



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**FORMACIÓN DE COMPUESTOS OXIDADOS EN CONDICIONES
ANÁLOGAS A MARTE**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. XAVIER WALLS PÉREZ

ASESOR

DR. RAFAEL NAVARRO GONZÁLEZ INSITUTO DE CIENCIAS
NUCLEARES

CIUDAD DE MÉXICO, NOVIEMBRE, 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**FORMACIÓN DE COMPUESTOS OXIDADOS EN CONDICIONES
ANÁLOGAS A MARTE**

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. XAVIER WALLS PÉREZ



Ciudad de México, 2019

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra. Alicia Negrón Mendoza
VOCAL: Dra. Araceli Patricia Peña Álvarez
VOCAL: Dr. Thomas Buhse Michelsen
VOCAL: Dra. Olivia Zamora Martínez
SECRETARIO: Dr. José Luz González Chávez

SITIO PRINCIPAL DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO:

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

Asesor del Tema: _____

Dr. Rafael Navarro González

Sustentante: _____

Q. Xavier Walls Pérez

PUBLICACIONES GENERADAS A PARTIR DEL TRABAJO:

Martínez-Pabello, P., Navarro-González, R., Walls, X., Pi-Puig, T., González-Chávez, J., & de la Rosa, J. et al. (2019). 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. *Life Sciences in Space Research*, 22, 125-136. doi: 10.1016/j.lssr.2019.02.007

PRESENTACIÓN DEL TRABAJO EN CONGRESOS:

- 53 Congreso Mexicano de Química y 37 Congreso Nacional de Educación Química (2018)
- Astrobiology Science Conference (2019)
- Ninth International Conference on Mars (2019)

Agradecimientos Institucionales

Al CONACYT por la beca número 626268 para poder realizar los estudios de maestría.

A los proyectos PAPIIT IN111619 y PAPIIME PE102319 de la DGAPA de la UNAM ya que gracias a ellos se pudieron realizar los experimentos de este trabajo.

Al laboratorio de química de plasmas y estudios planetarios del Instituto de Ciencias Nucleares por el uso de sus instalaciones para realizar la mayoría de los experimentos de este trabajo.

Al laboratorio de cromatografía del departamento de Ciencias Ambientales y del suelo del Instituto de Geología y al Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía - LANGEM de la UNAM por el uso de sus instalaciones, equipos y materiales para llevar a cabo parte del desarrollo de la parte experimental del presente trabajo.

Agradecimientos Personales

Al Dr. Rafael Navarro González por todo su apoyo durante mi estancia en su laboratorio.

A la Dra. Teresa Pi Puig por los análisis de difracción de rayos X de polvos realizados a las muestras.

A la Dra. Olivia Zamora por la determinación cromatográfica de aniones y cationes en las muestras. También por todo su apoyo y dedicación para la corrección y revisión de este documento para mejorarlo significativamente.

A los académicos: Dra. Alicia Negrón Mendoza, Dra. Araceli Peña Álvarez, Dr. Thomas Buhse Michelsen y el Dr. José Luz González Chávez por todo su apoyo y dedicación en la revisión y corrección de este documento para mejorarlo significativamente.

A los técnicos académicos M. en C. José Guadalupe de la Rosa Canales y M. en C. Paola Molina Sevilla por todo su apoyo en el uso de equipos en el laboratorio.

Índice

0. Resumen.....	8
1. Marco Teórico	10
1.1 El Laboratorio de Ciencia en Marte (MSL).....	10
1.1.1 Instrumentos de contacto	11
1.1.1.1 APXS (Alpha-Particle X-ray Spectrometer)	11
1.1.1.2 MAHLI (MArs Hand Lens Imager).....	13
1.1.2 Instrumentos de teledetección	14
1.1.2.1 Mastcam (Mast Camera)	14
1.1.2.2 ChemCam (Laser-Induced Remote Sensing for Chemistry and Micro-imaging).....	16
1.1.3 Instrumentos ambientales	19
1.1.3.1 DAN (Dynamic Albedo of Neutrons)	19
1.1.3.2 RAD (Radiation Assessment Detector).....	21
1.1.3.3 MARDI (MArs Descent Imager).....	23
1.1.3.4 REMS (Rover Environmental Monitoring Station).....	23
1.1.4 Instrumentos analíticos de laboratorio.....	24
1.1.4.1 CheMin (Chemistry and Mineralogy)	25
1.1.4.2 SAM (Sample Analysis at Mars)	29
1.2 Descubrimiento de especies cloradas y nitrogenadas en Marte.....	38
1.2.1 Panorama general de los primeros análisis del instrumento SAM	38
1.2.2 Detección de percloratos por el instrumento SAM	42
1.2.3 Detección de nitratos por el instrumento SAM	47
1.2.4 Implicaciones de la presencia de percloratos en Marte.....	49
1.2.5 Implicaciones de la presencia de nitratos en Marte.....	52
1.2.6 Relación entre nitratos y percloratos	54
1.2.7 Mecanismos de formación de nitratos.....	55
1.2.8 Mecanismos de formación de percloratos.....	58
1.2.9 Formación de percloratos y nitratos mediante descargas eléctricas	65
1.3. Hipoclorito como producto de degradación de los percloratos	69
1.3.1 Experimentos de la misión Viking e implicaciones de sus resultados ...	69
1.3.2 Características del agente oxidante detectado por el experimento Labeled Release	73
2. Objetivos	75
2.0 Objetivo general:.....	75
2.1 Objetivos: Formación de nitratos y percloratos mediante descargas eléctricas.....	75
2.2 Objetivos: Estudio del ion hipoclorito como producto de degradación de percloratos en el experimento Labeled Release	76
3. Hipótesis.....	78
3.1 Hipótesis: Formación de nitratos y percloratos mediante descargas eléctricas	78
3.2 Hipótesis: Estudio del ion hipoclorito como producto de degradación de percloratos en el experimento Labeled Release	78
4. Metodología.....	79
4.1 Metodología: Formación de nitratos y percloratos mediante descargas eléctricas.....	79

4.1.1 Montaje del reactor.....	79
4.1.2 Simulación de atmósferas	80
4.1.3 Simulación de descargas eléctricas mediante ablación láser	83
4.1.4 Metodología de análisis.....	84
4.1.4.1 TGA-DSC-MS (Análisis Termogravimétrico)	85
4.1.4.2 FTIR (Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier)	86
4.1.4.3 UV-Vis (Espectroscopía Ultravioleta-Visible).....	86
4.1.4.4 PXRD (Difracción de rayos X en polvos)	88
4.1.4.5 IC (Cromatografía de iones)	89
4.2 Metodología: Estudio del ion hipoclorito como producto de degradación de percloratos en el experimento Labeled Release	91
4.2.1 Determinación de la especie oxidante en el experimento Labeled Release	91
4.2.1.1 Preparación de disoluciones.....	91
4.2.1.2 Realización del experimento.....	91
4.2.2 Simulación del experimento Labeled Release empleando el ion hipoclorito.....	92
4.2.2.1 Preparación del suelo	92
4.2.2.2 Preparación de disoluciones.....	94
4.2.2.3 Realización del experimento.....	94
5. Resultados y análisis.....	97
5.1 Resultados: Formación de nitratos y percloratos mediante descargas eléctricas.....	97
5.1.1 TGA-DSC-MS (Análisis Termogravimétrico)	97
5.1.2 FTIR (Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier)	100
5.1.3 UV-Vis (Espectroscopía Ultravioleta-Visible)	103
5.1.4 PXRD (Difracción de rayos X en polvos).....	107
5.1.5 IC (Cromatografía de iones).....	108
5.2 Resultados: Estudio del ion hipoclorito como producto de degradación de percloratos en el experimento Labeled Release	111
5.2.1 Determinación de la especie oxidante en el experimento Labeled Release	111
5.2.2 Simulación del experimento Labeled Release empleando el ion hipoclorito.....	112
6. Discusión.....	117
6.1 Discusión de resultados: Formación de nitratos y percloratos mediante descargas eléctricas	117
6.2 Discusión de resultados: Estudio del ion hipoclorito como producto de degradación de percloratos en el experimento Labeled Release	121
7. Conclusiones.....	124
7.1 Conclusiones: Formación de nitratos y percloratos mediante descargas eléctricas.....	124
7.2 Conclusiones: Estudio del ion hipoclorito como producto de degradación de percloratos en el experimento Labeled Release	125
8. Referencias	127

0. Resumen

El instrumento Sample Analysis at Mars (SAM) a bordo del Laboratorio de Ciencia en Marte (MSL) detectó la presencia de nitratos y percloratos en el suelo marciano. La presencia de nitratos en el suelo de Marte indica que el nitrógeno de la atmósfera marciana fue fijado en el pasado cuando el agua fluía en la superficie o que el nitrógeno se sigue fijando en la actualidad. Los nitratos son importantes debido a que podrían ser una fuente de nitrógeno para la vida presente o pasada en Marte. Por otra parte, los percloratos son importantes en Marte debido a que se han encontrado distribuidos alrededor de todo el planeta y podrían ser utilizados para la exploración humana como una fuente de oxígeno y agua. Se han propuesto diferentes mecanismos para la formación de estas especies químicas como radiólisis y fotoquímica. El primer objetivo de este trabajo consistió en demostrar si ambas especies oxidadas podían producirse de forma simultánea mediante un mecanismo involucrando descargas eléctricas simulando la triboelectricidad presente en los “dust devils”. Se demostró que la electrificación del polvo marciano podría ser un mecanismo adicional para la oxidación de nitrógeno y cloro en Marte. El segundo objetivo de este trabajo consistió en demostrar que el hipoclorito como producto de la degradación de los percloratos podría ser responsable de los resultados obtenidos por el experimento de liberación marcada en los “landers” de la misión Viking. Los resultados obtenidos mostraron que el ion hipoclorito pudo ser el agente activo detectado por el experimento de liberación marcada, aunque aún deben realizarse más experimentos para poder descartar una explicación biológica.

Nitrates and perchlorates have been found on the Martian surface by the Mars Science Laboratory (MSL) using the Sample Analysis at Mars (SAM) instrument. The presence of nitrates on the Martian soil implies that nitrogen in the atmosphere was either fixed in the past when liquid water flowed on Mars or that it is currently being fixed under present Martian conditions. This kind of nitrogen bearing-salts could be an important nitrogen source for past or present life on Mars. Perchlorates are important chemical species on Mars as they have been found widespread across its surface and they could be an important source of oxygen and water for future human exploration. Several mechanisms for their formation have been suggested such as photochemistry and radiolysis. The first objective of this study was to test if both oxidized salts can be produced at the same time by a mechanism involving electric discharges simulating triboelectricity in dust devils. It was demonstrated that electrification of Martian dust could be an additional mechanism for the oxidation of chlorine and nitrogen on Mars. The second objective of this study was to demonstrate that hypochlorite as a radiolysis product from perchlorates could be the responsible for the results obtained by the Labeled Release experiment in the Viking Landers. The results obtained in this study show that hypochlorite could be the active agent detected by the Labeled Release experiment although a biological explanation must not be discarded.

1. Marco Teórico

1.1 El Laboratorio de Ciencia en Marte (MSL)

El Mars Science Laboratory (MSL) traducido al español como Laboratorio de Ciencia en Marte, es una plataforma de exploración móvil (“rover”) también denominada como Curiosity. Fue lanzado a Marte el 26 de noviembre de 2011 desde Cabo Cañaveral en un cohete Atlas V 541. El “rover” llegó a Marte el 6 de agosto de 2012. El sitio de llegada fue el cráter Gale, un lugar seleccionado por contener en su interior un monte conocido como Aeolis Mons o Mount Sharp de 5.2 km de altura, compuesto por material estratificado de origen principalmente sedimentario (Thompson et al., 2011).

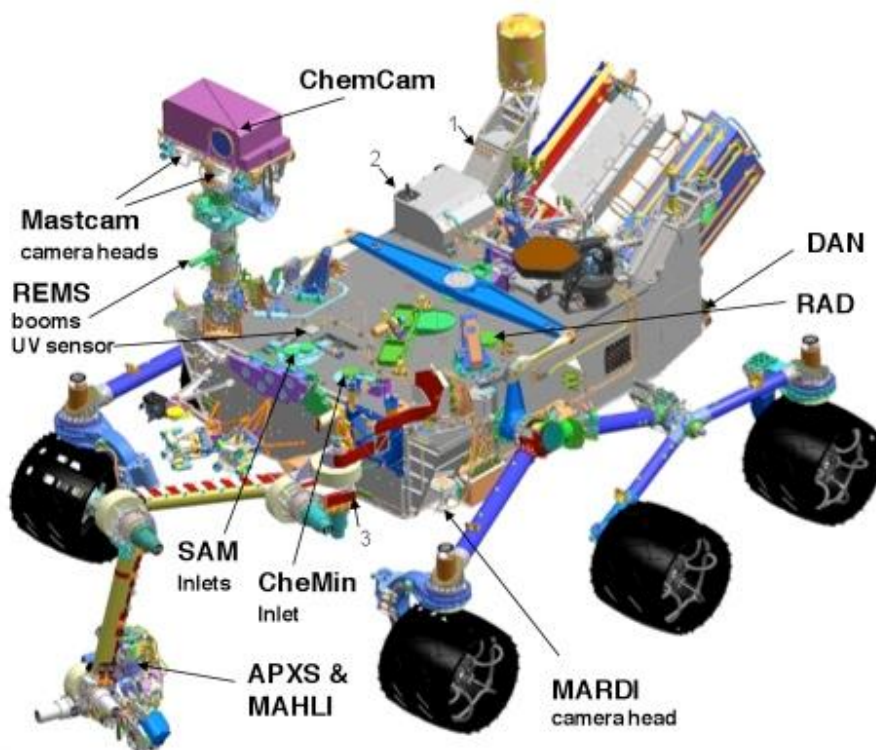


Figura 1. (Tomada de Grotzinger et al., 2012) Ubicación de los instrumentos en el MSL. En sentido de las manecillas del reloj podemos encontrar: En la parte superior al instrumento ChemCam de teledetección. Del lado derecho se encuentran los instrumentos ambientales DAN y RAD. En la parte inferior se encuentra el instrumento ambiental MARDI, los instrumentos de contacto APXS y MAHLI y los instrumentos analíticos de laboratorio CheMin y SAM. Del lado izquierdo se encuentra el instrumento ambiental REMS y el instrumento de teledetección Mastcam.

Para lograr sus principales objetivos se seleccionó un conjunto variado de instrumentos (Figura 1), los cuales se dividen principalmente en cuatro grupos:

1. Instrumentos de contacto
2. Instrumentos de teledetección
3. Instrumentos ambientales
4. Instrumentos analíticos de laboratorio

1.1.1 Instrumentos de contacto

El MSL contiene un total de 10 instrumentos científicos de los cuales solamente dos pertenecen a la categoría de instrumentos de contacto. Éstos reciben este nombre debido a que se encuentran presentes en el brazo robótico del robot y son utilizados directamente sobre la superficie que se desea analizar. Los instrumentos de contacto son:

1.1.1.1 APXS (Alpha-Particle X-ray Spectrometer)

Como su nombre en inglés lo indica, este instrumento es un espectrómetro de rayos X y partículas alfa. Su funcionamiento se basa en una fuente de curio 244. Este isótopo es radioactivo y libera partículas alfa y rayos X con los cuales es posible detectar la abundancia de elementos en el orden de trazas a partir del número atómico 11 correspondiente al sodio mediante la dispersión de este tipo de partículas. (Grotzinger et al., 2012).

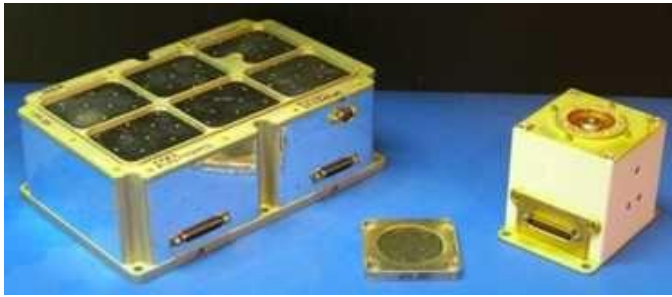


Figura 2. (Tomada de Grotzinger et al., 2012) Componentes del instrumento APXS. Del lado izquierdo se encuentra la unidad electrónica del instrumento. En el centro se aprecia el blanco de calibración. Del lado derecho se observa el sensor.

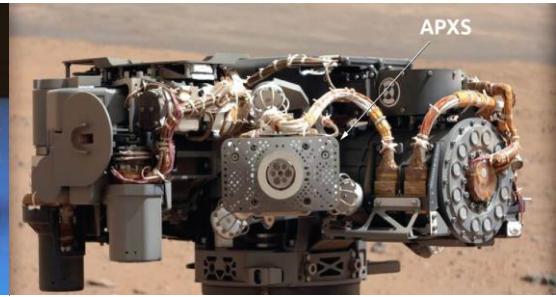


Figura 3. (Imagen propiedad de JPL/NASA) En el centro se presenta el instrumento APXS montado sobre el brazo robótico del “rover” Curiosity.

El instrumento está formado por dos secciones, la unidad electrónica y el sensor (Figura 2). La unidad electrónica se encuentra dentro del “rover” mientras que el sensor se encuentra montado sobre el brazo robótico (Figuras 3 y 4). Las mediciones se realizan colocando el sensor del instrumento a 2 cm sobre la muestra por quince minutos o hasta un máximo de tres horas (Figura 5). Para evitar algún desperfecto con las mediciones, el “rover” contiene una roca basáltica rodeada por una placa de Ni para revisar que el instrumento se mantenga calibrado (Campbell et al., 2012).

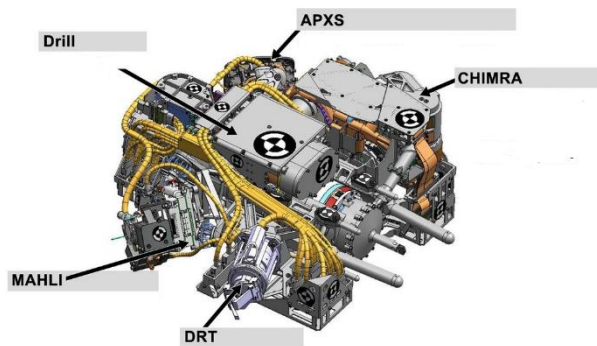


Figura 4. (Modificada de NASA/JPL/Caltech) Componentes del brazo robótico del “rover” Curiosity. En sentido de las manecillas del reloj se muestra: en la parte superior el espectrómetro de partículas alfa y rayos X (APXS). Del lado derecho se encuentra el conjunto de instrumentos para recolectar muestras (CHIMRA). En la parte inferior se muestra la herramienta para remover polvo (DRT). En la sección inferior izquierda se muestra la cámara de mano (MAHLI). Por último, en la parte superior izquierda se encuentra el taladro (Drill).

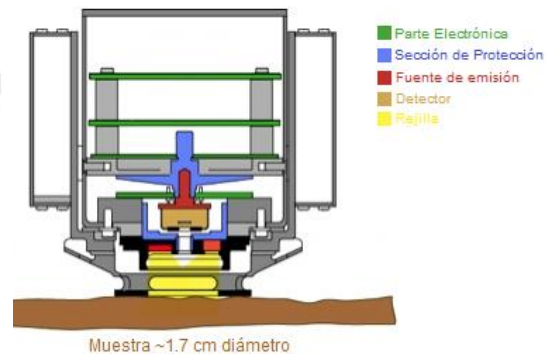


Figura 5. (Modificada de la Universidad de Glasgow) Forma de muestreo del instrumento APXS. La radiación de partículas alfa y rayos X surge de la fuente de emisión en color rojo. Ésta pasa a través de la rejilla en color amarillo e incide sobre una muestra de ~ 1.7 cm de diámetro. La radiación es dispersada por la muestra y regresa a través de la rejilla hacia el detector de color mostaza. La información obtenida pasa a través de la parte electrónica en color verde. Cualquier radiación resultante es contenida gracias al sistema de protección en color azul.

1.1.1.2 MAHLI (MArs Hand Lens Imager)

Como su nombre en inglés lo indica este instrumento es un lente de mano capaz de obtener imágenes a corto alcance. Consiste en una cámara a color localizada en el brazo robótico del “rover” (Figura 4). Este instrumento contiene principalmente 3 partes: un blanco de calibración, la cabeza de la cámara y una unidad electrónica (Figura 6). La cámara se encuentra montada sobre el brazo robótico del “rover” (Figura 7), la unidad electrónica se encuentra en el cuerpo del “rover”, mientras que el blanco de calibración se encuentra en el cuerpo del “rover” cerca de la base del brazo robótico (Edgett et al., 2012).

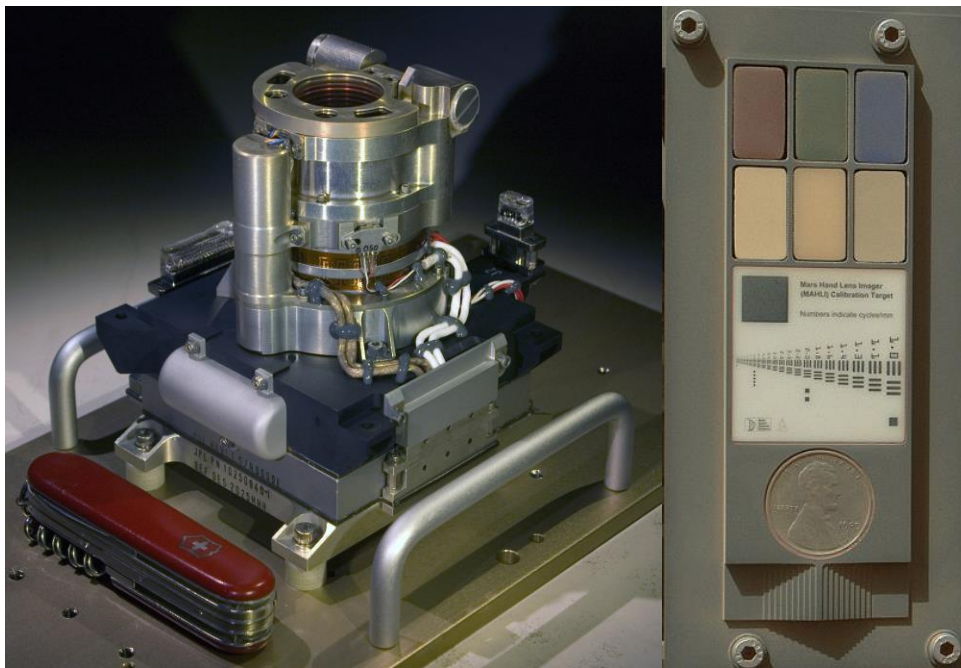


Figura 6. (Combinado de imágenes de Grotzinger et al., 2012 y NASA/JPL/Caltech) Componentes del instrumento MAHLI. Del lado izquierdo se muestra la cabeza de la cámara con una navaja como un comparativo de tamaño. Del lado derecho se muestra el blanco de calibración, éste consiste principalmente en seis colores distintos y una moneda de un centavo de Estados Unidos de América.

