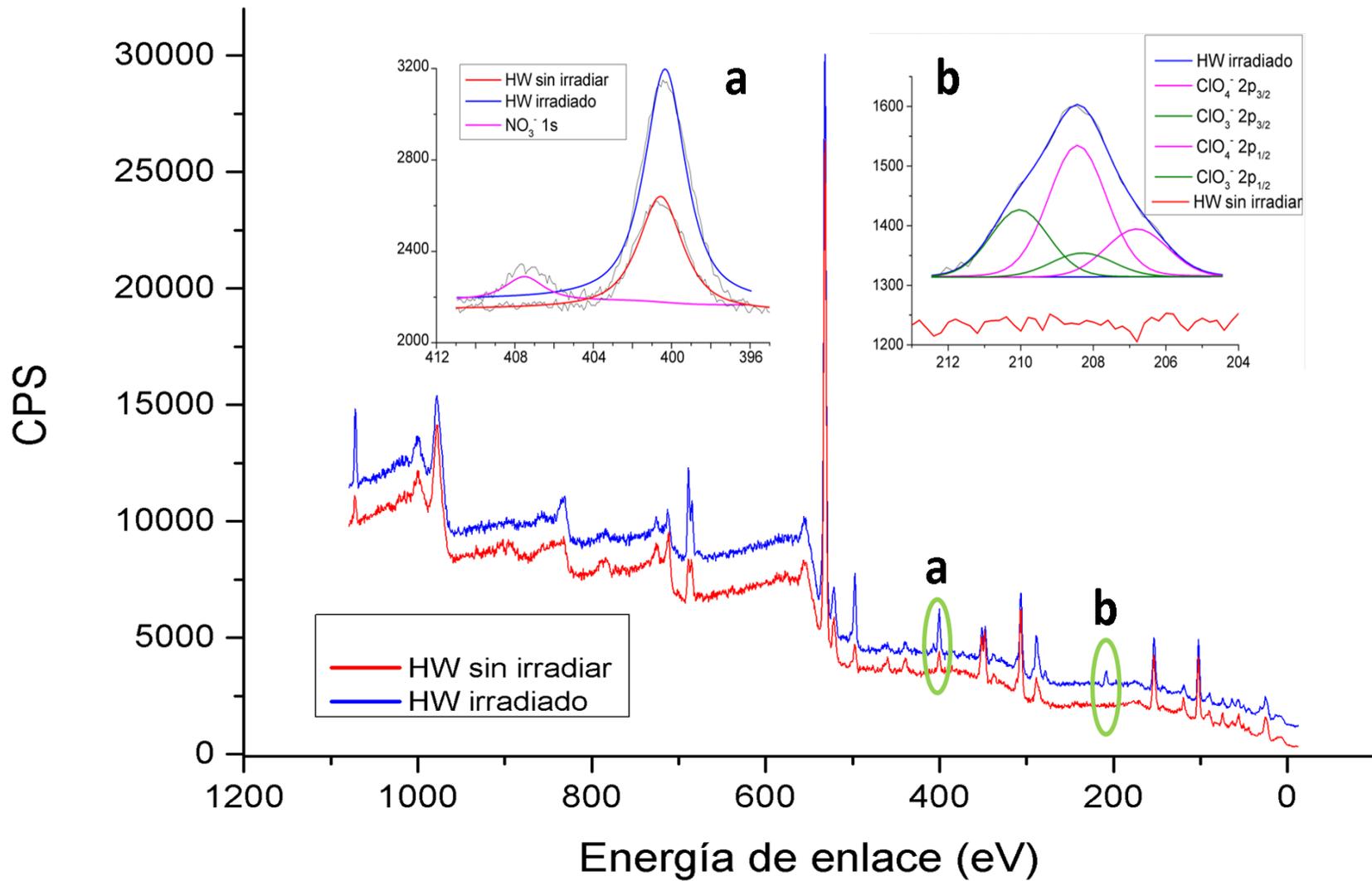


**Fig. 61.** Equilibrio termoquímico predicho para las fracciones de mezcla molar de las especies formadas en la ablación láser en función de la temperatura, usando un programa termodinámico de especiación de equilibrios (Bale et al. 2016). La composición inicial molar de las especies fue de 0.66  $\text{CO}_2$ , 0.33  $\text{N}_2$ , 0.01 Ar y 0.001 NaCl a 1bar (R2). Sólo las especies químicas formadas por encima de la fracción de mezcla molar arriba de  $10^{-6}$  fueron consideradas.

## 4.4 ANÁLISIS DE SÓLIDOS (HW): BASALTO EN ATMÓSFERA DE MARTE ACTUAL

### 4.4.1 Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) en HW

En la **Fig. 62** se muestran los espectros de XPS de las muestras de HW sin la ablación y después de la ablación. En el análisis se siguieron diferentes elementos (Fe, O, Si, C, Na, Al, Ca, Mg, Ta, N y Cl), estos últimos dos son relevantes para el presente trabajo. La **Fig. 62a** muestra la región de 411 a 395 eV, que corresponde al área del nitrógeno, para la muestra HW sin irradiar se observa un pico correspondiente al nitrógeno en 400.3 eV y para HW irradiada se observa el mismo pico en la misma región pero con mayor abundancia, esto nos indica que la muestra se enriqueció por efecto de la ablación láser al tomarlo de la atmósfera y reaccionar con algún catión (probablemente sodio). En la muestra irradiada apareció un nuevo pico a 407.3 eV, que coincide con la región característica de nitrato en 1 s a 407.4 eV. Se intentó buscar al nitrito en la región de 404 eV, sin embargo, pareciera no existir alguna aportación a la señal. En la **Fig. 62b** para la muestra HW irradiada se observa la aparición de un pico en la región de 212 a 204 eV que corresponde al cloro, este pico es característico del enlace Cl-O pudiéndose tratar de la suma de especies oxidadas del cloro, cuyos valores de energía de enlace 2p para  $\text{NaClO}_4$  es 208.5 eV, y 2p para  $\text{NaClO}_3$ , 206.4 eV y 2p para  $\text{NaClO}_2$ , 203.4 eV, respectivamente, en todos los casos el cloro tiene una aportación característica en 1/2 y 3/2, que sumados forman la señal completa de la muestra. Por su cuenta HW sin irradiar pareciera no mostrar cantidades importantes de cloro en la misma región, esto se puede deber a la redistribución de elementos que puede suceder después de la ablación, esto se comprueba con la cantidad observada antes y después de la ablación para los demás elementos analizados (Ver **Anexo 4**), donde existieron cambios en las abundancias. Finalmente al integrar los picos de todas las especies de interés, se tomó en cuenta el factor de sensibilidad del equipo para cada elemento, donde el cloro tiene un valor de 0.891 y el nitrógeno de 0.477. Utilizando estos valores, se obtuvo una proporción para  $\text{NaNO}_3/\text{NaClO}_4$  0.3, para  $\text{NaNO}_3/\text{NaClO}_3$  0.51 y en conjunto para  $\text{NaNO}_3/\text{NaClO}_x$  0.19.



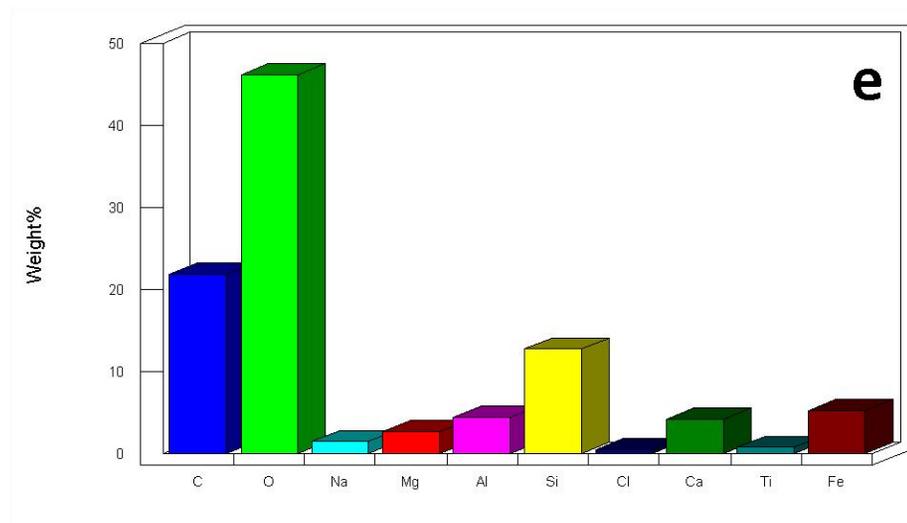
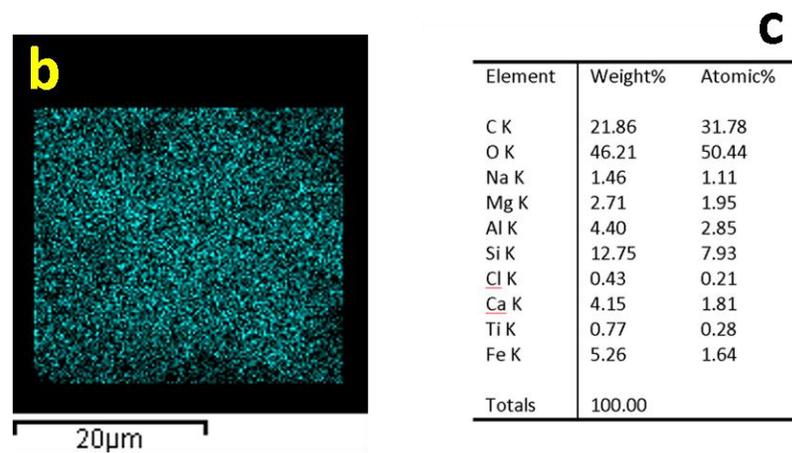
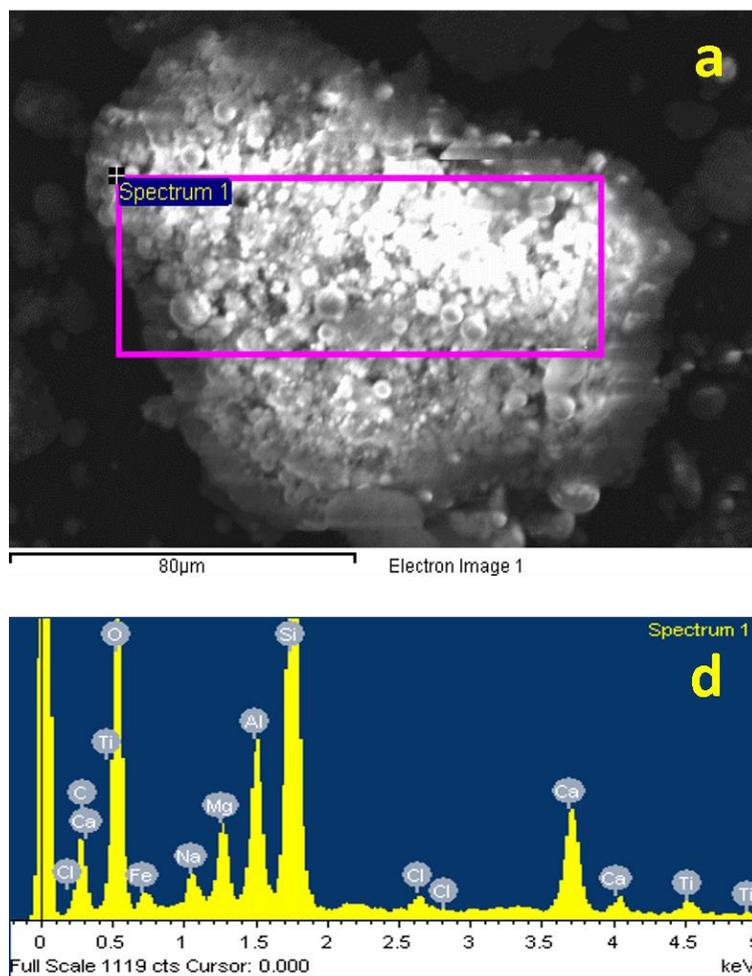
**Fig. 62.** Comparación de espectros de XPS de HW sin irradiar e irradiado. La señal correspondiente a nitrato se encuentra en 407.3 eV (a), mientras que para perclorato (b) en 208.5 eV con aportación de  $\frac{1}{2}$  (morado) y clorato en 206.4 eV también con su aportación  $\frac{1}{2}$  (verde).

#### 4.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos X (*SEM-EDX*) en HW

En la **Fig. 63** se observan los análisis hechos por *SEM-EDX* en la muestra HW después de irradiar, se sabía que la muestra contenía Cl previo a la ablación (ver **Anexo 3**), sin embargo, los datos anteriores muestran una menor concentración del Cl en comparación con lo obtenido después de la simulación de la descarga, esto puede deberse a varios factores: 1) la muestra originalmente no tiene ningún arreglo cristalino, por lo que las técnicas que utilizan sus propiedades cristalinas se ven limitadas, 2) la muestra después de irradiar muestra que el cloro parece estar distribuido homogéneamente, puede que el proceso de irradiación redistribuyera los componentes en la muestra (**Fig. 63b**).

En la **Fig. 63a** se observa sólo un grano del polvo, por lo que al hablar de la distribución de elementos lo hacemos sólo de ese punto y no de toda la muestra. Sería necesario hacer más análisis en varias muestras para tener concentraciones representativas. Lo que se pretendía con esta técnica era hacer un análisis elemental y demostrar que el cloro está presente antes (**Anexo 3**) y después de la ablación (**Fig. 63c, 63d y 63e**), lamentablemente con esta técnica no fue posible diferenciar entre un estado de oxidación y otro. Para el caso de la búsqueda de nitrógeno, los análisis indican ausencia de este elemento, esto es consistente con los análisis previos a la irradiación, donde tampoco se reportan especies relacionadas con el nitrógeno, sin embargo, no implica que no existan en niveles muy bajos de concentración.

El oxígeno se puede observar que está presente en cantidades bastante altas, muy probablemente en su totalidad asociado a óxidos de hierro y en forma de silicatos, tampoco se descarta que se haya asociado al cloro en forma de óxidos después de la ablación.



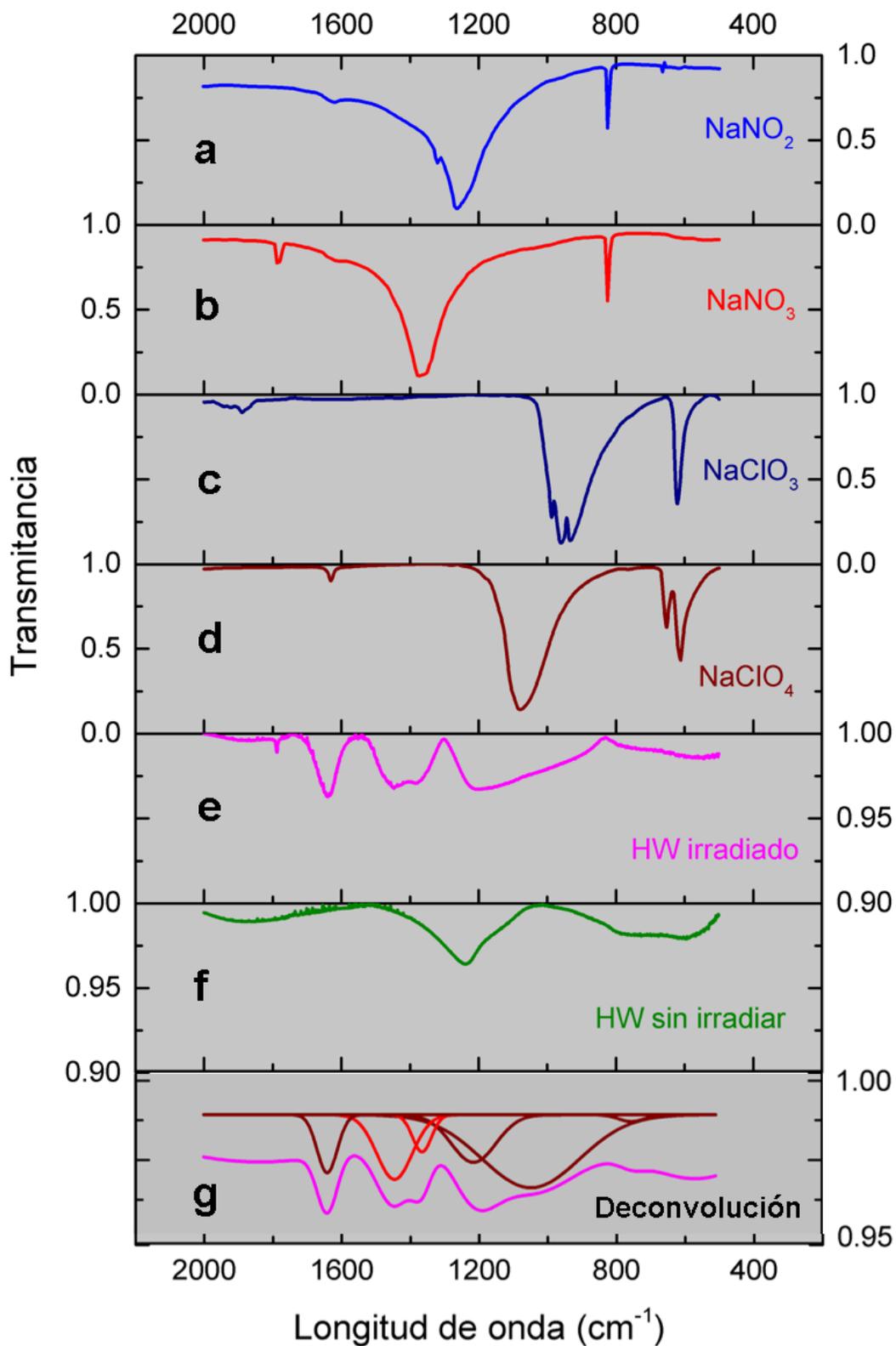
**Fig. 63.** (a) Fotografía por *SEM-EDX* de la muestra HW después de la irradiación, (b) zoom de una parte de la fotografía donde se observa que el Cl (agua) está distribuido homogéneamente, (c, d y e) proporción e identificación de los elementos presentes en la muestra. En la tabla (c) se muestran valores semicuantitativos de los elementos presentes.

### 4.4.3 Espectroscopía Infrarroja (IR) en HW

En la **Fig. 64** se muestran los espectros infrarrojos para nitrito ( $\text{NaNO}_2$ ), nitrato ( $\text{NaNO}_3$ ), clorato ( $\text{NaClO}_3$ ), perclorato ( $\text{NaClO}_4$ ), la muestra con alteración (HW irradiado), la muestra sin alteración (HW sin irradiar) y la deconvolución de los picos obtenidos de interés. El análisis IR de los enlaces y configuraciones de todas las especies mencionadas ya fue realizado previamente (ver sección **4.1.1**), por lo que sólo retomaremos brevemente información relevante.

La tensión asimétrica del  $\text{NO}_2$  ( $\nu_3$ ) (**Fig. 64a**) que se encuentra a  $1371\text{ cm}^{-1}$  puede estar aportando parte de la señal de HW, sin embargo, es difícil asegurarlo, ya que en la misma región para la muestra que no está irradiada, existe una señal probablemente asociada a Si. El espectro del ion nitrato (**Fig. 64b**), posee una configuración geométrica triangular plana que corresponde a los enlaces N-O en la simetría denominada  $D_{3h}$ , el nitrato posee dos modos de tensión vibracional y dos de flexión. Las tres bandas mayoritarias del clorato (**Fig. 64c**) que se encuentran a  $\sim 1900$ ,  $\sim 950$  y  $\sim 510\text{ cm}^{-1}$  también coinciden con un aumento en dichas regiones para la muestra HW. El ion perclorato, por su parte, tiene una estructura geométrica de tipo tetraédrica ( $T_d$ ) (**Fig. 64d**); éste posee 2 bandas intensas en  $1100\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) y en  $627\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ). La banda  $\nu_3$ , tanto del nitrato como del perclorato, parecen coincidir con la muestra HW irradiada (**Fig. 64e**), que presentaron una señal que no existía previo a la irradiación (**Fig. 64f**). La muestra HW irradiada presenta en general una señal que pudiera ser la suma de todas las especies previamente analizadas.

A pesar de encontrarse en concentraciones muy bajas y de no ser picos bien definidos, la señal de HW irradiada demuestra que hubo un cambio en el basalto, es probable que al ser una muestra que posee en su mayoría silicatos, las señales de otros compuestos pudieran quedar ligeramente desplazadas. También debe ser tomada en cuenta la concentración inicial del cloro (0.004 %), es probable que estas señales se encuentren en el límite de detección, sin embargo, no se puede descartar la formación de compuestos oxidantes del cloro y nitrógeno en la muestra. Haciendo una estimación de la integración del área bajo la curva de la deconvolución (**Fig. 64g**), se obtiene una proporción  $\text{NaNO}_3/\text{NaClO}_4$  0.37.



**Fig. 64.** Espectros de nitrato (a), perclorato (b), HW sin ablación (c) y HW con ablación (d). Existen indicios que parecen indicar la presencia de compuestos oxidantes formados después de la ablación.

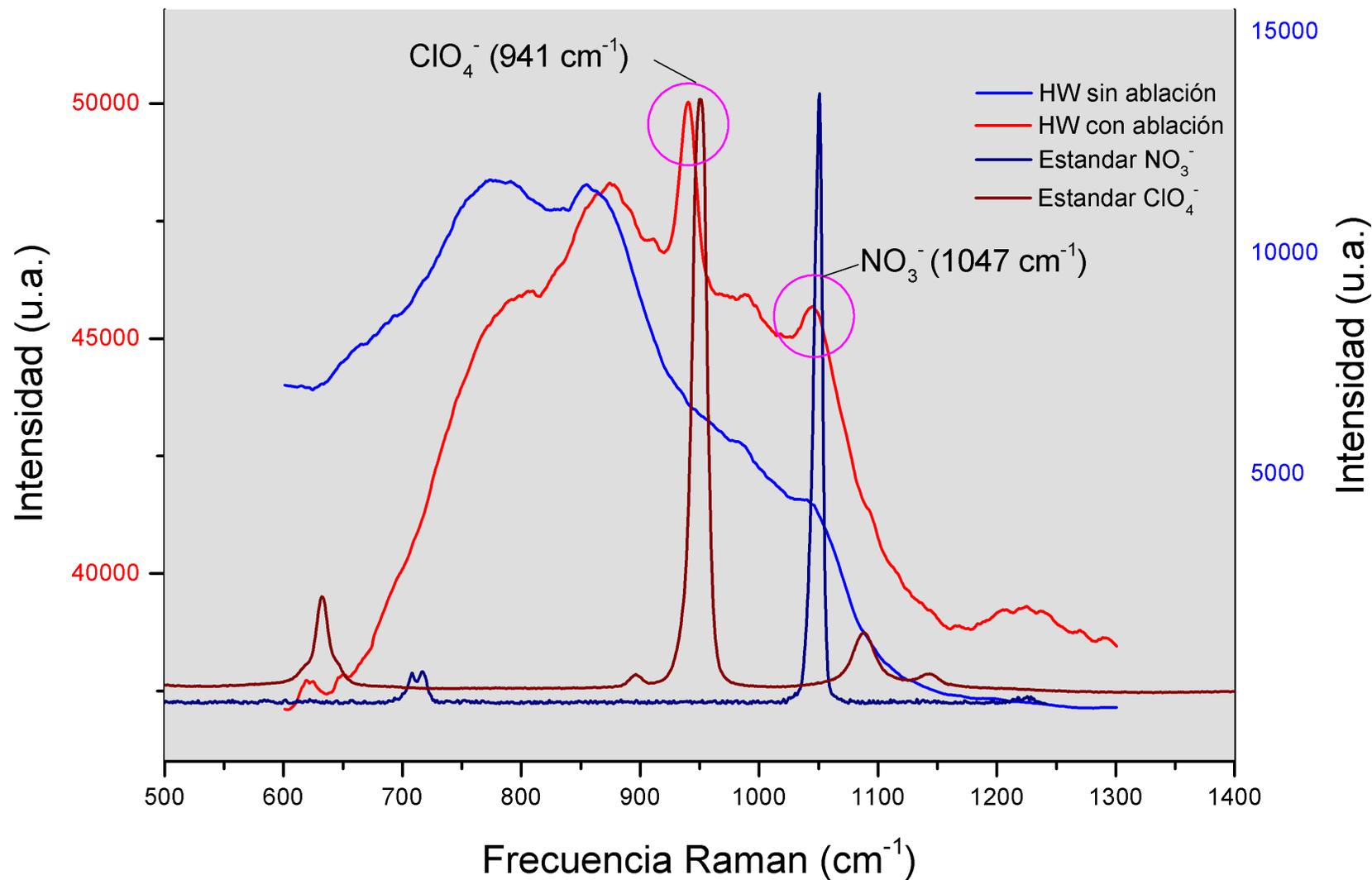
#### 4.4.5 Espectroscopía Raman

El análisis Raman se realizó en la muestra sin alterar y después de la ablación, en la **Fig. 65** se muestran los espectros Raman de ambas muestras y de dos referencias puras de nitrato ( $\text{NaNO}_3$ ) y perclorato ( $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Las señales de HW con ablación (rojo) en los picos a  $941 \text{ cm}^{-1}$  y  $1044 \text{ cm}^{-1}$  coinciden con las señales principales de referencias de perclorato ( $952 \text{ cm}^{-1}$ ) y nitrato ( $1052 \text{ cm}^{-1}$ ), respectivamente (Gu et al. 2004; Ianoul, Coleman, and Asher 2002); para el pico del estándar de perclorato, éste se encuentra ligeramente desplazado a la izquierda, probablemente debido a la presencia de una molécula de agua en su estructura.

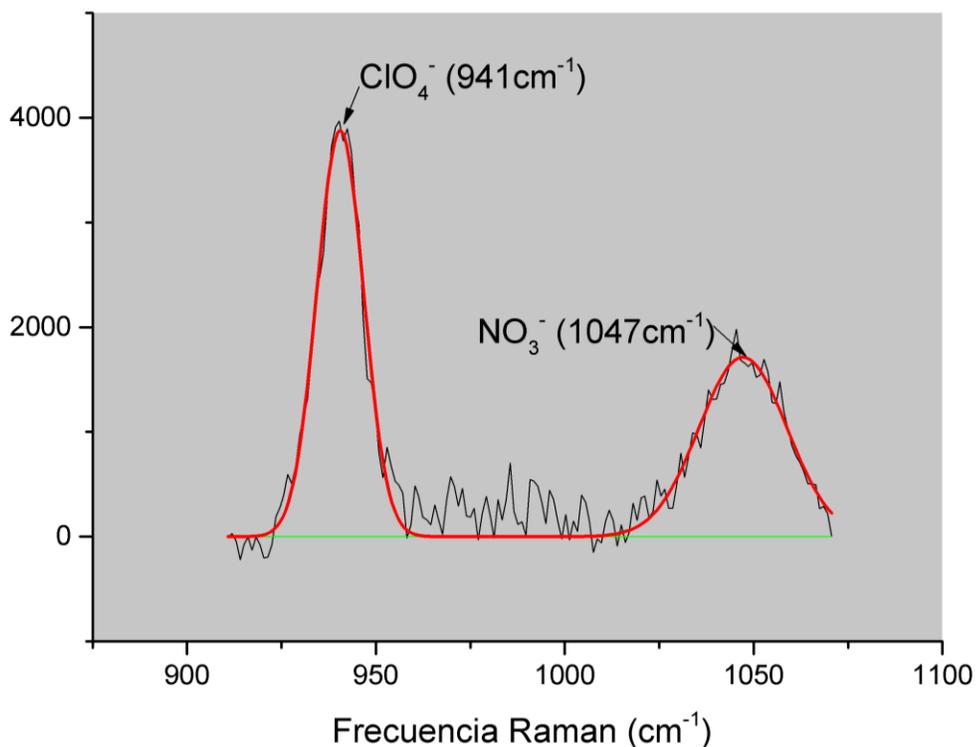
No debe perderse de vista que el basalto es rico en silicatos (Si-O) y este compuesto tiene una banda principal alrededor de los  $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  que pudiera estar aumentando la señal observada, sin embargo, también posee señales características a  $\sim 570$  y  $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$  (White and Minser 1984) que no se observan en el espectro, lo cual hace pensar que se tiene la presencia de nitrato y perclorato formado después de la ablación láser.