Esta cámara es capaz de tomar imágenes nocturnas ya que también posee dos sets de dos LEDs que pueden ser manejados de forma independiente. También contiene dos LEDs de luz ultravioleta (UV) (Figura 7) con una longitud de onda de

365 nm para detectar materiales fluorescentes (Grotzinger et al., 2012). El instrumento se utiliza para obtener imágenes de la escala de una lupa para así interpretar la mineralogía y petrografía del regolito y las rocas del cráter Gale.

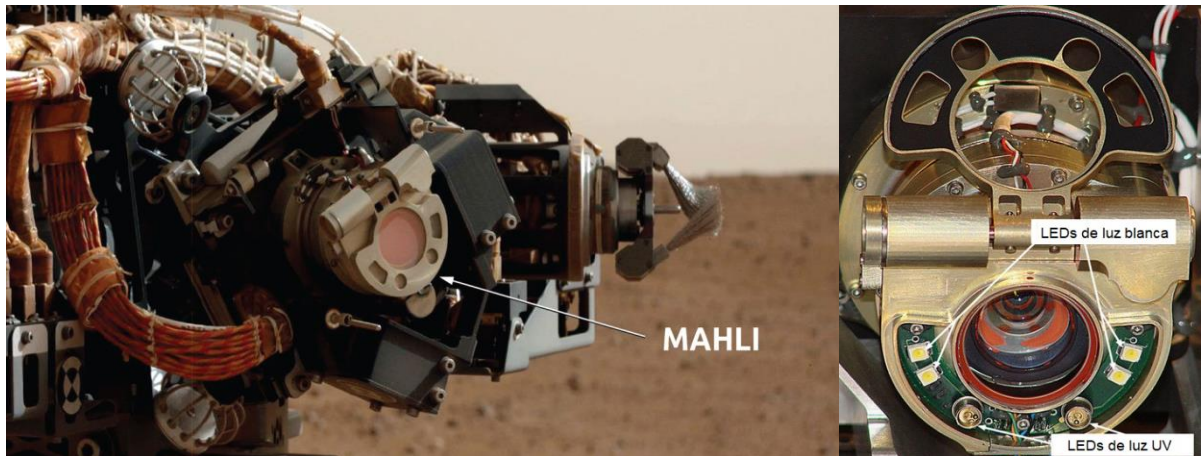


Figura 7. (Combinado y modificado de imágenes de Edgett et al., 2012 y NASA/JPL) Del lado izquierdo se muestra el instrumento MAHLI montado sobre el brazo robótico, a su lado se encuentra la herramienta para eliminar polvo (DRT). Del lado derecho se muestra la ubicación de los LEDs de luz blanca y UV en el instrumento. Se puede observar que existen dos LEDs de luz blanca de cada lado del lente y dos LEDs de luz UV en la parte inferior del lente.

1.1.2 Instrumentos de teledetección

Solamente dos instrumentos pertenecen a la categoría de teledetección y reciben este nombre debido a que la adquisición de datos no se realiza en contacto directo con la muestra. Los dos instrumentos de teledetección se encuentran presentes en el mástil del robot (Figura 1). El mástil se encuentra a una altura aproximada de 1.97 m desde la base de las llantas y fue seleccionada para simular la estatura de una persona sobre la superficie marciana.

1.1.2.1 Mastcam (Mast Camera)

Como su nombre en inglés lo indica, este instrumento es la cámara principal del mástil. Este instrumento consiste en dos cámaras con longitudes focales y filtros de color distintos y un blanco de calibración (Figura 8).

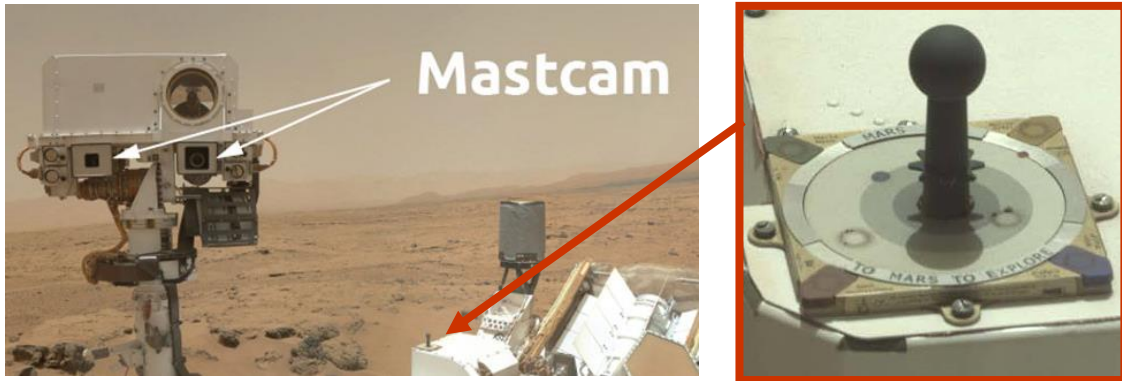


Figura 8. (Combinado y modificado de NASA/JPL). Del lado izquierdo se muestran las dos cámaras del instrumento montadas sobre el mástil del “rover”, sobre estas dos cámaras es posible observar al instrumento ChemCam. Del lado derecho se observa el blanco de calibración señalando su ubicación en el cuerpo del “rover”.

La primera cámara (Figura 9) se denomina Mastcam-34 (M-34) y recibe este nombre principalmente por su longitud focal la cual es de 34 mm. La segunda cámara (Figura 9) se denomina Mastcam-100 (M-100), ya que tiene una longitud focal de 100 mm. Cada una de las cámaras es capaz de adquirir imágenes con una resolución mayor a la de cualquier misión previa, de hecho, las cámaras son capaces de capturar videos de alta definición (Grotzinger et al., 2012).



Figura 9. (Tomadas de Grotzinger et al., 2012) Del lado izquierdo se muestra la cámara M-100, del lado derecho se muestra la cámara M-34. Se puede apreciar que ambas se encuentran con una navaja como comparativa de tamaño. Se puede apreciar que prácticamente la única diferencia entre ellas es la apertura de su lente.

1.1.2.2 ChemCam (Laser-Induced Remote Sensing for Chemistry and Micro-imaging)

Este instrumento consiste en un equipo de espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS por el acrónimo en inglés de Laser Induced Breakdown Spectrometer) acoplado a una cámara telescópica remota de micro imágenes (RMI por su acrónimo en inglés de Remote Micro-Imager). El instrumento se divide en dos unidades, la primera se encuentra colocada en la parte superior del mástil del “rover” y contiene la cámara, el telescopio y el láser (Figura 10). Por otra parte, la segunda unidad se encuentra colocada en el cuerpo del “rover” y contiene un demultiplexor óptico, tres espectrógrafos, una unidad central de procesamiento (CPU) y un enfriador termoeléctrico (Figura 11).

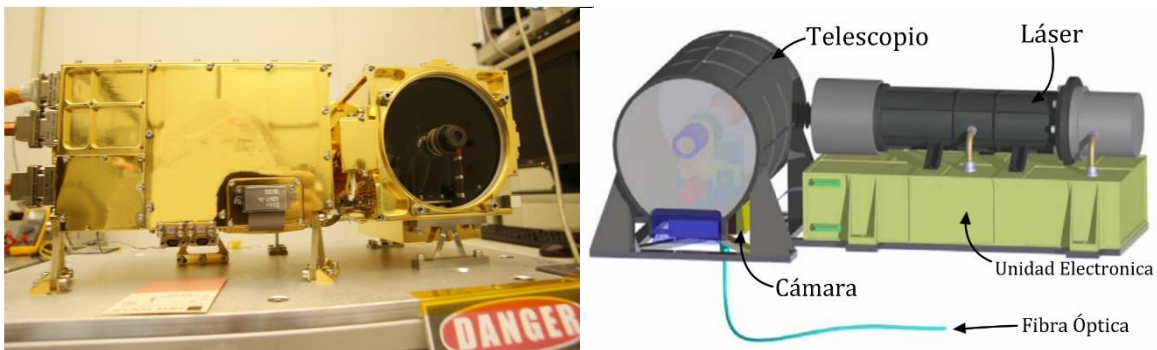


Figura 10. (Combinado y modificado de NASA/JPL/Caltech/Los Alamos National Laboratory y Wiens, 2004) Del lado izquierdo se puede observar la unidad que se encuentra colocada sobre el mástil del “rover” (ver colocada en la figura 8). Del lado derecho se muestran los componentes de esta unidad. Del lado izquierdo en la parte superior se encuentra el telescopio. Debajo de él se encuentra la cámara para el RMI. Del lado derecho en la parte superior se encuentra el láser detenido por la unidad electrónica debajo de él.

Una de las principales ventajas de este instrumento es que permite determinar, mediante múltiples análisis, qué rocas o suelo, en las cercanías del “rover”, son suficientemente interesantes para ser estudiados a mayor profundidad. Otra utilidad del instrumento es que puede utilizar pulsos del láser para remover

capas de polvo para permitir que las observaciones realizadas no estén contaminadas por la capa superficial (Grotzinger et al., 2012).

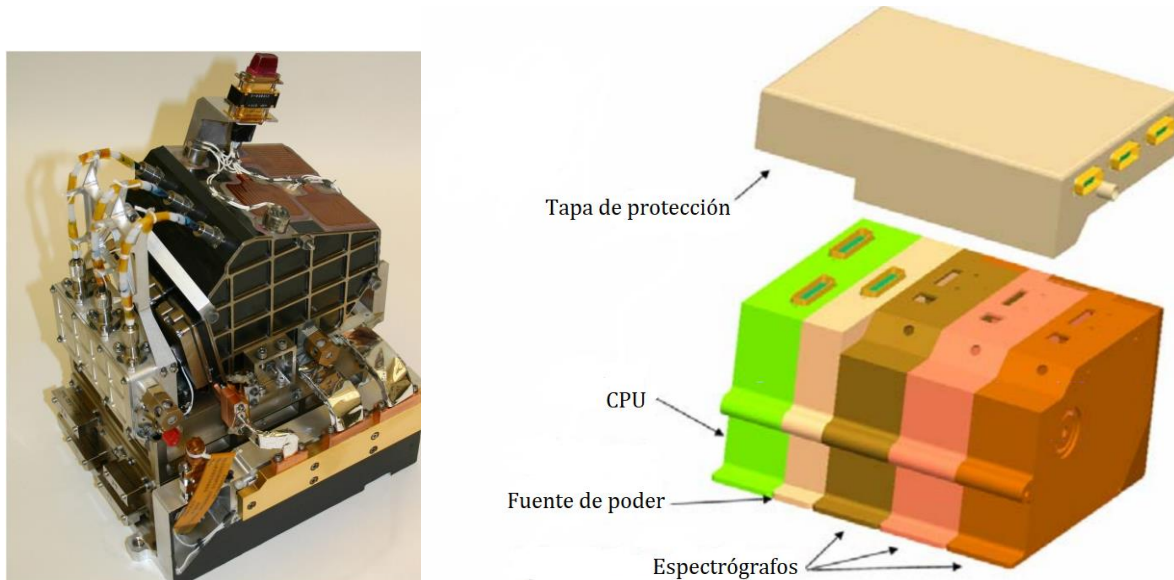


Figura 11. (Combinado y modificado de NASA/JPL/Caltch/Los Alamos National Laboratory y Wiens, 2004) Del lado izquierdo se muestra la unidad incorporada al cuerpo del “rover”. Del lado derecho se muestran los componentes de la unidad. Se puede observar que el conjunto de tres espectrógrafos se encuentra unido con la fuente de poder y con el CPU en un mismo bloque, el cual es tapado para su protección.

El LIBS utiliza pulsos láser de gran intensidad enfocados sobre una muestra en un pequeño punto de aproximadamente 0.2 a 0.6 mm de diámetro a una distancia óptima de aproximadamente siete metros (Figura 12). Posteriormente el telescopio es capaz de detectar la radiación emitida por la ablación láser y después es enfocada hacia la fibra óptica (Figura 12). Ésta conduce la radiación hacia el demultiplexor óptico, el cual es capaz de separarla en tres bandas distintas de longitudes de onda (Wiens et al., 2012): UV (240.1 – 342.2 nm), Violeta (382.1 – 469.3 nm) y Visible e infrarrojo cercano (474.0 – 906.5 nm). Por último, la radiación es enfocada hacia un detector acoplado de carga para traducir la información y ser transferida a la unidad de procesamiento (Figura 12).

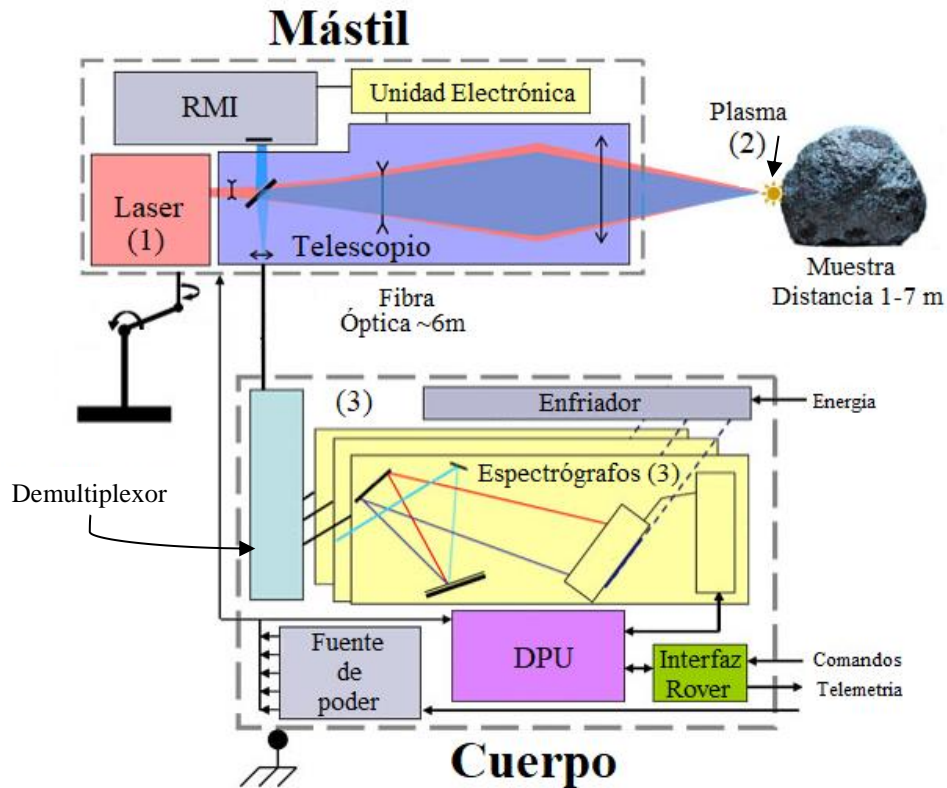


Figura 12. (Modificado de Wiens et al., 2012). Esquema de los componentes del instrumento ChemCam. En la parte superior se muestran los componentes colocados en la parte del mástil (RMI, Unidad Electrónica, Láser y Telescopio). En la parte inferior se muestran los componentes colocados en el cuerpo del rover (Demultiplexor, Enfriador, tres espectrógrafos, fuente de poder, unidad de procesamiento de datos y una interfaz de conexión con el rover para recibir comandos y emitir datos por medio de telemetría). También se esquematiza el funcionamiento del LIBS. (1) El láser es emitido a través del telescopio incidiendo sobre una muestra a una distancia entre uno y siete metros. (2) La ablación láser forma un plasma cuya luz regresa a través del telescopio y es dirigida hacia el cuerpo del rover mediante un cable de fibra óptica. La radiación incidente es dirigida hacia los tres espectrógrafos mediante un demultiplexor. La radiación es separada mediante colimadores y es dirigida hacia un detector acoplado de carga para que los datos sean procesados y enviados de vuelta a la Tierra.

Cabe destacar que el instrumento cuenta con un blanco de calibración (Figura 13), el cual se encuentra colocado en la parte posterior del “rover” (Wiens et al., 2012), compuesto principalmente por vidrios volcánicos sintéticos y cerámicas formadas por esmectita y caolinita con anhidrita y basaltos como comparativos con posibles muestras marcianas. Por último, también se incluye un disco de grafito y uno de titanio para calibraciones generales (Grotzinger et al., 2012).

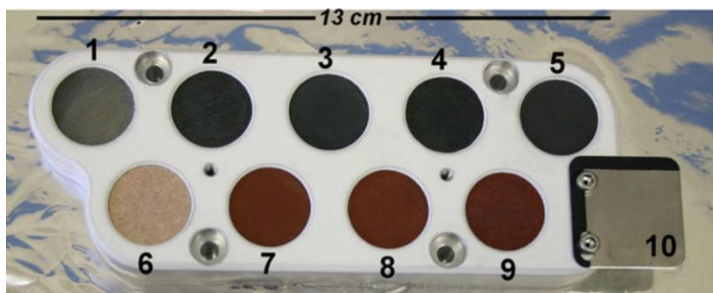


Figura 13. (Tomado de Wiens et al., 2012) Se muestra el blanco de calibración del instrumento ChemCam. Numerados del uno al diez podemos encontrar: 1. Macusanita, 2. Norita, 3. Picrita, 4. Shergotita, 5. Grafito, 6. Cerámica; estándar de caolinita mezclado con basalto y anhidrita, 7. Cerámica; estándar de nontronita mezclado con basalto y un pequeño porcentaje de anhidrita, 8. Cerámica; estándar de nontronita mezclado con basalto y un porcentaje medio de anhidrita, 9. Cerámica; estándar de nontronita mezclado con basalto y un alto porcentaje de anhidrita, 10. Placa de titanio.

1.1.3 Instrumentos ambientales

Este conjunto de instrumentos fue catalogado de esa manera por la capacidad que poseen para dar un panorama general sobre determinadas características del medio sobre el cual se encuentra el “rover”. De un total de diez instrumentos, cuatro pertenecen a esta categoría.

1.1.3.1 DAN (*Dynamic Albedo of Neutrons*)

Este instrumento se encuentra colocado en la parte posterior del cuerpo del “rover” (Figura 1). Consiste en un espectrómetro de neutrones formado por dos módulos: El primero, DAN-DE por el acrónimo en inglés de Detector and Electronics module. Este contiene los componentes electrónicos del instrumento y un detector de neutrones. El segundo, DAN-PNG por el acrónimo en inglés de Pulsed Neutron Generator module. Es decir, un módulo que contiene un generador de pulsos de neutrones (Figura 14). Como su nombre en inglés lo indica, es capaz de medir el albedo dinámico de los neutrones. Esto quiere decir que en su modo activo puede medir la curva del tiempo de decaimiento (albedo dinámico) del flujo de los neutrones del subsuelo (Grotzinger et al., 2012).



Figura 14. (Combinado de Mitrofanov et al., 2012). Componentes del instrumento DAN del “rover” Curiosity. Del lado izquierdo se muestra el detector con su módulo electrónico. Del lado derecho se muestra el generador de pulsos de neutrones.

Por medio de esta técnica es posible determinar la abundancia, distribución y profundidad de minerales hidrogenados e hidroxilados a una profundidad de aproximadamente un metro. Esto permite detectar la presencia de posible agua adsorbida en las rocas o de minerales que han experimentado alguna interacción con el agua. Para la detección de este tipo de minerales (Figura 15) se incide un flujo de neutrones hacia el subsuelo y se espera a que éstos sean detectados de vuelta. Los minerales que no presentan hidrogenación prácticamente no interactúan con este tipo de radiación, lo cual ocasiona que los neutrones sean detectados rápidamente (Figura 15a). Por otra parte, los minerales hidrogenados si son capaces de interactuar con los neutrones, lo cual ocasiona que el tiempo de detección aumente (Figura 15b). El instrumento también es capaz de medir los niveles de energía que contienen los neutrones reflejados del subsuelo por lo cual, al ocurrir una colisión con un átomo de hidrógeno (que prácticamente tiene la misma masa que un neutrón) ocurre un cambio en el nivel de energía, lo cual a su vez ocasiona un cambio en el tiempo de detección (Grotzinger et al., 2012; Mitrofanov et al., 2012). El instrumento se usa en pequeñas paradas de aproximadamente un metro de separación o mientras el “rover” se encuentra detenido.

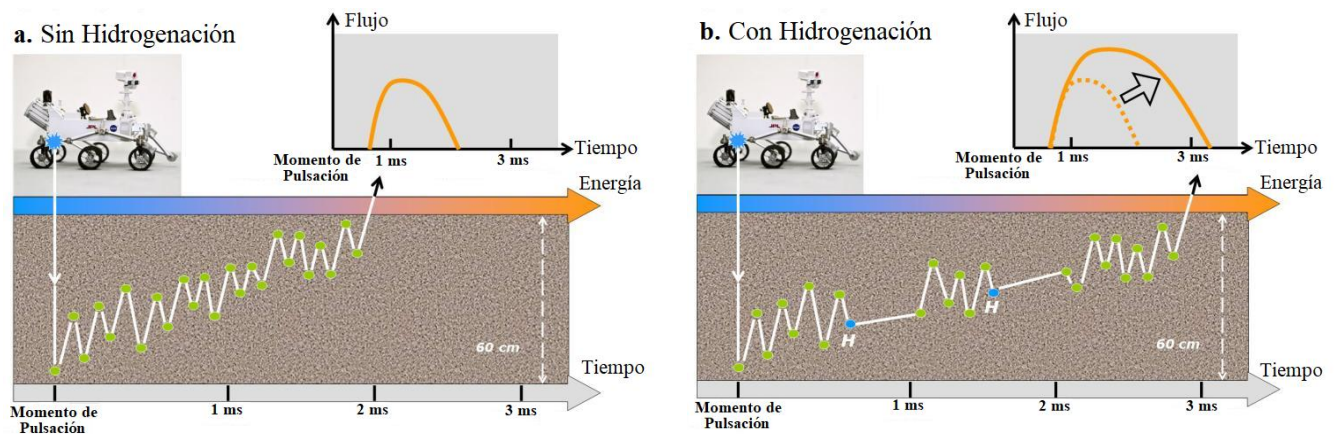


Figura 15. (Combinado y modificado de Russian Space Research Institute/NASA/JPL/Caltech). Se muestra el funcionamiento del instrumento DAN. **a.** se puede observar como el instrumento emite un flujo de neutrones hacia el subsuelo midiendo el tiempo y los niveles de energía de los neutrones reflejados. Al no haber la presencia de minerales hidrogenados, los neutrones reflejados son detectados con una energía característica en un tiempo muy pequeño (~ 1 ms). **b.** muestra el caso en el que si existe la presencia de minerales hidrogenados. En este caso, al colisionar con átomos de hidrógeno que poseen un tamaño similar al de los neutrones, existe un cambio en los niveles de energía y por lo tanto aumenta el tiempo de detección de los neutrones (~ 3 ms).

1.1.3.2 RAD (*Radiation Assessment Detector*)

Como su nombre en inglés lo indica, este instrumento tiene la capacidad de detectar y evaluar la radiación en las cercanías del “rover”. Su principal ventaja es la capacidad de caracterizar todo el espectro de la radiación de partículas de alta energía incluyendo a los rayos cósmicos galácticos, las partículas energéticas solares, neutrones secundarios y cualquier otro tipo de radiación de alta energía proveniente tanto de la atmósfera como de suelo marciano (Grotzinger et al., 2012). El instrumento se encuentra montado sobre el cuerpo del “rover” (Figuras 1 y 16) y apunta directamente hacia la atmósfera de Marte.



Figura 16. (Combinado de Grotzinger y NASA/JPL/Caltech) Instrumento RAD y su ubicación en el “rover” Curiosity. Del lado izquierdo se muestra el Instrumento RAD. Se puede apreciar que en la parte superior se encuentra el telescopio del equipo. Debajo de éste, se encuentra la unidad electrónica del equipo. Del lado derecho se muestra el lugar del instrumento dentro del “rover”. En ambas imágenes se puede apreciar que el instrumento se encuentra apuntando hacia arriba.

El instrumento está formado (Figura 17) por un telescopio de partículas cargadas, con un escudo de anticoincidencia y tres detectores de estado sólido: un detector tipo LED de silicio, un centellador plástico y un centellador de yoduro de cesio (CsI) dopado con talio (Hassler et al., 2012).

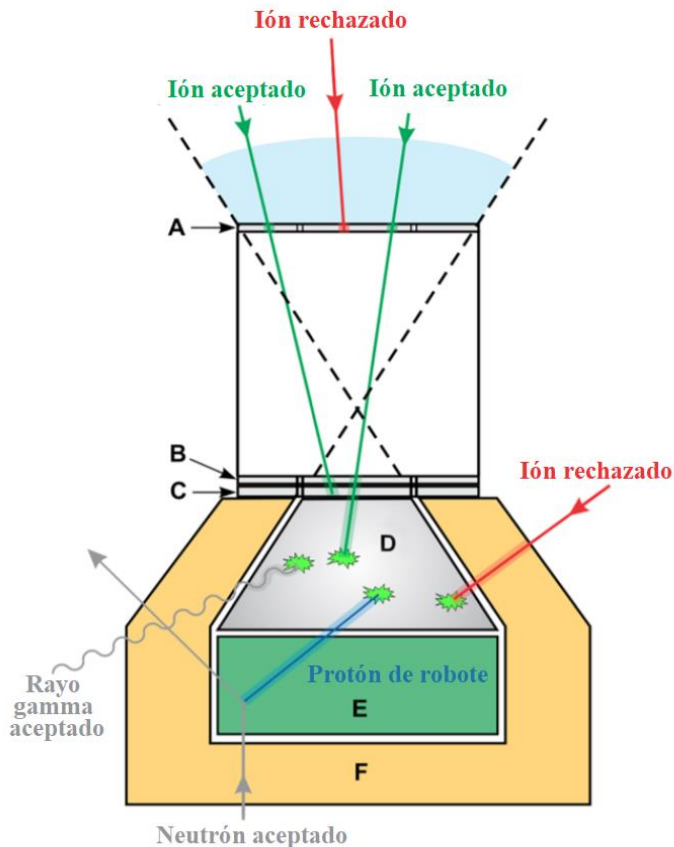


Figura 17. (Modificada de Hassler et al., 2012) Mecanismo del instrumento RAD. El telescopio del instrumento se encuentra dirigido hacia arriba. Los iones solamente pueden ingresar a través del primer detector compuesto por un diodo de estado sólido en la parte externa (A). Los iones aceptados sólo podrán pasar a través de otros dos detectores formados por diodos de estado sólido en la parte central (B y C) formando un cono de ingreso de 60° . Los iones pueden ingresar posteriormente a un detector compuesto por CsI dopado con TI (D). Éste resulta particularmente importante para la detección de rayos gamma. En la parte inferior se encuentra un prisma hexagonal plástico (E) capaz de detectar la presencia de neutrones mediante un mecanismo de rebote. Todos los detectores se encuentran protegidos por un escudo (F).

1.1.3.3 MARDI (MARs Descent Imager)

Como su nombre en inglés lo indica, la función principal de este instrumento es (aunque no exclusivamente) tomar fotografías durante el descenso del “rover” a la superficie de Marte. El instrumento consiste en una cámara de enfoque montada en la parte inferior del cuerpo del vehículo (Figuras 1 y 18). El objetivo principal de este instrumento fue determinar la ubicación exacta del lugar de llegada del “rover”, así como las características geológicas del lugar. (Grotzinger et al., 2012).

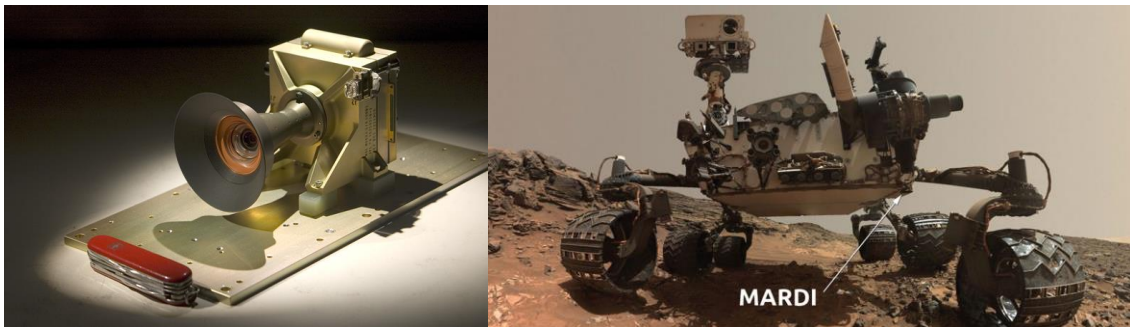


Figura 18. (Combinada de Malin Space Systems y NASA/JPL). Del lado izquierdo se muestra la cámara del instrumento con una navaja para hacer un comparativo del tamaño. Del lado derecho se puede observar la posición del instrumento en el “rover”.

1.1.3.4 REMS (Rover Environmental Monitoring Station)

Como el nombre en inglés lo indica, este instrumento consiste en una estación de monitoreo del clima dentro del “rover”. Para lograr esto, el instrumento está diseñado para ser capaz de determinar seis parámetros distintos: la velocidad y dirección del viento, la presión atmosférica, la humedad relativa, la temperatura del aire, la temperatura del suelo y la radiación UV. Todo el conjunto de sensores se encuentra disperso de la siguiente manera: dos unidades (ambas con un sensor de velocidad, dirección y temperatura del viento; una con el sensor de medición de temperatura del suelo y otra con el sensor de humedad) colocadas dentro del mástil del “rover” (Figura 19). El sensor de radiación UV se encuentra sobre el cuerpo del

“rover” y el sensor de presión y la unidad de control en su interior (Gómez-Elvira et al., 2012).

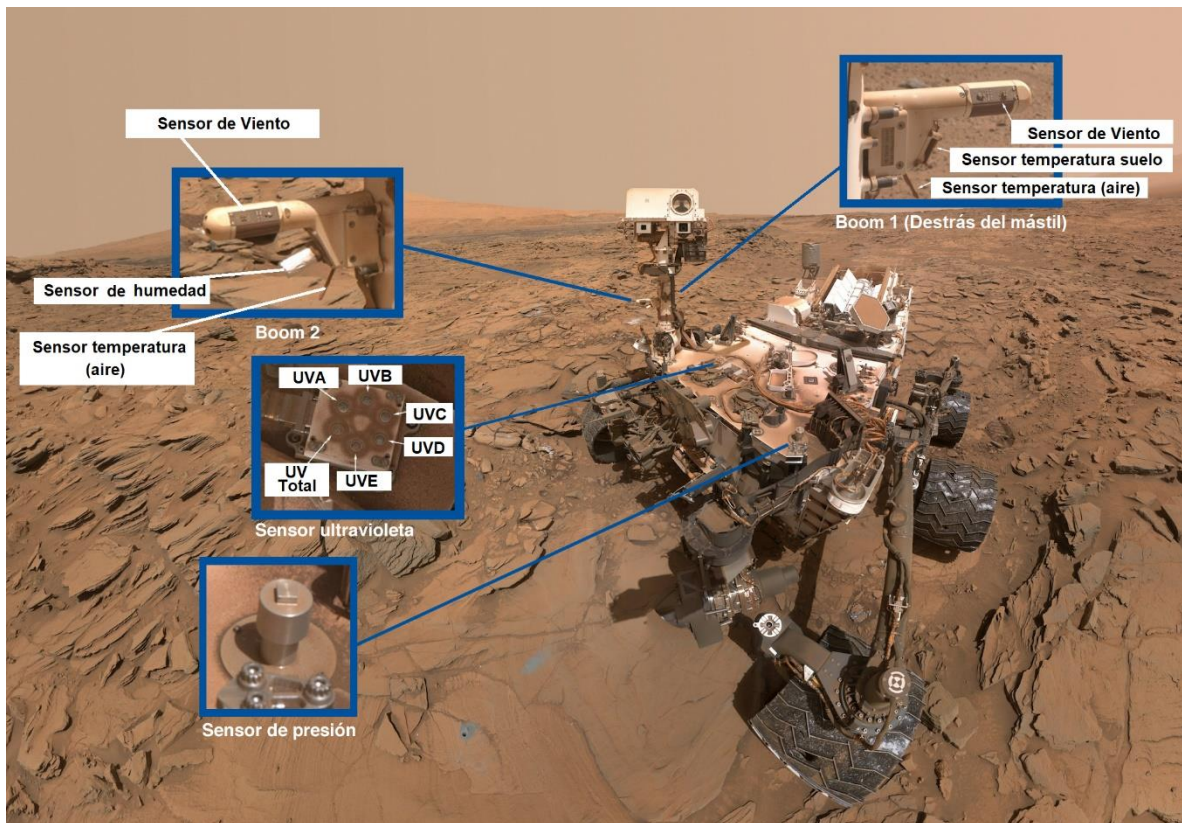


Figura 19. (Combinado y modificado de NASA/Emily Lakdawalla y NASA/JPL/Caltech/MSSS/Centro de astrobiología) Ubicación de los sensores del instrumento REMS. De lado izquierdo se muestra en la parte superior el “Boom 2” sección que contiene un sensor de viento, un sensor de humedad y un sensor de la temperatura del aire. Debajo se encuentra el sensor UV, se puede observar que es capaz de registrar la radiación UV total y de separar las demás longitudes de onda (UVA - UVE). En la parte inferior de lado izquierdo se muestra la salida de la tubería del sensor de presión. De lado derecho se muestra el “Boom 1”, éste no se aprecia en la imagen, pero sí en el aumento debido a que se encuentra detrás del mástil. Se puede observar que cuenta con un sensor de viento, un sensor para registrar la temperatura del suelo y un sensor de la temperatura del aire.

1.1.4 Instrumentos analíticos de laboratorio

Del conjunto de experimento del “rover”, solamente dos de ellos pertenecen a la categoría de instrumentos analíticos de laboratorio. Esto se debe a su capacidad de replicar algunas técnicas analíticas empleadas para identificar con gran precisión la presencia de distintas sustancias en una muestra.

1.1.4.1 CheMin (Chemistry and Mineralogy)

Este instrumento consiste en un equipo de difracción de rayos X en polvos (PXRD por el acrónimo en inglés de Powder X-Ray Diffraction). Se encuentra localizado en el interior del cuerpo del vehículo. El instrumento (Figura 20) cuenta con un sistema de manejo de muestras compuesto por una cubierta que protege el ingreso de las muestras (Figura 21) cuando el equipo no está recibiendo muestras, un embudo con la capacidad de vibrar, una rueda para colocar las muestras y un depósito para la eliminación de las muestras previamente procesadas y analizadas (Blake et al., 2012).

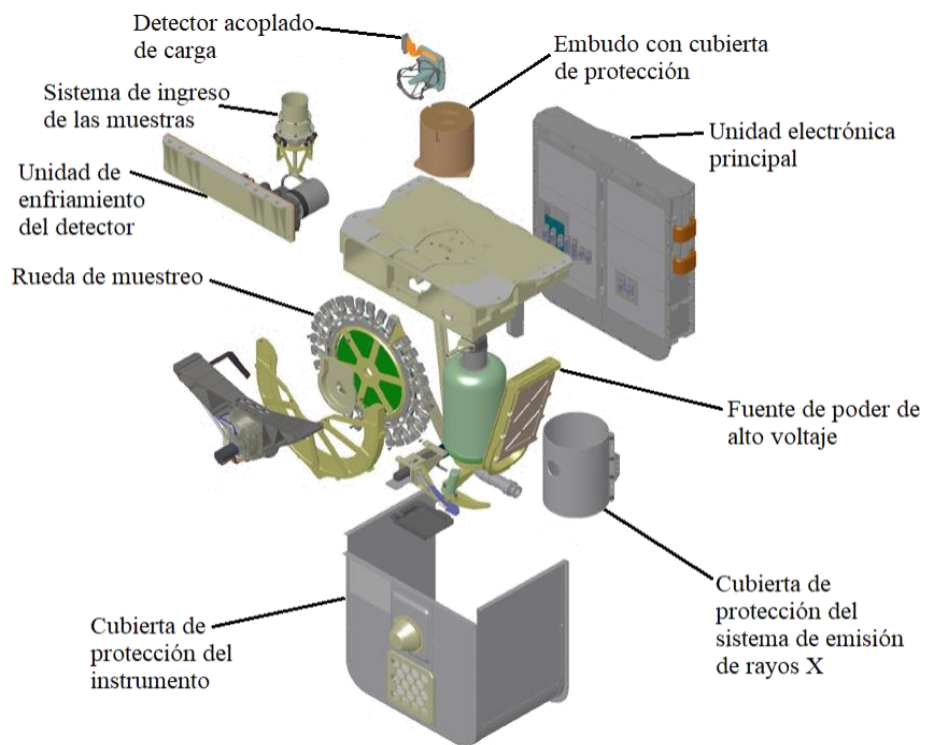


Figura 20. (Modificada de NASA/JPL) Componentes del instrumento CheMin. En sentido de las manecillas del reloj: en la parte superior se puede observar el embudo con la cubierta de protección que le permite vibrar. Debajo de él, del lado derecho se puede observar la unidad electrónica principal encargada del funcionamiento del instrumento. Debajo de ella, se encuentra la fuente de poder del instrumento, la cual se encarga de suministrar energía a los principales componentes del instrumento. En la parte inferior del lado derecho se muestra la cubierta de protección del sistema de rayos X. En la parte inferior del lado izquierdo se muestra la cubierta de protección encargada de proteger a los demás componentes del instrumento. Sobre ésta, se muestra el sistema de la rueda de muestreo. Sobre ésta, se muestra la unidad de enfriamiento del detector, la cual se encuentra unida al sistema de ingreso de las muestras. Por último, en la parte superior se muestra el detector acoplado de carga el cual tiene la capacidad de registrar la información obtenida de las muestras.

El embudo contiene una rejilla que filtra la entrada de partículas de tamaño mayor a 1 mm. Dado que el sistema de procesamiento de muestras es capaz de refinar las muestras hasta un tamaño de partícula menor o igual a 150 μm , se espera que ninguna partícula quede retenida en la rejilla. El embudo es capaz de recibir un máximo de 76 mm³ de muestra y el único método que posee para eliminar los restos de muestras previas es el mecanismo de vibración. Esto implica que las muestras pueden contaminarse parcialmente por los restos de partículas que queden almacenadas en el embudo. Sin embargo, el instrumento es capaz de eliminar la contaminación por medio de un método de disoluciones. Esto se realiza tomando alícuotas de la muestra, las cuales pueden ser transferidas al embudo y desechadas directamente en el depósito de eliminación sin necesidad de pasar por los demás componentes del instrumento. Esto permite diluir al máximo la contaminación de muestras previas para lograr la mejor calidad de análisis (Blake et al., 2012).

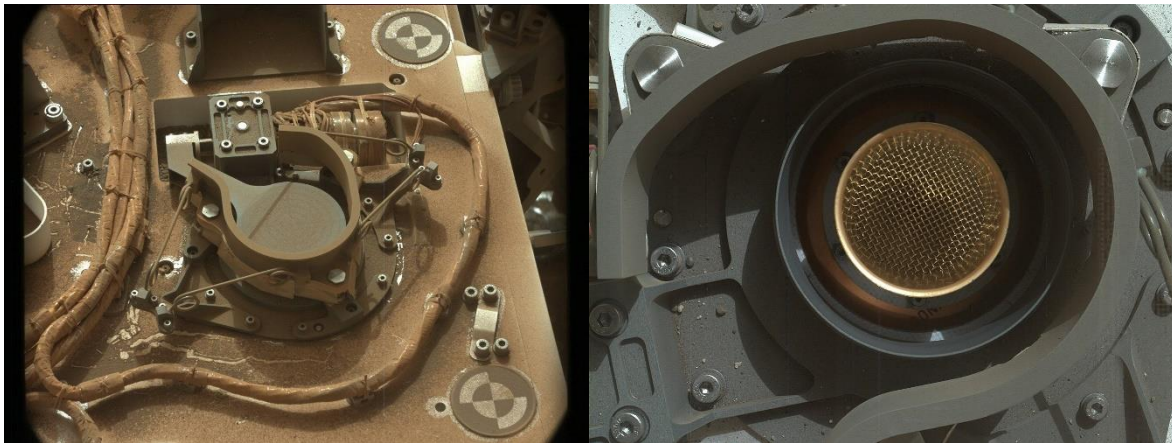


Figura 21. (Tomadas de NASA/JPL/Malin Space Systems) Sistema de ingreso de muestras del instrumento CheMin. Del lado izquierdo se muestra una imagen del sistema con la cubierta protectora. Del lado derecho se muestra el sistema de ingreso de las muestras sin la cubierta protectora. Se puede observar la rejilla que evita que partículas con un diámetro mayor a 1 mm ingresen al instrumento.

Una vez que la contaminación es eliminada, la muestra es transferida hacia la rueda de muestreo (Figura 20). Ésta cuenta con 27 celdas de muestreo reutilizables y 5 estándares de referencia permanentes. Las celdas (Figura 22), poseen la capacidad de almacenar hasta 400 mm³ de muestra, aunque solamente requieren 10 mm³ para cubrir su volumen analítico. Las celdas están compuestas por un cuerpo metálico que cuenta con ventanas poliméricas de dos tipos Mylar® (grosor de 6 µm, presente en 14 celdas), seleccionada por su capacidad de proveer un fondo de difracción muy plano y Kapton® (grosor de 10 µm, presente en 13 celdas), seleccionado por su durabilidad y resistencia a la acidez. Las celdas tienen la capacidad de ser agitadas durante los procesos de llenado, análisis y desecho por un sistema piezoeléctrico. Los cinco estándares del instrumento están compuestos por: anfíbol, arcanita, cerámica y dos mezclas distintas de cuarzo y berilo. Cabe destacar que solamente el estándar de anfíbol se encuentra contenido en una celda con ventana de Mylar®, mientras que los demás estándares se encuentran contenidos en celdas con ventanas de Kapton® (Blake et al., 2012).

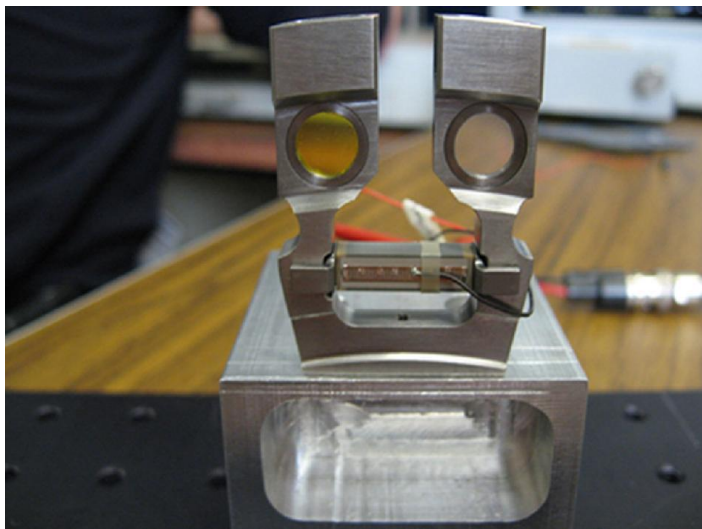


Figura 22. (Tomada de Blake et al., 2012) Sistema dual de celdas de muestreo. El instrumento cuenta con 13 sistemas duales. Cada sistema cuenta con dos celdas independientes que son llenadas a través de la parte superior. Del lado izquierdo se puede observar una ventana con un tono amarillento, la cual está formada por Kapton®. Del lado derecho se muestra una ventana translúcida elaborada con Mylar®. En la parte central, donde se encuentra un cable, se muestra el sistema piezoeléctrico encargado del movimiento de las celdas.