Por su parte, la muestra de basalto sin ablación (azul) tiene un comportamiento característico al de la obsidiana (Di Muro et al. 2009), el cual es un vidrio amorfo, esto nos indica que no existía una aportación previa de alguna sal oxidada de cloro o nitrógeno.

Al hacer la deconvolución de los picos de interés y corregir su línea base (**Fig. 66**), se determinó que existe una proporción  $\text{NaNO}_3/\text{NaClO}_4$  0.81, el posible corrimiento de la señal a la izquierda también puede deberse a la unión del anión con diferentes cationes, pues en la muestra existe Na, Ca y Mg.



**Fig. 65.** Espectros Raman de HW sin ablación (azul), HW con ablación (rojo), estándar de nitrato (azul oscuro) y estándar de perclorato (guinda). Las bandas a  $941$  y  $1047 \text{ cm}^{-1}$  de HW, coinciden con las principales señales de los compuestos referencia (perclorato y nitrato, respectivamente).



**Fig. 66.** Deconvolución de los picos a 941 y 1047 cm<sup>-1</sup> atribuidos a la presencia de perclorato y nitrato, respectivamente.

#### 4.5 Integración de resultados

Durante décadas se han propuesto diferentes mecanismos de formación de oxidantes en Marte (Carrier 2017; Carrier and Kounaves 2015a; Catling et al. 2010; Smith et al. 2014; Wang and Jacson 2018; Wilson et al. 2016) para entender su distribución y naturaleza en la superficie, e intentar de dar una explicación a los resultados de los experimentos biológicos de los Vikingo en los años 70's y saber cómo pudo haber afectado a la vida en el pasado y sus vestigios (de existir) en la actualidad (Sutter et al. 2017b).

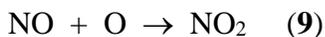
En el presente trabajo se utilizaron diferentes técnicas analíticas para la búsqueda de óxidos de nitrógeno en forma sólida (nitrato y nitrito) y de óxidos de cloro (perclorato, clorato, clorito e hipoclorito), así como de gases oxidantes de ambos elementos (NO<sub>2</sub>, NO, Cl<sub>2</sub>, ClO y ClO<sub>2</sub>); sin embargo, es complicado diferenciar entre un compuesto y otro en una mezcla de todas las sales, ya que poseen propiedades electroquímicas parecidas y algunos como el perclorato pueden ser el principal interferente en la detección de otros, como los nitratos y viceversa. Esto lo pudimos

observar en el ártico marciano con la sonda *Phoenix* (Hecht et al. 2009), cuando se pretendió buscar nitrato y se encontró una señal más intensa perteneciente al perclorato.

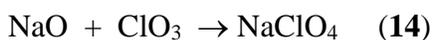
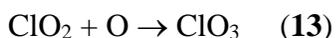
Los experimentos realizados partieron del hecho en el que los fenómenos eólicos como las Tormentas y Torbellinos de polvo y/o arena (*DDs*), son fenómenos muy comunes en la superficie de Marte (Forget et al. 2008), producen descargas eléctricas por efecto de la triboelectricidad entre las partículas finas dentro de ellos (Izvekova and Popel 2017), donde las más pequeñas adquieren carga negativa y las de mayor tamaño carga positiva (Lacks and Levandovsky 2007), generando así un diferencial de potencial eléctrico que puede impactar a los minerales de la superficie, por ejemplo NaCl en el basalto marciano.

Esta formación de compuestos oxidantes puede darse según las reacciones **9**, **10**, **11**, **12**, **13** y **14** dentro de R1 y R2, que fueron identificadas, con sus respectivas limitaciones, por diferentes técnicas analíticas.

En el caso de la formación de nitrato se involucra la reacción entre óxidos de nitrógeno y el NaCl (DeMore et al. 1997; Li et al. 2006):



Por otro lado, en la formación de perclorato se ven involucradas especies oxidantes del cloro con óxidos de sodio (Atkinson et al. 2007; Baulch et al. 1981):



En el caso de la técnica de *IR* para R1 se intentó identificar el clorito y clorato, pero no se observaron coincidencias en las bandas de absorción; caso contrario para el nitrato y perclorato, los cuales después de un tratamiento de datos en donde se hizo la deconvolución de picos de los

espectros, se supo que estaban presentes en la muestra, una mezcla de ambas sales, haciendo que la del nitrato casi cubriera y enmascarara por completo a la del perclorato.

Para el caso de *TGS-DSC-MS* se pretendió hacer lo mismo, coincidiendo los picos de R1 y R2 con el estándar del perclorato y nitrato, respectivamente, estos análisis quizás sean los de mayor relevancia, ya que en Marte, la técnica e instrumentación que utiliza el *Curiosity* es la más parecida, además aquí la presencia de ambas sales fue indudablemente comprobada.

Los resultados fueron corroborados con la presencia de picos característicos en *XRD*, que también identificó ambas sales haciendo una lectura semicuantitativa, la cual se dificultó porque las concentraciones de estas sales están casi en el límite de detección de la técnica. La razón por la cual en R1 encontramos perclorato y no nitrato y en R2 nitrato y no perclorato, está directamente relacionada con la cantidad de gases en la atmósfera, pues R1 posee  $\text{CO}_2$  (96 %) y  $\text{N}_2$  (2 %), mientras que R2 tiene mucho más nitrógeno (33 %) y menos  $\text{CO}_2$  (66 %).

La presencia de nitritos y nitratos en la muestra R1 y R2 por UV-visible fue sorprendente, pues los experimentos indican que el nitrito se formó junto con el perclorato y nitrato a causa de la ablación láser, esto se comprobó al hacer el complejo colorimétrico sin la reducción con zinc, y después se observó un aumento en la señal cuando se realizó dicha reducción. Esta técnica, al igual que la cromatografía de iones son quizás las más precisas y adecuadas, pues de existir sólo un ion oxidado de interés en la muestra, éste reaccionará indistintamente con el reductor, sin embargo, al estar presentes en una mezcla compleja en concentraciones diferentes, estos iones compiten a nivel oxidativo, además de estar sujetos a posibles dismutaciones entre ellos al encontrarse disueltos en disolución.

Esto último también afecta particularmente a la cromatografía, aquí se agrega una variable más a considerar, pues para que la muestra sea introducida al equipo, debe disolverse en agua desionizada, lo cual se ha observado, en trabajos anteriores, que altera por completo la química y naturaleza de la muestra, dado que pueden existir una serie de dismutaciones entre todos los oxidantes y generar concentraciones diferentes a las iniciales, obteniendo así posibles falsos positivos, negativos y/o aumentos y/o disminución de uno o varios compuestos oxidantes (Martínez-Pabello 2012).

En el caso de los gases oxidantes, por cuestiones técnicas, sólo fue posible hacer su identificación; se observó que la reactividad de éstos afecta a los equipos analíticos, por lo que es necesario implementar una nueva técnica de cuantificación de ellos, quizás disolviéndolos (aunque pudiera existir el mismo efecto de dismutación) o utilizando materiales resistentes a la corrosión.

Finalmente pudieron ser monitoreadas sus masas  $m/z$  y presuponer de manera indirecta la presencia de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}$ ,  $\text{ClO}_2$  y  $\text{NO}$  cuando se oxidó  $\text{KI}$  en presencia de almidón y observar el complejo colorido azul-violeta intenso. Todos estos resultados son consistentes con lo obtenido en el modelo computacional, que predice la formación de los compuestos antes mencionados al introducir en el programa la cantidad molar de cada especie presente en los reactores R1 y R2, y tomando en cuenta la acción de las altas temperaturas generadas por el plasma.

Cabe señalar que todos los mecanismos de formación de oxidantes propuestos por diferentes autores involucran siempre la presencia de agua, que en Marte es muy limitada. Los experimentos realizados en R1 y R2 se dan sin la participación del agua en estado líquido, lo cual abre una nueva línea de investigación en la exploración de los oxidantes en Marte. En los experimentos, las proporciones entre  $\text{NaNO}_3/\text{NaClO}_4$  son muy altas en comparación con lo encontrado por el *Curiosity*, que van de  $\sim 0.06$  a  $0.49$  (Glavin et al. 2013; Stern et al. 2017; Stern et al. 2015), esto nos habla de un proceso que a pesar de ser común, quizás no sea el actor principal en la formación de oxidantes en Marte actualmente, no obstante es plausible sugerir que el  $\text{NaCl}$  es volatilizado a la atmósfera por acción de las descargas eléctricas a la superficie marciana dentro de torbellinos y tormentas de arena y que una vez que se encuentran suspendidas en la atmósfera, los diferentes procesos fotoquímicos propuestos por diversos autores puedan darse para finalmente formar  $\text{ClO}_x$  y  $\text{NO}_x$ .

Para el caso del basalto de Hawái (HW) análogo a Marte, al ser una matriz mucho más compleja, los resultados fueron diferentes a los de la Halita pura, el basalto contenía inicialmente una concentración muy baja de cloro y nitrógeno (ver **Anexo 3 y 4**), es por ello que la identificación de oxidantes también se intentó con diferentes técnicas analíticas.

Si bien la muestra es mucho más compleja, el basalto de Hawái resulta ser el mejor análogo geoquímico natural terrestre, pues una gran porción de la superficie marciana posee características muy similares, ya que ambos presentan una historia de vulcanismo (Marlow et al. 2008).

Es por esto que el experimento HW fue el que más se acercó a simular un ambiente geológico y atmosférico de Marte.

El análisis de HW por *XPS* nos permitió identificar nitrato, perclorato y muy probablemente clorato, esto es importante ya que existen pocos estudios en donde se identifiquen a las diferentes especies oxidadas del cloro, de quienes comúnmente se infiere su presencia como especies intermediarias en la formación de percloratos. La presencia clara del nitrato nos habla de una fijación por descargas eléctricas, lo cual implica que el  $N_2$  en Marte puede depositarse y acumularse en la superficie sin la necesidad de actividad biológica.

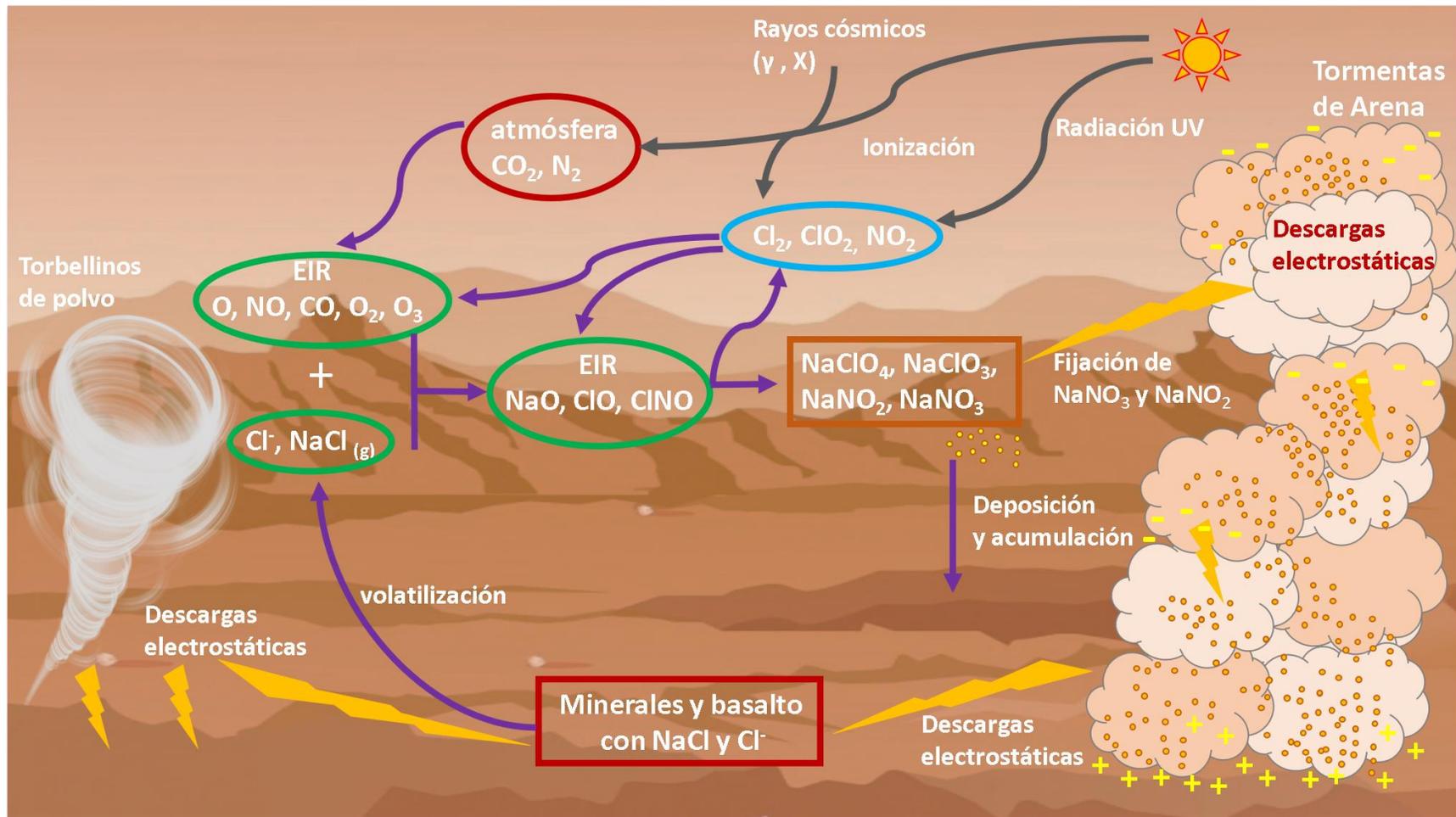
Para el caso de la *SEM-EDX* se realizó con la finalidad de observar la composición química elemental de la muestra, por esta técnica no es posible diferenciar entre los estados de oxidación de las moléculas; sin embargo, nos brindó información acerca de cuáles son los posibles cationes con los que los aniones de nitrato y perclorato pudieran estar asociándose. A manera de perspectiva y continuidad del presente trabajo se propone realizar un análisis clásico de lámina delgada y/o XRD para entender la naturaleza de la muestra inicial (basalto).

La Espectroscopía Infrarroja también determinó la presencia de nitratos y óxidos de cloro, estos últimos no pudieron ser bien identificados ya que en la señal pueden estar traslapadas las bandas características de clorato y perclorato, esto es consistente con los resultados de *XPS*, y con la formación de diferentes  $ClO_x$  por la descomposición radiolítica misma de los percloratos al ser irradiados (Quinn et al. 2011), cuyas especies formadas (por ejemplo el clorato) pueden estar enriqueciendo la señal. La presencia de nitrato por su parte es más evidente, sin embargo, la posible aportación de nitrito en la muestra no se descarta.

Finalmente por medio de la Espectroscopía Raman también se identificaron los nitratos y percloratos, que a pesar de estar enmascarados por una gran señal característica del basalto, se pudo hacer una estimación de las proporciones en las que se encontraban. Las proporciones de  $NaNO_3/NaClO_4$  en las técnicas usadas se acercan más a los valores obtenidos por el *Curiosity* que van de ~ 0.06 a 0.49 (Glavin et al. 2013; Stern et al. 2017; Stern et al. 2015). Los resultados  $NaNO_3/NaClO_4$  obtenidos en el presente trabajo fueron de los ~0.19 a los 0.81 en las muestras de HW, que son mucho más bajas en comparación con las abundancias de Halita, que van de ~6 a 28.

En general ambos experimentos fueron consistentes con las especies formadas (nitritos, nitratos, cloratos y percloratos), en el caso de HW no se realizaron los análisis de gases oxidantes, sin embargo, de existir, deben encontrarse en cantidades muy bajas.

Todo lo anterior abre la posibilidad para suponer un mecanismo de formación de perclorato por triboelectricidad en tormentas y torbellinos de arena sin la presencia de agua, una parte de estos oxidantes del cloro se pueden formar a partir de la volatilización de NaCl y Cl<sup>-</sup> por las descargas eléctricas en el polvo basáltico, donde también pueden existir minerales que contengan cloro, como la apatita (Evans and Moore 1968), después, por acción misma de los fenómenos eólicos, suben a la atmósfera donde pueden sufrir procesos fotocatalíticos ya conocidos (Catling et al. 2010). Otra parte se puede formar por la interacción de NaCl y Cl<sup>-</sup> con Especies Intermedias Reactivas (EIR) de la atmósfera marciana, que son producto de las mismas descargas y de la fotólisis de los diferentes tipos de radiación que reaccionan con la atmósfera. Finalmente estos óxidos se depositan y acumulan en la superficie. El nitrógeno a su vez, puede ser fijado de la atmósfera a la superficie en forma de nitratos y nitritos por las descargas eléctricas en los torbellinos y tormentas de arena. También se forman compuestos gaseosos oxidantes (Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub>) que vuelven a ser fotolizados y forman EIR (**Fig. 67**).



**Fig. 67.** Propuesta de formación de compuestos oxidantes ( $\text{ClO}_x$  y  $\text{NO}_x$ ). Descargas eléctricas producidas por triboelectricidad en el frote de partículas dentro de torbellinos y tormentas de arena y polvo impactan en minerales y basalto con  $\text{NaCl}$  y  $\text{Cl}^-$ , estos compuestos se volatilizan a causa del plasma generado y quedan disponibles en la atmósfera, donde reaccionan con las Especies Intermedias Reactivas (EIR), éstas son el resultado de la fotólisis de  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  de la atmósfera marciana por diferentes tipos de radiación (Rayos cósmicos  $\gamma$ ,  $x$ , UV y triboelectricidad). Al reaccionar estas especies forman otras EIR, que finalmente dan lugar a la formación de los compuestos oxidados del cloro y nitrógeno. Para este último se plantea que pueda ser fijado por las mismas descargas y radiación. Finalmente ambos se depositan y acumulan en la superficie. También se forman compuestos gaseosos oxidantes ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  y  $\text{NO}_2$ ) que vuelven a ser fotolizados y forman EIR. Este proceso no implica la presencia de agua.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES

- Se simularon descargas eléctricas en una atmósfera de Marte actual y primitivo, haciendo ablación láser en una muestra de Halita pura y basalto de Hawái, donde se comprobó que se formaron diferentes especies sólidas y gaseosas oxidadas del cloro y nitrógeno.
- Se identificaron semicuantitativamente nitratos, nitritos, cloratos y percloratos, usando las técnicas de Difracción de Rayos X (*XRD*), Termogravimetría acoplada a Calorimetría Diferencial de Barrido y Espectrometría de Masas (*TGA-DSC-MS*), Espectroscopía Infrarroja (*IR*), Espectroscopía Ultravioleta-Visible (*Uv-Visible*) y Cromatografía de Líquidos con detección conductimétrica, a partir de la ablación de Halita en una atmósfera de Marte primitivo y actual.
- Se identificó la presencia de gases oxidantes (posiblemente  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  y  $\text{NO}$ ) en una atmósfera de Marte actual, mediante Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (*GC-MS*).
- Se identificaron semicuantitativamente nitratos, nitritos, cloratos y percloratos usando las técnicas de Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (*XPS*), Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM*), Espectroscopía Infrarroja (*IR*) y Espectroscopía Raman, a partir de una muestra de basalto Hawaiano en una atmósfera de Marte actual.
- Se determinó que la influencia de una matriz compleja (basalto de Hawái) en la formación de compuestos oxidantes ( $\text{NO}_x$  y  $\text{ClO}_x$ ) es determinante en la proporción  $\text{NaNO}_3/\text{NaClO}_4$ , siendo más baja y similar a Marte en el caso del basalto Hawaiano y con valores mucho más altos en la Halita pura.
- El modelo computacional predijo la formación de los compuestos oxidantes encontrados en los experimentos con Halita y HW.
- Se realizó y demostró la propuesta de un mecanismo de formación de compuestos oxidantes del cloro y nitrógeno mediante la simulación de triboelectricidad en torbellinos y tormentas de arena sin la presencia de agua.

## REFERENCIAS

- Allen, C. C. et al. 1999. "Effects of Sterilizing Doses of Gamma Radiation on Mars Analog Rocks and Minerals." *Journal of Geophysical Research: Planets* 104(E11): 27043–66.
- Archer, P. D. et al. 2014. "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(1): 237–54.
- . 2015. "Oxychlorine Species On Mars: The Gale Crater Story." *Lunar and Planetary Science Conference XLVI* 46: 2971.
- Arvidson, R. E. et al. 2008. "Spirit Mars Rover Mission to the Columbia Hills, Gusev Crater: Mission Overview and Selected Results from the Cumberland Ridge to Home Plate." *Journal of Geophysical Research E: Planets* 113(12).
- Atkinson, R et al. 2007. *7 Atmos. Chem. Phys Atmospheric Chemistry and Physics Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Volume III-Gas Phase Reactions of Inorganic Halogens*.
- Atreya, S. K. et al. 2006. "Oxidant Enhancement in Martian Dust Devils and Storms: Implications for Life and Habitability." *Astrobiology* 6(3): 439–50.
- Bada, J. L. et al. 2005. "New Strategies to Detect Life on Mars." *Astronomy and Geophysics* 46(6).
- Bale, C W et al. 2016. "FactSage Thermochemical Software and Databases, 2010–2016." *Calphad* 26(2): 189–228.
- Ballou, E. V. et al. 1978. "Chemical Interpretation of Viking Lander 1 Life Detection Experiment." *Nature* 271(5646): 644–45.
- Balme, M., and R. Greeley. 2006. "Dust Devils on Earth and Mars." *Reviews of Geophysics* 44(3): 1–22.
- Banin, A., and L. Margulies. 1983. "Simulation of Viking Biology Experiments Suggests Smectites Not Palagonites, as Martian Soil Analogues." *Nature* 305(5934): 523–25.
- Banin, A., L. Margulies, and Y. Chen. 1985. "Iron-Montmorillonite: A Spectral Analog of Martian Soil." *Journal of Geophysical Research* 90(S02): C771.
- Baulch, DL, J Duxbury, SJ Grant, and DC Montague. 1981. "Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions. Volume 4. Homogeneous Gas Phase Reactions of Halogen- and Cyanide-Containing Species." *National Standard Reference Data System*.
- Berthelier, J.J, R Grard, H Laakso, and M Parrot. 2000. "ARES, Atmospheric Relaxation and Electric Field Sensor, the Electric Field Experiment on NETLANDER." *Planetary and Space Science* 48(12–14): 1193–1200.
- Besedina, Yu. N., and S. I. Popel. 2007. "Nano- and Microscale Particles and Global Electromagnetic Resonances in the Earth-Ionosphere Cavity." *Plasma Physics Reports* 33(2): 138–45.
- Bibring, Jean-pierre. 2005. "Comparative Planetology , Mars and Exobiology." *Lectures in astrobiology I*: 353–83.
- Bibring, JP et al. 2006. "Global Mineralogical and Aqueous Mars History Derived from OMEGA/Mars Express Data." *Science* 312(5772): 400–404.
- Biemann, K. et al. 1976. "Search for Organic and Volatile Inorganic Compounds in Two Surface Samples from the Chryse Planitia Region of Mars." *Science* 194(4260): 72–76.
- . 1977. "The Search for Organic Substances and Inorganic Volatile Compounds in the Surface of Mars." *Journal of Geophysical Research* 82(28): 4641–58.
- Bish, D. L. et al. 2013. "X-Ray Diffraction Results from Mars Science Laboratory: Mineralogy of

- Rocknest at Gale Crater.” *Science* 341(6153).
- Bishop, Janice L. et al. 2009. “Mineralogy of Juventae Chasma: Sulfates in the Light-Toned Mounds, Mafic Minerals in the Bedrock, and Hydrated Silica and Hydroxylated Ferric Sulfate on the Plateau.” *Journal of Geophysical Research* 114: E00D09.
- Bishop, JL, P Schiffman, and E Murad. 2007. “Characterization of Alteration Products in Tephra from Haleakala, Maui: A Visible-Infrared Spectroscopy, Mossbauer Spectroscopy, XRD, EMPA and TEM Study.” *Clays and Clay Minerals* 55(1): 1–17.
- Blackburn, T. R., H. D. Holland, and G. P. Ceasar. 1979. “Viking Gas Exchange Reaction: Simulation on UV-Irradiated Manganese Dioxide Substrate.” *Journal of Geophysical Research* 84(B14): 8391.
- Blake, D. et al. 2012. “Characterization and Calibration of the CheMin Mineralogical Instrument on Mars Science Laboratory.” *Space Science Reviews* 170(1–4): 341–99.
- . 2013. “Curiosity at Gale Crater, Mars: Characterization and Analysis of the Rocknest Sand Shadow.” *Science* 341(6153).
- Boynton, W. V. et al. 2001. “Thermal and Evolved Gas Analyzer: Part of the Mars Volatile and Climate Surveyor Integrated Payload.” *Journal of Geophysical Research E: Planets* 106(E8): 17683–98.
- . 2007. “Concentration of H, Si, Cl, K, Fe, and Th in the Low- and Mid-Latitude Regions of Mars.” *Journal of Geophysical Research* 112(E12): E12S99.
- . 2009. “Evidence for Calcium Carbonate at the Mars Phoenix Landing Site.” *Science* 325(5936): 61–64.
- Brückner, J., G. Dreibus, R. Rieder, and H. Wänke. 2003. “Refined Data of Alpha Proton X-Ray Spectrometer Analyses of Soils and Rocks at the Mars Pathfinder Site: Implications for Surface Chemistry.” *Journal of Geophysical Research: Planets* 108(E12).
- Buch, A. et al. 2009. “Development of a Gas Chromatography Compatible Sample Processing System (SPS) for the in-Situ Analysis of Refractory Organic Matter in Martian Soil: Preliminary Results.” *Advances in Space Research* 43(1): 143–51.
- Burns, Roger G. 1980. “Does Feroxyhyte Occur on the Surface of Mars?” *Nature* 285(5767): 647–647.
- Cabane, M. et al. 2004. “Did Life Exist on Mars? Search for Organic and Inorganic Signatures, One of the Goals for ‘SAM’ (Sample Analysis at Mars).” *Advances in Space Research* 33(12): 2240–45.
- Cantor, Bruce A. 2007. “MOC Observations of the 2001 Mars Planet-Encircling Dust Storm.” *Icarus* 186(1): 60–96.
- Cantor, Bruce A., Katharine M. Kanak, and Kenneth S. Edgett. 2006. “Mars Orbiter Camera Observations of Martian Dust Devils and Their Tracks (September 1997 to January 2006) and Evaluation of Theoretical Vortex Models.” *Journal of Geophysical Research: Planets* 111(E12).
- Carey, Rebecca, Valérie Cayol, Michael Poland, and Dominique Weis, eds. 2015. *Hawaiian Volcanoes*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc.
- Carrier, B. L. 2017. “Next Steps Forward in Understanding Martian Surface and Subsurface Chemistry.” *Journal of Geophysical Research: Planets* 122(9): 1951–53.
- Carrier, B. L., and S. P. Kounaves. 2015a. “The Origins of Perchlorate in the Martian Soil.” *Geophysical Research Letters* 42(10): 3739–45.
- Carrier, B.L., and S. P. Kounaves. 2015b. “Oxidation of Chloride to Perchlorate Under Ambient Mars Conditions.” *45th Lunar and Planetary Science Conference (C)*: 2–3.
- Casagrande, Susana Petrick, and Ronald Castillo Blanco. 2004. “Método de Rietveld Para El

- Estudio de Estructuras Cristalinas.” *Laboratorio de Dotación, Facultad de Ciencias, Univerisdad Nacional de Ingenieria*. 2(1): 1–5.
- Catling, D. C. et al. 2010. “Atmospheric Origins of Perchlorate on Mars and in the Atacama.” *Journal of Geophysical Research E: Planets* 115(1): 1–15.
- Choi, D. S., and C. M. Dundas. 2011. “Measurements of Martian Dust Devil Winds with HiRISE.” *Geophysical Research Letters* 38(24).
- Chun, Sandy F. S., Kevin D. Pang, James A. Cutts, and Joseph M. Ajello. 1978. “Photocatalytic Oxidation of Organic Compounds on Mars.” *Nature* 274(5674): 875–76.
- Clark, Benton C. et al. 1982. “Chemical Composition of Martian Fines.” *Journal of Geophysical Research* 87(B12): 10059.
- Clark, Benton C., and Samuel P. Kounaves. 2016. “Evidence for the Distribution of Perchlorates on Mars.” *International Journal of Astrobiology* 15(4).
- Cockell, Charles S et al. 2000. “The Ultraviolet Environment of Mars: Biological Implications Past, Present, and Future.” *Icarus* 146: 343–59.
- Conti, V J, and A W Williams. 1975. “Ionization Growth in Carbon Dioxide.” *Journal of Physics D: Applied Physics* 8(18): 2198–2207.
- Crandall, Parker B., Sándor Góbi, Jeffrey Gillis-Davis, and Ralf I. Kaiser. 2017. “Can Perchlorates Be Transformed to Hydrogen Peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Products by Cosmic Rays on the Martian Surface?” *Journal of Geophysical Research: Planets* 122(9): 1880–92.
- Cushing, Glen E., Timothy N. Titus, and Philip R. Christensen. 2005. “THEMIS VIS and IR Observations of a High-Altitude Martian Dust Devil.” *Geophysical Research Letters* 32(23): L23202.
- Dasgupta, Purnendu K. et al. 2005. “The Origin of Naturally Occurring Perchlorate: The Role of Atmospheric Processes.” *Environmental Science & Technology* 39(6): 1569–75.
- Delory, Gregory T. et al. 2006. “Oxidant Enhancement in Martian Dust Devils and Storms: Storm Electric Fields and Electron Dissociative Attachment.” *Astrobiology* 6(3): 451–62.
- DeMore, WB, SP Sander, DM Golden, and RF Hampson. 1997. “Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. Evaluation No. 12.”
- Duncan, P. Brent, Robert D. Morrison, and Emily Vavricka. 2005. “Forensic Identification of Anthropogenic and Naturally Occurring Sources of Perchlorate.” *Environmental Forensics* 6(2): 205–15.
- Dundas, Colin M. et al. 2017. “Granular Flows at Recurring Slope Lineae on Mars Indicate a Limited Role for Liquid Water.” *Nature Geoscience* 10(12): 903–7.
- Dundas, Colin M., Serina Diniega, and Alfred S. McEwen. 2015. “Long-Term Monitoring of Martian Gully Formation and Evolution with MRO/HiRISE.” *Icarus* 251: 244–63.
- Ehlmann, Bethany L. et al. 2008. “Clay Minerals in Delta Deposits and Organic Preservation Potential on Mars.” *Nature Geoscience* 1(6): 355–58.
- Ellehoj, M. D. et al. 2010. “Convective Vortices and Dust Devils at the Phoenix Mars Mission Landing Site.” *Journal of Geophysical Research E: Planets* 115(4): 1–18.
- Emerson, David, and Craig L Moyer. 2002. “Neutrophilic Fe-Oxidizing Bacteria Are Abundant at the Loihi Seamount Hydrothermal Vents and Play a Major Role in Fe Oxide Deposition.” *Applied and environmental microbiology* 68(6): 3085–93.
- Encrenaz, T., T.K. Greathouse, F. Lefèvre, and S.K. Atreya. 2012. “Hydrogen Peroxide on Mars: Observations, Interpretation and Future Plans.” *Planetary and Space Science* 68(1): 3–17.
- Ericksen, GE. 1983. “The Chilean Nitrate Deposits: The Origin of the Chilean Nitrate Deposits, Which Contain a Unique Group of Saline Minerals, Has Provoked Lively Discussion for More than 100 Years.” *American Scientist* 71: 366–74.