Una vez que la muestra es transferida a la celda, ésta debe colocarse en posición de análisis. Una vez posicionada, el análisis puede llevarse a cabo. Para ello, el instrumento cuenta con un tubo de rayos X de micro foco con un ánodo de cobalto como fuente. Los fotones emanan del tubo de rayos X formando un cono de radiación a través de una ventana de berilio. La radiación es intersectada y filtrada a través de un colimador creando un rayo con un diámetro de aproximadamente 70 μm . Una vez emitido, el rayo pasa a través de la muestra y es detectado por un dispositivo enfriado acoplado de carga. Cabe destacar que el detector cuenta con una capa suspendida de poliamida cubierta con aluminio para evitar que el detector también esté expuesto a fotones del espectro visible producto de fluorescencia provocada por las muestras (Blake et al., 2012). Los análisis de este instrumento duran en promedio 10 horas y son realizados durante las noches marcianas, esto se debe a que tanto la fuente de rayos X como el dispositivo de enfriamiento del detector, emiten el calor residual en la plataforma de montaje de aviónica del “rover” (RAMP por el acrónimo en inglés de Rover Avionics Mounting Platform) y el momento en el que esta plataforma tiene la capacidad de disminuir la temperatura al máximo es durante la noche marciana. Para que el detector pueda funcionar se requiere que su temperatura se encuentre en un intervalo de -48 a -22 °C (Blake et al., 2012) y por lo tanto se requiere que la plataforma esté al menos a una temperatura de 20°C (Grotzinger et al., 2012).

1.1.4.2 SAM (*Sample Analysis at Mars*)

Como su nombre lo indica, este instrumento es capaz de analizar un conjunto muy amplio de muestras en Marte. Para hacerlo, cuenta con tres equipos: un espectrómetro de masas cuadrupolar (QMS por el acrónimo en inglés de Quadrupolar Mass Spectrometer), un cromatógrafo de gases (GC por el acrónimo en inglés de Gas Chromatograph) y un espectrómetro láser sintonizable (TLS por el acrónimo en inglés de Tunable Laser Spectrometer). Adicionalmente el instrumento cuenta con un sistema de manipulación de muestras (SMS por el acrónimo en inglés de Sample Manipulation System) y un laboratorio químico de separación y procesamiento (CSPL por el acrónimo en inglés de Chemical Separation and Processing Laboratory), los cuales cuentan con válvulas, colectores de gases, calentadores, monitores de temperatura, hornos de pirólisis y depuradores y captadores químicos. En conjunto las técnicas analíticas del instrumento tienen la capacidad de analizar muestras de orígenes muy variados de una forma muy robusta. Algunos ejemplos son la capacidad de acoplar el GC con el QMS o la capacidad de análisis tanto de muestras sólidas como en fase gas (Grotzinger et al., 2012). La vista general del instrumento se puede observar en la Figura 23.

El primero de los componentes del instrumento es el sistema de entrada de muestras sólidas (SSIT por el acrónimo en inglés de Solid Sample Inlet Tube). Éste cuenta con un sistema de entrada dual de embudos y tubos (Figura 24) que dirigen una muestra procesada al interior del instrumento. Éstos se encuentran montados sobre un soporte de fuelle que contiene un sistema piezoeléctrico que permite que todo el sistema de entrada de muestras sólidas vibre para que el volumen introducido de la muestra se maximizado al evitar que queden partículas

depositadas en las paredes. Adicionalmente las tuberías y los embudos pueden ser calentados a una temperatura de 120 °C. Se comprobó que estos sistemas en conjunto permiten que diversos minerales y suelos análogos marcianos sean transportados al interior con un 98% de efectividad (Mahaffy, et al., 2012).

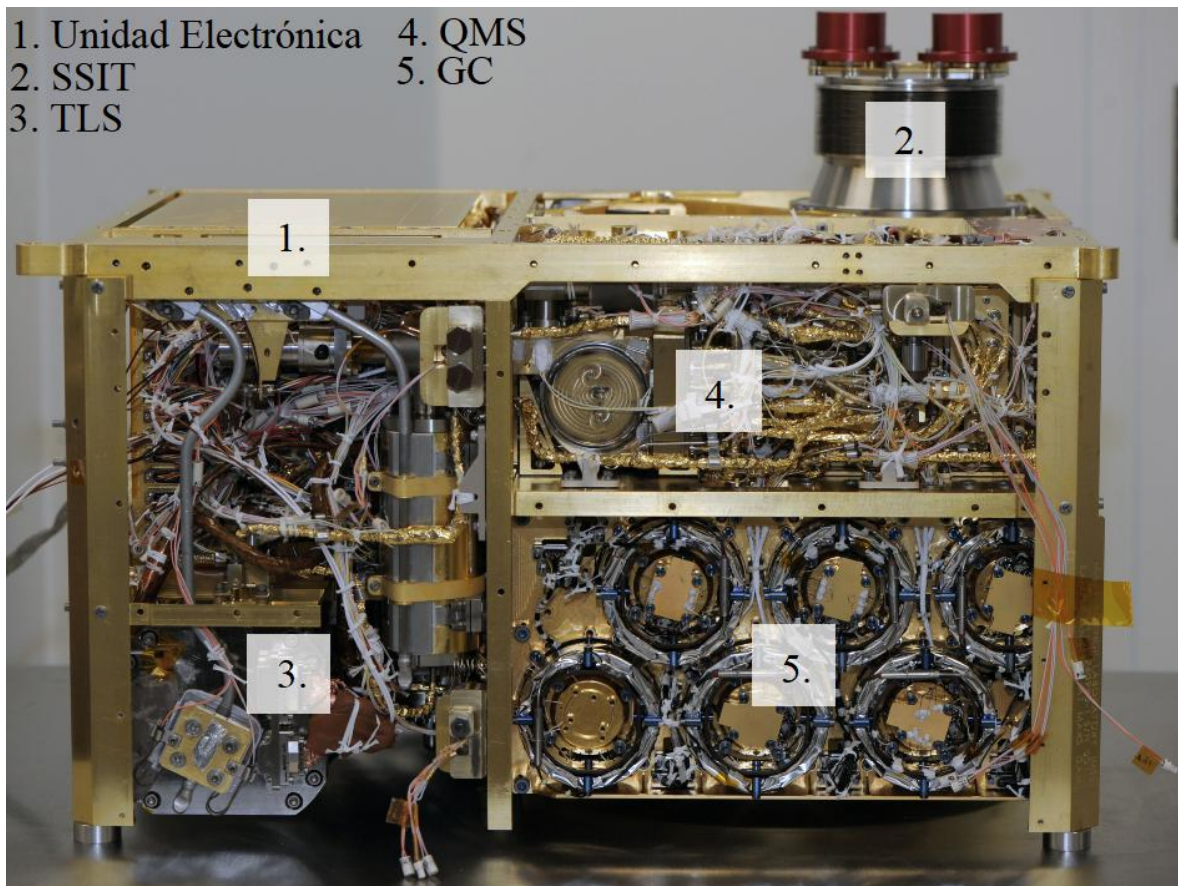


Figura 23. (Modificada de NASA/JPL) Componentes principales del instrumento SAM. Numerados del 1. al 5 se pueden observar 5 de los componentes principales del instrumento. 1. Del lado izquierdo en la parte superior se encuentra la unidad electrónica del instrumento. 2. En la parte superior del lado derecho se muestra el sistema de entrada de muestras sólidas (SSIT por su acrónimo en inglés). 3. Del lado izquierdo en la parte inferior se muestra el espectrómetro láser sintonizable (TLS por su acrónimo en inglés). 4. Del lado derecho en la sección intermedia se encuentra el espectrómetro de masas cuadrupolar (QMS por su acrónimo en inglés). 5. Del lado derecho en la parte inferior se encuentra el cromatógrafo de gases (GC por su acrónimo en inglés).

El segundo componente del instrumento es el sistema de manipulación de muestras (SMS por el acrónimo en inglés de Sample Manipulation System). Este sistema se encarga de la transferencia de la muestra desde que ingresa hasta que es transportada a los hornos para su procesamiento. Una de las secciones

principales del SMS es un carrusel circular de muestras (Figura 25) compuesto por 74 viales acomodados en dos filas para evitar contaminación en el interior del instrumento. La densidad de empaquetamiento de los viales fue seleccionada para lograr tener la mayor cantidad de viales limpios y para proveer una distancia óptima de seguridad entre ellas (Mahaffy et al., 2012).

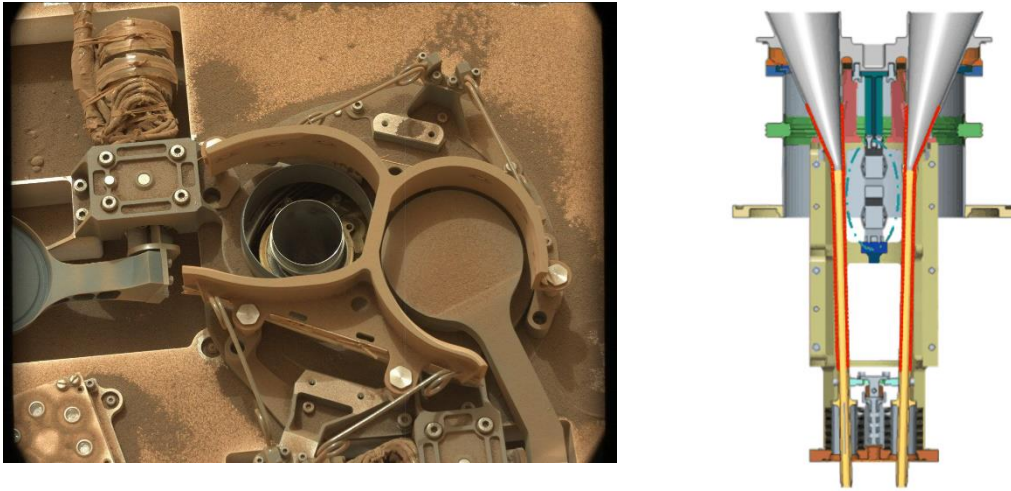


Figura 24. (Modificada y combinada de NASA/JPL y Mahaffy et al., 2012) Sistema dual de ingreso de muestras sólidas (SSIT) del instrumento SAM. Del lado izquierdo se muestra el sistema de entrada de las muestras. Se puede observar que hay dos aperturas posibles. Una de ellas (izquierda) se encuentra abierta mostrando la entrada del embudo metálico. La segunda (derecha) se encuentra cerrada por una cubierta protectora para evitar la entrada de muestras no deseadas. Del lado derecho se muestra el sistema de embudos y tuberías. Se puede notar que en la sección intermedia entre los embudos y tuberías se encuentra el sistema piezoeléctrico (azul) que da movimiento al sistema de entrada de muestras. Adicionalmente se puede observar en color rojo al sistema de calentamiento que permite que las tuberías y los embudos alcancen temperaturas de hasta 120 °C.

Los 74 viales (Figura 26a) se dividen en tres grupos principales: viales de cuarzo para muestras sólidas (59), viales de metal con cubiertas de aluminio para experimentos de química húmeda (9) y viales de metal recubiertos con aluminio con estándares de calibración (6).

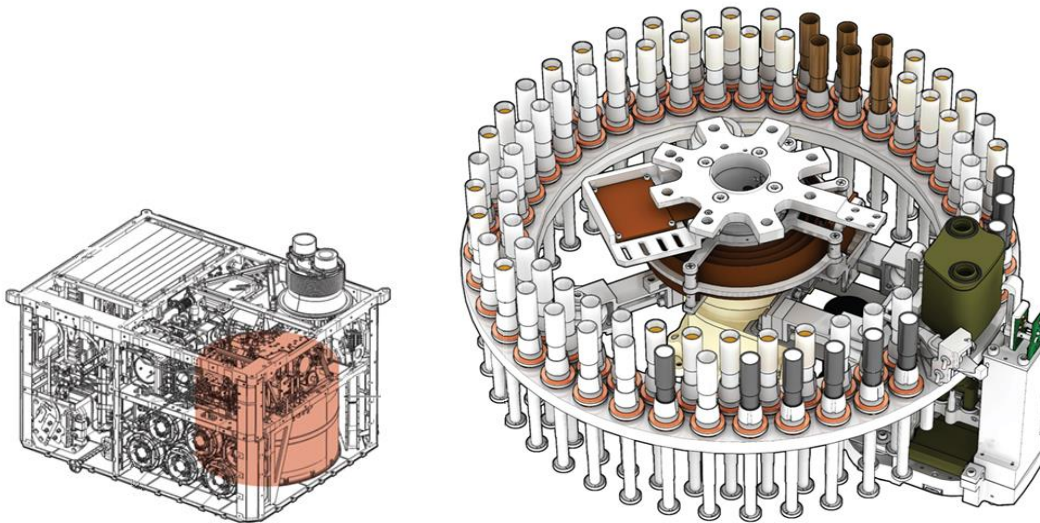


Figura 25. (Modificada de Voosen, 2017) Sistema de manipulación de muestras (SMS) del instrumento SAM. Del lado izquierdo se puede observar la ubicación del SMS dentro del instrumento SAM. Del lado derecho se muestra el carrusel con los viales para las muestras. Del lado derecho en la parte superior se muestran los seis viales metálicos (marcados de color café) con los estándares de calibración. En la sección inferior del lado derecho se muestran los nueve viales metálicos (de color gris) para realizar experimentos de química húmeda. Los 59 viales restantes de color blanco están hechos de cuarzo y sirven para procesar muestras sólidas.

Los hornos (Figura 26b) son una parte fundamental para el instrumento ya que están diseñados para lograr que la muestra alcance una temperatura de hasta 900 – 1 100 °C. En este intervalo de temperaturas se logra que muchas sustancias volátiles sean extraídas, lo cual permite que este tipo de sustancias sean analizadas mediante los equipos QMS, GC y TLS (Mahaffy et al., 2012).

Una vez que las sustancias volátiles son extraídas, éstas son transferidas hacia el sistema de procesamiento de gases (GPS por el acrónimo en inglés de Gas Processing System). Este sistema permite manipular con exactitud, ya sea los gases extraídos mediante pirólisis o los gases extraídos de la atmósfera de Marte. Este sistema no sólo tiene la capacidad de transportar los gases a través del instrumento, sino que es capaz de separar gases o de enriquecer especies traza para mejorar las sensibilidad y precisión de las mediciones.

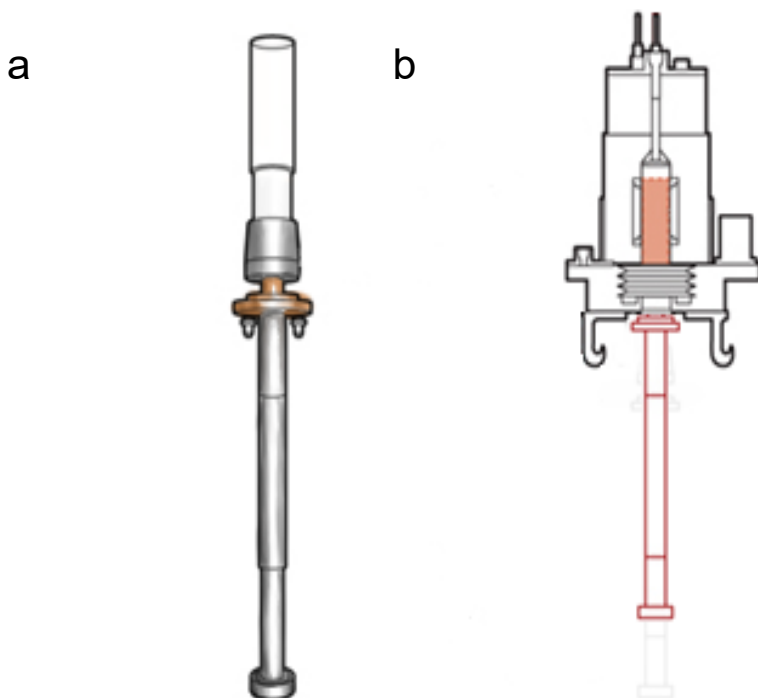


Figura 26. (Modificada de Voosen, 2017) a) Viales del instrumento SAM. Del lado izquierdo se puede observar la estructura de los viales. Se puede observar que están compuestos por una varilla ubicada en la parte inferior, la cual es empleada para subir y bajar todo el vial. Sobre la varilla se encuentra un anillo de cobre, éste tiene la capacidad de crear un sello al entrar en contacto con el horno. Sobre el anillo de cobre se puede observar la interfaz que conecta la varilla con la parte principal del vial. Esta última puede ser de cuarzo o metálica y puede contener distintas sustancias para derivatizar muestras. b) Horno del instrumento SAM. Del lado derecho se puede observar cómo se insertaría uno de los viales en uno de los hornos del instrumento. También se pueden apreciar los distintos componentes del horno. De izquierda a derecha podemos observar la entrada para el gas acarreador (He). A su derecha se pueden observar los escudos de radiación elaborados por molibdeno recubiertos de renio. Del lado derecho se muestra el horno de pirólisis envuelto por los demás componentes. Del lado derecho se encuentra el filamento de calentamiento compuesto por una aleación de platino con zirconio.

Una vez que los gases pasan a través del GPS, éstos pueden ser transferidos a cada uno de los componentes analíticos del instrumento: QMS. GC, TLS. El primero de ellos, el QMS (Figura 27) está compuesto por un espectrómetro de masas cuadrupolar de 15.24 cm de longitud, su conformación se basa en el diseño empleado para el espectrómetro de masas de la sonda Galileo. Para producir los iones el espectrómetro utiliza una fuente elaborada a partir de un alambre de aleación de tungsteno con 3 % de renio. El detector del equipo está compuesto por

multiplicadores de electrones de dinodos secundarios continuos (Mahaffy et al., 2012).



Figura 27. (Tomada de NASA/JPL/Emily Lakdawalla) Espectrómetro de masas cuadrupolar del instrumento SAM. Del lado izquierdo en el extremo más lejano se encuentra la fuente de ionización del espectrómetro. En la sección tubular alargada se encuentra el sistema cuadrupolar del QMS. Del lado derecho en el extremo más cercano se encuentra el detector del espectrómetro.

El segundo componente analítico es el GC. Para realizar el análisis de las muestras, el cromatógrafo cuenta con seis columnas cromatográficas (Figura 28) con una longitud de treinta metros y un diámetro interno de 0.25 mm. Cada columna fue seleccionada con una fase estacionaria distinta que permitiera realizar la detección tanto de moléculas orgánicas de cualquier tamaño, moléculas polares y sustancias volátiles inorgánicas. A continuación, se presenta una tabla con las distintas columnas cromatográficas del GC:

Tabla 1. Columnas cromatográficas del cromatógrafo de gases del instrumento SAM

Nombre de la columna	Tipo	Fase estacionaria	Especies por detectar
GC1-MXT 20	WCOT	Polidimetilsiloxano 20 % grupos fenilos	C5-C15
GC2-MTX 5	WCOT	Polidimetilsiloxano 5 % grupos fenilos	Derivados orgánicos >C15
GC3-Carbobond	PLOT	Carbono molecular tamizado	Gases permanentes e hidrocarburos C1-C2
GC4-Chirasil-β	Dex CB	β ciclodextrina	Enantiómeros de compuestos orgánicos volátiles
GC5-MXT CLP	WCOT	Polidimetilsiloxano grupos fenilos y cianopropilos	C5-C15
GC6-MXT Q	PLOT	Mezcla de divinilbenceno y divinilbenceno sustituido	Compuestos orgánicos volátiles de C1-C14, compuestos sulfurados y NH ₃

(Adaptada de Mahaffy et al., 2012). WCOT= Tubular abierta con paredes revestidas (del acrónimo en inglés de Wall Coated Open Tubular), PLOT= Tubular abierta de capa porosa (del acrónimo en inglés de Porous Layer Open Tubes), Dex CB= enlace químico dextrógira (del acrónimo en inglés de Dextro-rotatory Chemical Bond).

Las columnas GC4-GC6 cuentan con pequeñas trampas de adsorción en línea con la columna. Se emplea una trampa Tenax TA para sustancias orgánicas y una Carbosieve SIII para sustancias orgánicas ligeras y volátiles inorgánicos. El objetivo de estas precolumnas es preconcentrar los distintos analitos y después liberarlos de forma rápida en las columnas cromatográficas mediante un calentamiento rápido para incrementar el poder de separación del cromatógrafo.

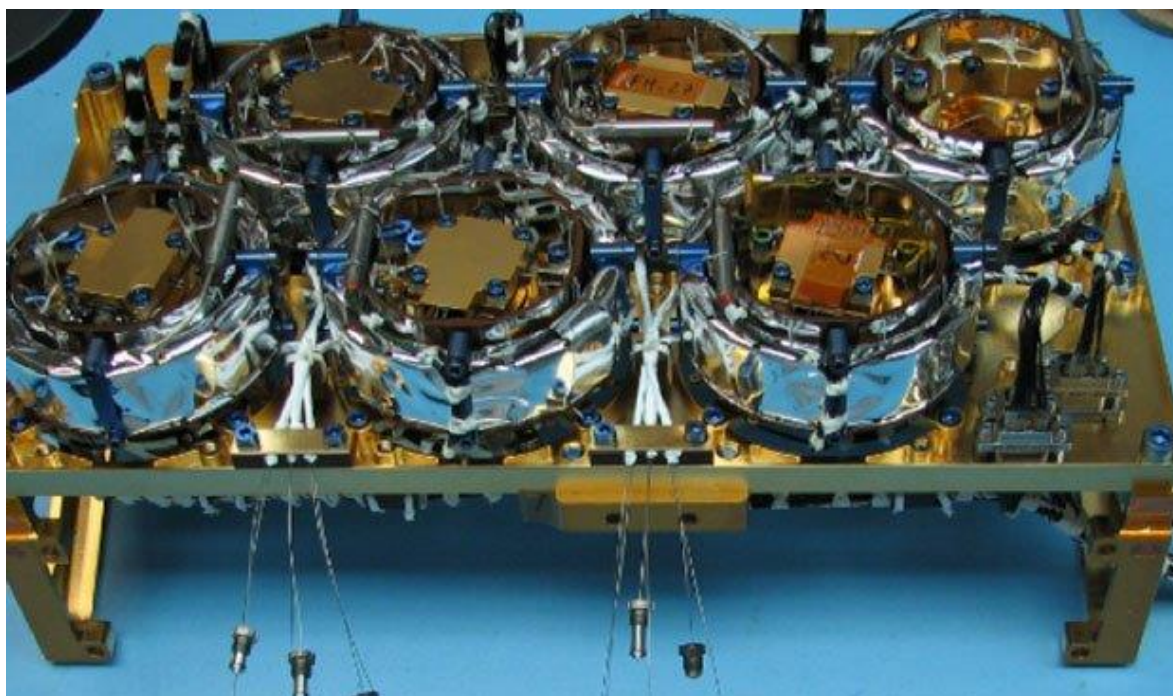


Figura 28. (Tomada de Mahaffy et al., 2012) Cromatógrafo de gases del instrumento SAM. En la imagen se pueden observar las seis columnas cromatográficas del instrumento SAM. Cada una de ellas cuenta con una fase estacionaria distinta para separar diferentes componentes al realizar un análisis.

El tercer componente del instrumento es el TLS (Figura 29). A diferencia de los anteriores, éste no tiene una amplia capacidad de reconocimiento, sino que está diseñado específicamente para la detección de tres compuestos específicos: metano, dióxido de carbono y agua. Una de las ventajas de este componente es que permite determinar con gran precisión la proporción isotópica de cada uno de los elementos de estas moléculas (C, H y O). Para realizar la detección utiliza un láser de recorrido largo en el espectro infrarrojo (IR) dentro de una celda de multipaso para registrar el espectro de absorción de muestras en fase gas con ultra alta resolución (0.0005 cm^{-1}). Esta técnica tiene la ventaja de ser directa, no invasiva y extremadamente sensible (más allá de ppb's). Para realizar los análisis se emplean dos superconductores como fuentes láser de onda continua, los cuales son capaces de realizar un escaneo de tres regiones de longitud de onda. El primero consiste en un láser sintonizable de diodos con una longitud de onda en el IR

cercano de $2.78 \mu\text{m}$, lo cual permite detectar agua (longitud de onda $\sim 2.783 \mu\text{m}$) y dióxido de carbono (longitud de onda $\sim 2.785 \mu\text{m}$). Este láser puede funcionar a temperatura ambiente empleando un refrigerador termoeléctrico de un solo paso. El segundo consiste en un láser de cascada interbanda con una longitud de onda en el IR medio de $3.27 \mu\text{m}$, lo cual permite detectar metano (longitud de onda $\sim 3.3 \mu\text{m}$). Este láser funciona a una temperatura de 245 K con un refrigerador termoeléctrico de dos pasos. El sistema de detección está fabricado a partir de un sistema fotovoltaico con lentes de inmersión de HgCdZnTe . El paso óptico del láser se optimiza al aumentar la longitud de paso empleando una celda de Herriot (volumen $\sim 405 \text{ cm}^3$). Ésta logra que el láser pase 81 veces a través de dos espejos esféricos (de aluminio recubiertos con oro y níquel) colocados a una distancia de 20 cm (dando una distancia total $\sim 16 \text{ m}$), lo cual permite aumentar drásticamente la resolución de las señales, aumentando los límites de resolución hasta fracciones de ppb's. Este instrumento puede funcionar con gran eficiencia gracias al GPS, ya que el uso de colectores, válvulas y trampas de gases permite tanto enriquecer los gases objetivo como eliminar los gases no deseados, aumentando considerablemente la sensibilidad del láser (Mahaffy et al., 2012).

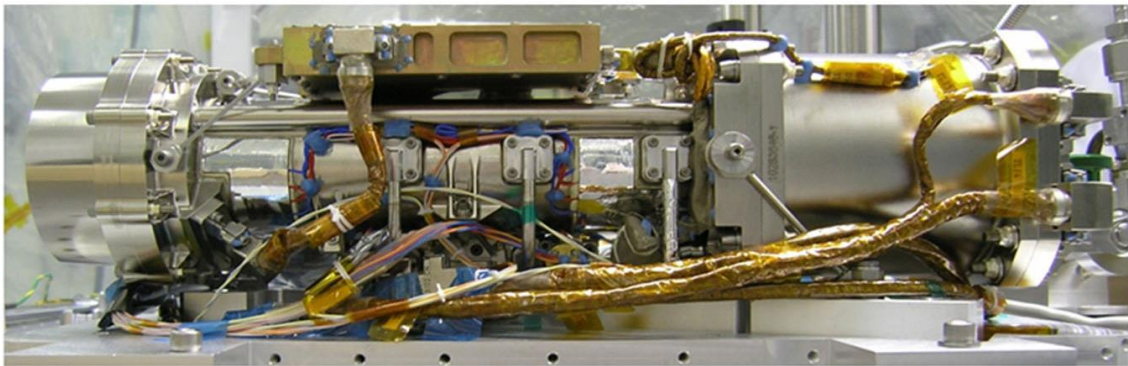


Figura 29. (Tomada de NASA/JPL-Caltech) Espectrómetro Láser Sintonizable del instrumento SAM. En la sección central del instrumento se encuentra la celda de Herriot, la cual se encuentra compuesta por dos espejos esféricos separados a una distancia de 20 cm . Ésta es capaz de aumentar la longitud de paso del láser hasta una distancia de $\sim 16 \text{ m}$. En el extremo derecho se encuentra la cámara óptica que contiene los dos distintos tipos de láser.

El instrumento SAM tiene una gran capacidad de análisis mediante la combinación de todos sus componentes, lo cual lo hace un instrumento sumamente robusto para realizar experimentos en Marte. Es por ello que tiene una gran diversidad de objetivos. A pesar de ello la investigación del instrumento se centra en una meta fundamental: encontrar material orgánico atrapado dentro de suelo o rocas en Marte (Mahaffy et al., 2012).

1.2 Descubrimiento de especies cloradas y nitrogenadas en Marte

Tras su llegada a Marte, el MSL seleccionó como primer sitio de muestreo un sitio conocido como Rocknest, compuesto principalmente por un depósito eólico acumulado cerca de un grupo de rocas. Los principales motivos para la elección del sitio fueron: que contenía partículas finas que podrían usarse para eliminar posible contaminación terrestre en el interior del sistema de recolección y manejo de muestras (CHIMRA) antes de colocarlas en el instrumento SAM, y segundo, por ser una posible muestra representativa del suelo local y global de Marte (Archer et al., 2014).

1.2.1 Panorama general de los primeros análisis del instrumento SAM

El instrumento SAM fue fundamental para analizar esta muestra gracias a la versatilidad de sus componentes. Cabe mencionar que, aunque no es un instrumento capaz de determinar la mineralogía del suelo, sí es un instrumento capaz de determinar la presencia de sustancias volátiles en el suelo con gran precisión, aunque las especies se encuentren en baja concentración. El análisis realizado consistió en detectar los gases liberados después de realizar pirólisis en

la muestra. Durante el análisis, el SAM detectó principalmente a cuatro sustancias volátiles: H₂O, SO₂, CO₂ y O₂ (Figura 30), así como otras posibles especies químicas en concentración minoritaria como H₂S, HCl, NH₃, HCN y NO (Figura 31). Se puede apreciar un resumen de las especies detectadas y el intervalo de temperatura en el que se liberaron los gases en la figura 32 (Archer et al., 2014).

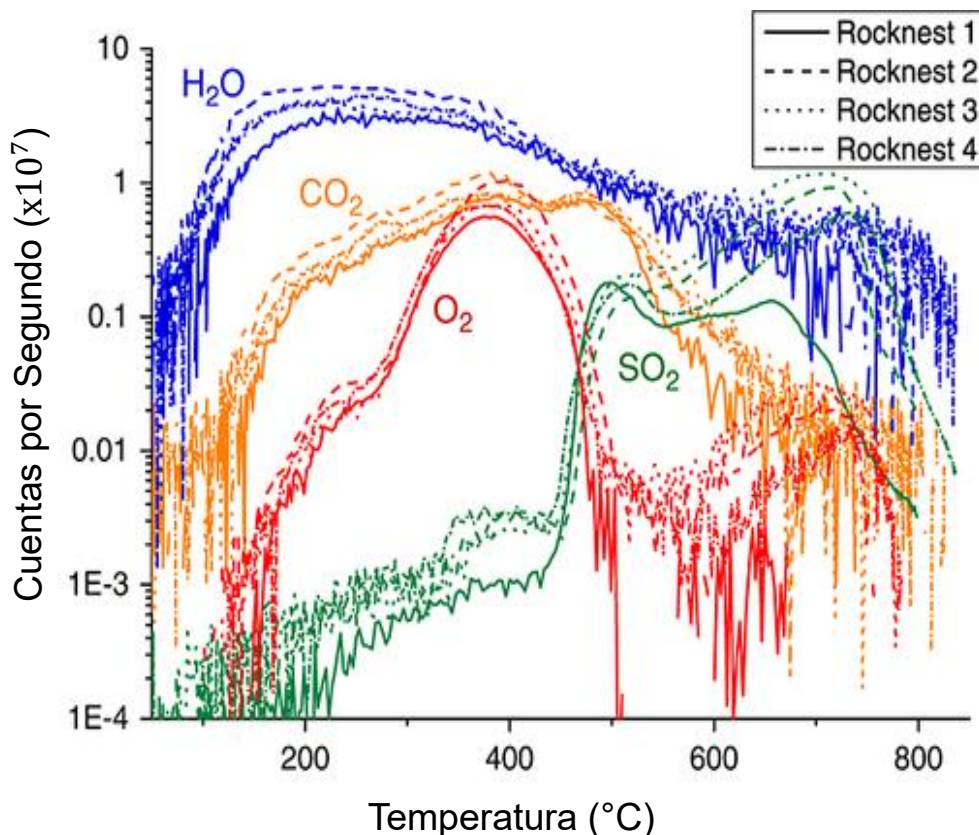


Figura 30. (Modificada de Archer et al., 2014) Termograma de los gases liberados en mayor abundancia a partir de las muestras del suelo de Rocknest. Se puede observar que los resultados mostrados provienen de cuatro corridas distintas de las muestras. Se puede observar a los principales gases en orden decreciente abundancia (H₂O > SO₂ > CO₂ > O₂ considerado el pico más alto). La liberación de agua es prácticamente constante para todo el intervalo de temperatura. Se puede apreciar que el dióxido de carbono es liberado a partir de ~ 100 °C hasta ~ 650 °C. El oxígeno fue liberado a partir de ~ 100 °C llegando a un pico pronunciado cuando la muestra alcanzó una temperatura de ~ 400 °C y decayendo de forma pronunciada hasta llegar a los ~ 550°C. Por último, se observa la liberación de dióxido de azufre el cual solo fue liberado a altas temperaturas (~ 400 - ~ 850°C).

La liberación simultánea de HCl y O₂ en el mismo rango de temperaturas sugería la posible presencia de percloratos en la muestra (Glavin et al., 2013).

Adicionalmente, la detección de H₂O también podría indicar que se encontraban sales hidratadas de este tipo (Archer et al., 2014).

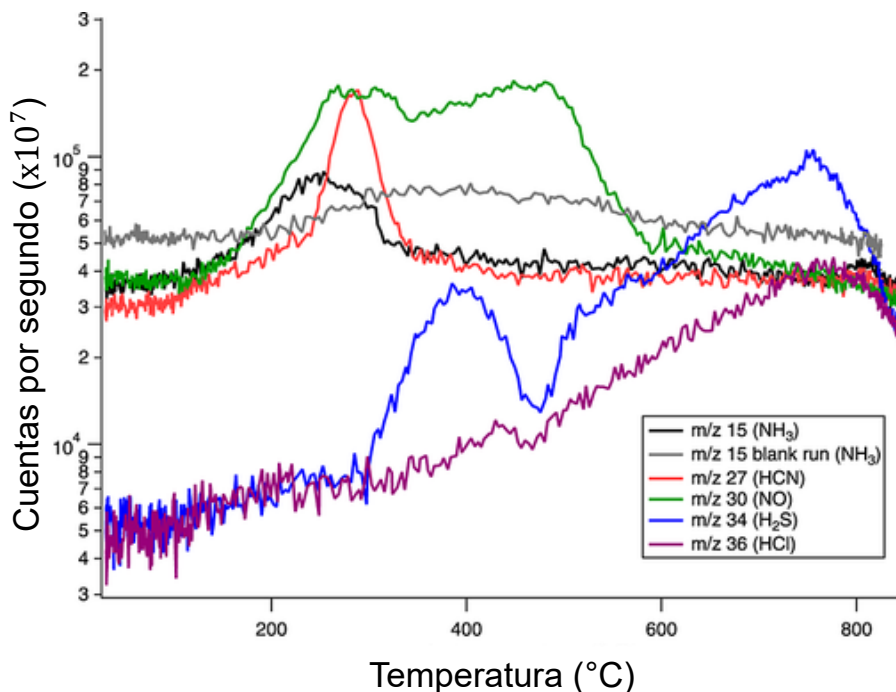


Figura 31. (Modificada de Archer et al., 2014) Termograma de los gases liberados en menor abundancia a partir de una muestra del suelo de Rocknest. Se puede apreciar que el NO comenzó su liberación a una temperatura aproximada de 100 °C, decayendo hasta llegar a una temperatura aproximada de 600 °C. Por otra parte, la liberación de H₂S mostró dos señales prácticamente juntas, lo cual permite inferir que el intervalo en el que fue liberado este gas fue de ~ 300 – ~ 850 °C. Se puede apreciar que la especie liberada en menor abundancia fue HCl y su liberación fue prolongada a partir de ~ 300 °C hasta alcanzar ~ 850 °C. La liberación de HCN y NH₃ ocurrió en un intervalo similar de temperatura. Se puede apreciar que la liberación de ambas inicia a aproximadamente 100 °C, sin embargo, la liberación de NH₃ termina antes que la de HCN. Cabe notar que la señal de HCN es pronunciada mientras que la de NH₃ podría confundirse con el ruido, por lo cual se hizo una comparación con una corrida en blanco (color gris) para demostrar que se había detectado esa especie.

La liberación de SO₂ se asociaba fuertemente con la presencia de sulfatos, sulfitos o sulfuros en la muestra de suelo (Leshin et al., 2013). Sin embargo, tenía una importancia particular, ya que la presencia de este tipo de gas podía asociarse con la oxidación de especies reducidas de azufre. Aquello también podría estar fuertemente relacionado con la presencia de percloratos, ya que el azufre reducido podría ser el responsable de consumir el oxígeno liberado de una fuente como los percloratos (Archer et al., 2014).

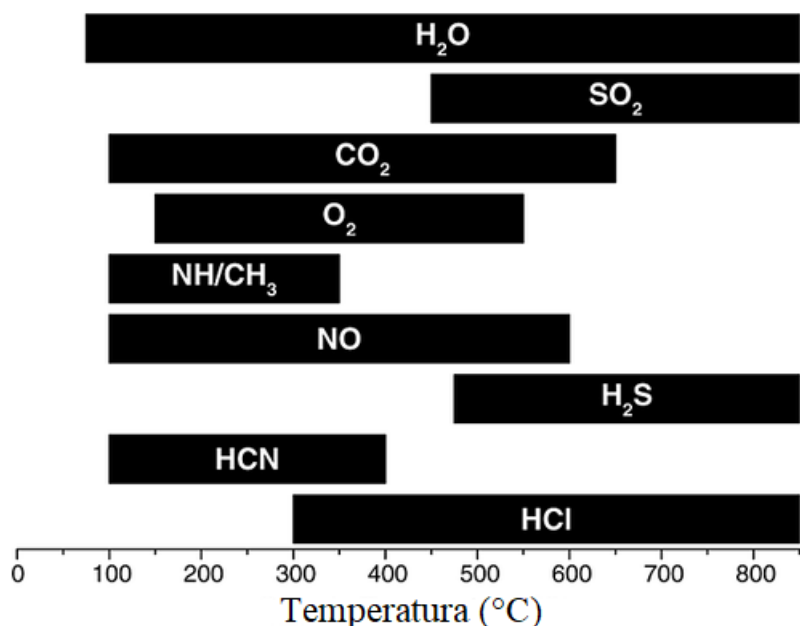


Figura 32. (Modificada de Archer et al., 2014) Resumen de los gases liberados a partir de una muestra del suelo de Rocknest a diferentes intervalos de temperatura. Las especies químicas indicadas son aquellas que tienen una mayor concordancia de acuerdo con la relación (m/z). Las especies detectadas se encuentran ordenadas de acuerdo con su abundancia de mayor a menor empezando desde la parte superior. Se puede apreciar que la sustancia detectada en mayor abundancia fue agua y fue detectada prácticamente en todo el intervalo de temperaturas. En segundo lugar, se encuentra dióxido de azufre, sustancia detectada a altas temperaturas (500 – 900 °C). En tercer lugar, se detectó dióxido de carbono en un intervalo amplio (100 – 650 °C). En cuarto lugar, se observó la presencia de oxígeno (150 – 550 °C). En quinto lugar, se observó la señal del ion con m/z = 15, la cual podría corresponder tanto a una señal correspondiente al fragmento NH del amoníaco o al CH₃ en un intervalo de bajas temperaturas (100 – 350 °C). En sexto lugar se detectó la señal del ion con m/z = 30, el cual podría corresponder a óxido nítrico en el intervalo de 100 – 600 °C. En séptimo lugar se detectó sulfuro de hidrógeno en un intervalo de temperaturas altas (500 – 800 °C). En octavo lugar, se encuentra la presencia de la señal del ion con m/z = 27, el cual podría corresponder a cianuro de hidrógeno en un intervalo de bajas temperaturas (100 – 400 °C). Por último, se detectó cloruro de hidrógeno en un intervalo de 300 – 850 °C.

Posiblemente el mayor dilema en las primeras detecciones del instrumento SAM se encontraba en las especies de m/z 14, 15, 27 y 30. Todas ellas con la capacidad de ser asociadas con especies nitrogenadas: NH₃ (m/z = 14 y 15), HCN (m/z = 27) y NO (m/z = 30). El principal problema en cuestión era que los valores de m/z podrían tener interferencias con otros compuestos. Por ejemplo, la detección de amoníaco sólo podría inferirse a partir de N (m/z = 14) o de NH (m/z = 15), ya que habría interferencia con especies mucho más abundantes como OH (m/z = 17) y O (m/z = 16). Aunque era posible que las detecciones de m/z = 14 y 15 se

originaran de fragmentos del amoniaco, también existía la posibilidad de que fueran fragmentos de CH₄ como CH₂ (m/z = 14) y CH₃ (m/z = 15). Suponiendo que las especies efectivamente fueran nitrogenadas se sugirieron tres posibilidades (particulares para el ion 30): a) que fueran el producto de la oxidación de especies orgánicas nitrogenadas presentes en el SAM como MTBSTFA y DMF, b) que fueran producto de la descomposición de nitratos en presencia de percloratos o c) que fueran producto de la oxidación de sales de amonio en presencia de percloratos (Archer et al., 2014).

1.2.2 Detección de percloratos por el instrumento SAM

Los primeros descubrimientos del instrumento SAM mostraban la liberación de dos especies de gran relevancia para inferir la presencia de sustancias clorooxigenadas en el suelo marciano (O₂ y HCl). Adicionalmente, se detectó que la liberación de oxígeno estaba correlacionada con la liberación de sustancias organocloradas. Las principales sustancias detectadas de este tipo fueron clorometano (CH₃Cl), diclorometano (CH₂Cl₂), triclorometano (CHCl₃), clorometilpropeno (C₄H₇Cl) y clorobenceno (C₆H₅Cl), ver figura 33.