- Ericksen, GE. 1981. "Geology and Origin of the Chilean Nitrate Deposits." *Geological Survey Professional Paper* 37: 1188.
- Evans, Bernard W., and James G. Moore. 1968. "Mineralogy as a Function of Depth in the Prehistoric Makaopuhi Tholeiitic Lava Lake, Hawaii." *Contributions to Mineralogy and Petrology* 17(2): 85–115.
- Evenhuis, Christopher J., Rosanne M. Guijt, Miroslav Macka, and Paul R. Haddad. 2004. "Determination of Inorganic Ions Using Microfluidic Devices." *Electrophoresis* 25(21–22): 3602–24.
- Fang, D et al. 2015. "A Common-Factor Approach for Multivariate Data Cleaning with an Application to Mars Phoenix Mission Data." *arxiv preprint arXiv:1510.01291*.
- Farley, K. A. et al. 2016. "Light and Variable  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  Ratios in Rocks from Gale Crater, Mars: Possible Signature of Perchlorate." *Earth and Planetary Science Letters* 438: 14–24.
- Farr, Tom G. 2004. "Terrestrial Analogs to Mars: The NRC Community Decadal Report." *Planetary and Space Science* 52(1–3): 3–10.
- Farrell, W. M. et al. 1999. "Detecting Electrical Activity from Martian Dust Storms." *Journal of Geophysical Research* 104(2): 3795–3801.
- . 2015. "Is the Electron Avalanche Process in a Martian Dust Devil Self-Quenching?" *Icarus* 254: 333–37.
- Fassett, Caleb I, and James W Head III. 2008. "Valley Network-Fed, Open-Basin Lakes on Mars: Distribution and Implications for Noachian Surface and Subsurface Hydrology." *Icarus* 198: 37–56.
- Fenton, Lori K., and Ralph Lorenz. 2015. "Dust Devil Height and Spacing with Relation to the Martian Planetary Boundary Layer Thickness." *Icarus* 260: 246–62.
- Ferguson, Dale C. et al. 1999. "Evidence for Martian Electrostatic Charging and Abrasive Wheel Wear from the Wheel Abrasion Experiment on the Pathfinder Sojourner Rover." *Journal of Geophysical Research: Planets* 104(E4): 8747–59.
- Ferri, Francesca, Peter H. Smith, Mark Lemmon, and Nilton O. Rennó. 2003. "Dust Devils as Observed by Mars Pathfinder." *Journal of Geophysical Research: Planets* 108(E12).
- Fisher, D., Robert Novak, and Michael J Mumma. 2008. "D/H Ratio during the Northern Polar Summer and What the Phoenix Mission Might Measure." *J. Geophys. Res* 113: 0–15.
- Fisher, J. et al. 2005. "A Survey of Martian Dust Devil Activity Using Mars Global Surveyor Mars Orbiter Camera Images." *Journal of Geophysical Research E: Planets* 110(3): 1–18.
- Forget, F, P Lognonné, and F Costard. 2008. *Planet Mars: Story of Another World*.
- Forget, François., François. Costard, and Philippe. Lognonné. 2008. *Planet Mars : Story of Another World*. Springer.
- Forward, Keith M., Daniel J. Lacks, and Sankaran R. Mohan. 2009. "Particle-Size Dependent Bipolar Charging of Martian Regolith Simulant." *Geophysical Research Letters* 36(13): 1–5.
- Freissinet, C. et al. 2015. "Organic Molecules in the Sheepbed Mudstone, Gale Crater, Mars." *Journal of Geophysical Research: Planets* 120(3): 495–514.
- Gargaud, M, R Amils, and HJ Cleaves. 2011. "Encyclopedia of Astrobiology."
- Gellert, R. et al. 2004. "Chemistry of Rocks and Soils in Gusev Crater from the Alpha Particle X-Ray Spectrometer." *Science (New York, N.Y.)* 305(5685): 829–32.
- . 2006. "Alpha Particle X-Ray Spectrometer (APXS): Results from Gusev Crater and Calibration Report." *Journal of Geophysical Research: Planets* 111(E2).
- Georgiou, Christos D., Dimitrios Zisimopoulos, Electra Kalaitzopoulou, and Richard C. Quinn. 2017. "Radiation-Driven Formation of Reactive Oxygen Species in Oxychlorine-Containing Mars Surface Analogues." *Astrobiology* 17(4): 319–36.

- Gierasch, P. J., and R. M. Goody. 1973. "A Model of a Martian Great Dust Storm." *Journal of the Atmospheric Sciences* 30(2): 169–79.
- Glavin, Daniel P. et al. 2013. "Evidence for Perchlorates and the Origin of Chlorinated Hydrocarbons Detected by SAM at the Rocknest Aeolian Deposit in Gale Crater." *Journal of Geophysical Research E: Planets* 118(10): 1955–73.
- Góbi, Sándor, Alexandre Bergantini, and Ralf I. Kaiser. 2016. "In Situ Detection of Chlorine Dioxide (ClO<sub>2</sub>) in the Radiolysis of Perchlorates and Implications for the Stability of Organics on Mars." *The Astrophysical Journal* 832(2): 164.
- Goldblatt, Colin et al. 2009. "Nitrogen-Enhanced Greenhouse Warming on Early Earth." *Nature Geoscience* 2(12): 891–96.
- Gordon, R. et al. 2006. "Terrestrial Analogues to Mars and the Moon: Canada's Role." *Geoscience Canada* 33(4).
- Gough, R.V., V.F. Chevrier, and M.A. Tolbert. 2016. "Formation of Liquid Water at Low Temperatures via the Deliquescence of Calcium Chloride: Implications for Antarctica and Mars." *Planetary and Space Science* 131: 79–87.
- Grady, Monica M., I. P. Wright, and C. T. Pillinger. 1995. "A Search for Nitrates in Martian Meteorites." *Journal of Geophysical Research* 100(E3): 5449.
- Greeley, R., Raymond E. Arvidson, Nathalie A. Cabrol, et al. 2006. "Active Dust Devils in Gusev Crater, Mars: Observations from the Mars Exploration Rover Spirit." *Journal of Geophysical Research E: Planets* 111(12): 1–16.
- Greeley, R., R. Arvidson, P. W. Barlett, et al. 2006. "Gusev Crater: Wind-Related Features and Processes Observed by the Mars Exploration Rover Spirit." *Journal of Geophysical Research E: Planets* 111(2): 1–29.
- Greeley, R. et al. 2010. "Gusev Crater, Mars: Observations of Three Dust Devil Seasons." *Journal of Geophysical Research E: Planets* 115(9): 1–18.
- Grotzinger, John P et al. 2012. "Mars Science Laboratory Mission and Science Investigation." *Space Sci Rev* 170: 5–56.
- Gu, Baohua et al. 2004. "Raman Spectroscopic Detection for Perchlorate at Low Concentrations." *Applied Spectroscopy* 58(6): 741–44.
- Haddad, PR, PN Nesterenko, and W Buchberger A. 2008. "Recent Developments and Emerging Directions in Ion Chromatography." *Journal of Chromatography* 45: 156–65.
- Hartmann, William K. et al. 1999. "Evidence for Recent Volcanism on Mars from Crater Counts." *Nature* 397(6720): 586–89.
- Hawkins, C. L., D. I. Pattison, and M. J. Davies. 2003. "Hypochlorite-Induced Oxidation of Amino Acids, Peptides and Proteins." *Amino Acids* 25(3–4): 259–74.
- Hayatsu, H., S. Pan, and T. Ukita. 1971. "Reaction of Sodium Hypochlorite with Nucleic Acids and Their Constituents." *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* 19(10): 2189–92.
- Hecht, M. H. et al. 2009. "Detection of Perchlorate and the Soluble Chemistry of Martian Soil at the Phoenix Lander Site." *Science* 325(5936): 64–67.
- Hoffman, John H., Roy C. Chaney, and Hilton Hammack. 2008. "Phoenix Mars Mission-The Thermal Evolved Gas Analyzer." *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 19(10): 1377–83.
- Horowitz, N. H., G. L. Hobby, and Jerry S. Hubbard. 1977. "Viking on Mars: The Carbon Assimilation Experiments." *Journal of Geophysical Research* 82(28): 4659–62.
- Horowitz, N. H., Jerry S. Hubbard, and George L. Hobby. 1972. "The Carbon-Assimilation Experiment: The Viking Mars Lander." *Icarus* 16(1): 147–52.
- Huguenin, Robert L., Karen J. Miller, and William S. Harwood. 1979. "Frost-Weathering on Mars:

- Experimental Evidence for Peroxide Formation.” *Journal of Molecular Evolution* 14(1–3): 103–32.
- Hunten, Donald M. 1974a. “Aeronomy of the Lower Atmosphere of Mars.” *Reviews of Geophysics* 12(3): 529.
- . 1974b. “Comment on: ‘The Photolytic Stability of the Martian Atmosphere’ by R. C. Whitten and J.S. Sims.” *Planetary and Space Science* 22(5): 878–79.
- . 1979. “Possible Oxidant Sources in the Atmosphere and Surface of Mars.” *Journal of Molecular Evolution* 14(1–3): 71–78.
- Ianoul, Anatoli, Thomas Coleman, and Sanford A. Asher. 2002. “UV Resonance Raman Spectroscopic Detection of Nitrate and Nitrite in Wastewater Treatment Processes.” *Analytical Chemistry* 74(6): 1458–61.
- Izvekova, Yu. N., and S. I. Popel. 2017. “Plasma Effects in Dust Devils near the Martian Surface.” *Plasma Physics Reports* 43(12): 1172–78.
- Jackson, Telana L., William M. Farrell, Gregory T. Delory, and Jeyasingh Nithianandam. 2010. “Martian Dust Devil Electron Avalanche Process and Associated Electrochemistry.” *Journal of Geophysical Research E: Planets* 115(5): 1–13.
- Jackson, W. Andrew et al. 2010. “Isotopic Composition and Origin of Indigenous Natural Perchlorate and Co-Occurring Nitrate in the Southwestern United States.” *Environmental Science & Technology* 44(13): 4869–76.
- . 2018. “Heterogeneous Production of Perchlorate and Chlorate by Ozone Oxidation of Chloride: Implications on the Source of (Per)Chlorate in the Solar System.” *ACS Earth and Space Chemistry* 2(2): 87–94.
- Jaffe, Daniel A. 1992. “12 The Nitrogen Cycle.” *International Geophysics* 50: 263–84.
- James, M. R. et al. 2008. “Electrical Charging of Volcanic Plumes.” *Space Science Reviews* 137(1–4): 399–418.
- Jensen, Heidi B., and Timothy D. Glotch. 2011. “Investigation of the Near-Infrared Spectral Character of Putative Martian Chloride Deposits.” *Journal of Geophysical Research* 116: E00J03.
- Kahanpää, H. et al. 2016. “Convective Vortices and Dust Devils at the MSL Landing Site: Annual Variability.” *Journal of Geophysical Research: Planets* 121(8): 1514–49.
- Kahre, Melinda A., James R. Murphy, and Robert M. Haberle. 2006. “Modeling the Martian Dust Cycle and Surface Dust Reservoirs with the NASA Ames General Circulation Model.” *Journal of Geophysical Research* 111(E6): E06008.
- Keller, J. M. et al. 2007. “Equatorial and Midlatitude Distribution of Chlorine Measured by Mars Odyssey GRS.” *Journal of Geophysical Research* 112(E3): E03S08.
- Kim, Yong S. et al. 2013. “Radiation-Induced Formation of Chlorine Oxides and Their Potential Role in the Origin of Martian Perchlorates.” *Journal of the American Chemical Society* 135(13): 4910–13.
- Klein, H. P. 1977. “The Viking Biological Investigation: General Aspects.” *Journal of Geophysical Research* 82(28): 4677–80.
- Klingelhöfer, G. et al. 2007. “Two Earth Years of Mössbauer Studies of the Surface of Mars with MIMOS II.” In *NASSAU 2006*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 169–77.
- Klingelhöfer, G et al. 2004. “Jarosite and Hematite at Meridiani Planum from Opportunity’s Mössbauer Spectrometer.” *Science* 306(5702): 1740–45.
- Kok, Jasper F., and Nilton O. Renno. 2009. “Electrification of Wind-Blown Sand on Mars and Its Implications for Atmospheric Chemistry.” *Geophysical Research Letters* 36(5): 2–6.
- Kounaves, S. P. et al. 2014. “Evidence of Martian Perchlorate, Chlorate, and Nitrate in Mars

- Meteorite EETA79001: Implications for Oxidants and Organics.” *Icarus* 229: 206–13.
- Kounaves, S. P., S. T. Stroble, and R.M. Anderson. 2010. “Discovery of Natural Perchlorate in the Antarctic Dry Valleys and Its Global Implications.” *Environmental Science & Technology* 44(7): 2360–64.
- Krauss, C. E., M. Horányi, and S. Robertson. 2003. “Experimental Evidence for Electrostatic Discharging of Dust near the Surface of Mars.” *New Journal of Physics* 5: 0–9.
- . 2006. “Modeling the Formation of Electrostatic Discharges on Mars.” *Journal of Geophysical Research E: Planets* 111(2): 1–8.
- Lacks, Daniel J., and Artem Levandovsky. 2007. “Effect of Particle Size Distribution on the Polarity of Triboelectric Charging in Granular Insulator Systems.” *Journal of Electrostatics* 65(2): 107–12.
- Lauer, H. V. et al. 2000. “Thermal and Evolved Gas Analysis of Hydromagnesite and Nesquehonite: Implications for Remote Thermal Analysis on Mars.” *Lunar and Planetary Science XXXI*.
- Lemmon, Mark T. et al. 2015. “Dust Aerosol, Clouds, and the Atmospheric Optical Depth Record over 5 Mars Years of the Mars Exploration Rover Mission.” *Icarus* 251: 96–111.
- Leshin, L. A. et al. 2013. “Volatile, Isotope, and Organic Analysis of Martian Fines with the Mars Curiosity Rover.” *Science* 341(6153).
- Léveillé, Richard. 2009. “Validation of Astrobiology Technologies and Instrument Operations in Terrestrial Analogue Environments.” *Comptes Rendus Palevol* 8(7): 637–48.
- . 2010. “A Half-Century of Terrestrial Analog Studies: From Craters on the Moon to Searching for Life on Mars.” *Planetary and Space Science* 58(4): 631–38.
- Levin, G., and P. Straat. 1976. “Viking Labeled Release Biology Experiment: Interim Results.” *Science* 194(4271): 1322–29.
- . 1979a. “Completion of Viking Labeled Release Experiment on Mars.” *J. Mol. Evol.* 14: 167–83.
- . 1979b. “Laboratory Simulations of the Viking Labeled Release Experiment: Kinetics Following Second Nutrient Injection and the Nature of the Gaseous End Product.” *Journal of Molecular Evolution* 14(1–3): 185–97.
- . 1981. “A Search for a Nonbiological Explanation of the Viking Labeled Release Life Detection Experiment.” *Icarus* 45(2): 494–516.
- Li, Hongjun et al. 2006. “Heterogeneous Reaction of NO<sub>2</sub> on the Surface of NaCl Particles.” *Science in China Series B: Chemistry* 49(4): 371–78.
- Litvak, M. L. et al. 2014. “Local Variations of Bulk Hydrogen and Chlorine-Equivalent Neutron Absorption Content Measured at the Contact between the Sheepbed and Gillespie Lake Units in Yellowknife Bay, Gale Crater, Using the DAN Instrument Onboard Curiosity.” *Journal of Geophysical Research E: Planets* 119(6): 1259–75.
- Lorenz, Ralph. 2013. “The Longevity and Aspect Ratio of Dust Devils: Effects on Detection Efficiencies and Comparison of Landed and Orbital Imaging at Mars.” *Icarus* 226(1): 964–70.
- Lybrand, RA, G Michalski, and RC Graham. 2013. “The Geochemical Associations of Nitrate and Naturally Formed Perchlorate in the Mojave Desert, California, USA.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 104: 136–47.
- Mahaffy, Paul R. et al. 2013. “Abundance and Isotopic Composition of Gases in the Martian Atmosphere from the Curiosity Rover.” *Science* 341(6143): 263–66.
- Mancinelli, Rocco L. 1996. “The Search for Nitrogen Compounds on the Surface of Mars.” *Advances in Space Research* 18(12): 241–48.

- Mancinelli, Rocco L., and Christopher P. McKay. 1988. "The Evolution of Nitrogen Cycling." *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 18(4): 311–25.
- Manning, Curtis V., Kevin J. Zahnle, and Christopher P. McKay. 2009. "Impact Processing of Nitrogen on Early Mars." *Icarus* 199(2): 273–85.
- Marlow, Jeffrey J, Zita Martins, and Mark A Sephton. 2008. "Mars on Earth: Soil Analogues for Future Mars Missions." *Astronomy & Geophysics* 49(2): 2.20-2.23.
- Martin, L. J., and R. W. Zurek. 1993. "An Analysis of the History of Dust Activity on Mars." *Journal of Geophysical Research* 98(E2): 3221–46.
- Martínez-Pabello, Pável U. 2012. "Cinética de Descomposición Del Ácido Fórmico Por Hipoclorito de Sodio y Sus Implicaciones Para El Experimento de Liberación Marcada (Labeled Release) de Las Sondas Vikingo En Marte." *Tesis de licenciatura UNAM*: 105.
- Mattingly, R., S. Matousek, and F. Jordan. 2004. "Continuing Evolution of Mars Sample Return." In *2004 IEEE Aerospace Conference Proceedings (IEEE Cat. No.04TH8720)*, IEEE, 477–92.
- Mccanta, Molly C, M Darby Dyar, and Allan H Treiman. 2014. "Alteration of Hawaiian Basalts under Sulfur-Rich Conditions: Applications to Understanding Surface-Atmosphere Interactions on Mars and Venus." *American Mineralogist* 99(2–3): 291–302.
- McEwen, A. S., Sarah S Sutton, Lujendra Ojha, and James J Wray. 2013. "Recurring Slope Lineae in Equatorial Regions of Mars Characterizing Global Sand Flux for Martian Bedform Construction Times and Erosion Rates View Project BELA Laser Altimeter for Bepi-Colombo Space Mission View Project." *Nature Geoscience* 7.
- McEwen, A.S. et al. 2011. "Seasonal Flows on Warm Martian Slopes." *Science (New York, N.Y.)* 333(6043): 740–43.
- McKay, C P. 1997. "The Search for Life on Mars." *Origins of life and evolution of the biosphere : the journal of the International Society for the Study of the Origin of Life* 27(September 1996): 263–89.
- . 1998. "The Mars Oxidant Experiment (MOx) for Mars '96." *Planetary and space science* 46(6–7): 769–77.
- McLennan, S. M. et al. 2014. "Elemental Geochemistry of Sedimentary Rocks at Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars." *Science* 343(6169).
- McSween, Harry Y, G Jeffrey Taylor, and Michael B Wyatt. 2009. "Elemental Composition of the Martian Crust." *Science (New York, N.Y.)* 324(5928): 736–39.
- Melnik, Olga, and Michel Parrot. 1998. "Electrostatic Discharge in Martian Dust Storms." *Journal of Geophysical Research: Space Physics* 103(A12): 29107–17.
- Metzger, Stephen M. et al. 1999. "Dust Devil Vortices Seen by the Mars Pathfinder Camera." *Geophysical Research Letters* 26(18): 2781–84.
- Michael, M., S. N. Tripathi, and S. K. Mishra. 2008. "Dust Charging and Electrical Conductivity in the Day and Nighttime Atmosphere of Mars." *Journal of Geophysical Research* 113(E7): E07010.
- Michalski, R, and I Kurzyca. 2006. "Determination of Nitrogen Species (Nitrate, Nitrite and Ammonia Ions) in Environmental Samples by Ion Chromatography." *Polish Journal of Environmental Studies* 15(1): 5–18.
- Mills, A. A. 1977. "Dust Clouds and Frictional Generation of Glow Discharges on Mars." *Nature* 268(5621): 614.
- Ming, D. W. et al. 2014. "Volatile and Organic Compositions of Sedimentary Rocks in Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars." *Science* 343(6169).
- Mitrofanov, I. G. et al. 2002. "Maps of Subsurface Hydrogen from the High-Energy Neutron Detector, Mars Odyssey." *Science* 297(5578): 78–81.

- . 2014. “Water and Chlorine Content in the Martian Soil along the First 1900 m of the Curiosity Rover Traverse as Estimated by the DAN Instrument.” *Journal of Geophysical Research: Planets* 119(7): 1579–96.
- Moores, John E. et al. 2015. “Observational Evidence of a Suppressed Planetary Boundary Layer in Northern Gale Crater, Mars as Seen by the Navcam Instrument Onboard the Mars Science Laboratory Rover.” *Icarus* 249: 129–42.
- Morris, R. V. et al. 2006. “Mössbauer Mineralogy of Rock, Soil, and Dust at Meridiani Planum, Mars: Opportunity’s Journey across Sulfate-Rich Outcrop, Basaltic Sand and Dust, and Hematite Lag Deposits.” *Journal of Geophysical Research: Planets* 111(E12).
- Morris, R V et al. 2005. “Hematite Spherules in Basaltic Tephra Altered under Aqueous, Acid-Sulfate Conditions on Mauna Kea Volcano, Hawaii: Possible Clues for the Occurrence of Hematite-Rich Spherules in the Burns Formation at Meridiani Planum, Mars.” *Earth and Planetary Science Letters* 240(1): 168–78.
- Morris, RV, and DW Ming. 1996. “An Occurrence of Jarositic Tephra on Mauna Kea, Hawaii: Implications for the Ferric Mineralogy of the Martian Surface.” *The Geochemical Society Houston* 5: 327–36.
- Mountain, J.R. et al. 2001. “Triboelectric Charging of Polymer Powders in Fluidization and Transport Processes.” *IEEE Transactions on Industry Applications* 37(3): 778–84.
- Murchie, S. et al. 2007. “Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars (CRISM) on Mars Reconnaissance Orbiter (MRO).” *Journal of Geophysical Research* 112(E5): E05S03.
- Di Muro, Andrea et al. 2009. “Micro-Raman Determination of Iron Redox State in Dry Natural Glasses: Application to Peralkaline Rhyolites and Basalts.” *Chemical Geology* 259(1–2): 78–88.
- Murphy, Jim et al. 2016. “Field Measurements of Terrestrial and Martian Dust Devils.” *Space Science Reviews* 203(1–4): 39–87.
- Murrihy, JP et al. 2001. “Ion Chromatography On-Chip.” *Journal of Chromatography A* 924(1–2): 233–38.
- Navarro-Gonzalez, R. et al. 2003. “Mars-Like Soils in the Atacama Desert, Chile, and the Dry Limit of Microbial Life.” *Science* 302(5647): 1018–21.
- . 2006. “The Limitations on Organic Detection in Mars-like Soils by Thermal Volatilization-Gas Chromatography-MS and Their Implications for the Viking Results.” *Proceedings of the National Academy of Sciences* 103(44): 16089–94.
- . 2010. “Reanalysis of the Viking Results Suggests Perchlorate and Organics at Midlatitudes on Mars.” *Journal of Geophysical Research E: Planets* 115(12).
- Navarro-González, R, J Stern, B Sutter, and D Archer. 2013. “Possible Detection of Nitrates on Mars by the Sample Analysis at Mars (SAM) Instrument.”
- Neubauer, F. M. 1966. “Thermal Convection in the Martian Atmosphere.” *Journal of Geophysical Research* 71(10): 2419–26.
- Nussinov, M. D., Y. B. Chernyak, and J. L. Ettinger. 1978. “Model of the Fine-Grain Component of Martian Soil Based on Viking Lander Data.” *Nature* 274(5674): 859–61.
- Nyquist, L. E. et al. 2001. “Ages and Geologic Histories of Martian Meteorites.” In Springer, Dordrecht, 105–64.
- Ojha, Lujendra et al. 2015. “Spectral Evidence for Hydrated Salts in Recurring Slope Lineae on Mars.” *Nature Geoscience* 8(11): 829–32.
- Oró, J., and G. Holzer. 1979. “The Photolytic Degradation and Oxidation of Organic Compounds under Simulated Martian Conditions.” *Journal of Molecular Evolution* 14(1–3): 153–60.
- Orris, GJ, GJ Harvey, DT Tsui, and JE Eldrige. 2003. “Preliminary Analyses for Perchlorate in

- Selected Natural Materials and Their Derivative Products.” *US Geological Survey*: 314.
- Osterloo, MM, VE Hamilton, and JL Bandfield. 2008. “Chloride-Bearing Materials in the Southern Highlands of Mars.” *Science* 319(5870): 1651–54.
- Owen, Tobias et al. 1977. “The Composition of the Atmosphere at the Surface of Mars.” *Journal of Geophysical Research* 82(28): 4635–39.
- Oyama, V. I. et al. 1976. “The Search for Life on Mars: Viking 1976 Gas Changes as Indicators of Biological Activity.” *Origins of Life* 7(3): 313–33.
- Oyama, V. I., B. J. Berdahl, and G. C. Carle. 1977. “Preliminary Findings of the Viking Gas Exchange Experiment and a Model for Martian Surface Chemistry.” *Nature* 265(5590): 110–14.
- Pang, Kevin D. et al. 1982. “Organic and Inorganic Interpretations of the Martian UV–IR Reflectance Spectrum.” *Nature* 295(5844): 43–46.
- Von Paris, P., J. L. Grenfell, H. Rauer, and J. W. Stock. 2013. “N<sub>2</sub>-Associated Surface Warming on Early Mars.” *Planetary and Space Science* 82–83: 149–54.
- Parker, David R. 2009. “Perchlorate in the Environment: The Emerging Emphasis on Natural Occurrence.” *Environmental Chemistry* 6(1): 10.
- Pattison, David I., and Michael J. Davies. 2001. “Absolute Rate Constants for the Reaction of Hypochlorous Acid with Protein Side Chains and Peptide Bonds.” *Chemical Research in Toxicology* 14(10): 1453–64.
- Perko, Howard A., John D. Nelson, and Jacklyn R. Green. 2006. “Mars Soil Mechanical Properties and Suitability of Mars Soil Simulants.” *Journal of Aerospace Engineering* 19(3): 169–76.
- Phillips, R J et al. 2001. “Ancient Geodynamics and Global-Scale Hydrology on Mars.” *Science (New York, N.Y.)* 291(5513): 2587–91.
- Plumb, Robert C., Rewat Tantayanon, Mark Libby, and Wen Wen Xu. 1989. “Chemical Model for Viking Biology Experiments: Implications for the Composition of the Martian Regolith.” *Nature* 338(6217): 633–35.
- Ponnamperuma, Cyril et al. 1977. “Possible Surface Reactions on Mars: Implications for Viking Biology Results.” *Science* 197(4302).
- Postawko, Susan E., and William R. Kuhn. 1986. “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(B4): 431–38.
- Price, Alex et al. 2018. “Nitrate-Dependent Iron Oxidation: A Potential Mars Metabolism.” *Frontiers in Microbiology* 9: 513.
- Quinn, R. C. et al. 2011. “The Radiolytic Decomposition of Perchlorates on Mars.” *42nd Lunar and Planetary Science Conference* 2003.
- . 2013. “Perchlorate Radiolysis on Mars and the Origin of Martian Soil Reactivity.” *Astrobiology* 13(6): 515–20.
- Quinn, R. C., and Aaron P. Zent. 1999. “Peroxide-Modified Titanium Dioxide: A Chemical Analog of Putative Martian Soil Oxidants.” *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 29(1): 59–72.
- Rampe, E B et al. 2016. “Diagenesis In The Murray Formation, Gale Crater, Mars.” : 2543.
- Rao, Balaji, Suhas Mohan, Andreas Neuber, and William Andrew Jackson. 2012. “Production of Perchlorate by Laboratory Simulated Lightning Process.” *Water, Air, and Soil Pollution* 223(1): 275–87.
- Reiss, D. et al. 2016. “Dust Devil Tracks.” *Space Science Reviews* 203(1–4): 143–81.
- . 2018. “Dust Devils: Stirring Up the Martian Surface.” *Dynamic Mars*: 295–316.
- Reiss, D., N. Hoekzema, and O. Stenzel. 2014. “Dust Deflation by Dust Devils on Mars Derived

- from Optical Depth Measurements Using the Shadow Method in HiRISE Images.” *Planetary and Space Science* 93–94(April): 54–64.
- Reiss, D., A. Spiga, and G. Erkeling. 2014. “The Horizontal Motion of Dust Devils on Mars Derived from CRISM and CTX/HiRISE Observations.” *Icarus* 227: 8–20.
- Reiss, D., M. Zanetti, and G. Neukum. 2011. “Multitemporal Observations of Identical Active Dust Devils on Mars with the High Resolution Stereo Camera (HRSC) and Mars Orbiter Camera (MOC).” *Icarus* 215(1): 358–69.
- Renno, Nilton O. et al. 2003. “Electrical Discharges and Broadband Radio Emission by Martian Dust Devils and Dust Storms.” *Geophysical Research Letters* 30(22): 10–13.
- Ringrose, T. J., M. C. Towner, and J. C. Zarnecki. 2003. “Convective Vortices on Mars: A Reanalysis of Viking Lander 2 Meteorological Data, Sols 1-60.” *Icarus* 163(1): 78–87.
- Rojas, Alfredo. 2013. “Efecto de La Radiación Ionizante En La Descomposición de Carbonatos y Materia Orgánica En Suelos Análogos a Marte.” *Tesis de licenciatura UNAM*.
- Royle, Samuel H. et al. 2018. “Perchlorate-Driven Combustion of Organic Matter During Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry: Implications for Organic Matter Detection on Earth and Mars.” *Journal of Geophysical Research: Planets* 123(7): 1901–9.
- Ruf, Christopher et al. 2009. “Emission of Non-Thermal Microwave Radiation by a Martian Dust Storm.” *Geophysical Research Letters* 36(13): L13202.
- Ryan, J. A., and R. D. Lucich. 1983. “Possible Dust Devils, Vortices on Mars.” *Journal of Geophysical Research* 88(C15): 11005.
- Schiaparelli, Giovanni Virginio. 1895. “La Vita Sul Pianeta Marte.” *Natura ed Arte* 11(IV).
- Schiffman, Peter et al. 2006. “Acid-Fog Deposition of Kilauea Volcano: A Possible Mechanism for the Formation of Siliceous-Sulfate Rock Coatings on Mars.” *Geology* 34(11): 921–24.
- Schmidt, Mariek E. et al. 2008. “Hydrothermal Origin of Halogens at Home Plate, Gusev Crater.” *Journal of Geophysical Research* 113(E6): E06S12.
- Schofield, J T et al. 1997. “The Mars Pathfinder Atmospheric Structure Investigation/Meteorology (ASI/MET) Experiment.” *Science* 278(December): 1752–58.
- Schuttlefield, Jennifer D. et al. 2011. “Photooxidation of Chloride by Oxide Minerals: Implications for Perchlorate on Mars.” *Journal of the American Chemical Society* 133(44): 17521–23.
- Segura, Antígona. 2005. “Nitrogen Fixation on Early Mars by Volcanic Lightning and Other Sources.” *Geophysical Research Letters* 32(5): L05203.
- Sharma, Rajesh, David W. Clark, Praveen K. Srirama, and Malay K. Mazumder. 2008. “Tribocharging Characteristics of the Mars Dust Simulant (JSC Mars-1).” *IEEE Transactions on Industry Applications* 44(1): 32–39.
- Shearer, C K et al. 2018. “Distinct Chlorine Isotopic Reservoirs On Mars. Implications For Character, Extent And Relative Timing Of Crustal Interaction With Mantle-Derived Magmas, Evolution Of The Martian Atmosphere, And The Building Blocks Of An Early Mars.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 234: 24–36.
- Simonaitis, R, and J Heicklen. 1975. “Perchloric Acid: A Possible Sink for Stratospheric Chlorine.” *Planetary and space science* 23(11): 1567–69.
- Singer, Robert B. 1982. “Spectral Evidence for the Mineralogy of High-Albedo Soils and Dust on Mars.” *Journal of Geophysical Research* 87(B12): 10159.
- Smith, M. L., Mark W. Claire, David C. Catling, and Kevin J. Zahnle. 2014. “The Formation of Sulfate, Nitrate and Perchlorate Salts in the Martian Atmosphere.” *Icarus* 231: 51–64.
- Smith, P. H. et al. 2008. “Introduction to Special Section on the Phoenix Mission: Landing Site Characterization Experiments, Mission Overviews, and Expected Science.” *Journal of Geophysical Research E: Planets* 114(3): 1–16.

- Squyres, S. W. et al. 2008. "Detection of Silica-Rich Deposits on Mars." *Science* 320(5879): 1063–67.
- Stanzel, Christina et al. 2006. "Dust Devils on Mars Observed by the High Resolution Stereo Camera." *Geophysical Research Letters* 33(11): L11202.
- . 2008. "Dust Devil Speeds, Directions of Motion and General Characteristics Observed by the Mars Express High Resolution Stereo Camera." *Icarus* 197(1): 39–51.
- Steakley, Kathryn, and James Murphy. 2016. "A Year of Convective Vortex Activity at Gale Crater." *Icarus* 278: 180–93.
- Steele, A. et al. 2018. "Organic Synthesis on Mars by Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>." *Science Advances* 4(10): eaat5118.
- Steininger, H, F Goesmann, and W Goetz. 2013. "Pyrolysis of Organic Material and Perchlorate." *44th Lunar and Planetary Science Conference* (1719): 2004.
- Stern, Jennifer C., Brad Sutter, Caroline Freissinet, et al. 2015. "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(14): 4245–50.
- Stern, Jennifer C. et al. 2017. "The Nitrate/(per)Chlorate Relationship on Mars." *Geophysical Research Letters* 44(6): 2643–51.
- Stern, Jennifer C., B Sutter, CP McKay, and R Navarro-Gonzalez. 2015. "The Nitrate/Perchlorate Ratio on Mars as an Indicator for Habitability." *Abstracts of the Lunar and Planetary Science Conference* 46(3): 2590.
- Sternovsky, Zoltán et al. 2002. "Contact Charging of Lunar and Martian Dust Simulants." *Journal of Geophysical Research: Planets* 107(E11): 15-1-15–18.
- Stevens, M. H. et al. 2015. "New Observations of Molecular Nitrogen in the Martian Upper Atmosphere by IUVS on MAVEN." *Geophysical Research Letters* 42(21): 9050–56.
- Stoker, Carol R, and Mark A Bullock. 1997. "Organic Degradation under Simulated Martian Conditions." *Journal of Geophysical Research* 102: 881–91.
- Summers, David P., and Bishun Khare. 2007. "Nitrogen Fixation on Early Mars and Other Terrestrial Planets: Experimental Demonstration of Abiotic Fixation Reactions to Nitrite and Nitrate." *Astrobiology* 7(2): 333–41.
- Sutter, B., R. C. Quinn, et al. 2017a. "Measurements of Oxychlorine Species on Mars." *International Journal of Astrobiology* 16(3): 203–17.
- Sutter, B, A C Mcadam, et al. 2017. "Evolved Gas Analyses of Sedimentary Rocks and Eolian Sediment in Gale Crater, Mars: Results of the *Curiosity* Rover's Sample Analysis at Mars Instrument from Yellowknife Bay to the Namib Dune." *Journal of Geophysical Research-Planets* 122(12).
- Sutter, B, R. C. Quinn, et al. 2017b. "Measurements of Oxychlorine Species on Mars." *International Journal of Astrobiology* 16(3): 203–17.
- Taylor, G. Jeffrey, William V. Boynton, Scott M. McLennan, and Linda M. V. Martel. 2010. "K and Cl Concentrations on the Martian Surface Determined by the Mars Odyssey Gamma Ray Spectrometer: Implications for Bulk Halogen Abundances in Mars." *Geophysical Research Letters* 37(12).
- Tennakone, K. 2016. "Contact Electrification of Regolith Particles and Chloride Electrolysis: Synthesis of Perchlorates on Mars." *Astrobiology* 16(10): 811–16.
- Thomas, P, and P Gierasch. 1985. "Dust Devils on Mars." *Science* 230(4722): 175–77.
- Towner, M. C. 2009. "Characteristics of Large Martian Dust Devils Using Mars Odyssey Thermal Emission Imaging System Visual and Infrared Images." *Journal of Geophysical Research* 114(E2): E02010.

- Turner, Andrew M., Matthew J. Abplanalp, and Ralf I. Kaiser. 2016. "Mechanistic Studies on the Radiolytic Decomposition of Perchlorates on the Martian Surface." *The Astrophysical Journal* 820(2): 127.
- Valdivia-Silva, Julio Ernesto. 2009. "Estudio Químico y Mircobiológico Del Desierto de La Joya, Arequipa-Perú, Como Un Posible Análogo a Marte." *Tesis de doctorado UNAM*: 232.
- Vaniman, D. T. et al. 2014. "Mineralogy of a Mudstone at Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars." *Science* 343(6169): 1243480–1243480.
- Wadsworth, Jennifer, and Charles S. Cockell. 2017. "The Janus Face of Iron on Anoxic Worlds: Iron Oxides Are Both Protective and Destructive to Life on the Early Earth and Present-Day Mars." *FEMS Microbiology Ecology* 93(5).
- Walls, Xavier. 2017. "Formación de Nitratos Por Impactos Durante El Periodo Naochiano de Marte." *Tesis de licenciatura UNAM*: 102.
- Wang, A, and A Jacson. 2018. "(Per) Chlorate Formation Through Electrochemistry in Martian Atmosphere-Surface Interaction." *49th Lunar and Planetary Science Conference 2083*: 2578.
- Wang, S. 2011. "Heterogeneous Production of Perchlorate and Chlorate by Ozone Oxidation of Cl." *ACS Earth and Space Chemistry* 2(2): 87–94.
- Whelley, Patrick L., and Ronald Greeley. 2008. "The Distribution of Dust Devil Activity on Mars." *Journal of Geophysical Research E: Planets* 113(7): 1–12.
- White, William B., and David G. Minser. 1984. "Raman Spectra and Structure of Natural Glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids* 67(1–3): 45–59.
- Wilson, Eric H., Sushil K. Atreya, Ralf I. Kaiser, and Paul R. Mahaffy. 2016. "Perchlorate Formation on Mars through Surface Radiolysis-Initiated Atmospheric Chemistry: A Potential Mechanism." *Journal of Geophysical Research: Planets* 121(8): 1472–87.
- Wolfe, EW, and J Morris. 1996. "Geologic Map of the Island of Hawaii."
- Wu, Zhongchen et al. 2018. "Forming Perchlorates on Mars through Plasma Chemistry during Dust Events." *Earth and Planetary Science Letters* 504: 94–105.
- Yen, A. S. et al. 2000. "Evidence That the Reactivity of the Martian Soil Is Due to Superoxide Ions." *Science* 289(5486): 1909–12.
- . 2006. "Nickel on Mars: Constraints on Meteoritic Material at the Surface." *Journal of Geophysical Research: Planets* 111(E12): n/a-n/a.
- Zent, Aaron P., and Christopher P. McKay. 1994. "The Chemical Reactivity of the Martian Soil and Implications for Future Missions." *Icarus* 108(1): 146–57.
- Zhai, Y., S. A. Cummer, and W. M. Farrell. 2006. "Quasi-Electrostatic Field Analysis and Simulation of Martian and Terrestrial Dust Devils." *Journal of Geophysical Research E: Planets* 111(6): 1–8.
- Zhao, H., G.S.P. Castle, and I.I. Inculet. 2002. "The Measurement of Bipolar Charge in Polydisperse Powders Using a Vertical Array of Faraday Pail Sensors." *Journal of Electrostatics* 55(3–4): 261–78.
- Zhao, S., Scott M. McLennan, W. Andrew Jackson, and Suniti Karunatillake. 2018. "Photochemical Controls on Chlorine and Bromine Geochemistry at the Martian Surface." *Earth and Planetary Science Letters* 497: 102–12.
- Zorzano, M.-P. et al. 2009. "Stability of Liquid Saline Water on Present Day Mars." *Geophysical Research Letters* 36(20): L20201.

# ANEXO 1

Posibles reacciones que dan lugar a ClO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub>. Tomadas de (Catling et al. 2010).

E00E11

CATLING ET AL.: ATMOSPHERIC PERCHLORATE

E00E11

**Table 2.** Chlorine, NO<sub>x</sub>, and Hydrocarbon Reactions Added to the Model

Reactants	Products	Rate <sup>a</sup>	Reference <sup>b</sup>
<i>Two- and Three-Body Reactions</i>			
O( <sup>3</sup> P) + HCl	→ OH + Cl	$1.00 \times 10^{-11} e^{-3300/T}$	JPL-06
OH + HCl	→ H <sub>2</sub> O + Cl	$2.60 \times 10^{-12} e^{-350/T}$	JPL-06
O( <sup>1</sup> D) + HCl	→ O( <sup>3</sup> P) + HCl	$1.50 \times 10^{-11}$	JPL-06
O( <sup>1</sup> D) + HCl	→ OH + Cl	$9.75 \times 10^{-11}$	JPL-06
O( <sup>1</sup> D) + HCl	→ H + ClO	$3.75 \times 10^{-11}$	JPL-06
Cl + H <sub>2</sub>	→ HCl + H	$3.05 \times 10^{-11} e^{-2270/T}$	JPL-06
Cl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	→ HCl + HO <sub>2</sub>	$1.10 \times 10^{-11} e^{-980/T}$	JPL-06
Cl + CH <sub>4</sub>	→ HCl + CH <sub>3</sub>	$7.30 \times 10^{-12} e^{-1280/T}$	JPL-06
Cl + H <sub>2</sub> CO	→ HCl + HCO	$8.10 \times 10^{-11} e^{-30/T}$	JPL-06
Cl + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	→ HCl + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$7.20 \times 10^{-11} e^{-70/T}$	JPL-06
Cl + H <sub>2</sub> S	→ HCl + HS	$3.70 \times 10^{-11} e^{210/T}$	JPL-06
SO + OCIO	→ SO <sub>2</sub> + ClO	$1.90 \times 10^{-12}$	JPL-06
ClO + SO	→ Cl + SO <sub>2</sub>	$2.80 \times 10^{-11}$	JPL-06
O( <sup>3</sup> P) + ClO	→ Cl + O <sub>2</sub>	$2.80 \times 10^{-11} e^{85/T}$	JPL-06
O( <sup>3</sup> P) + HOCl	→ OH + ClO	$1.70 \times 10^{-13}$	JPL-06
OH + ClO	→ Cl + HO <sub>2</sub>	$7.40 \times 10^{-12} e^{270/T}$	JPL-06
OH + ClO	→ HCl + O <sub>2</sub>	$6.00 \times 10^{-13} e^{230/T}$	JPL-06
OH + HOCl	→ H <sub>2</sub> O + ClO	$3.00 \times 10^{-12} e^{-500/T}$	JPL-06
HO <sub>2</sub> + Cl	→ HCl + O <sub>2</sub>	$1.80 \times 10^{-11} e^{170/T}$	JPL-06
HO <sub>2</sub> + Cl	→ OH + ClO	$4.10 \times 10^{-11} e^{-450/T}$	JPL-06
HO <sub>2</sub> + ClO	→ HOCl + O <sub>2</sub>	$2.70 \times 10^{-12} e^{220/T}$	JPL-06
O( <sup>1</sup> D) + Cl <sub>2</sub>	→ ClO + Cl	$2.025 \times 10^{-10}$	JPL-06
O( <sup>1</sup> D) + Cl <sub>2</sub>	→ Cl <sub>2</sub> + O( <sup>3</sup> P)	$6.75 \times 10^{-11}$	JPL-06
OH + Cl <sub>2</sub>	→ HOCl + Cl	$1.40 \times 10^{-12} e^{-900/T}$	JPL-06
Cl + HOCl	→ Cl <sub>2</sub> + OH	$1.25 \times 10^{-12} e^{-130/T}$	JPL-06 <sup>c</sup>
Cl + HOCl	→ HCl + ClO	$1.25 \times 10^{-12} e^{-130/T}$	JPL-06 <sup>c</sup>
O( <sup>3</sup> P) + OCIO	→ ClO + O <sub>2</sub>	$2.40 \times 10^{-12} e^{-960/T}$	JPL-06
OH + OCIO	→ HOCl + O <sub>2</sub>	$4.50 \times 10^{-13} e^{800/T}$	JPL-06
ClO + ClO + M	→ Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$2.0 \times 10^{-12} (300/T)^{2.4}$	JPL-06 <sup>d</sup>
Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M	→ ClO + ClO	$1.6 \times 10^{-32} (300/T)^{4.5} M$	JPL-06 <sup>e</sup>
Cl + O <sub>2</sub> + M	→ ClOO	$7.90 \times 10^{15} e^{-8820/T} F_c = 0.45$	IUPAC-07 <sup>f</sup>
ClOO + M	→ Cl + O <sub>2</sub>	$3.70 \times 10^{-7} e^{-7690/T} M$	IUPAC-07 <sup>e</sup>
O + ClO + M	→ OCIO	$1.4 \times 10^{-33} (300/T)^{3.90} M$	IUPAC-07 <sup>e</sup>
Cl + OCIO	→ ClO + ClO	$2.8 \times 10^{-10} e^{-1820/T}$	IUPAC-07
Cl + ClOO	→ ClO + ClO	$4.33 \times 10^{-11} e^{43/T} \times T^{-0.03}$	Zhu and Lin [2003] <sup>d</sup>
ClO + O <sub>3</sub>	→ ClOO + O <sub>2</sub>	$8.6 \times 10^{-21} e^{-420/T} \times T^{-4.1}$	Zhu and Lin [2003] <sup>e</sup>
ClO + O <sub>3</sub>	→ ClO + ClO	$3.40 \times 10^{-11} e^{160/T}$	JPL-06
ClO + O <sub>3</sub>	→ Cl <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	$2.3 \times 10^{-10}$	JPL-06
ClO + O <sub>3</sub>	→ ClO + ClO	$1.2 \times 10^{-11}$	JPL-06
ClO + O <sub>3</sub>	→ ClOO + O <sub>2</sub>	$1.0 \times 10^{-12} e^{-3600/T}$	JPL-06
ClO + O <sub>3</sub>	→ OCIO + O <sub>2</sub>	$1.0 \times 10^{-12} e^{-4000/T}$	JPL-06
ClO + ClO	→ Cl <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	$1.00 \times 10^{-12} e^{-1590/T}$	JPL-06
ClO + ClO	→ ClOO + Cl	$3.00 \times 10^{-11} e^{-2450/T}$	JPL-06
ClO + ClO	→ OCIO + Cl	$3.5 \times 10^{-13} e^{-1370/T}$	JPL-06
ClO + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	→ ClOO + CH <sub>3</sub> O	$3.3 \times 10^{-12} e^{-115/T}$	JPL-06 <sup>g</sup>
Cl + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	→ HCl + CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$8.0 \times 10^{-11}$	JPL-06 <sup>c</sup>
Cl + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	→ ClO + CH <sub>3</sub> O	$8.0 \times 10^{-11}$	JPL-06 <sup>c</sup>
OH + CH <sub>3</sub> Cl	→ CH <sub>2</sub> Cl + H <sub>2</sub> O	$2.4 \times 10^{-12} e^{-1250/T}$	JPL-06 <sup>h</sup>
Cl + CH <sub>3</sub> Cl	→ CH <sub>2</sub> Cl + HCl	$2.17 \times 10^{-11} e^{-1130/T}$	JPL-06 <sup>h</sup>
CH <sub>2</sub> Cl + O <sub>2</sub> + M	→ CH <sub>2</sub> ClO <sub>2</sub>	$2.9 \times 10^{-12} (300/T)^{1.20}$	JPL-06 <sup>d,h</sup>
CH <sub>2</sub> ClO <sub>2</sub> + NO	→ CH <sub>2</sub> ClO + NO <sub>2</sub>	$1.9 \times 10^{-30} (300/T)^{3.20} M$	JPL-06 <sup>c,h</sup>
CH <sub>2</sub> ClO + O <sub>2</sub>	→ CHClO + HO <sub>2</sub>	$7.0 \times 10^{-12} e^{300/T}$	JPL-06 <sup>h</sup>
Cl + CH <sub>3</sub> OH	→ CH <sub>2</sub> OH + HCl	$6.0 \times 10^{-14}$	JPL-06 <sup>h</sup>
ClO + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	→ ClOO + CH <sub>3</sub> O	$5.50 \times 10^{-11}$	JPL-06
ClO + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	→ CH <sub>3</sub> OCl + O <sub>2</sub>	$1.65 \times 10^{-12} e^{-115/T}$	JPL-06 <sup>c</sup>
OH + CH <sub>3</sub> OCl	→ HOCl + CH <sub>3</sub> O	$1.65 \times 10^{-12} e^{-115/T}$	JPL-06 <sup>c</sup>
Cl + Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	→ Cl <sub>2</sub> + ClOO	$2.50 \times 10^{-12} e^{-370/T}$	JPL-06 <sup>g</sup>
O( <sup>3</sup> P) + Cl <sub>2</sub> O	→ ClO + ClO	$1.0 \times 10^{-10}$	JPL-06 <sup>g</sup>
Cl + Cl <sub>2</sub> O	→ Cl <sub>2</sub> + ClO	$2.7 \times 10^{-11} e^{-530/T}$	IUPAC-07
Cl + O <sub>3</sub>	→ ClO + O <sub>2</sub>	$6.2 \times 10^{-11} e^{130/T}$	IUPAC-07
Cl + O <sub>3</sub> + M	→ ClO <sub>3</sub>	$2.30 \times 10^{-11} e^{-200/T}$	JPL-06
O( <sup>3</sup> P) + OCIO + M	→ ClO <sub>3</sub>	$1.00 \times 10^{-31} M$	Simonaitis and Heicklen [1975] <sup>i</sup>
O <sub>3</sub> + OCIO	→ ClO <sub>3</sub>	$8.3 \times 10^{-12}$	JPL-06 <sup>d</sup>
ClO + ClO <sub>3</sub>	→ ClOO + OCLO	$2.90 \times 10^{-31} (300/T)^{3.1} M$	JPL-06 <sup>c</sup>
ClO + ClO <sub>3</sub>	→ OCIO + OCLO	$2.1 \times 10^{-12} e^{-4700/T}$	JPL-06
ClO + ClO <sub>3</sub> + M	→ Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$1.85 \times 10^{-18} e^{-2417/T} \times T^{2.28}$	Xu and Lin [2003]
OH + ClO <sub>3</sub>	→ HClO <sub>4</sub>	$1.42 \times 10^{-18} e^{-2870/T} \times T^{2.11}$	Xu and Lin [2003]
OH + ClO <sub>3</sub> + M	→ HClO <sub>4</sub>	$1.43 \times 10^{-10} e^{-82/T} T^{0.094}$	Xu and Lin [2003] <sup>d</sup>
OH + ClO <sub>3</sub>	→ HClO <sub>4</sub>	$8.62 \times 10^{15} e^{-1826/T} T^{-9.75} M$	Xu and Lin [2003] <sup>e</sup>
OH + ClO <sub>3</sub> + M	→ HClO <sub>4</sub>	$6.67 \times 10^{-13}$	Simonaitis and Heicklen [1975] <sup>i</sup>
OH + ClO <sub>3</sub> + M	→ HClO <sub>4</sub>	$3.2 \times 10^{-10} T^{-0.07} e^{-25/T}$	Zhu and Lin [2001] <sup>d,j</sup>
OH + ClO <sub>3</sub> + M	→ HClO <sub>4</sub>	$1.94 \times 10^{36} T^{-15.3} e^{-5542/T} M$	Zhu and Lin [2001] <sup>e,j</sup>

Table 2. (continued)