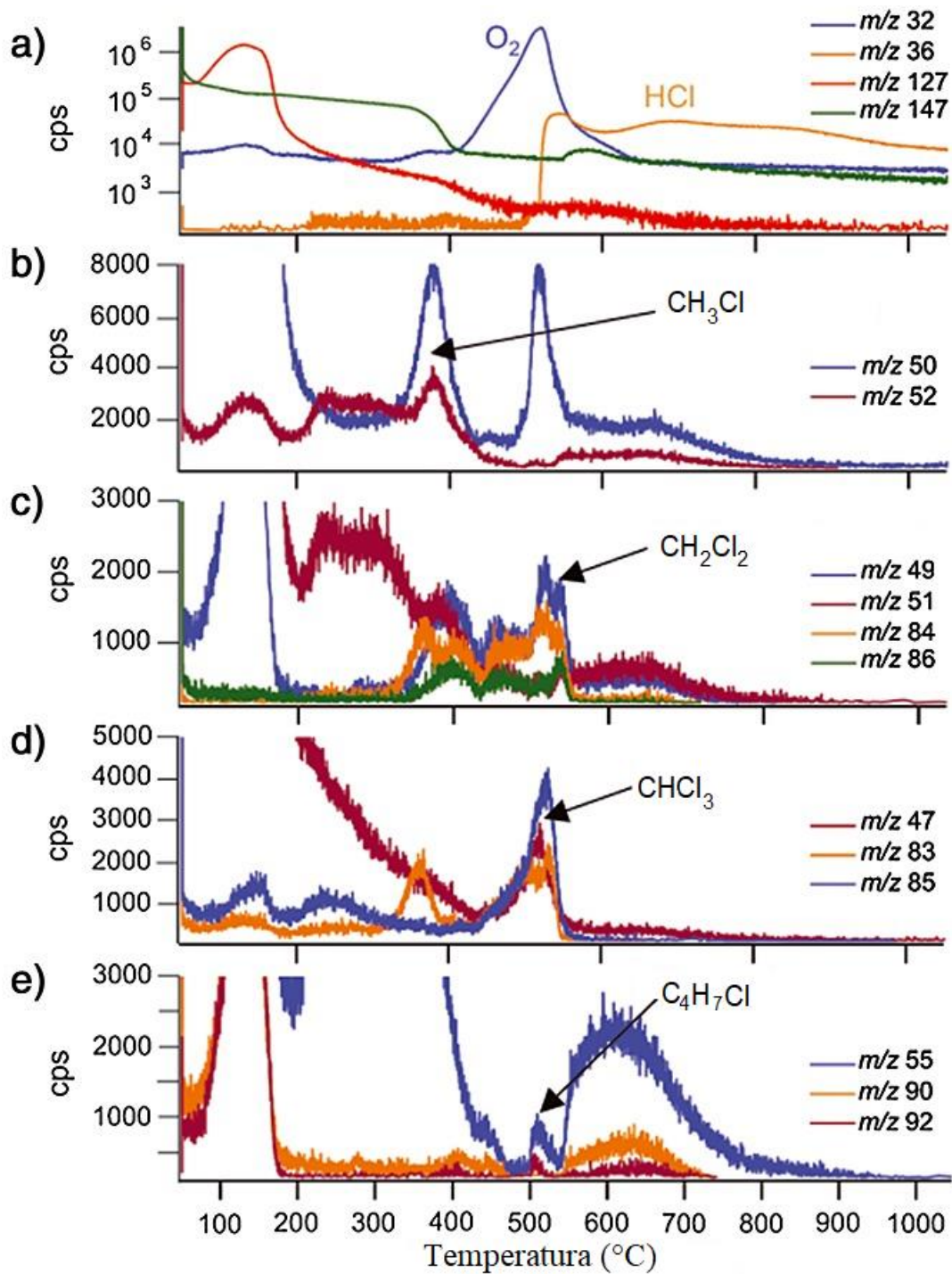


Figura 33. (Modificada de Glavin et al., 2013) Termogramas con estudios de laboratorio con perclorato de calcio y MTBSTFA y DMF. a) muestra los productos de la descomposición de perclorato de calcio. Se puede apreciar que se forma tanto O_2 como HCl. b-e) muestran la liberación de diversos hidrocarburos clorados como clorometano, diclorometano, triclorometano y cloropropeno.

Estas sustancias fueron inequívocamente producidas a partir de las muestras del suelo de Rocknest, ya que ninguna de estas sustancias organocloradas fue

detectada al hacer una corrida en blanco (Leshin et al. 2013). Esto se concluyó debido a que el único fragmento observado tanto en las corridas en blanco como en los análisis de las muestras fue el de $m/z = 147$. Este coincidía con una de las sustancias contenidas en el instrumento SAM (MTBSTFA). Otro producto que también fue detectado de forma análoga fue el terbutilbutildimetilsilanol, una sustancia que se forma como producto de la reacción de MTBSTFA con agua. Adicionalmente, se observó que la señal de la sustancia con una $m/z = 147$ disminuyó en el momento que la concentración de O_2 aumentaba, lo cual indicaría que el producto podría estar descomponiéndose o experimentando un proceso de combustión que liberaría CO_2 . Adicionalmente se detectó que la disminución de la señal de la sustancia con una $m/z = 147$ también mostró una correlación con el aumento de las señales de las sustancias con $m/z = 52$ y 84 , sustancias que podrían corresponder a clorometano y diclorometano (Glavin et al., 2013). Lo que era indudable era que debería existir una sustancia con un contenido importante de cloro en el suelo, ya que ningún componente del SAM lo contenía.

Estos resultados fueron confirmados más tarde cuando el instrumento SAM analizó dos muestras de la bahía Yellowknife: John Klein (JK) y Cumberland (CB). Los principales gases fueron similares y coincidían con el análisis anterior. En estas muestras se detectó de nuevo la liberación de CO_2 de forma simultánea con la de HCl indicando la presencia de percloratos (Ming et al., 2013).

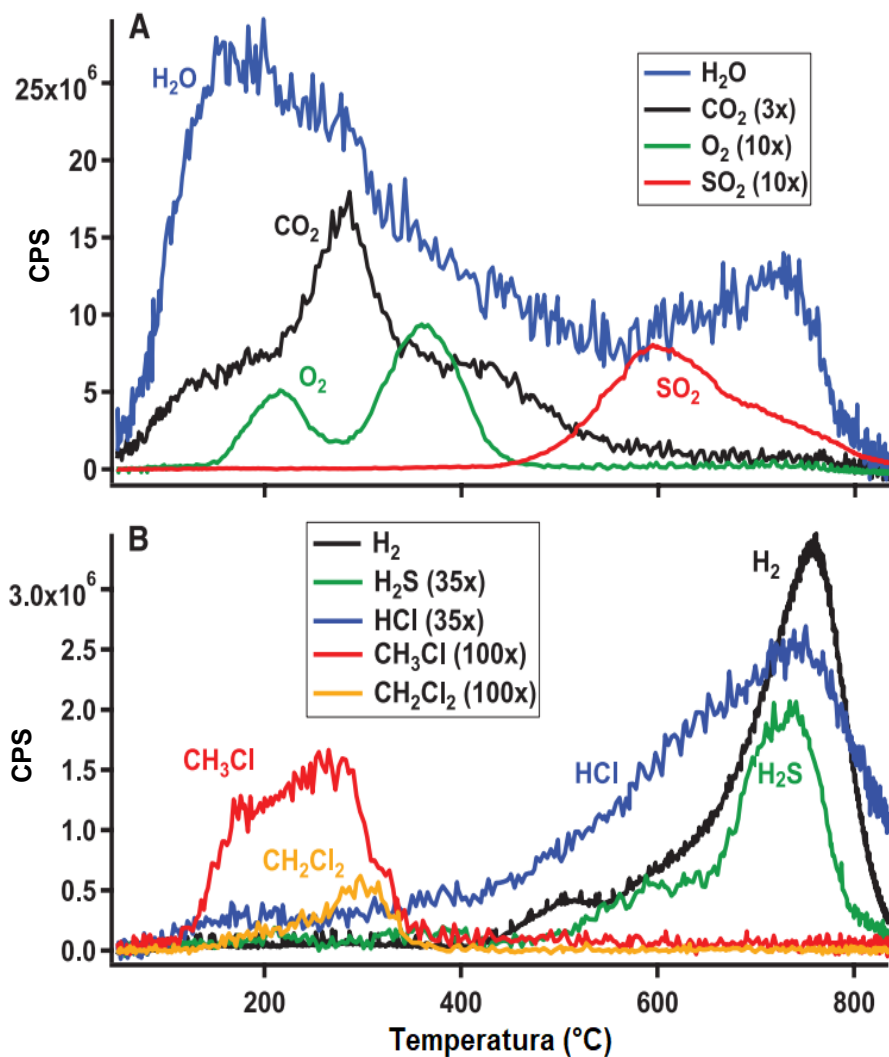


Figura 34. (Modificada de Ming et al., 2013) Termogramas de la cuarta muestra de JK. a) muestra cuatro de los gases mayoritarios detectados en esta muestra, la liberación de agua fue mucho mayor a la de los demás volátiles, ya que la abundancia de dióxido de carbono se encuentra aumentada tres veces mientras que la del oxígeno y la del dióxido de azufre están aumentadas diez veces. b) muestra la presencia de cinco de los gases traza. El hidrógeno fue utilizado como sustancia de referencia. La presencia de sulfuro y cloruro de hidrógeno se encuentra aumentada 35 veces mientras que la presencia de cloro y diclorometano se encuentra aumentada cien veces. En esta imagen se puede observar que la liberación de oxígeno se encuentra acompañada por la de sustancias organocloradas y HCl (La abundancia de agua y dióxido de carbono fue inferida a partir de sus isotopólogos para evitar la saturación del detector).

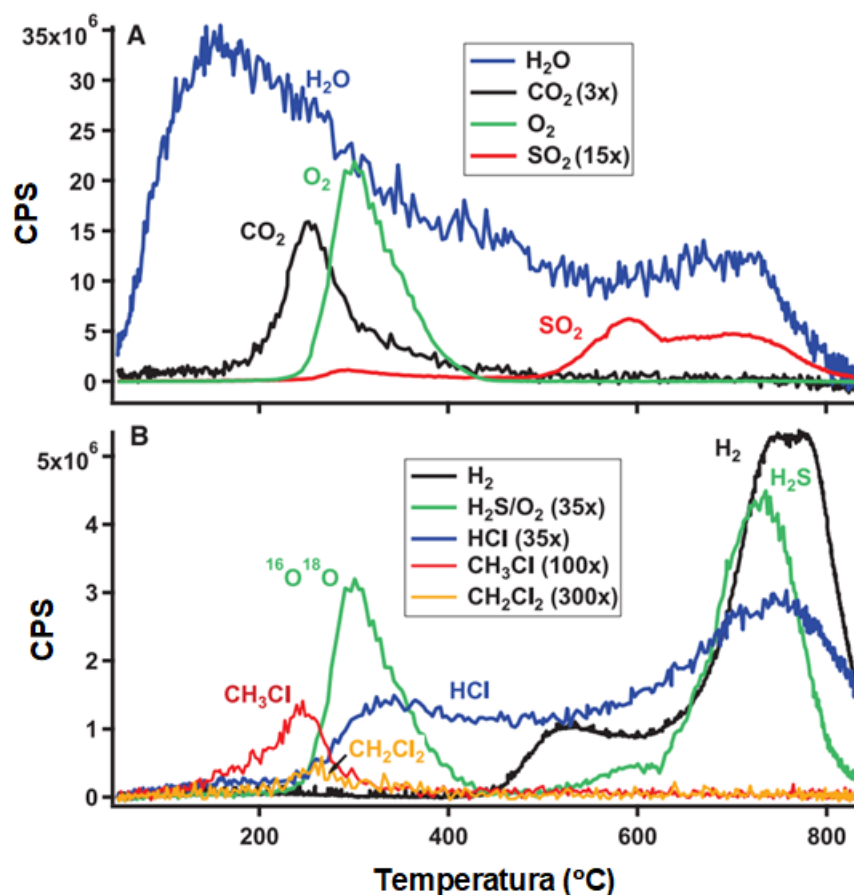


Figura 35. (Modificada de Ming et al., 2013) Termogramas de la segunda muestra de CB. a) muestra cuatro de los gases mayoritarios detectados en esta muestra. La liberación de agua fue mucho mayor a la de los demás volátiles, ya que la abundancia de dióxido de carbono se encuentra aumentada tres veces mientras que la del dióxido de azufre está aumentada diez veces. Adicionalmente se puede hacer una comparación entre la liberación de oxígeno de esta muestra con la de JK (figura 34). Se puede apreciar que en la muestra de JK era necesario aumentar la abundancia del oxígeno mientras que no fue necesario en este caso. b) muestra la presencia de cinco de los gases traza. El hidrógeno fue utilizado como sustancia de referencia. La presencia de sulfuro y cloruro de hidrógeno se encuentra aumentada 35 veces mientras que la presencia de cloro y diclorometano se encuentra aumentada cien y doscientas veces, respectivamente. En esta imagen se puede observar que la liberación de oxígeno también se encuentra acompañada por la de sustancias organocloradas y HCl (La abundancia de agua y dióxido de carbono fue inferida a partir de sus isotopólogos para evitar la saturación del detector).

La liberación de oxígeno fue diferente entre las muestras de JK y CB (Figuras 34 y 35). En promedio, la liberación de O₂ de JK fue menor a la de CB (Ming et al., 2013). Esto es importante porque previamente se había asociado la liberación de

esta especie con la presencia de percloratos (Glavin et al., 2012; Leshin et al., 2013; Archer et al., 2014). Adicionalmente los análisis del APXS indicaron que la muestra de CB contenía tres veces más cloro que la muestra de JK. Lo cual indicaría un mayor contenido de percloratos en la muestra de CB. Otro dato adicional que confirmaba la presencia de percloratos era que la liberación de oxígeno volvía a estar acompañada por sustancias organocloradas (Ming et al., 2013).

La detección de oxígeno y cloruro de hidrógeno continuó de forma constante en todas las muestras introducidas al instrumento SAM (Sutter et al., 2017). Esto permitiría concluir que una especie clorooxygenada (con mayor probabilidad percloratos) se encontró presente en prácticamente todas las muestras del cráter Gale.

1.2.3 Detección de nitratos por el instrumento SAM

Los primeros análisis realizados por el instrumento SAM indicaban la posible detección de sustancias volátiles nitrogenadas. Sin embargo, existían problemas para su detección debido a que la relación m/z podía coincidir con los fragmentos de otras moléculas (Archer et al., 2014). Las muestras de JK y CB también detectaron sustancias con una m/z que podía relacionarse con compuestos nitrogenados como NO, HCN, CH₃CN, ClCN, CF₃CN y C₃H₄FNO, lo cual parecía indicar que existía una fuente de nitrógeno en el suelo (Ming et al., 2013).

Para confirmar la presencia de HCN se hizo una comparación del cromatograma obtenido a partir del instrumento SAM con uno de la base de datos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST por el acrónimo en inglés

de National Institute of Standards and Technology). En esta comparación se comprobó que ambos cromatogramas coincidían (Stern et al., 2015).

La especie relacionada con nitrógeno más variable y más abundante detectada en las muestras de Rocknest, JK y CB era NO con una $m/z = 30$. Sin embargo, como se mencionó previamente, esta especie podía confundirse con fragmentos de otras especies (Archer et al., 2014). Se observó que la liberación de esta especie generalmente coincidía con la liberación de oxígeno, la cual ya había sido asociada a especies como percloratos. Esto podía implicar que la liberación de esta especie podría estar relacionada con la degradación del MTBSTFA, sin embargo, al cuantificar el nitrógeno total, se identificó que el contenido era mayor a la contribución posible del MTBSTFA. Para comprobar si la fuente principal del nitrógeno podía ser el MTBSTFA, se optó por reutilizar una de las muestras de CB. Para ello, la muestra se pirolizó de nuevo tras haber permanecido expuesta en el carrusel de muestras donde podía volver a contaminarse del compuesto. Los resultados mostraron que las sustancias oxidadas (como el NO) no volvían a detectarse, lo cual implicaba que la liberación de esta especie debería provenir del suelo de Marte. Esto fue fundamental porque la sustancia nitrogenada mayoritaria en todas las muestras era NO. Esto implicaba que el suelo marciano contenía alguna sustancia nitrogenada capaz de producir NO al ser pirolizada. La principal propuesta de su origen fueron nitratos. Para comprobarlo, se hicieron estudios de laboratorio en los cuales se detectó que los nitratos de hierro presentaban una señal similar a la observada por el instrumento SAM en Marte (Stern et al., 2015).

El NO siguió siendo detectado en todas las muestras del instrumento SAM. Esto indicaría la existencia de nitratos en todos los sitios de muestro del MSL. Cabe

mencionar que fueron detectadas señales de distintas características. Por ejemplo, distintos tiempos de retención, distinta intensidad de señal, etc. Esto indicaría la presencia de nitratos asociados con diversos cationes (Sutter et al., 2017).

1.2.4 Implicaciones de la presencia de percloratos en Marte

Desde la llegada de la misión Viking a Marte en 1976 se ha inferido la presencia de percloratos en el suelo Marciano. Esto ocurrió después de que el experimento de liberación marcada (LR por su acrónimo en inglés de Labeled Release) detectara la liberación de dióxido de carbono marcado isotópicamente cuyo origen fue debatido ampliamente. Entre las posibles explicaciones para estos resultados se sugirió la presencia de estas especies. (Navarro-González et al., 2010). Años más tarde, la misión Phoenix detectó la presencia de percloratos en una concentración de ~ 0.5 % en masa mediante el experimento de química húmeda en suelo del ártico marciano (Hecht et al., 2009). Las especies clorooxigenadas también han sido detectadas en meteoritas de origen marciano (Kounaves et al., 2014; Jaramillo et al., 2019). Y también han sido detectadas mediante experimentos en órbita, estas especies incluso se han asociado con fenómenos geológicos conocidos como líneas de pendiente recurrente (RSL por el acrónimo en inglés de Recurring Slope Lineae) dónde se ha sugerido que la hidratación de compuestos clorooxigenados podría ser responsable de estos fenómenos (Ojha et al., 2015). Aunque la presencia de estos compuestos ha sido debatida (Dundas et al., 2017; Leask et al., 2018), toda la evidencia parece indicar que estas especies se encuentran distribuidas globalmente en Marte (Clark & Kounaves, 2015).

Las especies clorooxigenadas también tienen temperaturas eutécticas muy bajas, además de poseer propiedades higroscópicas importantes dependiendo de los cationes asociados. Estas propiedades permiten inferir que podrían existir salmueras de percloratos en Marte a bajas temperaturas (Heinz et al., 2016). Esta posibilidad es importante para la posible vida en Marte ya que estas salmueras contendrían percloratos asociados con agua líquida y la vida conocida hasta el momento requiere de su presencia para existir. Una de las problemáticas relacionadas con estas salmueras es que la concentración de sales en ellas podría ser demasiado elevada para el crecimiento de bacterias (Al Soudi et al., 2017).

También se ha observado que la presencia de especies clorooxigenadas afecta a la detección de moléculas orgánicas en muestras del suelo de Marte. Se ha determinado que, en caso de existir moléculas orgánicas en un experimento de pirólisis, éstas podrían reaccionar con productos de descomposición de las especies clorooxigenadas como oxígeno, produciendo una reacción de combustión con esos compuestos o con HCl produciendo reacciones de cloración. Estos procesos químicos podrían destruir la materia orgánica por completo o alterar su composición química dificultando su detección. Se sugiere que esto ocurrió en los experimentos de la misión Viking (Navarro-González et al., 2010) y en los experimentos del MSL (Freissinet et al., 2015).

Adicionalmente, se ha propuesto que la presencia y variación de la concentración de percloratos podría tener implicaciones para comprender la historia de Marte. Por ejemplo, si los percloratos se formaron a través de la historia de Marte, su concentración relativa podría ser un indicador de cambios en diferentes procesos geológicos o condiciones ambientales a lo largo de la historia (Archer et al., 2019a).

También se ha sugerido que los percloratos podrían ser un biomarcador inverso de la vida marciana tomando en cuenta que en la Tierra los percloratos se eliminan mediante una reducción biológica. Observar la acumulación de percloratos en Marte podría implicar que nunca existió vida con la capacidad de reducir biológicamente estas sustancias (Archer et al., 2019b).

Finalmente, los percloratos podrían tener implicaciones importantes para la posible exploración humana de Marte en el futuro. Los percloratos son sustancias tóxicas para el ser humano cuando existe una exposición en grandes cantidades. Esto se debe a que estas sustancias compiten con la recepción de yodo en la tiroides ocasionando una disminución en las funciones de este órgano (Wolff et al., 1998; Hershmann, 2005; Davila et al., 2013). Esto implicaría un peligro potencial para los astronautas ya que podrían estar expuestos constantemente a estos compuestos. Sin embargo, mecanismos como técnicas de filtración, podrían removerlos para asegurar la seguridad de los humanos. Por otra parte, los percloratos podrían ser una fuente potencial para el uso de recursos in situ (ISRU por el acrónimo en inglés de In Situ Resource Utilization), ya que estos compuestos son fuentes potenciales tanto de agua como de oxígeno. Como los percloratos son altamente higroscópicos tienen la capacidad de extraer agua de la atmósfera de Marte. Los humanos podrían extraer agua de manera sencilla al calentar percloratos hidratados a ~ 200 °C o utilizando técnicas de liofilización. Por otra parte, el oxígeno podría obtenerse calentando los percloratos a temperaturas > 200 °C, ya que al aumentar la temperatura los percloratos se descomponen produciendo oxígeno en cantidades importantes (Davila et al., 2013).

1.2.5 Implicaciones de la presencia de nitratos en Marte

Detectar una fuente de nitrógeno en rocas marcianas tiene implicaciones fundamentales para entender la posible habitabilidad pasada o presente en Marte. Esto se debe a que la vida en la Tierra requiere de este elemento para sintetizar biomoléculas como aminoácidos y bases nitrogenadas, las cuales son los componentes estructurales fundamentales de las proteínas y el ADN. Sin embargo, uno de los principales problemas para que la vida pueda utilizar este elemento, es su fijación.

En la Tierra el nitrógeno se encuentra principalmente como un gas diatómico (N_2) prácticamente inerte, el cual es el componente mayoritario de la atmósfera de la Tierra (~ 78 %). Aunque este elemento es extremadamente abundante en la atmósfera, existe un gran contraste respecto a los compuestos nitrogenados presentes en la corteza. La conversión de nitrógeno molecular en especies químicas más reactivas es un proceso que requiere una gran cantidad de energía debido a la alta estabilidad del triple enlace de la molécula, lo cual ocasiona que su rompimiento sea un proceso altamente endotérmico. Este proceso se realiza en nuestro planeta principalmente de manera biológica y es realizado por algunos organismos diazótrofos o fijadores de nitrógeno que pertenecen a los dominios archaea y bacteria, los cuales llevan a cabo uno de los procesos metabólicos más “caros” (16 moléculas de ATP por molécula de nitrógeno) que existen para fijar el nitrógeno. Esta fijación es realizada mediante la enzima nitrogenasa, la cual posee el centro catalítico $MoFe_7S_9$ (Jaffee, 1992).

Tomando en cuenta lo anterior, detectar nitrógeno en forma de nitratos en el suelo marciano implica que el nitrógeno de la atmósfera ha sido fijado en Marte.