Reactants	Products	Rate <sup>a</sup>	Reference <sup>b</sup>	
OH + ClO <sub>3</sub>	→	HO <sub>2</sub> + OCIO	$2.1 \times 10^{-10} T^{0.09} e^{-18/T}$	Zhu and Lin [2001] <sup>j</sup>
ClO + NO	→	NO <sub>2</sub> + Cl	$6.40 \times 10^{-12} e^{290/T}$	JPL-06
NO + Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	→	Cl <sub>2</sub> O + NO <sub>2</sub>	$1.0 \times 10^{-15}$	Ingham et al. [2005]
Cl + NO <sub>3</sub>	→	ClO + NO <sub>2</sub>	$2.4 \times 10^{-11}$	JPL-06
NO <sub>3</sub> + ClO	→	ClOO + NO <sub>2</sub>	$4.7 \times 10^{-13}$	JPL-06
NO + OCIO	→	NO <sub>2</sub> + ClO	$2.50 \times 10^{-12} e^{-600/T}$	JPL-06
Cl + CH <sub>3</sub> ONO <sub>2</sub>	→	CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub> + HCl	$1.30 \times 10^{-11} e^{-1200/T}$	JPL-06 <sup>g</sup>
Cl + NO <sub>2</sub> + M	→	ClONO	$1.0 \times 10^{-10} (300/T)^{1.00}$	JPL-06 <sup>d</sup>
O( <sup>3</sup> P) + ClONO <sub>2</sub>	→	O <sub>2</sub> + ClONO	$1.3 \times 10^{-30} (300/T)^{2.00} M$	JPL-06 <sup>c</sup>
OH + ClONO <sub>2</sub>	→	O <sub>2</sub> + ClONO	$2.9 \times 10^{-12} e^{-800/T}$	JPL-06 <sup>g</sup>
OH + ClONO <sub>2</sub>	→	HOCl + NO <sub>3</sub>	$6.0 \times 10^{-13} e^{-330/T}$	JPL-06 <sup>c</sup>
OH + ClONO <sub>2</sub>	→	ClO + HNO <sub>3</sub>	$6.0 \times 10^{-13} e^{-330/T}$	JPL-06 <sup>c</sup>
Cl + ClONO <sub>2</sub>	→	Cl <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub>	$6.5 \times 10^{-12} e^{135/T}$	JPL-06
ClO + NO <sub>2</sub> + M	→	ClONO <sub>2</sub>	$1.5 \times 10^{-11} (300/T)^{1.90}$	JPL-06 <sup>d</sup>
Cl + NO	→	ClNO	$1.8 \times 10^{-31} (300/T)^{3.40} M$	JPL-06 <sup>c</sup>
Cl + ClNO	→	NO + Cl <sub>2</sub>	$7.6 \times 10^{-32} (300/T)^{1.80} M$	JPL-06 <sup>c</sup>
Cl + NO <sub>2</sub> + M	→	ClNO <sub>2</sub>	$5.8 \times 10^{-11} e^{100/T}$	JPL-06
OH + ClNO <sub>2</sub>	→	HOCl + NO <sub>2</sub>	$1.0 \times 10^{-10} (300/T)^{1.00}$	JPL-06 <sup>d</sup>
Cl + HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	→	ClO + HNO <sub>3</sub>	$1.8 \times 10^{-31} (300/T)^{2.00} M$	JPL-06 <sup>c</sup>
O( <sup>3</sup> P) + NO <sub>3</sub>	→	O <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	$2.4 \times 10^{-12} e^{-1250/T}$	JPL-06
HO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub>	→	OH + NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	$1.0 \times 10^{-13}$	JPL-06 <sup>g</sup>
NO + NO <sub>3</sub>	→	NO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	$1.00 \times 10^{-11}$	JPL-06
O( <sup>3</sup> P) + NO <sub>3</sub> + M	→	NO <sub>3</sub>	$3.50 \times 10^{-12}$	JPL-06
OH + NO <sub>3</sub>	→	HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	$1.50 \times 10^{-11} e^{170/T}$	JPL-06
N + NO <sub>2</sub>	→	N <sub>2</sub> O + O( <sup>3</sup> P)	$2.2 \times 10^{-11} (300/T)^{0.70}$	JPL-06 <sup>d</sup>
O( <sup>1</sup> D) + N <sub>2</sub> + M	→	N <sub>2</sub> O	$2.5 \times 10^{-31} (300/T)^{1.80} M$	JPL-06 <sup>c</sup>
O( <sup>1</sup> D) + N <sub>2</sub> O	→	N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	$2.20 \times 10^{-11}$	JPL-06
O( <sup>1</sup> D) + N <sub>2</sub> O	→	NO + NO	$5.80 \times 10^{-12} e^{220/T}$	JPL-06
N + HO <sub>2</sub>	→	NO + OH	$2.80 \times 10^{-36} (300/T)^{0.9} M$	JPL-06 <sup>c</sup>
O( <sup>3</sup> P) + N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	→	NO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	$4.70 \times 10^{-11} e^{20/T}$	JPL-06
NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub> + M	→	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$6.70 \times 10^{-11} e^{20/T}$	JPL-06
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + M	→	NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	$2.2 \times 10^{-11}$	Brune et al. [1983]
NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub>	→	NO + NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	$3.0 \times 10^{-16}$	JPL-97
NO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>	→	NO <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>	$1.4 \times 10^{-12} (300/T)^{0.7}$	JPL-06 <sup>d</sup>
NO <sub>3</sub> + NO <sub>3</sub>	→	NO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	$2.0 \times 10^{-30} (300/T)^{4.4} M$	JPL-06 <sup>c</sup>
HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> + M	→	HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	$7.90 \times 10^{15} e^{-8820/T}, F_c = 0.45$	IUPAC-04 <sup>f</sup>
HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + M	→	HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	$3.70 \times 10^{-7} e^{-7690/T} M$	IUPAC-04 <sup>e</sup>
O( <sup>3</sup> P) + HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	→	OH + NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	$4.5 \times 10^{-14} e^{-1260/T}$	JPL-06 <sup>g</sup>
OH + HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	→	H <sub>2</sub> O + NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	$1.2 \times 10^{-13} e^{-2450/T}$	JPL-06
NO + CH <sub>3</sub> O	→	HNO + H <sub>2</sub> CO	$8.5 \times 10^{-13} e^{-2450/T}$	JPL-06
NO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> O	→	H <sub>2</sub> CO + HNO <sub>2</sub>	$2.9 \times 10^{-12} (300/T)^{1.1}$	JPL-06 <sup>d</sup>
NO + CH <sub>3</sub> O + M	→	CH <sub>3</sub> ONO	$2.0 \times 10^{-31} (300/T)^{3.4} M$	JPL-06 <sup>c</sup>
CH <sub>3</sub> ONO + M	→	CH <sub>3</sub> O + NO	$4.80 \times 10^{15} e^{-11170/T}, F_c = 0.6$	IUPAC-04 <sup>f</sup>
NO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> O + M	→	CH <sub>3</sub> ONO <sub>2</sub>	$4.10 \times 10^{-5} e^{-10650/T} M$	IUPAC-04 <sup>e</sup>
O <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> ONO	→	CH <sub>3</sub> ONO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	$7.80 \times 10^{-11} e^{-3400/T}$	JPL-06
OH + CH <sub>3</sub> ONO <sub>2</sub>	→	CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	$1.90 \times 10^{-12} e^{270/T}$	IUPAC-04
CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	→	H <sub>2</sub> CO + NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	$2.3 \times 10^{-12} (300/T)^{0.7}$	IUPAC-06
NO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + M	→	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	$9.60 \times 10^{-12} e^{-1150/T}$	IUPAC-06
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + M	→	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	$3.30 \times 10^{-11} (300/T)^{0.6}$	IUPAC-06 <sup>d</sup>
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	→	CH <sub>3</sub> O + CH <sub>3</sub> O + O <sub>2</sub>	$1.40 \times 10^{-29} (300/T)^{3.8} M$	IUPAC-06 <sup>c</sup>
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	→	H <sub>2</sub> CO + CH <sub>3</sub> OH + O <sub>2</sub>	$1.06 \times 10^{15} e^{-18041/T}$	Fernandez-Ramos et al. [1998] <sup>k</sup>
CH <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + M	→	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	$2.10 \times 10^{-11}, F_c = 0.44$	IUPAC-06 <sup>f</sup>
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	→	CO + H <sub>2</sub> O	$8.10 \times 10^{-29} (300/T)^{4.3} M$	IUPAC-06 <sup>c</sup>
HO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	→	CH <sub>3</sub> OOH + O <sub>2</sub>	$6.76 \times 10^{-13} e^{-5315/T}$	Hastie et al. [1976]
CH <sub>2</sub> OOH + M	→	OH + H <sub>2</sub> CO	$4.00 \times 10^{-13} e^{-845/T}$	IUPAC-06
CH <sub>3</sub> O + O <sub>2</sub>	→	H <sub>2</sub> CO + HO <sub>2</sub>	$1.00 \times 10^{-10}$	estimated <sup>g</sup>
NO + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	→	CH <sub>3</sub> O + NO <sub>2</sub>	$1.80 \times 10^{-11}, F_c = 0.36$	IUPAC-06 <sup>f</sup>
O( <sup>3</sup> P) + HNO <sub>3</sub>	→	OH + NO <sub>3</sub>	$2.50 \times 10^{-30} (300/T)^{5.5} M$	IUPAC-06 <sup>c</sup>
HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	→	HNO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	$1.10 \times 10^{16} e^{-10560/T}, F_c = 0.6$	IUPAC-06 <sup>f</sup>
O( <sup>1</sup> D) + CH <sub>4</sub>	→	CH <sub>3</sub> O + H	$9.00 \times 10^{-5} e^{-9690/T} M$	IUPAC-06 <sup>c</sup>
			$7.40 \times 10^{-13} e^{-520/T}$	IUPAC-06
			$1.03 \times 10^{-13} e^{365/T}$	IUPAC-06
			$1.20 \times 10^{-12} (300/T)^{-1.1}$	JPL-06 <sup>d</sup>
			$4.00 \times 10^{-31} (300/T)^{3.6} M$	JPL-06 <sup>c</sup>
			$6 \times 10^4$	IUPAC-06 <sup>k</sup>
			$3.80 \times 10^{-13} e^{780/T}$	IUPAC-06
			$5.0 \times 10^4$	Vaghjiani and Ravishankara [1989] <sup>k</sup>
			$7.2 \times 10^{-14} e^{-1080/T}$	IUPAC-06
			$2.80 \times 10^{-12} e^{300/T}$	JPL-06
			$3.0 \times 10^{-17}$	JPL-06
			$5.00 \times 10^{-16}$	JPL-06
			$3.0 \times 10^{-11}$	JPL-06

Table 2. (continued)

Reactants		Products	Rate <sup>a</sup>	Reference <sup>b</sup>
OH + CH <sub>3</sub> OOH	→	CH <sub>2</sub> OOH + H <sub>2</sub> O	$2.12 \times 10^{-12} e^{190/T}$	IUPAC-06
OH + CH <sub>3</sub> OOH	→	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	$3.18 \times 10^{-12} e^{190/T}$	IUPAC-06
OH + CH <sub>3</sub> OH	→	CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub> O	$2.42 \times 10^{-12} e^{-345/T}$	IUPAC-06
OH + CH <sub>3</sub> OH	→	CH <sub>3</sub> O + H <sub>2</sub> O	$4.28 \times 10^{-13} e^{-345/T}$	IUPAC-06
CH <sub>2</sub> OH + O <sub>2</sub>	→	H <sub>2</sub> CO + HO <sub>2</sub>	$9.70 \times 10^{-12}$	IUPAC-06
<i>Photolysis Reactions<sup>1</sup></i>				
NO <sub>3</sub> + hν	→	NO + O <sub>2</sub>	$1.20 \times 10^{-2}$	JPL-06
NO <sub>3</sub> + hν	→	NO <sub>2</sub> + O( <sup>3</sup> P)	$1.50 \times 10^{-2}$	JPL-06
N <sub>2</sub> O + hν	→	N <sub>2</sub> + O( <sup>1</sup> D)	$5.47 \times 10^{-7}$	JPL-06
HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + hν	→	HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	$2.05 \times 10^{-4}$	JPL-06
HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + hν	→	OH + NO <sub>3</sub>	$5.51 \times 10^{-5}$	JPL-06
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + hν	→	NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	$3.02 \times 10^{-4}$	JPL-06
CH <sub>3</sub> OOH + hν	→	CH <sub>3</sub> O + OH	$2.86 \times 10^{-5}$	JPL-06
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + hν	→	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	$2.16 \times 10^{-4}$	IUPAC-06
HCl + hν	→	H + Cl	$4.50 \times 10^{-3}$	JPL-06
ClO + hν	→	O( <sup>1</sup> D) + Cl	$7.17 \times 10^{-4}$	JPL-06
ClO + hν	→	O( <sup>3</sup> P) + Cl	$2.40 \times 10^{-3}$	JPL-06
HOCl + hν	→	OH + Cl	$3.03 \times 10^{-4}$	JPL-06
Cl <sub>2</sub> + hν	→	Cl + Cl	$1.99 \times 10^{-3}$	JPL-06
ClOO + hν	→	ClO + O( <sup>3</sup> P)	$4.94 \times 10^{-3}$	JPL-06
OCIO + hν	→	ClO + O( <sup>3</sup> P)	$6.23 \times 10^{-2}$	JPL-06
ClONO + hν	→	Cl + NO <sub>2</sub>	$4.74 \times 10^{-3}$	JPL-06
ClONO <sub>2</sub> + hν	→	Cl + NO <sub>3</sub>	$2.36 \times 10^{-4}$	JPL-06
ClONO <sub>2</sub> + hν	→	ClO + NO <sub>2</sub>	$1.46 \times 10^{-4}$	JPL-06
CINO <sub>2</sub> + hν	→	Cl + NO <sub>2</sub>	$9.40 \times 10^{-4}$	JPL-06
CINO + hν	→	Cl + NO	$3.55 \times 10^{-3}$	JPL-06
CHClO + hν	→	HCO + Cl	$1.71 \times 10^{-5}$	JPL-06 <sup>h</sup>
CH <sub>2</sub> Cl + hν	→	Cl + CH <sub>3</sub>	$1.14 \times 10^{-6}$	JPL-06
CH <sub>3</sub> OCl + hν	→	CH <sub>3</sub> O + Cl	$1.20 \times 10^{-4}$	JPL-06
Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + hν	→	Cl + ClOO	$3.32 \times 10^{-3}$	JPL-06
Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + hν	→	ClO + ClO	$1.16 \times 10^{-4}$	JPL-06
Cl <sub>2</sub> O + hν	→	Cl + ClO	$2.13 \times 10^{-3}$	JPL-06
ClO <sub>3</sub> + hν	→	ClO + O <sub>2</sub>	$1.03 \times 10^{-1}$	JPL-06
Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + hν	→	ClOO + OClO	$2.45 \times 10^{-4}$	JPL-06

<sup>a</sup>Two-body rates [cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>]; three-body rates [cm<sup>6</sup>s<sup>-1</sup>]; photolysis rates [s<sup>-1</sup>].

<sup>b</sup>JPL-97-06, see publications by Sander et al.; IUPAC-04, -06, -07, see publications by Atkinson et al.

<sup>c</sup>Branching ratio uncertain; we split measured rate for net reaction evenly between the two channels.

<sup>d</sup>High density limit ( $k_{\infty}$ ) for three-body reaction [cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>].

<sup>e</sup>Low density limit for three-body reaction, where M is background density [cm<sup>-3</sup>].

<sup>f</sup>High density limit ( $k_{\infty}$ ) for three-body reaction [cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>], along with F<sub>c</sub> factor used in IUPAC three-body reaction rates.

<sup>g</sup>Products assumed.

<sup>h</sup>This pathway stems from biogenic methyl chloride (CH<sub>3</sub>Cl), and so is likely not relevant for Mars.

<sup>i</sup>These estimated rates were lowered by a factor of 30 from those in the work of *Simonaitis and Heicklen* [1975]. See paper text for justification and sensitivity analysis.

<sup>j</sup>Rates extrapolated below lower limits of 300 K and used only as described in text.

<sup>k</sup>First-order reaction rate [s<sup>-1</sup>].

<sup>l</sup>Photolysis rates are evaluated at the top of the atmosphere subject for a 50° slant path, and reduced by a factor of two to account for the diurnal cycle. Absorption cross sections were obtained from the MPI-Mainz-UV-VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules at <http://www.atmosphere.mpg.de/enid/2295>.

## ANEXO 2

Condiciones y parámetros usados en el análisis de refinamiento Rietveld.

Refinement Control													
Quantification		Anchor Scan Data		Pattern List		Peak List		Refinement Control		Scan List		Structure Plot	
Name	In...	Refine	Value	Deviation	Code	Constra...	Maximum	Minimum	Last Shift	Use Min / Max Val...	Omit from		
Global Variables													
Zero Shif...	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0	0.000000	0.00	None	0.100000	-0.100000	0.000000	<input checked="" type="checkbox"/>			
Specime...	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	0.027987	0.000000	51.00	None	1.000000	-1.000000	-0.000039	<input checked="" type="checkbox"/>			
Wavelen...	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	1.540598	0.000000	0.00	None	0.000000	0.000000	0.000000	<input type="checkbox"/>			
K- $\alpha$ 2 / K-...	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0	0.000000	0.00	None	1.000000	0.000000	0.000000	<input checked="" type="checkbox"/>			
K- $\beta$ / K- $\alpha$ ...	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0	0.000000	0.00	None	1.000000	0.000000	0.000000	<input checked="" type="checkbox"/>			
Background													
Unassign...													
Halite													
Scale fact...	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	0.020298087	0.000000	61.00	None	214748364...	0.000000	0.000242	<input checked="" type="checkbox"/>			
March-D... 0...	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	1.8	0.000000	141...	None	1.800000	0.200000	0.057354	<input checked="" type="checkbox"/>			
B overall	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0	0.000000	0.00	None	10.000000	0.000000	0.000000	<input checked="" type="checkbox"/>			
Extinction	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0	0.000000	0.00	None	0.000000	0.000000	0.000000	<input type="checkbox"/>			
Flat Plate...	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0	0.000000	0.00	None	0.000000	0.000000	0.000000	<input type="checkbox"/>			
Porosity	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0	0.000000	0.00	None	0.000000	0.000000	0.000000	<input type="checkbox"/>			
Roughne...	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0	0.000000	0.00	None	0.000000	0.000000	0.000000	<input type="checkbox"/>			
Unit Cell													
a [Å]	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	5.639954	0.000000	131...	Multipl...	0.000000	0.000000	0.000000	<input type="checkbox"/>			
b [Å]	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	5.639954	0.000000	131...	Multipl...	0.000000	0.000000	0.000000	<input type="checkbox"/>			
c [Å]	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	5.639954	0.000000	131...	Multipl...	0.000000	0.000000	0.000000	<input type="checkbox"/>			
alpha...	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	90	0.000000	0.00	None	0.000000	0.000000	0.000000	<input type="checkbox"/>			
beta [°]	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	90	0.000000	0.00	None	0.000000	0.000000	0.000000	<input type="checkbox"/>			
gam...	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	90	0.000000	0.00	None	0.000000	0.000000	0.000000	<input type="checkbox"/>			
Atomic c...													
CL1													
NA1													
Profile Va...													
Cagli...	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	0.056573	0.000000	71.00	None	10.000000	0.000000	0.001230	<input checked="" type="checkbox"/>			
Cagli...	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	-0.024314	0.000000	81.00	None	10.000000	-1.000000	-0.002482	<input type="checkbox"/>			
Cagli...	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	0.01	0.000000	91.00	None	50.000000	0.010000	-0.000048	<input checked="" type="checkbox"/>			
Peak ...	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0.6	0.000000	0.00	None	1.000000	-0.100000	0.000000	<input checked="" type="checkbox"/>			
Peak ...	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0	0.000000	0.00	None	0.100000	-0.100000	0.000000	<input checked="" type="checkbox"/>			
Peak ...	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0	0.000000	0.00	None	0.001000	-0.001000	0.000000	<input checked="" type="checkbox"/>			
Hydrogen Ch...													
Magnesium P...													
Nitratine													
Hydrogen Pe...													



**Selected object: Global Settings**

Background		
Method	Polynomial	
Use Extended Background Terms	<input checked="" type="checkbox"/>	
Flat Background		199.0853
1/X Background		5935.451
Variables		
1/X <sup>2</sup> Background		0
Agreement Indices		
R expected		4.39076
R profile		16.32637
Weighted R profile		23.70103
D-statistics		0.03024
Weighted D-statistics		0.08346
Goodness of Fit		5.39793
Mixture MAC [cm <sup>2</sup> /g]		72.39
Custom Mixture MAC [cm <sup>2</sup> /g]		-1
General Fit Properties		
Job Type	X-rays	
Weighting Scheme	Against Iobs	
Solver Time Limit [sec]		300
Solver Iteration Limit		100
Solver Nu		2
Solver Tolerance		0.001
Max. No of Fit Cycles		20
Peak Base Width [x FWHM]		20
Automatic Cell Constraints	<input checked="" type="checkbox"/>	
Automatic Anisotropic Displacement ...	<input checked="" type="checkbox"/>	
Keep ADP's positive definite	<input checked="" type="checkbox"/>	
Automatic Atom XYZ Constraints	<input checked="" type="checkbox"/>	
Specimen Displacement [mm]		0.02799
Zero Shift [°2θ]		0
Wavelength [Å]		1.5406
K-α2 / K-α1 Intensity Ratio		0
K-β / K-α1 Intensity Ratio		0
Polarisation Correction Coefficient		1

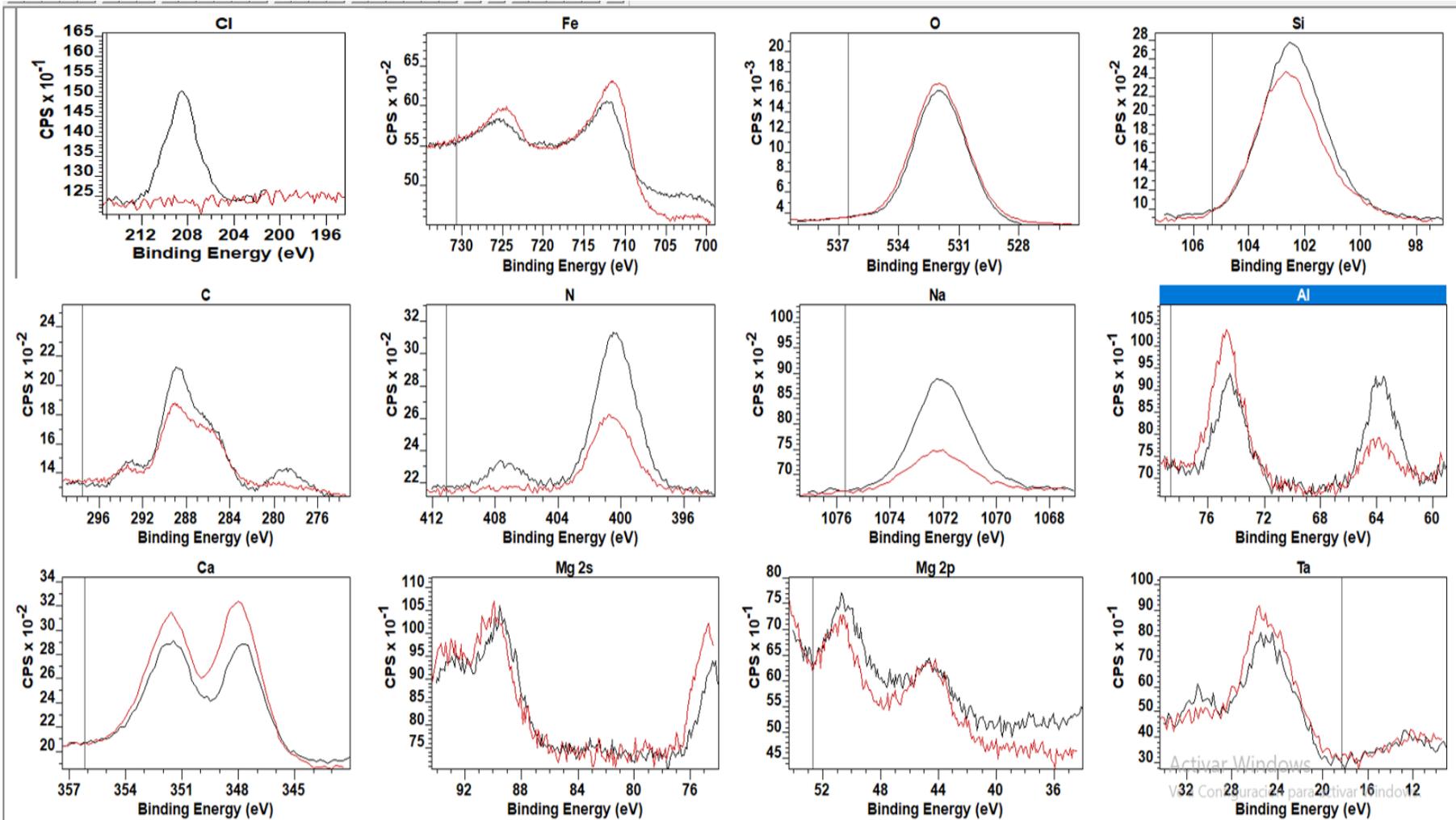
### ANEXO 3

Análisis de Fluorescencia de Rayos- X del basalto análogo de Hawái.

SQX Calculation Result							
Sample : BASALTO HAWAII			Date analyzed : 2017- 9-13 12:01				
Application : F-U_Solid_N_000		Sample type : Oxide Powder		Balance :			
			Sample film corr. :		Matching library :		
			File : EZS1069		Impurity corr. :		
No.	Component	Result	Unit	Det. limit	El. line	Intensity	w/o normal
1	Na2O	1.85	mass%	0.01347	Na-KA	4.6127	1.4873
2	MgO	6.46	mass%	0.01137	Mg-KA	43.7454	5.2017
3	Al2O3	12.6	mass%	0.01006	Al-KA	184.7219	10.1018
4	SiO2	47.8	mass%	0.01243	Si-KA	596.5345	38.4962
5	P2O5	0.226	mass%	0.00218	P -KA	4.6434	0.1815
6	S	0.0239	mass%	0.00087	S -KA	1.0777	0.0479
7	Cl	0.0443	mass%	0.00313	Cl-KA	0.5459	0.0356
8	K2O	0.453	mass%	0.00218	K -KA	8.2498	0.3643
9	CaO	12.0	mass%	0.00574	Ca-KA	218.1916	9.6315
10	TiO2	2.71	mass%	0.01630	Ti-KA	13.0039	2.1801
11	Cr	0.0530	mass%	0.00282	Cr-KA	1.2989	0.0623
12	MnO	0.233	mass%	0.00348	Mn-KA	6.5841	0.1872
13	Fe2O3	15.2	mass%	0.00645	Fe-KA	633.3928	12.2673
14	Co	0.0130	mass%	0.00322	Co-KA	1.1492	0.0148
15	Ni	0.0146	mass%	0.00182	Ni-KA	1.2763	0.0149
16	Cu	0.0170	mass%	0.00173	Cu-KA	1.9236	0.0171
17	Zn	0.0136	mass%	0.00144	Zn-KA	2.1110	0.0136
18	Ga	0.0041	mass%	0.00137	Ga-KA	0.7595	0.0044
19	Sr	0.0431	mass%	0.00098	Sr-KA	24.4888	0.0410
20	Y	0.0039	mass%	0.00092	Y -KA	2.5841	0.0039
21	Zr	0.0123	mass%	0.00513	Zr-KBI	2.0439	0.0134
22	Nb	0.0048	mass%	0.00105	Nb-KA	3.4434	0.0055
23	W	0.0990	mass%	0.00459	W -LA	4.6112	0.1005

## ANEXO 4

Análisis de los diferentes elementos por XPS para HW sin irradiar (rojo) y HW irradiado (negro).





Contents lists available at ScienceDirect

Life Sciences in Space Research

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/lssr](http://www.elsevier.com/locate/lssr)

## Production of nitrates and perchlorates by laser ablation of sodium chloride in simulated Martian atmospheres. Implications for their formation by electric discharges in dust devils

Pável U. Martínez-Pabello<sup>a</sup>, Rafael Navarro-González<sup>a,\*</sup>, Xavier Walls<sup>a</sup>, Teresa Pi-Puig<sup>b</sup>, José L. González-Chávez<sup>c</sup>, José G. de la Rosa<sup>a</sup>, Paola Molina<sup>a</sup>, Olivia Zamora<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Apartado Postal 70-543, Coyoacán, Ciudad de México 04510, Mexico

<sup>b</sup> Departamento de Geoquímica, Instituto de Geología y LANGEM (Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía), Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria 04510, Coyoacán, Ciudad de México 04510, Mexico

<sup>c</sup> Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México 04510, Mexico

<sup>d</sup> Departamento de Ciencias Ambientales y del Suelo, Instituto de Geología y LANGEM, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria 04510, Coyoacán, Ciudad de México 04510, Mexico

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Mars  
Perchlorate  
Nitrate  
Sodium chloride  
Electric discharges  
Dust devils

## ABSTRACT

Nitrates and perchlorates are present both on Earth and Mars. In the Martian environment perchlorates dominate over nitrates whereas on Earth is contrariwise. This implies that the mechanisms responsible for their formation are different for both planets. The chemical elements required for their formation are nitrogen and chlorine, which are present in the atmosphere and surface, respectively. Dust in the Martian atmosphere causes atmospheric perturbations that lead to the development of dust-devils and sandstorms. Dust devils contain both chemical elements simultaneously, and normally generate high electric fields that can trigger the formation of electric discharges. Here we present laboratory experiments of this phenomenon using laser ablation of a sodium chloride (NaCl) plate in two different simulated atmospheres: (1) 96% CO<sub>2</sub>, 2% N<sub>2</sub> and 2% Ar; and (2) 66% CO<sub>2</sub>, 33% N<sub>2</sub> and 1% Ar. The dust that condensed and accumulated on the walls of the reactor was analyzed by different analytical techniques that included Fourier transform infrared spectroscopy, visible spectroscopy using azo dyes, thermogravimetry/simultaneous thermal analyses coupled to mass spectrometry, powder X-ray diffraction, and ion chromatography. The main components of the ablated dust corresponded to NaCl  $\geq$  91.5%, sodium nitrate (NaNO<sub>3</sub> = 1.6–6.0%), and sodium perchlorate (NaClO<sub>4</sub> ~ 0.2–0.3%). It is interesting to note that these salts formed in a dry process that is relevant to Mars today. A thermochemical model was used to understand the chemical steps that led to the formation of these salts in the gas phase. The  $\frac{\text{NaNO}_3}{\text{NaClO}_4}$  (wt/wt) ratio of this process was estimated to vary from 5.0 to 30.0; this ratio is too high compared to that found on Mars ( $\frac{\text{NO}_3^-}{\text{ClO}_4^-}$  (wt/wt) from 0.004 to 0.13). This implies that gaseous NaCl was not efficiently oxidized to perchlorate by the electric discharge process. We propose instead that gaseous metal chlorides (e.g., MgCl<sub>2</sub>, NaCl, CaCl<sub>2</sub>, KCl) were supplied to the atmosphere by the volatilization of chloride minerals present in the dust by electric discharges generated in dust devils and were subsequently oxidized to perchlorate by photochemical processes. Further work is required to assess the relative contribution of this possible source.

## 1. Introduction

Nitrogen is an essential element for life and its presence in the Martian surface has long been suspected to be in the form of nitrates (Mancinelli, 1996; Mancinelli and Banin, 2003; Manning et al., 2008,

2009). The first mission that searched for nitrates in the Martian surface was the Phoenix Lander that explored the northern plains in 2008; however, it was unable to detect any using an ion selective electrode because the signal recorded resulted to be stronger for an unsuspected salt discovered on Mars, namely perchlorate (Hecht et al., 2009). The

\* Corresponding author.

E-mail address: [navarro@nucleares.unam.mx](mailto:navarro@nucleares.unam.mx) (R. Navarro-González).

<https://doi.org/10.1016/j.lssr.2019.02.007>

Received 24 September 2018; Received in revised form 25 February 2019; Accepted 25 February 2019  
2214-5524/ © 2019 The Committee on Space Research (COSPAR). Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

first discovery of nitrate in soils and sediments was carried out by the Sample Analysis at Mars (SAM) instrument suite of the NASA Mars Science Laboratory (MSL) rover, known as Curiosity (Archer et al., 2014; Navarro-Gonzalez et al., 2013, 2019; Ming et al., 2014; Stern et al., 2015, 2017, 2018; Sutter et al., 2017). Oxychlorine species (chlorate and perchlorate) have been detected from the Martian arctic (Hecht et al., 2009), to mid-latitudes (Navarro-González et al., 2010) and the equator (Archer et al., 2014; Glavin et al., 2013; Sutter et al., 2017), which suggests that they are globally distributed on the planet (Clark and Kounaves, 2016). The origin of nitrate is thought to be from high energy processes that led to the oxidation of atomic nitrogen induced by thermal dissociation of  $N_2$  by shock waves produced by impact of asteroids (Navarro-González et al., 2019) and photodissociation and photo-electron impact dissociation of  $N_2$  in the upper atmosphere (Smith et al., 2014; Yung et al., 1977). The formation of oxychlorine species is also expected to occur in the Martian atmosphere by the oxidation of chlorine atoms by photochemical reactions of HCl emitted by volcanic eruptions (Smith et al., 2014) and sublimation of chlorine dioxide ( $ClO_2$ ) produced by radiolysis of the regolith by galactic cosmic rays (Wilson et al., 2016). The electrification of large amounts of dust in the Martian atmosphere could be an additional mechanism for the oxidation of nitrogen, chlorine and other species (Atreya et al., 2006; Tennakone, 2016) that were suggested to be present in the surface since the Viking mission (Zent and McKay, 1994; Navarro-González et al., 2010; Lasne et al., 2016), or detected by the Phoenix Lander (Hecht et al., 2009) and the Curiosity rover (Archer et al., 2014; Glavin et al., 2013; Sutter et al., 2017). Therefore, the aim of the present study is to test electrostatic activity as a mechanism for formation of nitrate and perchlorate salts on Mars.

Mars is today an arid and cold planet with an atmosphere that is always dusty, but the load of airborne dust varies greatly with season (Colburn et al., 1989; Martin and Richardson, 1993; Toigo and Richardson, 2000; Liu et al., 2003; Smith, 2004). Airborne dust has a profound influence on the atmospheric circulation and thermal structure. Dust interacts with both Solar and thermal infrared radiation, influencing atmospheric heating (Fuerstenau, 2006). This can lead to sudden atmospheric perturbations causing the uplift of dust resulting in the development of dust-devils and sandstorms. They are fairly common on the Martian surface in every season, but the majority of dust devil activity occurs in the spring and summer (Gierasch, 1974). The smallest dust devils can last no more than 10 min and can extend to about 1 km in diameter and rise up to 10 km in height (Rennó et al., 2000); they only occur during the day and their activity reaches a maximum at 13:00 h local Martian time (Ringrose et al., 2003). Sandstorms can cover the entire planet, reaching up to 40 km in height (Martin and Zurek, 1993; Cantor et al., 2001; Cantor, 2007). Both phenomena have been documented on Mars by the Viking Orbiters (Thomas and Gierasch, 1985; Grant and Schultz, 1987), Mars Pathfinder Lander (Schofield et al., al., 1997; Metzger et al., 1999; Smith and Lemmon, 1999; Ferri et al., 2003), the Mars Global Surveyor (Malin and Edgett, 2001; Cantor et al., 2002; Balme et al., 2003; Fisher et al., 2005), Mars Express (Stanzel et al., 2006, 2008), Mars Reconnaissance Orbiter (McEwen et al., 2010; Reiss et al., 2014), the Mars exploration rover Spirit (Greeley et al., 2006), the Phoenix lander (Ellehoj et al., 2010), and more recently the Curiosity rover (Guzewich et al., 2017).

Atmospheric transport and suspension of dust on Earth frequently results in the buildup of electric fields underneath dust storms that lead to the production of both coronae and lightning discharges (Kamra, 1989; Harrison et al., 2016). Similar electric activity has been proposed to occur in dust devils on Mars (Eden and Vonnegut 1973; Farrell et al., 1999; Kok and Rennó 2008; Krauss et al., 2003; Farrell et al., 2003, 2006; Melnik and Parrot 1998; Zhai et al., 2006). However, the chemical processes brought by these two types of electrical discharges differ; for instance, the nitrogen fixation rate in  $CO_2/N_2$  atmospheres is about two orders of magnitude higher for lightning than for coronae discharges (Nna Mvondo et al., 2001).

Chlorine is an important chemical component of the Martian dust with an average composition of ~0.7% (Blake et al., 2013). During the formation of a lightning discharge in a dust devil, the dust minerals are suddenly heated to high temperatures. Typically, the lightning channel reaches a temperature near 25,000 K (Dong et al., 2017), leading to melting, vaporization and atomic dissociation of the mineral components of the dust. In this work we experimentally studied the simultaneous oxidation of chlorine and nitrogen atoms to perchlorate and nitrate in a lightning discharge, respectively. Here we report experiments that oversimplified this phenomenon by sublimating pure chloride salt in an electrodeless discharge using laser ablation of a NaCl plate in primitive and contemporaneous simulated Martian atmospheres. We focused on the characterization of the dust material that condensed on the walls of the reactor. A wide set of analytical techniques were used for their characterization. Finally, a thermochemical model was developed to understand the chemical steps that led to the formation of the observed products, and their mechanisms are compared with the different pathways previously proposed for the formation of perchlorate and nitrate in the Martian environment. Prior to this work there were two studies that considered the conversion of chloride to perchlorate by an electric process. Tennakone (2016) theoretically examined the oxidation of chloride ions to perchlorate in the solid phase by electrolysis of absorbed water during the electrification of regolith particles in dust storms. This process does not require the generation of electric discharges. The only experimental work related to this study was performed by Rao et al. (2012) that demonstrated in the laboratory the oxidation of chloride to perchlorates in the gas phase by injecting NaCl particles in a gas chamber that was subjected to a high voltage coronae discharge in a process that mimicked the interaction of sea salt in the atmosphere with oceanic thunderstorm clouds.

## 2. Methods

### 2.1. Laser ablation experiments simulating the volatilization of NaCl by lightning discharges in dust devils

As a first approximation, the volatilization of chloride atoms present in the Martian dust and their subsequent reaction by lightning discharges in dust devils were simulated in the laboratory using laser ablation of a chloride crystal under a controlled Martian atmosphere. The existence of chloride salts in the Arctic Martian soil was demonstrated by the Wet Chemistry Laboratory on the Phoenix Mars Lander platform (Hecht et al., 2009). Chloride, sodium, potassium, calcium and magnesium ions were identified in the water extracts using ion-selective electrodes. Based on the ion concentrations in the water extracts, it is inferred that the abundance of chlorides in the Arctic Martian soil should follow the sequence:  $MgCl_2 > NaCl > CaCl_2 > KCl$ . The presence of iron chloride minerals in the Martian soil has also been confirmed remotely (Carter et al., 2015) and *in situ* at Gale crater (Downs and the MSL Science Team, 2015) by the detection of akaganite ( $\beta\text{-FeO}(\text{OH})\text{Cl}$ ) by near-infrared spectroscopy using the Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars on the Mars Reconnaissance Orbiter and the Chemistry and Mineralogy Instrument of the Curiosity rover, respectively. For simplicity we used a sodium chloride (NaCl) crystal plate because it is commercially available as a window for Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The selection of NaCl in the experiments is expected not to drastically affect the results because NaCl has the highest boiling point of the expected chlorides in the Martian soil:  $FeCl_3$  (315 °C) <  $MgCl_2$  (714 °C) <  $KCl$  (770 °C) <  $CaCl_2$  (772 °C) <  $NaCl$  (801 °C). The NaCl FTIR window was contained inside Pyrex reactors with the simulated Martian atmospheres. The laser ablation reactors (0.8L) were made of Pyrex and consisted of a round flask with a neck separated by a 2 in. O-ring valve and joint together with a pinch-type stainless steel clamp and a high-vacuum stopcock valve. The O-rings were made of a fluoropolymer (FETFE). High purity NaCl crystal windows (Sigma Aldrich  $\geq 99\%$ )

were used as the laser ablation targets. These windows were introduced first in the laser ablation reactors by opening the neck and supported inside the reactor with glass plates. The reactor was closed, and the air contained was evacuated down to  $2 \times 10^{-3}$  mbar, and then filled up with the desired atmosphere. Two simulated atmospheres were investigated: (1) A present day atmosphere composed of 96% CO<sub>2</sub>, 2% N<sub>2</sub>, and 2% Ar, which is referred to as Reactor 1 (R1); and (2) a primitive atmosphere composed of 66% CO<sub>2</sub>, 33% N<sub>2</sub> and 1% Ar that is denoted as Reactor 2 (R2). This latter atmosphere was selected because molecular nitrogen is thought to have been present in higher abundance in the early atmosphere where it may have had a crucial role in warming the Martian surface (von Paris, 2013). All gases were of the highest purity available from Praxair (CO<sub>2</sub> = 99.99%, N<sub>2</sub> = 99.999% and Ar = 99.99% respectively). The simulated atmospheres were prepared using a gas blender (Linde FM-4660) equipped with independent electronic channels that control and measure the gas mass flow through thermal conductivity of each gas line. The simulated Martian atmospheres were stored in a 4L stainless steel cylinder with pressure (Omega DP-350), vacuum (Combitron CM51), and temperature sensors (Omega DP-80). The gases present in this gas cylinder were evacuated to  $8.6 \times 10^{-3}$  mbar, and then filled with the desired atmosphere to 4 bar.

The atmospheric pressure on early Mars is unknown. Recently, Kite (2019) reviewed geologic proxies for atmospheric pressure and concludes that the pressure on early Mars was not less than 0.012 bar but not much more than 1 bar. For simplicity we conducted the experiments at 1 bar for both the past and present atmospheres in order to improve the detection of nitrates in the experiments using the past atmosphere. The nitric oxide (NO) yield from laser-induced plasmas is known to linearly correlate with pressure (Rahman and Cooray, 2008). In contrast, the sublimation of NaCl by laser ablation is not expected to be significantly influenced by the pressure used in the experiments.

Laser ablation was produced by focusing a 6 mm diameter beam emitting at 1.06  $\mu\text{m}$  from a pulsed Nd:YAG laser source (Surelite II-10 Continuum) operated at 10 Hz during 7 ns, with a pulse of 300 mJ (Fig. 1). Each reactor was irradiated for 45 min, and then the dust deposited on the walls of the reactor was collected and analyzed. To

avoid over exposure of the atmosphere used and the formation of secondary products, the reactor was vacuum evacuated, and refilled with a new atmosphere, and then irradiated for another 45 min. This process was repeated five times to produce enough dust material for analytical analyses. The dust product resulting from the laser ablation experiments was collected and stored in dry polystyrene tubes for subsequent characterization. Among the analytical techniques used were Fourier transform infrared spectroscopy, visible spectroscopy using azo dyes, thermogravimetry/simultaneous thermal analyses coupled to mass spectrometry, powder X-ray diffraction, and ion chromatography. Of these techniques, only thermal analyses coupled to mass spectrometry have been used in the Phoenix Lander (Hecht et al., 2009) and the Curiosity rover (Stern et al., 2018) missions.

## 2.2. FTIR

A FTIR Spectrophotometer (Spectrum 400, Perkin Elmer) was used for the identification of the inorganic nitrogen and chlorine compounds in a range from 4000 to 400  $\text{cm}^{-1}$  with a spectral resolution of 1  $\text{cm}^{-1}$  and a wavelength reproducibility  $\pm 0.02 \text{ cm}^{-1}$ . The signal-to-noise ratio was greater than 50,000: 1 rms for 5 s of measurement 174,800: 1 rms (rms is the mean root of the signal) for 60 s of measurement at 4  $\text{cm}^{-1}$ . The sample was slightly diluted in nujol and placed in the sample holder of the equipment. The standards of sodium nitrate, sodium nitrite, sodium chlorite, sodium chlorate and sodium perchlorate were used for their identification in the laser ablated sample, and were obtained from Sigma Aldrich with the following purities:  $\geq 99\%$ ,  $\geq 98.6\%$ ,  $\geq 99\%$ ,  $\geq 99\%$ , and  $\geq 99.8\%$ , respectively.

## 2.3. Spectrometric characterization of azo dye

For the identification of nitrates, 0.2 g of sample from reactors R1 or R2 were dissolved in 2 mL of double distilled water; then a mixture of NaCl with zinc (Zn) was added to reduce nitrates to nitrites under acidic conditions using phosphoric acid. After sulfanilamide was added to form a diazonium salt, and finally *N*-1-naphthylethylenediamine (NEDA) was added, obtaining an azo dye. For the identification of

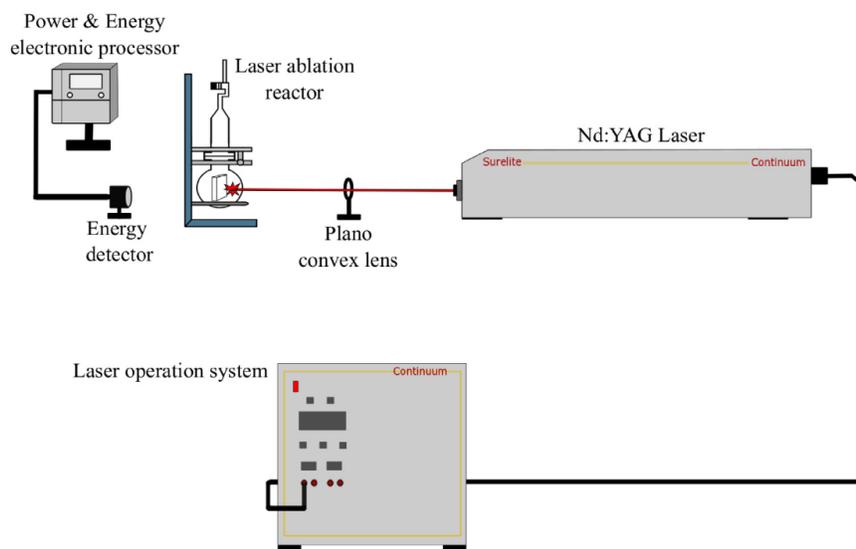


Fig. 1. Experimental diagram for laser ablation experiments of a NaCl target in a Martian simulated atmosphere used to reproduce the volatilization of NaCl from soil particles by lightning discharges in dust storms.

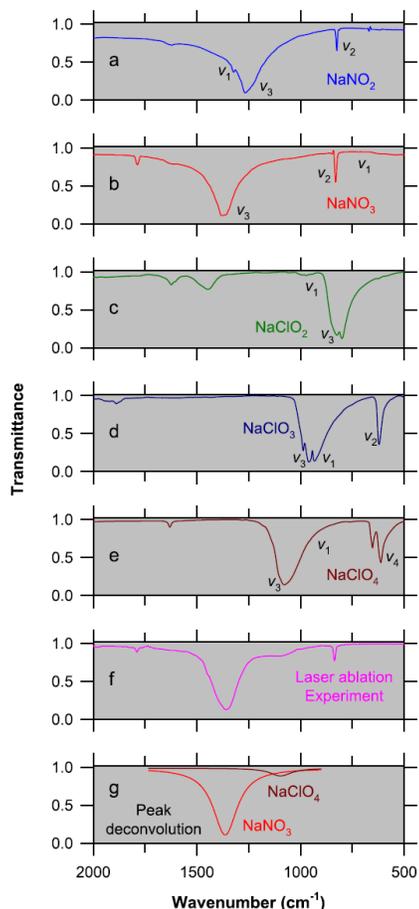


Fig. 2. Infrared spectra of sodium nitrite (a), sodium nitrate (b), sodium chlorite (c), sodium chlorate (d), sodium perchlorate (e) and that of the dust generated by laser ablation of a NaCl target in an atmosphere composed of 96% CO<sub>2</sub>, 2% N<sub>2</sub>, and 2% Ar (f). Panel g shows the deconvolution of the two main species that contribution to the infrared absorption detected in panel f of the dust generated by laser ablation.

nitrites, the same procedure was followed excluding the reduction with Zn. These samples were analyzed by UV-vis spectrometer (Cary60) in a wavelength range from 350 to 700 nm.

#### 2.4. Thermogravimetry analysis, simultaneous thermal analysis coupled to mass spectrometry (TGA–STA–MS)

About 10 mg of ablated dust collected from R1, previously grounded and homogenized using a pestle and agate mortar (<75 μm), were introduced in an alumina crucible. An empty alumina crucible was used as reference material. Both crucibles were mounted on a thermogravimetric and simultaneous thermal analysis (TGA/STA) sample holder using a silicon carbide furnace. The surrounded air was pumped down to 66.7 mbar. Nitrogen gas was used as carrier gas to transfer the gases and volatiles from the crucible to the mass spectrometer using a flow rate of 70 mL/min at 1 bar. The samples were analyzed by simultaneous TGA/STA techniques coupled to mass spectrometry using a Netzsch,

STA 449 F1 Jupiter interfaced with a Netzsch, QMS 403 D Aëolos quadrupole mass spectrometer. The evolved gases from the thermal analysis were monitored using electron impact at 70 eV using selective ion monitoring at 16, 30, 32, 44, 46 m/z. The thermal analysis was carried out from 30 to 1200 °C using a heating ramp of 20 °C/min. The TGA/STA–MS data were analyzed using the Proteus software.

#### 2.5. Powder X-ray diffraction (PXRD)

The diffraction patterns were obtained in an EMPYREAN diffractometer equipped with a Ni filter, copper tube of fine focus and PIXcel3D detector, operating a 40 mA and 45 kV. The samples were grounded and homogenized using a pestle and agate mortar (<75 μm) and mounted using double-side aluminum holders as non-oriented fractions. Measurements were performed in the 2 theta (θ) angular range from 5 to 70° with a step scan of 0.003° (2θ) and an integration time of 80 s per step. The diffraction patterns were analyzed with the HighScore version 4.5 program with reference patterns from the ICDD PDF-2 and ICSD databases. The quantification of the crystalline phases was performed using Rietveld method implemented into the HighScore version 4.5 software using a Pseudo-Voigt function to adjust the peaks. The specimen-dependent parameters which were refined were: scale factors, zero error, displacement error peak characteristics (shape, position, area, FWHM), polynomial fitting for the background with six coefficients, and preferred orientation. The atomic positions were not refined. Goodness of fitting (Gof) and weighted r profile (Wrp) refinement agreement indexes were calculated.

#### 2.6. Ion chromatography

About 0.05 g of dust sample from reactors R1 or R2 were dissolved in 10 mL of deionized water. 50 μL of this solution were dissolved in 1 mL of deionized water. And finally 10 μL of these solutions were injected into a high-performance liquid chromatograph (Waters model 717plus autosampler and model 1525 binary pump) with a conductivity detector (Waters model 432). The analytical column used was a Waters IC Pak Anion (4.6 × 75 mm internal diameter and 6 μm particle size). The mobile phase was a mixture of butanol, acetonitrile and gluconate/sodium borate (20:120:20, v:v:v) using a flow rate of 1 mL/min under isocratic conditions. A calibration solution (IC-1 from High Purity Standards) containing seven anions (bromide, chloride, fluoride, nitrate, phosphate, and sulfate at 100 μg/mL in water) was used to quantify chloride and nitrate from the experiments.

#### 2.7. Thermochemical modeling of the laser ablation experiments

The laser ablation experiment on a NaCl window in simulated Martian atmospheres generates a hot and dense plasma with a temperature above 10,000 °C after a few microseconds of laser ignition (Russo et al., 2002). The ablation is modeled assuming that NaCl is vaporized and mixed with the surrounding atmosphere and that the chemical species formed reached thermochemical equilibrium. The equilibrium concentrations of the chemical species formed by rapid heating of mixtures containing the following number of moles: 0.96 CO<sub>2</sub>, 0.02 N<sub>2</sub>, and 0.02 Ar (R1), and 0.66 CO<sub>2</sub>, 0.33 N<sub>2</sub>, 0.01 Ar (R2) in the presence of 0.001 mol of NaCl as a function of temperature were calculated using a thermodynamic-based equilibrium speciation program (Bale et al., 2002).

### 3. Results and discussion

The dust deposited on the walls of reactors R1 and R2 was analyzed by several analytical methods to identify the possible formation of nitrites, nitrates, chlorites, chlorates and perchlorates by lightning discharges in dust storms. The results are summarized below.

### 3.1. FTIR analyses

Fig. 2 shows the infrared spectra of sodium nitrate, sodium nitrite, sodium chlorite, sodium chlorate and sodium perchlorate as well as the spectrum of the dust of the laser ablation experiment of reactor R1. The nitrite ion has a geometric configuration that corresponds to a non-linear molecule, which exhibits  $C_{2v}$  point group symmetry and has three active infrared vibrational modes (Fig. 2a): (1) the symmetric stretching  $\nu_1$  at  $1325\text{ cm}^{-1}$ ; (2) the symmetric bending  $\nu_2$  at  $824\text{ cm}^{-1}$ ; and (3) the asymmetric stretching  $\nu_3$  at  $1265\text{ cm}^{-1}$ . The most intense absorption of nitrite is from  $\nu_3$ , and is not observed in the infrared spectrum of the dust analyzed (Fig. 2f). If present, it should be in such a low abundance that is masked by other more intense absorptions. The nitrate ion has a geometric configuration that corresponds to an equilateral triangle with three equivalent planar N–O bonds in a  $D_{3h}$  symmetry. It has two bending and two stretching modes (Fig. 2b); the two bending modes:  $\nu_4$  (O–N–O antisymmetric bend) at  $720\text{ cm}^{-1}$  and  $\nu_2$  (out-of-plane) at  $831\text{ cm}^{-1}$  are infrared-active but have low intensity. The symmetric stretching vibration  $\nu_1$  (N–O stretch) is not infrared-active, while the degenerate  $\nu_3$  vibration (O–N–O asymmetrical stretch) is infrared-active at  $1371\text{ cm}^{-1}$  and results in a strong absorption feature. The absorptions resulting from vibrations  $\nu_2$  and  $\nu_3$  are the most prominent features of the spectrum of nitrate and correspond to the most intense absorption present in the dust analyzed (Fig. 2f). The chlorite ion has a bent molecular geometry with  $C_{2v}$  point group symmetry; it has three active infrared vibrational modes (Fig. 2c): (1) the symmetric stretching  $\nu_1$  at  $824\text{ cm}^{-1}$ ; (2) the symmetric bending  $\nu_2$  at  $430\text{ cm}^{-1}$ ; and (3) the asymmetric stretching  $\nu_3$  at  $973\text{ cm}^{-1}$ . The most intense absorption of chlorite is from  $\nu_3$ , and is not observed in the infrared spectrum of the dust analyzed (Fig. 2f). The chlorate ion has a pyramidal structure with  $C_{3v}$  symmetry, and has four major absorption bands (Fig. 2d): An intense infrared band around  $987\text{ cm}^{-1}$  and the weaker band at  $\sim 934\text{ cm}^{-1}$  are assigned to the asymmetric and symmetric chlorate ion stretching modes  $\nu_3$  and  $\nu_1$ , respectively, while the pair of bands around  $610$  and  $480\text{ cm}^{-1}$  are assigned to the symmetric and asymmetric bending modes  $\nu_2$  and  $\nu_4$ , respectively. None of these bands were detected in the dust sample analyzed which suggests that sodium chlorate is also absent or present at low abundance. Finally, perchlorate ion has a tetrahedral structure with a  $T_d$  symmetry; its infrared spectrum (Fig. 2e) has two prominent bands  $\nu_3$  at  $1100$  and  $\nu_4$  at  $627\text{ cm}^{-1}$  and two weaker bands  $\nu_1$  at  $948$  and  $\nu_2$  at  $\sim 470\text{ cm}^{-1}$  (not seen in the figure). The absorption band of perchlorate corresponding to  $\nu_3$  can be observed in the dust analyzed (Fig. 2f). Fig. 2g shows the peak deconvolution of nitrate and perchlorate in the dust analyzed. Integration of the areas under the peaks suggests that the  $\frac{\text{NaNO}_3}{\text{NaClO}_4}$  ratio is  $\sim 11.8$ .

### 3.2. Spectrometric characterization of nitrates and nitrites by the formation of the azo dye

The identification of nitrite and/or nitrate is based on the Griess reaction method which consists of the formation of an azo dye in three steps (Navarro-González and Castillo-Rojas, 1995). Step 1 is the conversion of nitrate to nitrite by its reduction with zinc under acidic conditions using phosphoric acid. Step 2 consists of the reaction of nitrite with sulfanilamide leading to formation of the corresponding diazonium salt. Finally, step 3 consists of the coupling of the diazonium salt with the Griess reagent (*N*-(1-naphthyl) ethylenediamine also known as NED or NEDA), which results in the formation of an azo dye of violet color. Fig. 3a shows the absorption spectrum of the azo dye produced from sodium nitrite using steps 2–3. The azo dye has a maximum absorption at  $540\text{ nm}$ . The dust collected from the laser ablation experiments from reactors R1 (Fig. 3b) and R2 (Fig. 3c) was treated according to the steps 1–3 of the Griess reaction.

Fig. 3b and c show the absorption spectra of the azo dye produced from both reactors R1 and R2, respectively. Their absorption spectra are similar to that of sodium nitrite (Fig. 3a). Therefore, sodium nitrate

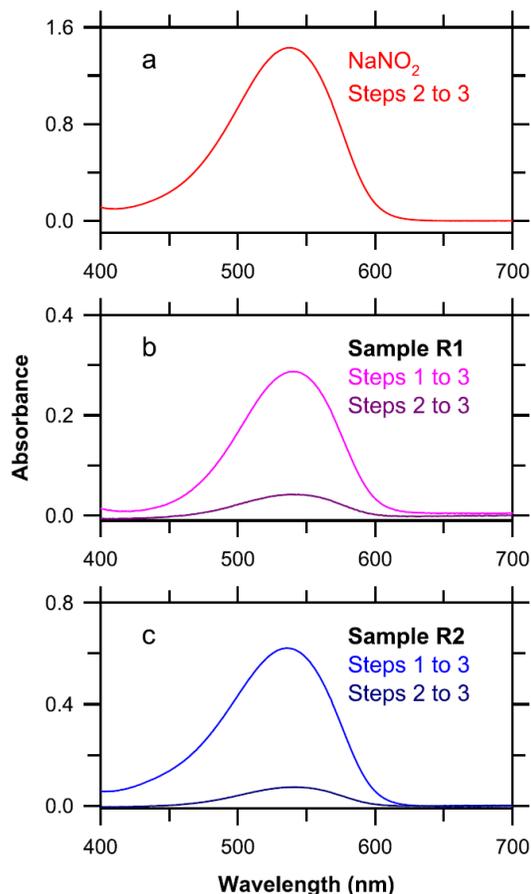


Fig. 3. Absorption spectra of the azo dye produced from sodium nitrite (a), and the dust collected from the laser ablation experiments from reactors R1 (b) and R2 (c) treated according to the steps 1–3, and 2–3 of the Griess reaction.

and/or nitrite are present in the dust of both reactors. To assess if sodium nitrite was also produced, the dust from both reactors was treated only to steps 2–3 of the Griess reaction (Fig. 3b and c). The absorptions of the azo dye produced from reactors 1 and 2 are significantly lower than that obtained from steps 1 to 3, which implies that sodium nitrite is a minor product. Integration of the areas under the curves suggests that the ratios of  $\text{NaNO}_3/\text{NaNO}_2$  are 6.0 and 9.0 for reactors R1 and R2, respectively. The yield of  $\text{NaNO}_3$  is a factor 2.6 higher from R2 than R1.