Esto pudo haber ocurrido en el pasado mediante mecanismos tanto biológicos (si se considera la posibilidad de que la vida pudo haber surgido en el planeta en algún momento) como de forma abiótica mediante distintos mecanismos como descargas eléctricas (Mancinelli, 1996) o impactos de asteroides (Navarro-González et al., 2019). Adicionalmente, el orbitador Mars Express detectó NO en la atmósfera de Marte (Bertaux, 2005). Esto podría indicar que esta molécula se forma en la actualidad mediante algún mecanismo como la fotodisociación de N₂, CO₂ y posiblemente O₂ en la termósfera. Esto implica que en la actualidad existe al menos un mecanismo para la fijación de nitrógeno. Sin embargo, se desconoce si las especies fijadas de nitrógeno podrían ser transportadas a capas inferiores de la atmósfera o incluso a la superficie.

Los nitratos también han sido detectados en meteoritas marcianas (Kounaves et al., 2014) y el hecho de haberlos detectado en diversas muestras del cráter Gale (Sutter et al., 2017) como rocas y un reservorio representativo del polvo en Marte, podría indicar que los nitratos se encuentran ampliamente distribuidos en el planeta. En resumen, la evidencia indica que la fijación de nitrógeno ha ocurrido en Marte y que actualmente existe una fuente bioquímicamente disponible de nitrógeno y probablemente existió en el pasado (Stern et al., 2015).

Adicionalmente este tipo de sales podrían utilizarse en el futuro para la exploración humana para el uso de recursos in situ (ISRU), ya que se podría producir energía, oxígeno, agua, amoníaco, ácido nítrico y nitrato de amonio a partir del suelo y la atmósfera de Marte (Concas et al., 2012). La obtención de algunos de los componentes mencionados previamente permitiría producir fertilizantes, gases para propulsar cohetes, entre otros.

1.2.6 Relación entre nitratos y percloratos

La relación que existe entre estas especies químicas ha adquirido interés recientemente en estudios asociados con análogos marcianos en la Tierra (Jackson et al., 2010, 2015, 2016; Lybrand et al., 2013, 2016). En esta recopilación de artículos se concluye que la relación de nitratos y percloratos $\left(\frac{\text{NO}_3^-}{\text{ClO}_4^-}\right)$ en ambientes áridos e hiperáridos puede ser una señal indicativa del grado de procesamiento tanto biológico como abiótico de nitratos derivados de la atmósfera. Por ejemplo, el valor bajo de la relación $\left(\frac{\text{NO}_3^-}{\text{ClO}_4^-}\right)$ en el desierto de Atacama podría indicar un mecanismo desconocido para la preservación de percloratos (Jackson et al., 2015). Dado lo anterior, se infiere que esta relación podría ser significativa en Marte por la hiperaridez del planeta.

Los estudios realizados por el MSL indican que la abundancia de nitratos en Marte es similar a la que existe en la Tierra. Por otra parte, los percloratos se encuentran en mucho mayor abundancia en Marte. De hecho, solamente en el desierto de Atacama se han detectado abundancias similares a las de Marte. Esto podría indicar que existen distintos mecanismos que ocasionan que los percloratos se acumulen mucho más rápido o en mayores concentraciones que en la Tierra. Comparativamente hablando, la relación $\left(\frac{\text{NO}_3^-}{\text{ClO}_4^-}\right)$ es más de 1 000 veces mayor en el desierto de Atacama (lugar con menor valor en la Tierra) que en Marte. Esto implicaría que en general deben existir distintos mecanismos para la formación de nitratos y percloratos en la Tierra y en Marte (Stern et al., 2017).

1.2.7 Mecanismos de formación de nitratos

La fijación de nitrógeno en forma de nitratos en la Tierra ocurre principalmente de forma biológica a través de bacterias nitrificantes (Jaffee, 1992). Por otra parte, los nitratos se forman de manera abiótica en la Tierra mediante reacciones atmosféricas en la tropósfera y estratósfera. El mecanismo principal para su formación requiere reacciones de fotodisociación de nitrógeno molecular, oxígeno molecular y dióxido de carbono para formar óxidos de nitrógeno. Éstos (principalmente el NO_2) son capaces de reaccionar posteriormente con ozono para formar un radical nitrato. Para lograr que este radical se convierta en el ion nitrato se requiere que experimente un equilibrio con pentóxido de dinitrógeno (N_2O_5) ya que éste es capaz de interaccionar con agua formando ácido nítrico. Esto es importante debido a que el radical nitrato no es capaz de reaccionar directamente con agua y solamente puede formar el ion nitrato mediante una interacción con aniones acuosos (Wayne et al., 1991). También se ha determinado que el nitrógeno también se ha fijado en el pasado (Navarro-González et al., 1998) y se fija actualmente en la Tierra mediante descargas eléctricas en relámpagos (Viemeister, 1960).

Desde hace tiempo se ha considerado la propuesta de que los principales constituyentes de la atmósfera primitiva de Marte eran dióxido de carbono y nitrógeno, y se ha planteado (Mancinelli, 1996) que pudo haber existido un ciclo de nitrógeno (Figura 36). Esta propuesta establece que, durante la evolución del planeta, el nitrógeno atmosférico podía reaccionar mediante el shock térmico ocasionado por los impactos de asteroides y cometas o por descargas de relámpagos para formar otras especies produciendo principalmente NO . El cual en

presencia de agua y un shock térmico se transforma en HNO. Esta especie es altamente reactiva por lo que en fase gas se dimeriza y deshidrata para formar N₂O y H₂O. Sin embargo, como la tasa de dimerización es lenta y el HNO es soluble en agua, prácticamente todo este compuesto pudo haberse disuelto en un océano primitivo. El HNO se transformaría en dos etapas dentro del hipotético océano marciano. Primero se disociaría en H⁺ y NO⁻. Posteriormente el ion NO⁻ puede reaccionar consigo mismo para formar N₂O₂⁻ y N₃O₃⁻. Dada la baja estabilidad de estas especies, éstas tienden a disociarse formando N₂O, NO₃⁻ y NO₂⁻. El N₂O formado volvería a la atmósfera para ser fotolizado de vuelta a nitrógeno diatómico y así volver a iniciar el proceso. Esto llevaría a formar reservas de nitratos y nitritos en el planeta, los cuales podrían haber sufrido una reducción por medio de cationes metálicos de Fe²⁺ formando amoníaco y el ion amonio.

Estas propuestas han sido reforzadas por estudios de laboratorio (p. ej. Summers & Khare, 2007) en donde se ha demostrado que pueden existir dos rutas principales para la fijación de nitrógeno. La primera requiere de agua líquida para lograr la formación de HNO. La segunda no requiere la presencia de agua para la fijación de nitrógeno, la cual ocurre en forma de NO₂. A pesar de que en el segundo mecanismo se logra fijar nitrógeno, la transformación del NO₂ para formar el ion nitrato requiere necesariamente la presencia de agua líquida.

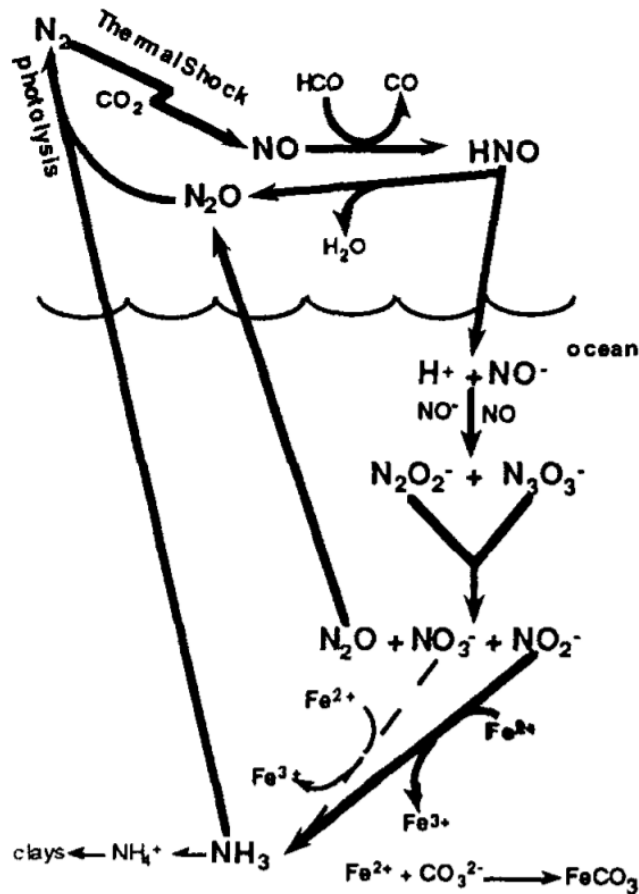


Figura 36. (Tomada de Mancinelli, 1996). Posible ciclo de nitrógeno en Marte primitivo. Se puede apreciar cómo se forma NO a partir de la descarga de relámpagos en una atmósfera de N_2 y CO_2 . En presencia de agua se forma HNO, el cual es soluble y se disocia en el océano en H^+ y NO^- . El NO^- puede reaccionar consigo mismo formando $N_2O_2^-$ y $N_3O_3^-$ los cuales son inestables y se descomponen en N_2O , NO_3^- y NO_2^- . El N_2O es un gas que vuelve a la atmósfera y es fotolizado para volver a formar N_2 . Los iones NO_3^- y NO_2^- pueden ser reducidos mediante reacciones con Fe^{2+} a amoníaco y amonio.

En resumen, al menos dos orbitadores: Mars Express (Bertaux, 2005) y la misión MAVEN (Stevens et al., 2019) han detectado la presencia de NO en la atmósfera de Marte por lo cual, en la actualidad existe al menos un mecanismo para la fijación de nitrógeno basado en la fotodisociación de los componentes de la atmósfera. Sin embargo, se desconoce si esta especie puede ser transportada a capas inferiores de la atmósfera o incluso a la superficie y si este mecanismo es capaz de explicar las concentraciones de nitratos detectadas por el instrumento SAM. Conocer el funcionamiento del ciclo del nitrógeno en Marte es fundamental,

ya que en caso de haber existido uno en el pasado, los nitratos deberían haberse acumulado en forma de grandes depósitos y hasta ahora no han sido detectados. Es por ello que debe existir algún proceso que impida su detección en la actualidad, ya sea porque éstos han sido transformados a otras especies mediante algún mecanismo químico o porque se encuentran en el subsuelo donde no han podido ser identificados. Adicionalmente es necesario comprender si existe algún otro mecanismo capaz de fijar el nitrógeno de la atmósfera en la actualidad ya que esto permitiría comprender la habitabilidad de Marte. Esto último podría fortalecerse en caso de detectar la presencia de especies reducidas de nitrógeno como amoniaco o el ion amonio.

1.2.8 Mecanismos de formación de percloratos

Los percloratos se han encontrado en diversos lugares de la Tierra como playas de Bolivia (Orris et al., 2003), desiertos de Texas (Dasgupta et al., 2005), altas planicies de Texas y Nuevo México, la cuenca media del Río Grande, depósitos de caliche cerca del Valle de la Muerte (Jackson et al., 2010), el Valle de la Misión en San Diego (Duncan et al., 2005), en los Valles Secos de McMurdo en la Antártida (Jackson et al., 2016), entre otros. A pesar de ello, el lugar en el que se han encontrado en mayor concentración es el desierto de Atacama (Ericksen, 1981). Estos datos parecen indicar procesos de enriquecimiento en ambientes áridos e hiperáridos. Se ha propuesto que esto puede deberse a la ausencia de actividad biológica para su procesamiento.

Desde el 2005, se realizó un estudio (Dasgupta) para comprobar que los percloratos en ciertos lugares podrían no sólo provenir de fuentes artificiales, sino

que se sugirió que los percloratos de la Tierra podrían tener un origen natural. Se propuso que su origen pudiera ser eléctrico debido a su detección en agua de lluvia y nieve. También debido a su correlación con nitratos en experimentos realizados con descargas eléctricas a aerosoles de cloruros. También se propuso que la formación de los percloratos podría tener un origen atmosférico debido a experimentos en los cuales se exponía a aerosoles de cloruro frente a ozono y a radiación ionizante.

A partir de este tipo de experimentos Catling y colaboradores (2010) propusieron un modelo fotoquímico unidimensional en el cual sugieren que los percloratos detectados tanto en el desierto de Atacama como en Marte podrían relacionarse con el mismo origen: la formación en la atmósfera. En este modelo se sugiere que tanto los percloratos del desierto de Atacama como los detectados en Marte podrían haberse formado en el pasado mediante la emisión de gases volcánicos (Figura 37). Estos gases contendrían HCl, especie que podría interactuar con la radiación ionizante en la atmósfera para ser oxidada hasta los percloratos.

Por otra parte, Rao y colaboradores (2012) corroboraron que los percloratos pueden formarse en la actualidad en la atmósfera terrestre mediante la oxidación de aerosoles de cloruros al ser sometidos a descargas eléctricas que simularían relámpagos. Estos resultados indican que la producción de los percloratos mediante descargas eléctricas depende directamente de la diferencia de potencial aplicada e inversamente de la humedad de los aerosoles. Esto quiere decir que la conversión de cloruro a perclorato en la Tierra mediante descargas eléctricas es mayor cuando las tormentas eléctricas son más energéticas y más secas.

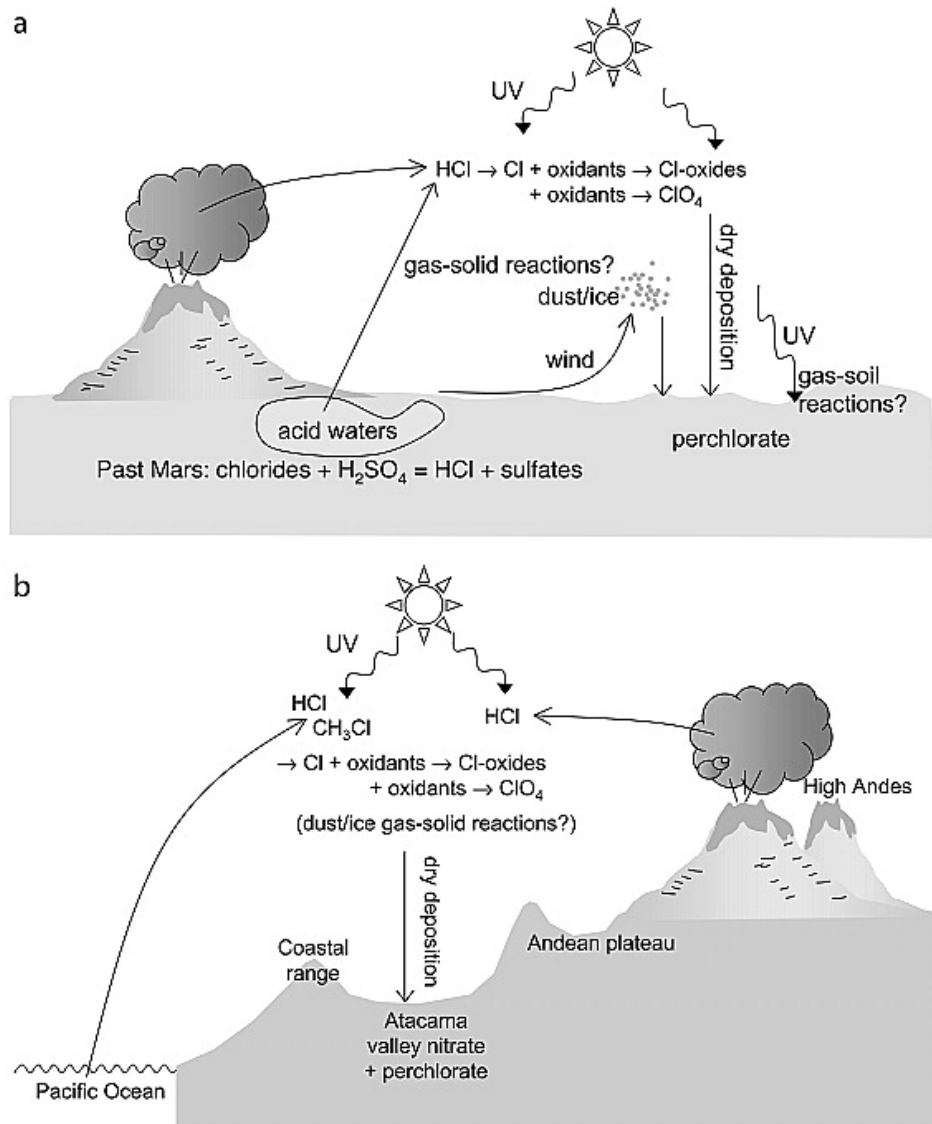


Figura 37. (Tomada de Catling et al., 2010). Posible mecanismo de formación de percloratos en Marte primitivo (a) y el desierto de Atacama primitivo (b). a) Se puede apreciar como el HCl producido a partir de gases volcánicos en Marte primitivo interacciona con radiación UV formando especies oxidadas de cloro. Estas pueden depositarse en forma de percloratos. Entre los mecanismos alternativos se propone que pudieron existir reacciones de desplazamiento en aguas ácidas donde pudo formarse HCl para experimentar el mismo proceso. También se sugiere que pudieron existir reacciones gas-sólido en polvos y hielo e interacciones gas-sólido en presencia de radiación UV. b) Se puede observar como los gases producidos por volcanes antiguos del desierto de Atacama también pudieron haber emitido HCl a la atmósfera para experimentar procesos fotoquímicos con la radiación UV. Estos procesos pudieron haber transformado el HCl en especies oxidadas de cloro que posteriormente experimentaron deposición seca en el desierto. Otro mecanismo adicional sugerido consiste en la emisión de sustancias organocloradas del océano, las cuales también podrían experimentar reacciones fotoquímicas con la radiación UV.

Un modelo similar al de Catling (2010) fue empleado para corroborar la formación de percloratos (además de otras sustancias) en el suelo marciano (Smith et al., 2013). En ese estudio se determinó que una explicación volcánica para el

origen de este tipo de compuestos no es suficiente para explicar las concentraciones detectadas por la misión Phoenix. Se atribuye esta deficiencia a que existe una mucho menor concentración de ozono en la atmósfera marciana.

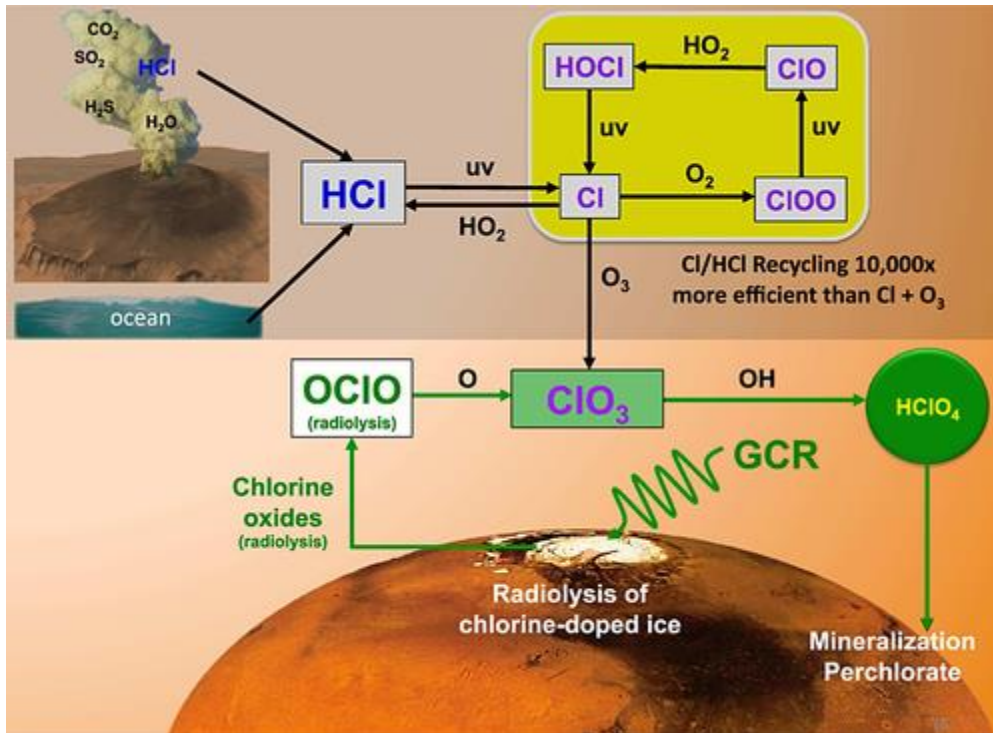


Figura 38. (Tomada de Wilson et al., 2016). Mecanismo combinado que considera la emisión volcánica de HCl y la radiólisis ocasionada por rayos cósmicos galácticos. Se puede observar como el HCl generado por actividad volcánica podría ser fotolizado para formar átomos de cloro. Éstos podrían entrar a un mecanismo de reciclado (el cual sería 10 000 veces más eficiente que el paso directo de Cl con O₃) formando distintos óxidos de cloro hasta formar ClO₃. Esta especie podría interactuar con radicales OH para formar HClO₄, el cual podría depositarse para formar percloratos mineralizados. Por otra parte, los rayos cósmicos galácticos podrían interactuar con hielo dopado de cloro liberando al cloro disponible mediante radiólisis. Esto formaría óxidos de cloro que volverían a formar ClO₃ para volver a experimentar el mismo proceso de deposición a través de HClO₄.

Años más tarde se propuso otro modelo basado en las emisiones volcánicas de HCl combinado con mecanismos de radiólisis (Wilson et al., 2016). En éste se sugiere que la radiólisis podría contribuir a la formación de estas especies a través de rayos cósmicos galácticos. Esto podría incrementar la inyección de óxidos de cloro a la atmósfera de Marte. En este modelo se sugiere que el HCl generado por actividad volcánica podría ser fotolizado para formar átomos de cloro que podrían

recombinarse para formar especies oxidadas de cloro. Estas recombinaciones podrían ocurrir de forma cíclica hasta la producción de ClO_3 , especie que interaccionaría con radicales o iones acuosos como OH^- para formar HClO_4 , especie que pudo depositarse a lo largo de la historia de Marte formando percloratos mineralizados. Adicionalmente se sugiere que especies cloradas contenidas en el hielo marciano podrían interactuar con los rayos cósmicos galácticos produciendo óxidos de cloro que volverían a formar ClO_3 experimentando el proceso de deposición mediante la formación de HClO_4 (Figura 38).