### 3.3. TGA–STA–MS analyses

The dust collected from the laser ablation experiment using reactor R1 was analyzed by thermogravimetric (TGA) and simultaneous thermal analysis (STA) coupled to Mass Spectrometry (MS). Fig. 4a shows the TGA of sample R1; there is a mass loss of about 0.1% from  $550$  to  $603\text{ }^\circ\text{C}$  that is related with the decomposition of  $\text{NaClO}_4$  according to reaction (1):



This behavior is corroborated with a  $\text{NaClO}_4$  standard run under the same experimental conditions (Fig. 4a). The yield of  $\text{NaClO}_4$  is estimated to be  $0.2 \pm 0.1\%$ . Furthermore, there is an additional mass loss of

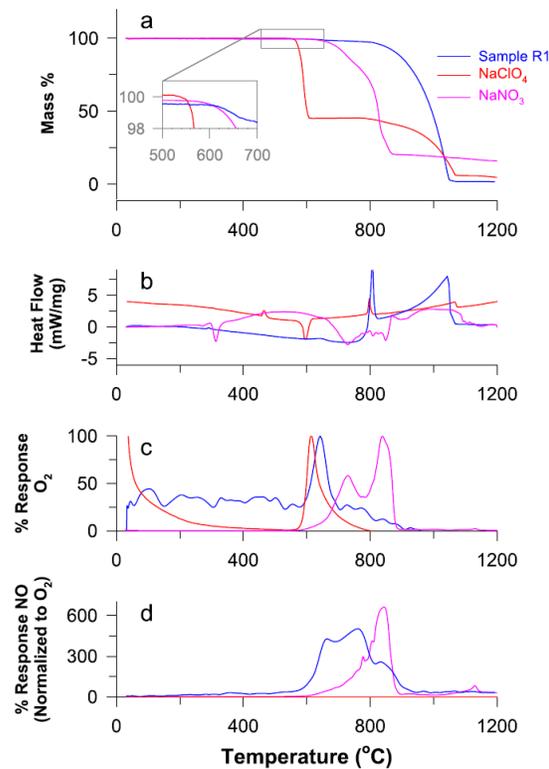


Fig. 4. Thermal analysis of sodium perchlorate, sodium nitrate and the dust collected from the laser ablation experiment of sodium chloride in a Martian atmosphere composed of 96% CO<sub>2</sub>, 2% N<sub>2</sub> and 2% Ar (R1) by TGA (a), STA (b), and MS for molecular oxygen (c) and NO (d).

about 4.4% from 620 to 840 °C that corresponds to the decomposition of sodium nitrate according to reactions (2) and (3), which is estimated to be  $6.0 \pm 0.6\%$ :



The  $\frac{\text{NaNO}_3}{\text{NaClO}_4}$  ratio is estimated to be 30.0. Finally, there is a mass loss of nearly ~93% from 860 to 1060 °C that corresponds to the volatilization of sodium chloride (NaCl). Fig. 4b displays the STA of sample that contains an endothermic heat flow from 300 to 780 °C followed by an exothermic peak at ~815 °C that corresponds to the melting of sodium chloride (NaCl). At temperatures above 860 °C there is an additional exothermic peak with a maximum at 1040 °C which correlates to the volatilization of NaCl according to reaction (4):



The characteristic features of the STA for sodium nitrate and perchlorate shown in Fig. 4b are not observed in the STA of the laser ablated sample, which suggests that they are present at very low abundance.

Fig. 4c shows the evolved gas analysis of molecular oxygen for the sample peak at 640 °C followed by three minor peaks at 720 °C, 770 °C, and 830 °C. The main peak corresponds to the oxygen release from the decomposition of perchlorate according to reaction (1). The signal for this peak was normalized to 100% corresponding to the maximum response. The subsequent three peaks of the oxygen release correspond to

the decomposition of sodium nitrate according to reactions (2) and (3). These peaks are consistent with those produced by sodium perchlorate and sodium nitrate standards (Fig 4c).

Finally, Fig. 4d shows the evolved gas analysis of nitric oxide from the sample, sodium nitrate and sodium perchlorate standards. Sodium perchlorate has no signal for NO; sodium nitrate releases NO from 600 to 900 °C with a maximum signal at 850 °C. The dust from the laser ablation experiment shows a release of NO at the same temperature range as NaNO<sub>3</sub> but the maximum is shifted to lower temperatures with two maxima at 670 °C and 770 °C, respectively.

This shift is consistent with the presence of perchlorates (Navarro-González et al., 2013). The signal of NO was normalized to that of O<sub>2</sub> corresponding only to the peak at 640 °C, which corresponds to NaClO<sub>4</sub>. Correcting the signals with the ionization cross sections for O<sub>2</sub> and NO, taking into account the yields of O<sub>2</sub>, and NO from reactions (1), and (2), and (3), respectively, and finally integrating the area under these peaks, the  $\frac{\text{NaNO}_3}{\text{NaClO}_4}$  ratio is estimated to be 28.0, which is consistent with that obtained from the TGA analysis.

### 3.4. PXRD analyses

Fig. 5 shows a comparison of the complete diffractograms obtained from a NaClO<sub>4</sub> standard, and the dust collected from the laser ablation experiment using reactor R1. The main signals of the diffractogram correspond to sodium chloride, representing more than 95% of dust in the sample. There are small signals present in the diffractogram that fit perfectly with the perchlorate control sample XRD pattern [International Center for Diffraction Data (ICDD) 01 074 0998]. The main perchlorate diffractive signals were amplified for both the standard and the sample in insets a–e in Fig. 5. There is an excellent fitting between the perchlorate standard and the sample. Therefore, NaClO<sub>4</sub> was positively identified by this method with an estimated abundance of 0.3%, which is near the limit of detection and consequently there is high uncertainty ( $\pm 0.5\%$ ) in the calculation. To search for nitrates in this sample, the profile refinement was carried out using Rietveld method; even though the Rietveld method showed the presence of nitrates, the main nitrate signals were partially absent from the sample because they were too small and not clear enough to guarantee a good fit with the control sample.

Fig. 6 shows a comparison of the complete diffractograms obtained from a NaNO<sub>3</sub> standard, and the dust collected from the laser ablation experiment using reactor R2. The corresponding profile fitting analysis using Rietveld method indicates that nitrates are present in the laser ablated dust. There are small signals present in the diffractogram that fit perfectly with the nitrate control sample XRD pattern (ICDD 98 004 3483). The main nitrate diffractive signals were amplified for both the standard and the sample in insets a–d in Fig. 6. There is an excellent fitting between the nitrate standard and the sample. Therefore, nitrates were positively identified by this method. Since this phase is also present at very low concentration, and near the limits of detection, its abundance has high uncertainty. The abundance of NaNO<sub>3</sub> was estimated to be  $1.6 \pm 0.5\%$ . The  $\frac{\text{NaNO}_3}{\text{NaClO}_4}$  ratio is estimated with high uncertainty to be ~5.0.

### 3.5. Ion chromatography

Fig. 7a shows an ion chromatogram of an anion calibration standard mixture containing nitrate and several halides including chloride. The nitrite and nitrate are well resolved by ion chromatography using column IC-Pak Anion HR (Romano and Krol, 1992). They elute with a relative retention time normalized to that of chloride at 1.1 and 1.8, respectively. However, because chloride was present in excess in the dust collected from reactors R1 (Fig. 7b) and R2 (Fig. 7c), it overlapped the chromatographic peak of nitrite resulting in major interference for its analysis, and saturated the chromatographic column and the

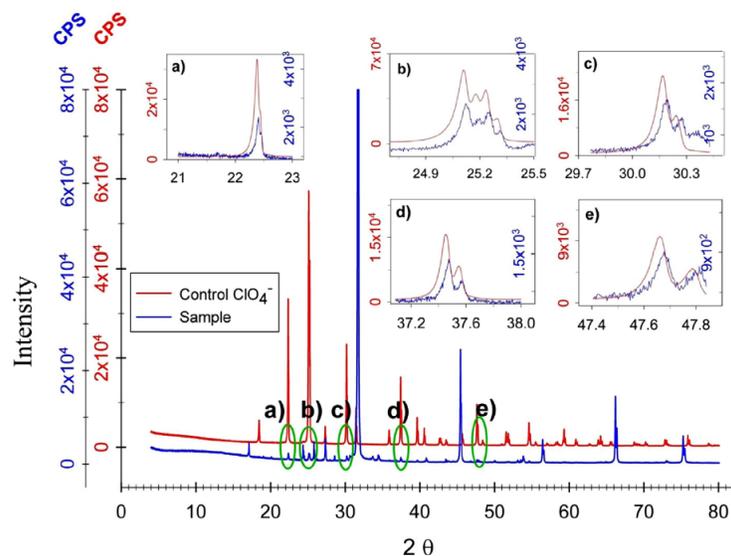


Fig. 5. PXRD diffractograms of  $\text{NaClO}_4$  standard (Control) and of the dust collected from the laser ablation experiment using reactor R1 (Sample).

detector. The yield of nitrate was estimated to be 0.2% and 1.3% in the dust collected from the laser ablation experiments using reactor R1 and R2, respectively. The sample dilution method (1:20) was used to improve the quantification of chloride. The yield of  $\text{NaCl}$  was estimated to be  $\sim 91.5\%$  in the dust collected from both reactors. Chlorate and perchlorate were not resolved chromatographically using the IC Pak Anion column used.

### 3.6. Comparison between the different analytical methods

Table 1 summarizes the main results of the analyses of the laser ablated dust from both samples R1 and R2 by the different analytical methods used in the present work. The main component of the ablated dust is  $\text{NaCl}$  with abundance greater than 91.5% as determined by ion

chromatography, TGA and PXRD. The next product detected was  $\text{NaNO}_3$  which was identified by all the analytical techniques utilized. Its abundance was estimated to vary from 0.1–1.2% to 6.0% using IC, PXRD and TGA.  $\text{NaNO}_2$  was only observed by the formation of the azo dye, and the  $\frac{\text{NaNO}_2}{\text{NaNO}_3}$  ratio varied from 6.0 to 9.0. The last product detected was  $\text{NaClO}_4$  which was positively identified by FTIR, TGA, TGA–MS, and PXRD. Its abundance was estimated to be from 0.2% to  $0.3 \pm 0.5\%$  by TGA and PXRD, respectively. The  $\frac{\text{NaNO}_2}{\text{NaClO}_4}$  ratio varied from  $\sim 5.0$  to 30.0 using FTIR, TGA, TGA–MS, and PXRD.

### 3.7. Thermochemical modeling of the laser ablation experiments

Figs. 8 and 9 show the equilibrium mixing ratios of the predicted chemical species formed by laser ablation experiments using R1 and R2,

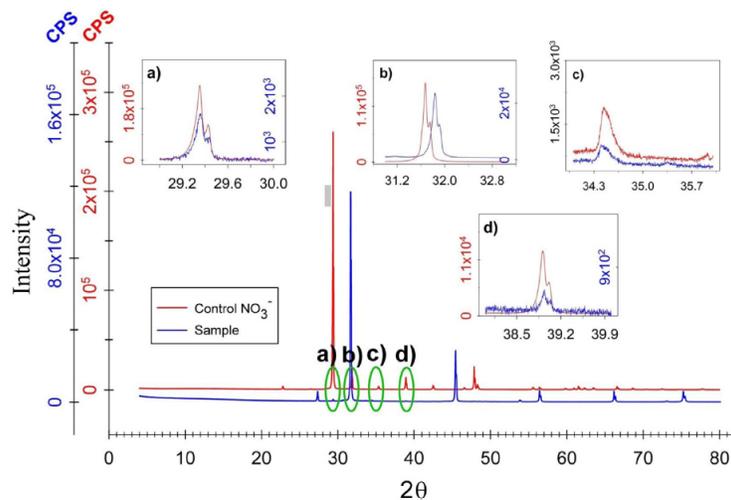


Fig. 6. PXRD diffractograms of  $\text{NaNO}_3$  standard (Control) and of the dust collected from the laser ablation experiment using reactor R2 (Sample).

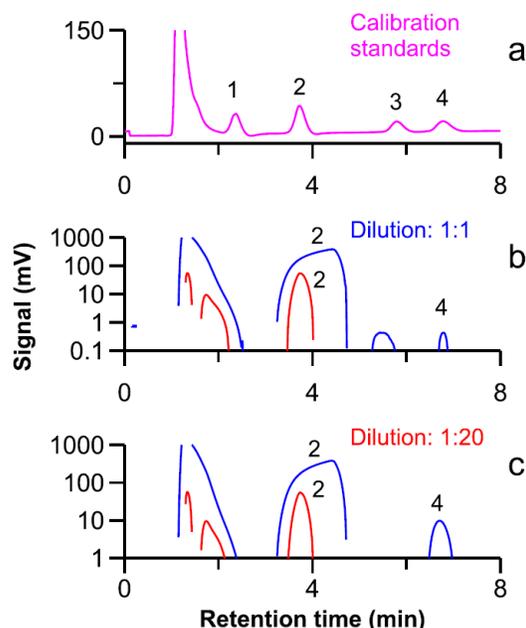


Fig. 7. Ion chromatograms of a calibration solution (a) containing fluoride (peak 1), chloride (peak 2), bromide (peak 3), and nitrate (peak 4), and anions from the dust collected from reactor R1 (b) and reactor 2 (c) using a dilution (1:20) of a stock solution (1:1) prepared by dissolving 0.05 g of sample in 10 mL of deionized water.

respectively. Only the chemical species with molar mixing ratio above  $10^{-6}$  were included in the plots. The chemical species produced showed similar trends in both experiments. As the initial gases are rapidly heated above 6000 °C, CO<sub>2</sub> is dissociated into carbon monoxide (CO) and atomic oxygen (O). CO undergoes further decomposition into atomic carbon atom (C) and O. Similarly, N<sub>2</sub> dissociates into atomic nitrogen (N). NaCl also dissociates into atomic sodium (Na) and atomic chlorine (Cl). Both of these atoms are present in equal concentrations and their trends as a function of temperature are indistinguishable. Argon does not undergo chemical reactions as it is an inert gas. O recombines forming molecular oxygen (O<sub>2</sub>). At temperatures above 4000 °C, the cyano radical (CN) is formed but there is no experimental evidence that suggest that this chemical species leads to the formation of hydrogen cyanide (HCN) or sodium cyanide (NaCN) in the experiments. The main N-containing species is nitric oxide (NO). At temperatures between 2200 °C and 3700 °C, chlorine monoxide (ClO), nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>), and sodium monoxide (NaO) are formed. The NO/NO<sub>2</sub> ratio varies from 2621 to 3138 for R1 and R2 atmospheres,

Table 1

Identification of inorganic nitrogen and chlorine compounds in the dust produced by laser ablation experiments of sodium chloride in two simulated atmospheres of the present (CO<sub>2</sub> 96%, N<sub>2</sub> 2% and Ar 2%, R1) and past (CO<sub>2</sub> 66%, N<sub>2</sub> 33% and Ar 1%, R2) of Mars by several analytical methods.

Method	NaNO <sub>2</sub>	NaNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub> NaNO <sub>2</sub>	NaClO <sub>2</sub>	NaClO <sub>3</sub>	NaClO <sub>4</sub>	NaNO <sub>3</sub> NaClO <sub>4</sub>	NaCl
FTIR	Negative	Positive		Negative	Negative	Positive	11.8 ± 5	Not detectable
Azo dye	Positive	Positive	6.0–9.0					
TGA		6.0 ± 0.6%				0.2 ± 0.1%	30.0 ± 10.0	93.0%
TGA-MS		Positive				Positive	28.0	
PXRD		1.6 ± 0.5%				0.3 ± 0.5%	~5.0 ± 8.5	>95.0%
IC	Masked	0.2–1.3%		Not detectable	Not detectable	Not detectable		91.5%

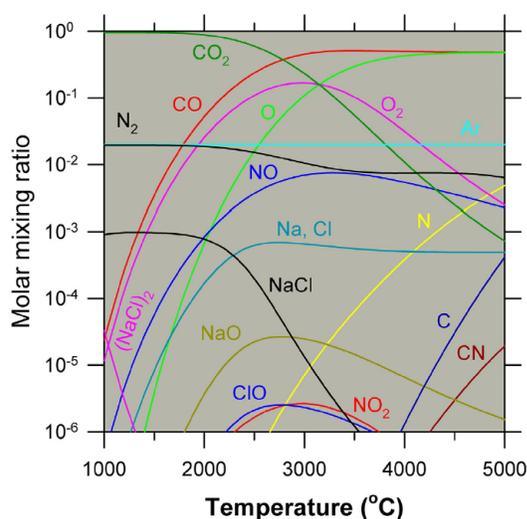


Fig. 8. The predicted equilibrium mixing ratios of chemical species formed by laser ablation experiments as a function of temperature using a thermodynamic-based equilibrium speciation program (Bale et al., 2002). The initial chemical composition of the gas mixture in number of moles was 0.96 CO<sub>2</sub>, 0.02 N<sub>2</sub>, 0.02 Ar, and 0.001 NaCl at 1 bar (R1). Only the chemical species above a threshold mixing ratio above  $10^{-6}$  were considered.

respectively. These high ratios imply that the main source of nitrate in the experiments is NO whose concentration is frozen at 2300 K (Navarro-González et al., 2001, 2019). Surprisingly, the only oxidized chlorine species formed at high temperatures is ClO. If the concentration of ClO were frozen at 2300 K as NO, and if this is the source of perchlorate in the experiments, the NO/ClO ratio should be of the same order of magnitude as to  $\frac{NO_3}{ClO_4}$  ratio found in the experiments. However, the NO/ClO ratio at 2300 K varies from 2990 to 7254 for R1 and R2 atmospheres, respectively. These values are significantly higher than the experimental  $\frac{NO_3}{ClO_4}$  ratio that was found to vary from 5.0 to 30.0. This implies that ClO produced in the hot gas is not the source of perchlorate. The only reactive chlorine species left is Cl. The NO/Cl ratio at 2300 K varies from 10 to 18 for R1 and R2 atmospheres, respectively. These values are of the same magnitude of the experimental  $\frac{NO_3}{ClO_4}$  ratio. Therefore, Cl is oxidized with O<sub>2</sub> after the heated gas cools off below 2300 K by mixing with the surrounding air. In addition, it also recombines with Na forming gaseous NaCl. A dimer of sodium chloride (NaCl)<sub>2</sub> also forms at low abundance at temperatures below 1800 °C. These two chemical species condensed on the walls of the reactor as the major component of the dust. The final stable products from the laser ablation experiments are predicted to be CO, O<sub>2</sub>, NO, ClO<sub>x</sub>, and NaCl. The gas phase products were not investigated in this phase of the study.

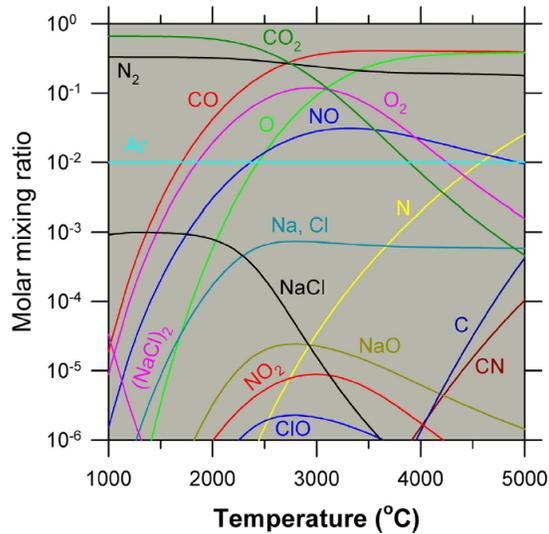
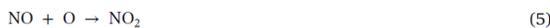


Fig. 9. The predicted equilibrium mixing ratios of chemical species formed by laser ablation experiments as a function of temperature using a thermodynamic-based equilibrium speciation program (Bale et al., 2002). The initial chemical composition of the gas mixture in number of moles was 0.6 CO<sub>2</sub>, 0.33 N<sub>2</sub>, 0.01 Ar, and 0.001 NaCl at 1 bar (R2). Only the chemical species above a threshold mixing ratio above 10<sup>-6</sup> were considered.

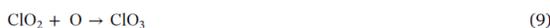
It is expected that the yield of nitrates and perchlorates in the dust collected is a reflection of the abundance of NO and ClO<sub>x</sub> present in the gas phase. The main difference between the two atmospheres used in reactors 1 and 2 is related to the yield of NO which is about a factor of 5 greater for R2. The NO production rate in lightning simulated experiments has been studied in detailed in CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> atmospheres (Navarro-González et al., 2001). The maximum yield is about 10<sup>16</sup> molecules/J in 50–80% CO<sub>2</sub>. A similar yield is to be expected in the presence of NaCl. It is estimated that the ClO<sub>x</sub> production rate should be about 10<sup>14</sup>–10<sup>15</sup> molecules/J.

An interesting feature of this chemical process is that NaNO<sub>3</sub> and NaClO<sub>4</sub> are formed directly without the presence of liquid water in the experiments. The possible pathways leading to the formation of these salts may involve the following sets of reactions that are expected to occur outside the lightning discharge, once the heated gas cooled with the surrounding air.

The formation of nitrate may occur via the reaction of nitrogen oxides with sodium chloride (DeMore et al., 1997; Li et al., 2006) according to reactions (5) and (6):



While the formation of perchlorate may involve the reaction of chlorine oxides with sodium oxide (Baulch et al., 1981; Atkinson et al., 2007) according to reactions 7–10:



#### 4. Comparison between coroneae and lightning processes

Two possible electric breakdown mechanisms have been suggested for Martian dust devils (Aplin, 2006): (1) Coroneae discharge which is produced by local breakdown in air at the edge of a dust particle producing a cold plasma which is characterized by high-energy particles in the form of free electrons while the energy of the surrounding gas molecules is at atmospheric temperature; and (2) lightning discharge which is generated by the neutralization of two opposite electrically charged regions of the dust devil heating the air and dust particles at temperatures in excess of 10<sup>4</sup> K by the flow of electrons along the discharge pathway leading to a hot plasma which is characterized by local thermodynamic equilibrium. The nitrogen fixation rate has been thoroughly investigated by Nna Mvondo et al. (2001) using coroneae and lightning discharges in CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> atmospheres. NO is formed more efficiently in lightning discharges than coroneae processes by two orders of magnitude. For instance, the maximum NO yield in lightning discharges is ~1.3 × 10<sup>16</sup> molecule/J in atmospheres containing about 80% CO<sub>2</sub> in nitrogen whereas in coroneae discharges is ~1.3 × 10<sup>14</sup> molecule/J in atmospheres containing about 50% CO<sub>2</sub> in nitrogen (Nna Mvondo et al., 2001). In contrast, the oxidation of chloride to perchlorate occurs more efficiently in coroneae discharges with a yield of ~0.7% (Rao et al., 2012) in comparison to ~0.2% found in this study for lightning discharges. The production of perchlorate in coroneae discharges increases with the electric discharge voltage and is inhibited by the presence of water vapor in the atmosphere (Rao et al., 2012). This latter effect should not significantly affect the Martian environment as the water vapor content is significantly low. The production of nitrates was not investigated in the coroneae discharge study by Rao et al. (2012); however, it is to be expected that the  $\frac{\text{NO}_3^-}{\text{ClO}_4^-}$  ratio should be different by lightning and coroneae processes.

#### 5. Comparison with Mars data and maining pathways leading to the formation of perchlorates and nitrates

The presence of nitrate and perchlorate in eolian and rock samples could potentially record information about their atmospheric origin and sinks over geologic time. The nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)/perchlorate (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) ratio has been measured *in situ* for a large number of samples that include both eolian and rock material by SAM at Gale crater (Stern et al., 2017). Up to now SAM has investigated four eolian samples at three locations. The Rocknest material was surveyed from an inactive sand shadow with a significant component of dust-sized grains, while Gobabeb and Ogunquit Beach materials were from an active dune at different locations and degrees of activity (fall/winter and summer, respectively) in the Bagnold Dune field. The  $\frac{\text{NO}_3^-}{\text{ClO}_4^-}$  (wt/wt) ratio varies from 0.07 from an inactive dune to 0.11–0.13 for an active dune (Stern et al., 2018). In contrast the  $\frac{\text{NO}_3^-}{\text{ClO}_4^-}$  (wt/wt) ratio oscillates more extensively in sedimentary rocks from 0.004 to 0.02 (Stern et al., 2018). This variation could imply: (1) Changes in the rate of formation of nitrates and perchlorates through time, (2) different aqueous alteration of these salts during their transport from the surface to the lake; (3) postdepositional aqueous alteration; and (4) degradation by abiotic and/or biological processes (Stern et al., 2018). Nevertheless, the low ratio in the samples indicates that perchlorates dominate over nitrates in Mars. In contrast the  $\frac{\text{NaNO}_3}{\text{NaClO}_4}$  (wt/wt) ratio in our experiments fluctuates from ~5.0 to 30.0 using FTIR, TGA, TGA-MS, and PXRD. This ratio does not take into account possible sinks on Mars. However, this value is too high in comparison with the Martian data, and indicates that nitrate dominates over perchlorate in the dust formed from the laser ablation of NaCl. This is unexpected considering that pure sodium chloride was used as a model of the chloride present in the dust. This implies that the oxidation of gaseous NaCl to perchlorate did not occur efficiently in the lightning discharge environment with a yield of only ~0.2%.

Perchlorate is thought to be formed in the Martian atmosphere by

the reaction of chlorine atoms with ozone leading to chlorine trioxide (reaction (11)), followed by its reaction with hydrogen oxide (reaction (12)), where M is a third body molecule required to stabilize the product by collision (Catling et al., 2010; Smith et al., 2014):



In this scenario chlorine atom is assumed to be emitted to the atmosphere by volcanic activity as HCl at a rate of  $6.0 \times 10^4$  atoms  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Smith et al. (2014) have estimated that perchloric acid had a surface deposition flux of  $4.6 \times 10^{-3}$  molecules  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  during the Amazonian eon (last 3000 million years). This flux is insufficient to account for the observed perchlorate in the Arctic and equatorial soils of Mars (Archer et al., 2014; Glavin et al., 2013; Hecht et al., 2009; Sutter et al., 2017). An additional source of atmospheric chlorine involves the interaction of galactic cosmic rays with  $\text{CO}_2$  ice/dust mixtures from the Polar caps which results in the production of  $\text{ClO}_2$ , and its subsequent conversion to  $\text{HClO}_4$  (Wilson et al., 2016). An emission of  $3.2 \times 10^7$  molecules  $\text{ClO}_2 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  would produce a surface deposition flux of  $\text{HClO}_4$  of  $7.7 \times 10^3$  molecules  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  during the Amazonian eon that is required to explain its abundance on the Martian surface. Another pathway for the formation of chlorate and perchlorate is the oxidation of chloride ions with  $\text{O}_2^-$  radicals produced from the photoactivation  $\text{SiO}_2$  and metal oxides in the soil (Carrier and Kounaves, 2015) but its flux is undetermined.

Odd nitrogen (N and NO) forms in the upper Martian atmosphere (Gagné et al., 2013; Stiepen et al., 2017) by photoelectron impact dissociation and photodissociation of  $\text{N}_2$ , recombination of  $\text{N}_2^+$  and  $\text{NO}^+$ , and the reactions of  $\text{N}_2^+$  with O, and  $\text{O}^+(^2\text{P})$  with  $\text{N}_2$  (Smith et al., 2014; Yung et al., 1977). N and NO then flow to the lower atmosphere where they are oxidized to  $\text{NO}_2$  (reaction (5)). Nitric and pernitric acids form in the atmosphere by the reaction of  $\text{NO}_2$  with hydroxyl and hydroperoxyl radicals, respectively according to reactions (13) and (14) (Smith et al., 2014):



These acids were deposited on the surface where they reacted and converted into nitrate. Their surface deposition fluxes have been estimated during the Amazonian eon to be  $1.4 \times 10^3$  and  $2.4 \times 10^5$  molecules  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  for nitric and pernitric acids, respectively (Smith et al., 2014). Another important source of nitrate to the Martian environment was from the oxidation of atmospheric nitrogen by impacts of asteroids from the Pre-Noachian (4500 million years ago) to the end of the Hesperian (3000 million years ago) according to reaction (15), which takes place at temperatures above 2300 K (Navarro-González et al., 2019):



The NO produced by bolide impacts was further oxidized to  $\text{NO}_2$  and subsequently to  $\text{HNO}_3$  according to reactions (5) and (12). The surface deposition fluxes for nitric acid originating from bolide impacts have been estimated to have varied from  $2.5 \times 10^6$  to  $8.5 \times 10^5$  molecules  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  at the end of the Hesperian eon (Navarro-González et al., 2019). The nitrate flux was 3.5–10 times higher for bolide impacts than from photochemistry at the start of the Amazonian eon and then rapidly declined dominating the latter.

The predicted  $\frac{\text{NO}_3^-}{\text{ClO}_4^-}$  (wt/wt) ratio from photochemistry is estimated to be  $3.3 \times 10^7$  taking into account their surface deposition fluxes from the model of Smith et al. (2014). This estimate does not take into account possible sinks of these salts on Mars. Nonetheless, this value is too high in comparison with data derived from the SAM instrument. If it is incorporated the photochemical flux of perchlorate from Wilson et al. (2016), this ratio drops to 19.5. This value is similar to the

one obtained experimentally in this study, but still is higher than the Mars data indicating that nitrates dominate over perchlorates and implying that there are missing pathways to account for the origin of perchlorates during the Amazonian eon. This ratio increases to 88–222 at the transition Hesperian/Amazonian if it is considered in addition the nitrate flux from bolide impacts (Navarro-González et al., 2019). Even if these comparisons are incomplete because they only consider sources and not sinks, it appears that there are missing pathways to account for the presence of perchlorates in the surface of Mars.

The yield of perchlorate in the experiments reported in this study was not high considering that we used a pure NaCl plate in the laser ablation experiments. This implies that the oxidation of NaCl was not efficient in the plasma environment generated by the laser ablation. However, the main condensed phase of the ablated dust was NaCl. Therefore, it is suggested that electric discharges in dust devils could be a source of gaseous metal chlorides (e.g.,  $\text{MgCl}_2$ , NaCl,  $\text{CaCl}_2$ , KCl) to the Martian atmosphere where they subsequently underwent dissociation to chloride atoms and oxidation to perchlorate according to the model of Smith et al. (2014): reactions (11) and (12). Further work is required to examine this process using different chlorides salts containing Ca, Mg, K, or Fe as well as Mars soil simulants using current atmospheric conditions to estimate its contribution to the overall perchlorate budget.

## 6. Conclusions

A wide set of analytical techniques (FTIR, visible spectroscopy using the azo dye, TGA, TGA–MS, PXRD and ion chromatography) were used to identify the inorganic nitrogen and chlorine compounds in the dust produced by laser ablation experiments of sodium chloride which were used to simulate lightning discharges in Martian dust devils. NaCl,  $\text{NaNO}_3$ , and  $\text{NaClO}_4$  were the main products formed. These salts were formed directly without the presence of liquid water, which suggest that this mechanism could be relevant for Mars after it became dry, cold and dusty. The  $\frac{\text{NaNO}_3}{\text{NaClO}_4}$  (wt/wt) ratio varied from  $\sim 5.0$  to 30.0 using FTIR, TGA, TGA–MS, and PXRD. Oxychlorine species (Glavin et al., 2013; Ming et al., 2014) and nitrates (Stern et al., 2015) have been detected *in situ* in Gale crater by the Sample Analysis at Mars (SAM) instrument suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Curiosity rover. The  $\frac{\text{NO}_3^-}{\text{ClO}_4^-}$  (wt/wt) ratio measured by Curiosity is in contrast very low (0.004–0.13) for sedimentary rocks and eolian materials (Stern et al., 2017). Our experimental ratio does not take into account possible sinks of nitrates and perchlorates in Mars; however, it indicates that oxychlorine species dominate over nitrates and implies that species that form in the electric discharge channel of dust devils may not be directly linked to the source of perchlorates found in Mars. The leading pathways for the formation of perchlorate in Mars involved (1) the injection of HCl to the atmosphere by volcanic emissions, and followed by its oxidation by photochemical processes (Catling et al., 2010); (2) direct oxidation of chloride ions in the Martian dust and surface by photochemical process catalyzed by certain minerals (Carrier and Kounaves, 2015); and (3) the radiolysis of chlorine-doped carbon dioxide ices by galactic cosmic rays, followed by the sublimation of chlorine dioxide into the atmosphere and their subsequent oxidation to perchloric acid ( $\text{HClO}_4$ ) (Wilson et al., 2016). If lightning discharges are produced in dust devils in the Martian environment, this could be a source for the formation of perchlorates that involves injection of gaseous metal chlorides (e.g.,  $\text{MgCl}_2$ , NaCl,  $\text{CaCl}_2$ , KCl) to the atmosphere by the sudden heating of the dust in the lightning discharge channel, followed by their photochemical oxidation according to the mechanism of Catling et al. (2010). Further work is needed to assess the importance of this mechanism for the formation of perchlorates on Mars.

## Declarations of interest

None.

## Acknowledgments

We acknowledge the Universidad Nacional Autónoma de México (PAPIIT IN109416 and IN111619, and PAPIIME PEI03216 and PEI03206), and the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACyT 220626) for their support. Mr. Pavel Martínez-Pabello and Mr. Xavier Walls are grateful to CONACyT for graduate fellowships (290113, and 626268, respectively).

## References

- Aplin, K., 2006. Atmospheric electrification in the solar system. *Surv. Geophys.* 27 (1), 63–108. <https://doi.org/10.1007/s10712-005-0642-9>.
- Archer, P.D., Franz, H.B., Sutter, B., Arevalo, R.D., Coll, P., Eigenbrode, J.L., et al., 2014. Abundances and implications of volatile-bearing species from evolved gas analysis of the Rocknest aeolian deposit, Gale Crater, Mars. *J. Geophys. Res. Planets* 119 (1), 237–254. <https://doi.org/10.1002/2013JE004493>.
- Atkinson, R., Baulch, D., Cox, R., Crowley, J., Hampson, R., Hynes, R., et al., 2007. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: volume III – gas phase reactions of inorganic halogens. *Atmos. Chem. Phys.* 7 (4), 981–1191. <https://doi.org/10.5194/acp-7-981-2007>.
- Atreya, S., Wong, A., Rennó, N., Farrell, W., Delory, G., Sentman, D., et al., 2006. Oxidant enhancement in Martian dust devils and storms: implications for life and habitability. *Astrobiology* 6 (3), 439–450. <https://doi.org/10.1089/ast.2006.6.439>.
- Bale, C.W., Bélisle, E., Chartrand, P., Decterov, S.A., Eriksson, G., Gheribi, A.E., et al., 2002. FactSage thermochemical software and databases. *Calphad* 26, 189–228. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.05.002>.
- Balme, M.R., Whelley, P.L., Greeley, R., 2003. Mars: dust devil track survey in Argyre Planitia and Hellas Basin. *J. Geophys. Res.* 108 (E8), 5086. <https://doi.org/10.1029/2003je002096>.
- Baulch, D.L., Duxbury, J., Grant, S.J., Montague, D.C., 1981. Evaluated kinetic data for high temperature reactions. Volume 4 Homogeneous gas phase reactions of halogen and cyanide-containing species. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 10 (Suppl 1), 723.
- Blake, D.F., Morris, R.V., Kocurek, G., Morrison, S.M., Downs, R.T., Bish, D., et al., 2013. Curiosity at Gale crater, Mars: characterization and analysis of the Rocknest sand shadow. *Science* 341 (6153), 1239505. <https://doi.org/10.1126/science.1239505>.
- Cantor, B., 2007. MOC observations of the 2001 Mars planet-encircling dust storm. *Icarus* 186 (1), 60–96. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2006.08.019>.
- Cantor, B., James, P., Caplinger, M., Wolff, M., 2001. Martian dust storms: 1999 Mars orbiter camera observations. *J. Geophys. Res. Planets* 106 (E10), 23653–23687. <https://doi.org/10.1029/2000je013110>.
- Cantor, B., Malin, M., Edgett, K.S., 2002. Multiyear Mars Orbiter Camera (MOC) observations of repeated Martian weather phenomena during the northern summer season. *J. Geophys. Res. Planets* 107 (E3), 5014. <https://doi.org/10.1029/2001je001588>.
- Carter, J., Viviano-Beck, C., Loizeau, D., Bishop, J., Le Deit, L., 2015. Orbital detection and implications of akaganéite on Mars. *Icarus* 253, 296–310. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2015.01.020>.
- Carrier, B., Kounaves, S., 2015. The origins of perchlorate in the Martian soil. *Geophys. Res. Lett.* 42 (10), 3739–3745. <https://doi.org/10.1002/2015gl064290>.
- Catling, D., Claire, M., Zahnle, K., Quinn, R., Clark, B., Hecht, M., Kounaves, S., 2010. Atmospheric origins of perchlorate on Mars and in the Atacama. *J. Geophys. Res.* 115, E00E11. <https://doi.org/10.1029/2009je003425>.
- Clark, B., Kounaves, S., 2016. Evidence for the distribution of perchlorates on Mars. *Inter. J. Astrobiol.* 15 (4), 311–318. <https://doi.org/10.1017/s1473550415000385>.
- Colburn, D.S., Pollack, J.B., Haberle, R.M., 1989. Diurnal variations in optical depth at Mars. *Icarus* 79 (1), 159–189. [https://doi.org/10.1016/0019-1035\(89\)90114-0](https://doi.org/10.1016/0019-1035(89)90114-0).
- DeMore, W.B., Sander, S.P., Golden, D.M., Hampson, R.F., Kurylo, M.J., Howard, C.J., et al., 1997. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric modeling. Evaluation Number 12 97-4. JPL Publication, pp. 278.
- Dong, X.C., Chen, J.H., Wei, X.F., Yuan, P., 2017. Calculating the electron temperature in the lightning channel by continuous spectrum. *Plasma Sci. Technol.* 19 (12) UNSP 125304. <https://doi.org/10.1088/2058-6272/aa8abc>.
- Downs, R.T., the MSL Science Team, 2015. Determining mineralogy on Mars with the CheMin x-ray diffractometer. *Elements* 11, 45–50. <https://doi.org/10.2113/gselements.11.1.45>.
- Eden, H., Vonnegut, B., 1973. Electrical breakdown caused by dust motion in low-pressure atmospheres: considerations for Mars. *Science* 180, 962–963. <https://doi.org/10.1126/science.180.4089.962>.
- Ellehoj, M., Gunnlaugsson, H., Taylor, P., Kahanpää, H., Bean, K., Cantor, B., et al., 2010. Convective vortices and dust devils at the Phoenix Mars mission landing site. *J. Geophys. Res.* 115, E00E16. <https://doi.org/10.1029/2009je003413>.
- Farrell, W., Kaiser, M., Desch, M., Houser, J., Cummer, S., Wilt, D., Landis, G., 1999. Detecting electrical activity from Martian dust storms. *J. Geophys. Res. Planets* 104 (E2), 3795–3801. <https://doi.org/10.1029/98je02821>.
- Farrell, W., Delory, G., Cummer, S., Marshall, J., 2003. A simple electrodynamic model of a dust devil. *Geophys. Res. Lett.* 30 (20), 2050. <https://doi.org/10.1029/2003gl017606>.
- Farrell, W., Marshall, J., Cummer, S., Delory, G., Desch, M., 2006. A model of the ULF magnetic and electric field generated from a dust devil. *J. Geophys. Res.* 111 (E11), E11004. <https://doi.org/10.1029/2006je002689>.
- Ferri, F., Smith, P., Lemmon, M., Rennó, N., 2003. Dust devils as observed by Mars Pathfinder. *J. Geophys. Res. Planets* 108 (E12), 5133. <https://doi.org/10.1029/2000je001421>.
- Fisher, J.A., Richardson, M.I., Newman, C.E., Szwest, M.A., Graf, C., Basu, S., Ewald, S.P., et al., 2005. A survey of Martian dust devil activity using Mars global surveyor Mars orbiter camera images. *J. Geophys. Res. Planets* 110, E03004. <https://doi.org/10.1029/2003je002165>.
- Fuerstenau, S.D., 2006. Solar heating of suspended particles and the dynamics of Martian dust devils. *Geophys. Res. Lett.* 33, L19S03. <https://doi.org/10.1029/2006GL026798>.
- Gagné, M.É., Bertaux, J.L., González-Galindo, F., Melo, S.M.L., Montmessin, F., Strong, K., 2013. New nitric oxide (NO) nightglow measurements with SPICAM/MEX as a tracer of Mars upper atmosphere circulation and comparison with LMD-MGCM model prediction: evidence for asymmetric hemispheres. *J. Geophys. Res. Planets* 118, 2172–2179. <https://doi.org/10.1002/jgre.20165>.
- Gierasch, P., 1974. Martian dust storms. *Rev. Geophys.* 12 (4), 730–734. <https://doi.org/10.1029/rg012i004p00730>.
- Glavin, D., Freissinet, C., Miller, K., Eigenbrode, J., Brunner, A., Buch, A., et al., 2013. Evidence for perchlorates and the origin of chlorinated hydrocarbons detected by SAM at the Rocknest aeolian deposit in Gale Crater. *J. Geophys. Res. Planets* 118 (10), 1955–1973. <https://doi.org/10.1002/jgre.20144>.
- Grant, J., Schultz, P., 1987. Possible Tornado-Like Tracks on Mars. *Science* 237, 883–885. <https://doi.org/10.1126/science.237.4817.883>.
- Greeley, R., Arvidson, R.E., Barlett, P.W., Blaney, D., Cabrol, N.A., Christensen, P.R., et al., 2006. Gusev crater: wind-related features and processes observed by the Mars Exploration Rover Spirit. *J. Geophys. Res. Planets* 111 (E2), E02S09. <https://doi.org/10.1029/2005je002491>.
- Guzewich, S.D., Newman, C.E., de la Torre, M., Lemmon, M., Mason, E., Battalio, M., et al., 2017. The Mars science laboratory dust storm campaign. In: Sixth International Workshop on the Mars Atmosphere: Modelling and Observation, January 17–20, 2017, Granada, Spain. [http://mars.lmd.jussieu.fr/granada2017/abstracts/guzewich\\_granada2017](http://mars.lmd.jussieu.fr/granada2017/abstracts/guzewich_granada2017).
- Harrison, R.G., Barth, E., Esposito, F., Merrison, J., Montmessin, F., Aplin, K.L., et al., 2016. Applications of electrified dust and dust devil electrodynamics to martian atmospheric electricity. *Space Sci. Rev.* 203 (1–4), 299–345. <https://doi.org/10.1007/s11214-016-0241-8>.
- Hecht, M.H., Kounaves, S.P., Quinn, R.C., West, S.J., Young, S.M., Ming, D.W., et al., 2009. Detection of perchlorate and the soluble chemistry of Martian soil at the Phoenix lander site. *Science* 325, 64–67. <https://doi.org/10.1126/science.1172466>.
- Kamra, A.K., 1989. Charge transfer by point discharge below dust storms. *Geophys. Res. Lett.* 16 (2), 127–129. <https://doi.org/10.1029/GL016i002p0127>.
- Kite, E.S., 2019. Geologic constraints on early Mars climate. *Space Sci. Rev.* 215 (1), 10. <https://doi.org/10.1007/s11214-018-0575-5>.
- Kok, J., Renno, N., 2008. Electrostatics in wind-blown sand. *Phys. Rev. Lett.* 100 (1), 014501. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.100.014501>.
- Kraus, C., Horányi, M., Robertson, S., 2003. Experimental evidence for electrostatic discharging of dust near the surface of Mars. *New J. Phys.* 5, 70–70. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/5/1/370>.
- Lasne, J., Nobilet, A., Szopa, C., Navarro-González, R., Cabane, M., Poch, O., et al., 2016. Oxidants at the surface of Mars: a review in light of recent exploration results. *Astrobiology* 16 (12), 977–996. <https://doi.org/10.1089/ast.2016.1502>.
- Li, K., Zhu, T., Ding, J., Chen, Q., Xu, B., 2006. Heterogeneous reaction of NO<sub>2</sub> on the surface of NaCl particles. *Sci. China Ser. B* 49, 371–378. <https://doi.org/10.1007/s11426-006-0371-z>.
- Liu, J., Richardson, M.I., Wilson, R.J., 2003. An assessment of the global, seasonal, and interannual spacecraft record of Martian climate in the thermal infrared. *J. Geophys. Res.* 108 (E8), 5089. <https://doi.org/10.1029/2002JE001921>.
- Mancinelli, R.L., 1996. The search for nitrogen compounds on the surface of Mars. *Adv. Space Res.* 18 (12), 241–248. [https://doi.org/10.1016/0273-1177\(96\)00113-5](https://doi.org/10.1016/0273-1177(96)00113-5).
- Mancinelli, R.L., Banin, A., 2003. Where is the nitrogen on Mars. *Int. J. Astrobiol.* 2 (3), 217–225. <https://doi.org/10.1017/S1473550403001599>.
- Malin, M., Edgett, K., 2001. Mars global surveyor Mars orbiter camera: interplanetary cruise through primary mission. *J. Geophys. Res. Planets* 106 (E10), 23429–23570. <https://doi.org/10.1029/2000je001455>.
- Manning, C.V., McKay, C.P., Zahnle, K.J., 2008. The nitrogen cycle on Mars: impact decomposition of near-surface nitrates as a source for a nitrogen steady state. *Icarus* 197 (1), 60–64. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2008.04.015>.
- Manning, C.V., Zahnle, K.J., McKay, C.P., 2009. Impact processing of nitrogen on early Mars. *Icarus* 199 (2), 273–285. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2008.10.015>.
- Martin, L., Zurek, R., 1993. An analysis of the history of dust activity on Mars. *J. Geophys. Res. Planets* 98 (E2), 3221–3246. <https://doi.org/10.1029/92je02937>.
- Martin, T.Z., Richardson, M.I., 1993. New dust opacity mapping from Viking Infrared Thermal Mapper data. *J. Geophys. Res.* 98 (E6) 10941–10949. <https://doi.org/10.1029/93JE01044>.
- McEwen, A., Banks, M., Baugh, N., Becker, K., Boyd, A., Bergstrom, J., et al., 2010. The high resolution imaging science experiment (HiRISE) during MRO's primary science phase (PSP). *Icarus* 205 (1), 2–37. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2009.04.023>.
- Melnik, O., Parrot, M., 1998. Electrostatic discharge in Martian dust storms. *J. Geophys. Res. Space Phys.* 103 (A12), 29107–29117. <https://doi.org/10.1029/98ja01954>.
- Metzger, S., Carr, J., Johnson, J., Parker, T., Lemmon, M., 1999. Dust devil vortices seen by the Mars pathfinder camera. *Geophys. Res. Lett.* 26 (18), 2781–2784. <https://doi.org/10.1029/1999GL013110>.

- org/10.1029/1999gl008341.
- Ming, D., Archer, P., Glavin, D., Eigenbrode, J., Franz, H., Sutter, B., et al., 2014. Volatile and organic compositions of sedimentary rocks in Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars. *Science* 343 (6169) 1245267–1245267. <https://doi.org/10.1126/science.1245267>.
- Navarro-González, R., Castillo-Rojas, S., 1995. Lightning strikes. A simple undergraduate experiment, demonstrating the lightning induced synthesis of NO<sub>x</sub> in the atmosphere. *Educ. Chem. (November)*, 161–162.
- Navarro-González, R., McKay, C.P., Nna Mvondo, D., 2001. A possible nitrogen crisis for Archaean life due to reduced nitrogen fixation by lightning. *Nature* 412 (6842), 61–64. <https://doi.org/10.1038/35083537>.
- Navarro-González, R., Vargas, E., de la Rosa, J., Raga, A., McKay, C., 2010. Reanalysis of the Viking results suggests perchlorate and organics at midlatitudes on Mars. *J. Geophys. Res.* 115 (E12), E12010. <https://doi.org/10.1029/2010je003599>.
- Navarro-González, R., Stern, J., Sutter, B., Archer, D., McAdam, A., Franz, H.B., et al., 2013. Possible detection of nitrates on Mars by the sample analysis at Mars (SAM) instrument. *LPI Contrib.* 1719, 2648.
- Navarro-González, R., Navarro, K.F., Coll, P., McKay, C.P., Stern, J.C., Sutter, B., et al., 2019. Abiotic input of fixed nitrogen by bolide impacts to Gale crater during the Hesperian: insights from the Mars science laboratory. *J. Geophys. Res. Planets* 124 (1), 94–113. <https://doi.org/10.1029/2018JE005852>.
- Nna Mvondo, D., Navarro-González, R., McKay, C.P., Coll, P., Raulin, F., 2001. Production of nitrogen oxides by lightning and coronea discharges in simulated early Earth, Venus and Mars environments. *Adv. Space Res.* 27 (2), 217–223. [https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(01\)00050-3](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(01)00050-3).
- Rahman, M., Cooray, V., 2008. A study of NO<sub>x</sub> production in air heated by laser discharges: effect of energy, wavelength, multiple discharges and pressure. *Opt. Laser Technol.* 40, 208–214. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2007.01.007>.
- Rao, B., Mohan, S., Neuber, A., Jackson, W., 2012. Production of perchlorate by laboratory simulated lightning process. *Water Air Soil Pollut.* 223 (1), 275–287. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0857-y>.
- Reiss, D., Spiga, A., Erkeling, G., 2014. The horizontal motion of dust devils on Mars derived from CRISM and CTX/HIRISE observations. *Icarus* 227, 8–20. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2013.08.028>.
- Rennó, N., Nash, A., Lunine, J., Murphy, J., 2000. Martian and terrestrial dust devils: test of a scaling theory using pathfinder data. *J. Geophys. Res. Planets* 105 (E1), 1859–1865. <https://doi.org/10.1029/1999je001037>.
- Ringrose, T., Towner, M., Zarnecki, J., 2003. Convective vortices on Mars: a reanalysis of Viking Lander 2 meteorological data, sols 1–60. *Icarus* 163 (1), 78–87. [https://doi.org/10.1016/S0019-1035\(03\)00073-3](https://doi.org/10.1016/S0019-1035(03)00073-3).
- Romano, J.P., Krol, J., 1992. Regulated methods for ion analysis. *J. Chromatogr. A* 602, 205–211. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(92\)80082-6](https://doi.org/10.1016/0021-9673(92)80082-6).
- Russo, R.E., Mao, X., Liu, H., Gonzalez, J., Mao, S.S., 2002. Laser ablation in analytical chemistry—a review. *Talanta* 57 (3), 425–451. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00053-X](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00053-X).
- Schofield, J., Barnes, J., Crisp, D., Haberle, R., Larsen, S., Magalhães, J., et al., 1997. The Mars Pathfinder Atmospheric Structure Investigation/Meteorology (ASL/MET) experiment. *Science* 278, 1752–1758. <https://doi.org/10.1126/science.278.5344.1752>.
- Smith, M.D., 2004. Interannual variability in TES atmospheric observations of Mars during 1999–2003. *Icarus* 167 (1), 148–165. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2003.09.010>.
- Smith, M., Claire, M., Catling, D., Zahnle, K., 2014. The formation of sulfate, nitrate and perchlorate salts in the Martian atmosphere. *Icarus* 231, 51–64. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2013.11.031>.
- Smith, P., Lemmon, M., 1999. Opacity of the Martian atmosphere measured by the imager for Mars pathfinder. *J. Geophys. Res. Planets* 104 (E4), 8975–8985. <https://doi.org/10.1029/1998je900017>.
- Stanzel, C., Pätzold, M., Greeley, R., Hauber, E., Neukum, G., 2006. Dust devils on Mars observed by the high resolution stereo camera. *Geophys. Res. Lett.* 33 (11). <https://doi.org/10.1029/2006gl025816>.
- Stanzel, C., Patzold, M., Williams, D., Whelley, P., Greeley, R., Neukum, G., the HRSC Co-Investigator Team, 2008. Dust devil speeds, directions of motion and general characteristics observed by the Mars express high resolution stereo camera. *Icarus* 197 (1), 39–51. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2008.04.017>.
- Stern, J., Sutter, B., Freissinet, C., Navarro-González, R., McKay, C., Archer, P., et al., 2015. Evidence for indigenous nitrogen in sedimentary and aeolian deposits from the curiosity rover investigations at Gale crater, Mars. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 112 (14), 4245–4250. <https://doi.org/10.1073/pnas.1420932112>.
- Stern, J.C., Sutter, B., Jackson, W.A., Navarro-González, R., McKay, C.P., Ming, D.W., Archer, P.D., Mahaffy, P.R., 2017. The nitrate/(per)chlorate relationship on Mars. *Geophys. Res. Lett.* 44, 2643–2651. <https://doi.org/10.1002/2016GL072199>.
- Stern, J.C., Sutter, B., Archer, P.D., Eigenbrode, J.L., McAdam, A.C., Franz, H.B., et al., 2018. Major volatiles evolved from eolian materials in Gale crater. *Geophys. Res. Lett.* 45 (19) 10240–10248. <https://doi.org/10.1029/2018GL079059>.
- Stiepen, A., Jain, S.K., Schneider, N.M., Deighan, J.I., González-Galindo, F., Gérard, J.-C., et al., 2017. Nitric oxide nightglow and Martian mesospheric circulation from MAVEN/IUVS observations and LMD-MGCM predictions. *J. Geophys. Res. Space Phys.* 122, 5782–5797. <https://doi.org/10.1002/2016JA023523>.
- Sutter, B., McAdam, A.C., Mahaffy, P.R., Ming, D.W., Edgett, K.S., Rampe, E.B., et al., 2017. Evolved gas analyses of sedimentary rocks and eolian sediment in Gale crater, Mars: results of the curiosity rover's sample analysis at Mars (SAM) instrument from Yellowknife Bay to the Namib Dune. *J. Geophys. Res. Planets* 122, 2574–2609. <https://doi.org/10.1002/2016JE005225>.
- Tennakone, K., 2016. Contact electrification of regolith particles and chloride electrolysis: synthesis of perchlorates on Mars. *Astrobiology* 16 (10), 811–816. <https://doi.org/10.1089/ast.2015.1424>.
- Thomas, P., Gierasch, P., 1985. Dust devils on Mars. *Science* 230, 175–177. <https://doi.org/10.1126/science.230.4722.175>.
- Toigo, A.D., Richardson, M.I., 2000. Seasonal variation of aerosols in the Martian atmosphere. *J. Geophys. Res.* 105 (E2), 4109–4121. <https://doi.org/10.1029/1999JE001132>.
- von Paris, P., Grenfell, J., Rauer, H., Stock, J., 2013. N<sub>2</sub>-associated surface warming on early Mars. *Planet Space Sci.* 82–83, 149–154. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2013.04.009>.
- Wilson, E., Atreya, S., Kaiser, R., Mahaffy, P., 2016. Perchlorate formation on Mars through surface radiolysis-initiated atmospheric chemistry: a potential mechanism. *J. Geophys. Res. Planets* 121 (8), 1472–1487. <https://doi.org/10.1002/2016je005078>.
- Yung, Y.J., Strobel, D., Kong, T.Y., McElroy, M.B., 1977. Photochemistry of nitrogen in the Martian atmosphere. *Icarus* 30 (1), 26–41. [https://doi.org/10.1016/0019-1035\(77\)90118-X](https://doi.org/10.1016/0019-1035(77)90118-X).
- Zent, A., McKay, C.P., 1994. The chemical reactivity of the Martian Soil and implications for future missions. *Icarus* 108 (1), 146–157. <https://doi.org/10.1006/icar.1994.1047>.
- Zhai, Y., Cummer, S., Farrell, W., 2006. Quasi-electrostatic field analysis and simulation of Martian and terrestrial dust devils. *J. Geophys. Res.* 111 (E6), E06016. <https://doi.org/10.1029/2005je002618>.