Tras el descubrimiento de percloratos en una meteorita marciana (Kounaves et al., 2014) y la propuesta de que los percloratos podrían degradarse a especies más reactivas como hipoclorito (Quinn et al., 2013). Kounaves y otros (2014) propusieron diferentes vías y procesos para la producción y degradación de compuestos clorados en Marte (Figura 39). Las especies más reactivas como hipoclorito y clorito podrían formarse a través de dos procesos fundamentales: radiación UV y radiación más energética como rayos X y rayos γ . Esta radiación incidiría sobre minerales con contenido de cloro transformándolo en especies más reactivas. Por otra parte, el cloro en la atmósfera podría ser fotolizado en la atmósfera y recombinarse con ozono para producir percloratos, los cuales podrían reaccionar con iones acuosos para formar ácido perclórico. Tanto los percloratos como el ácido perclórico podrían depositarse en el suelo marciano y ser fotolizados de nuevo para formar especies más reactivas. Estas especies podrían reaccionar con la materia orgánica oxidándola a CO_2 y agua.

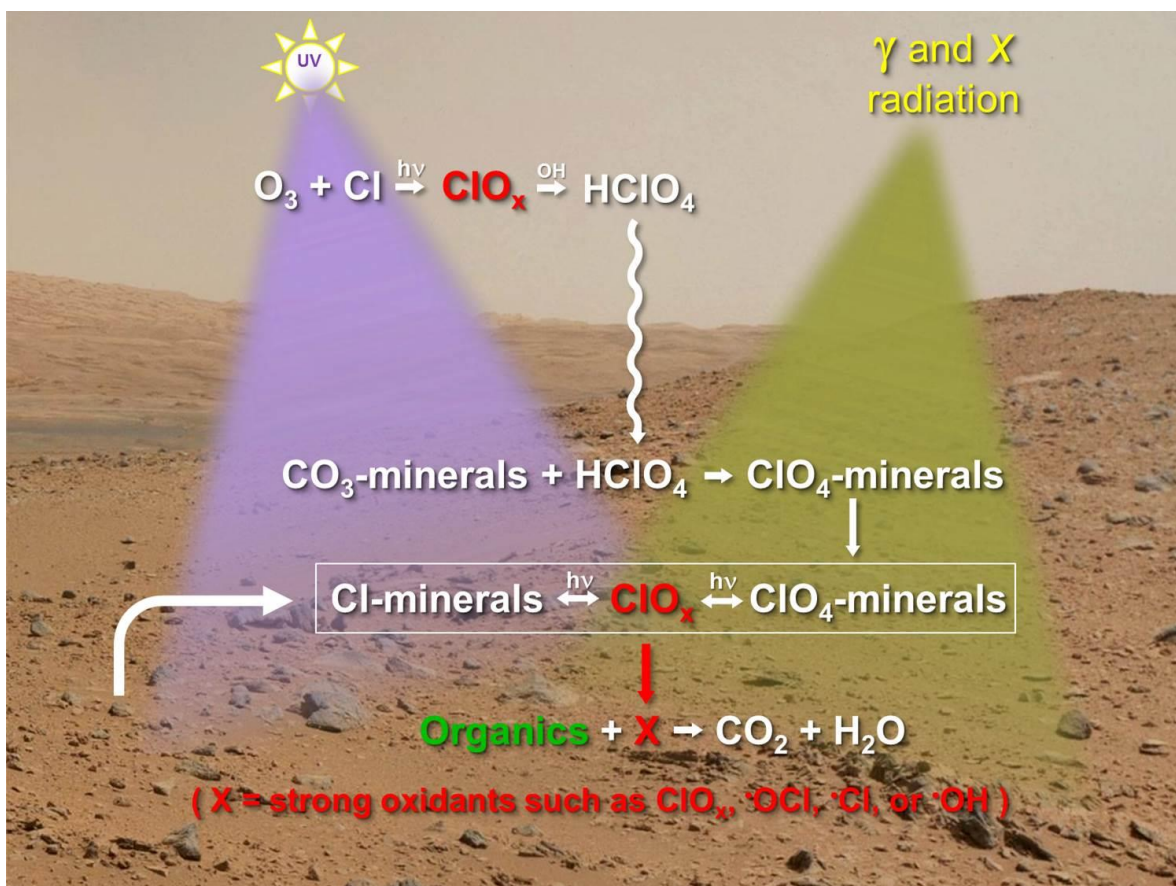


Figura 39. (Tomada de Kounaves et al., 2014). Posible mecanismo de formación de percloratos e interacción con especies orgánicas en Marte. Se puede observar un mecanismo hipotético en el cual el cloro atmosférico podría reaccionar fotoquímicamente con ozono en presencia de radiación UV para formar especies oxidadas de cloro. Éstas podrían reaccionar con radicales o aniones acuosos como OH para producir HClO₄. Tanto las especies oxidadas de cloro como el ácido perclórico podrían depositarse en el suelo marciano. Al encontrarse en el suelo marciano podrían experimentar reacciones fotolíticas que podrían oxidar estas sustancias cloradas hasta los percloratos o reducirlos a cloruros. Por otra parte, los minerales clorados en el suelo marciano o minerales con percloratos podrían degradarse mediante radiación UV, rayos X y rayos γ a especies más reactivas (p. ej. ClO). Éstas podrían reaccionar con material orgánico en el suelo marciano degradándolo hasta dióxido de carbono.

Este mecanismo fue corroborado experimentalmente mediante experimentos de laboratorio (Carrier & Kounaves., 2015). En estos experimentos se utilizó halita (NaCl) en un suelo simulado de Marte compuesto por SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ y TiO₂. Esta combinación de sustancias fue colocada en una cámara simuladora de condiciones marcianas. Ésta estaba compuesta por un cilindro metálico que contenía en su interior al suelo en una placa que mantenía la temperatura a - 15 °C, una lámpara de radiación UV capaz de cubrir el espectro UVA, UVB y UVC y un sistema capaz de reciclar la atmósfera (compuesta por 95.3 % CO₂, 2.8 % N₂, 1.8

% Ar y 0.1 % O₂) a una tasa de 8.25 cm³/min. Después de 170 h de irradiación se detectó la presencia de perclorato y clorato en todas las muestras. Adicionalmente, se sugiere que el SiO₂ y los óxidos metálicos pueden actuar como fotocatalizadores generando radicales de oxígeno. A pesar de demostrar la formación de especies oxidadas de cloro en condiciones simuladas de Marte, se deberían mejorar algunos parámetros experimentales. Por ejemplo, podría utilizarse un suelo análogo marciano para descartar que la formación de las especies se deba únicamente a propiedades de la mezcla de suelo utilizada. También podría disminuirse la concentración de oxígeno empleada en la atmósfera simulada de Marte, ya que la cantidad utilizada es mayor a la que se ha detectado actualmente en Marte.

Adicionalmente se han propuesto diversos mecanismos que contemplan que la fotólisis de percloratos permite formar especies más reactivas. Por ejemplo, se ha propuesto (Georgiou et al., 2017) que la fotólisis de percloratos seguida por una segunda fotólisis de sus productos de degradación (ClO₂⁻, ClO₂[·], Cl₃⁻, ClO⁻, ClO₃⁻) podrían formar especies mucho más reactivas (\cdot OH, H₂O₂, O₂, O₂⁻, O⁻). Estas especies podrían reaccionar con metales formando superóxidos de gran reactividad. Esto también fue contemplado en otros experimentos (Crandall et al., 2017). En éstos, se demuestra la formación de oxígeno molecular y H₂O₂ mediante la descomposición de percloratos a través de rayos cósmicos galácticos. También se demostró que podía formarse peróxido deuterado. En otro trabajo (Góbi et al., 2016) también se confirma la formación de ClO₃⁻, dióxido de cloro (ClO₂), y de radicales ClO₂[·] a partir de la exposición de percloratos a electrones de alta energía. La mayor parte de estos modelos se encuentra resumida en el trabajo de Carrier (2017), en el cual se incluye un mecanismo (Figura 40) que contempla: la radiación

suspensión de estas partículas ocasiona que el cielo marciano tome una coloración anaranjada característica. Desde la adhesión electrostática de partículas de polvo en el experimento de abrasión de llantas (WAE por el acrónimo en inglés de Wheel Abrasion Experiment) colocado en las llantas del “rover” Sojourner de la misión Pathfinder (Ferguson et al., 1999), se ha pensado que el polvo marciano podría generar fenómenos triboeléctricos de mayor proporción.

El mecanismo más aceptado para el fenómeno triboeléctrico en partículas de polvo se basa en la separación espacial de cargas ocasionada por la colisión de una partícula con otra por su movimiento en un flujo ascendente de aire (Izvekova & Popel, 2017). Adicionalmente se han hecho estudios (p. ej. Forward et al., 2009) para demostrar cómo podría ocurrir la separación de cargas en Marte. Para ello se empleó suelo simulado de Marte y se demostró que el tamaño de las partículas que colisionan determina la carga del polvo. Los experimentos han mostrado que generalmente las partículas más pequeñas tienden a tener cargas negativas, mientras que las partículas más grandes tienden a cargarse positivamente. Este fenómeno tiene algunas características en común con procesos análogos como nubes volcánicas (James et al., 2008).

Uno de los principales problemas para sugerir que ciertas especies químicas podrían formarse mediante el fenómeno triboeléctrico radica en que ninguna de las misiones que se han posado sobre el suelo marciano han sido capaces de detectar la presencia de descargas eléctricas de forma directa. Sin embargo, se ha sugerido (Izvekova & Popel, 2017) la detección de campos eléctricos durante numerosas observaciones de “dust devils” a través de la emisión de radiación de microondas. De acuerdo con los resultados se ha concluido que los fenómenos de polvo más

poderosos serían capaces de producir fuertes campos eléctricos capaces de producir descargas eléctricas en el canal de gas de los “dust devils”.

De acuerdo con lo anterior, es posible inferir que, en caso de existir descargas eléctricas en Marte, éstas podrían ser importantes no sólo para los procesos geológicos del planeta sino también para los procesos químicos. De acuerdo con este principio se generó la hipótesis (Tennakone, 2016) de que las partículas de polvo en Marte con cierto contenido de cloruros podrían formar especies oxidadas de cloro como hipoclorito, clorito, clorato y perclorato a través de electrificación al contacto mediante el movimiento de partículas ocasionado por tormentas de arena y “dust devils”. La propuesta indica que la separación de cargas podría mantenerse por un tiempo considerable debido a que el ambiente marciano es muy seco. El movimiento del viento sería capaz de mezclar las partículas de polvo y aumentar la absorción de vapor de agua en ellas. Este efecto desencadenaría una descarga eléctrica que iniciaría las reacciones químicas para formar las especies oxidadas. Cabe destacar que se menciona que esto podría ocurrir aún si el agua se encuentra en forma de hielo, ya que la electrólisis ocasionaría la ionización del cloro en la superficie de los granos de polvo. Posiblemente el principal problema con esta hipótesis sería la necesidad de incorporar agua líquida en el mecanismo, ya que ésta es sumamente escasa en la superficie por lo cual faltaría demostrar que la formación de percloratos podría ocurrir en condiciones más secas.

Recientemente se han hecho experimentos para sustentar la propuesta (Wu et al., 2018). En ellos, se sugiere que los percloratos pueden formarse mediante procesos de química de plasmas en multifase. Esto ocurriría entre minerales

clorados en la superficie marciana y radicales libres formados mediante descargas electrostáticas en eventos de polvo en Marte. Los autores sugieren que las descargas eléctricas que podrían ocurrir en Marte serían principalmente descargas oscuras de Townsend y descargas normales de brillo (NGD por su acrónimo en inglés de Normal Glow Discharges), por lo cual sus experimentos se basan en la simulación de estos eventos y no de relámpagos. Para probar algunos experimentos se empleó una atmósfera simulada de Marte compuesta por 95 % CO₂, 2 % N₂, 2 % Ar y 1 % O₂. Algunas de las aportaciones más importantes de estos experimentos son: que la presión y temperatura podía mantenerse en condiciones prácticamente iguales a las de Marte, que a presiones menores a 9 mbar se favorecía la formación de NGD, que se hizo la medición *in situ* de las especies iónicas formadas (CO₂⁺, CO⁺, O_I, H_{II}, H_{III}, OH, Ar_I, N₂ y N₂) a partir de las descargas sobre las atmósferas empleadas (ya que también se empleó una atmósfera de CO₂ y otra con una mezcla de CO₂ y H₂O) mediante su espectro de emisión de plasma, que se hicieron mediciones adicionales mediante espectroscopía IR y UV, técnicas con las cuales se detectó la formación de ozono, que se detectó la posible formación de carbonatos y que se demostró que el potencial oxidativo de este mecanismo es mil veces mayor al de la radiación UVC. Sin embargo, estos experimentos tienen problemas metodológicos que faltan por resolverse. Por ejemplo: no se demuestra la posible formación de percloratos mediante relámpagos en eventos de polvo en Marte, la formación de percloratos solamente se desarrolló dentro de una atmósfera de CO₂ y no dentro de una atmósfera simulada de Marte, no se determinó la presencia de otras especies importantes que podrían estarse formando de forma

simultánea (p. ej. nitratos) y la especie formada en mayor abundancia mediante este mecanismo fueron los cloratos y no los percloratos.

De acuerdo con lo anterior se requiere: de experimentos que utilicen atmósferas simuladas con proporciones más cercanas a las reales, de mecanismos para formar percloratos que contemplen descargas electrostáticas por medio de relámpagos en eventos de polvo en Marte, conocer si existe un mecanismo capaz de explicar la formación simultánea de nitratos y percloratos en Marte.

1.3. Hipoclorito como producto de degradación de los percloratos

En este trabajo ya se ha mencionado que han existido diferentes experimentos que han demostrado que los percloratos son capaces de degradarse para formar especies químicas más reactivas (p. ej. Quinn et al., 2013 y Georgiou et al., 2017). Sin embargo, solamente en uno de ellos (Quinn et al., 2013) se han realizado experimentos para comprobar si la reactividad de las especies formadas podría ser comparativa con experimentos realizados en Marte. Esto es fundamental para comprender los mecanismos que existen para la degradación de percloratos en Marte, la verdadera naturaleza de las especies oxidantes en el suelo y saber si estas especies fueron las responsables de los ampliamente debatidos resultados del experimento de liberación marcada (LR) de la misión Viking.

1.3.1 Experimentos de la misión Viking e implicaciones de sus resultados

La misión Viking desarrolló tres experimentos biológicos y uno químico en cada uno de sus “landers” (módulo espacial que solamente es capaz de posarse

sobre la superficie de un cuerpo. Generalmente no contienen partes móviles que permitan efectuar traslados) con el objetivo de buscar vida en Marte. El primero, el experimento de intercambio de gases (GEx por el acrónimo en inglés de Gas Exchange), intentó buscar vida en una muestra de suelo marciano incubada con nutrientes orgánicos (todo esto contenido dentro de una atmósfera cerrada). Se esperaba detectar cambios en la composición de la atmósfera si es que existían organismos vivos capaces de metabolizar los nutrientes transformándolos en gases (Oyama, 1972; Oyama & Berdahl, 1977). El segundo, el experimento de liberación pirolítica (PR por el acrónimo en inglés de Pyrolytic Release), fue desarrollado para identificar si la posible vida en Marte era capaz de incorporar CO₂ y CO marcado isotópicamente mediante fotosíntesis tanto en presencia como en ausencia de agua (Horowitz et al., 1972, 1977). El tercero, el experimento de liberación marcada (LR), fue diseñado para buscar vida en Marte asumiendo que, en caso de existir microorganismos en Marte, éstos serían capaces de realizar su metabolismo de la misma manera en la que algunos organismos de la Tierra realizan en proceso de la respiración. Para probar lo anterior, se inyectaron 0.115 mL de una disolución 2.5×10^{-4} M compuesta por una mezcla de siete moléculas orgánicas (D-L alanina, D-L lactato, glicina, glicolato de calcio y formiato de sodio) marcadas isotópicamente con carbono 14, en una muestra de 0.5 cm³ de suelo marciano. En caso de existir vida en Marte, ésta sería capaz de transformar a los nutrientes marcados en ¹⁴CO₂. Para confirmar su presencia se podría monitorear la evolución subsecuente del gas marcado (Levin, 1972; Levin & Straat, 1976a, 1976b). Los resultados de este experimento fueron positivos y consistentes con una respuesta biológica (Levin & Straat, 1976a, 1976b).

El experimento químico fue utilizado para confirmar los resultados de este experimento. Éste incluía un cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas. A pesar de que éste no estaba diseñado para detectar actividad biológica por sí mismo, fue incluido para analizar el suelo marciano en busca de material orgánico (Anderson et al., 1972; Biemann et al., 1977). Se esperaba que, en caso de que existiera vida en Marte, también se detectaría material orgánico que corroboraría su presencia. A pesar de los resultados positivos del LR, la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas no fue capaz de detectar moléculas orgánicas (Biemann et al., 1977). Esto despertó una gran pregunta: ¿Cómo podría existir vida sobre la superficie marciana si no existían compuestos orgánicos en el suelo? Aunque Navarro-González y colaboradores (2006) desarrollaron experimentos en los cuales se demuestra que el material orgánico pudo no haber sido detectado porque la temperatura de la evolución de gases probablemente era demasiado baja para la detección de algunas moléculas orgánicas, no haber detectado ninguna molécula de este tipo parecería indicar en gran medida que los resultados obtenidos podrían haber sido ocasionados por una sustancia en el suelo capaz de oxidar a algunas moléculas de la mezcla de nutrientes.

Distintas especies oxidantes fueron propuestas para explicar los resultados del experimento LR: peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y radicales de oxígeno, peroxinitratos (NOO_2^-), esmectitas con alto contenido de hierro, sistemas de TiO_2 - H_2O_2 , entre otros. Sin embargo, la mayoría fueron descartadas (Zent & McKay, 1994). Como ninguna de ellas era capaz de cubrir por completo las características del agente activo detectado en Marte, la propuesta más aceptada era que el

oxidante detectado debía ser una especie química producida fotoquímicamente. De acuerdo con esto Navarro-González y sus colaboradores (2003) replicaron los experimentos del LR con suelo del desierto de Atacama (un lugar ideal para detectar especies oxidantes producidas mediante fotoquímica debido a que la aridez del suelo permitiría que se mantuvieran preservadas). En estos experimentos detectaron que la adición de formiato de sodio producía una respuesta positiva asociada con un oxidante (no identificado aún) en el desierto de Atacama. Estos resultados se volvieron aún más relevantes cuando la misión Phoenix determinó la presencia de percloratos en el suelo (Hecht et al., 2009) ya que la presencia de esta especie oxidante sugería fuertemente que los resultados de la misión Viking se debían a esta especie química (Navarro-González et al., 2010).

A pesar de que los percloratos se han encontrado ampliamente distribuidos en Marte, se ha inferido que difícilmente podrían ser directamente responsables de los experimentos del experimento LR debido a que los percloratos tienen una gran estabilidad bajo las condiciones en las que fue realizado el experimento. Tomando en cuenta lo anterior se sugirió (Quinn et al., 2013) que los percloratos podrían degradarse mediante radiación ionizante produciendo hipoclorito (ClO^-), dióxido de cloro (ClO_2) y oxígeno (O_2), especies con un mayor potencial oxidante que los percloratos bajo las condiciones en las que fueron realizados los experimentos de LR. En ese trabajo se demostró que la adición de Alanina a los productos de descomposición de los percloratos producía una cinética similar a la de los “landers” de la misión Viking.

1.3.2 Características del agente oxidante detectado por el experimento

Labeled Release

A pesar de que existe evidencia que parece indicar que los resultados obtenidos por el experimento LR pudieron ser ocasionados por un agente oxidante (probablemente una sustancia clorooxigenda) en el suelo, los experimentos no han sido suficientes para descartar una respuesta biológica. Esto se debe a que los experimentos fueron planeados con gran minuciosidad para confirmar o descartar la presencia de vida a través de sus resultados. De acuerdo con lo anterior se han resumido las características que debe tener el agente activo detectado en Marte por el experimento LR (Levin & Straat, 2016):

- a) Produjo una respuesta positiva tras ser inyectado con una disolución de nutrientes. Su amplitud y cinética fue similar a la de experimentos realizados en la Tierra.
- b) Se inactivó después de un precalentamiento de 160 °C por tres horas al igual que en experimentos realizados en la Tierra.
- c) Su actividad se redujo de forma significativa al ser precalentado a una temperatura aproximada de 50 °C por tres horas.
- d) Se inactivó después de ser almacenado por dos meses en la oscuridad a aproximadamente 10 °C.
- e) La activación no fue causada por radiación UV.
- f) La segunda inyección de la disolución de nutrientes a una muestra que ya había presentado actividad fue incapaz de producir otra respuesta positiva, implicando que el agente activo dejó de estar disponible al ser inyectado por segunda ocasión.

- g) El agente activo debe estar ampliamente distribuido en Marte, ya que los “landers” de la misión Viking se encontraban separados por una distancia de aproximadamente 4 000 millas.

Conocer estas características es fundamental para cualquier especie química propuesta para explicar los resultados del experimento LR. Hasta el momento no existe ninguna sustancia que cubra la mayoría de los parámetros propuestos, por lo cual es necesario comprender si alguna especie oxidante como el hipoclorito de sodio podría cumplir la mayoría de estos parámetros.

2. Objetivos

2.0 Objetivo general:

Demostrar si es posible formar especies oxidadas (principalmente percloratos y nitratos) de forma simultánea en condiciones análogas a Marte mediante un mecanismo que involucre la simulación de descargas eléctricas en “dust devils”, así como corroborar si la degradación del ion perclorato a hipoclorito pudo haber sido responsable de los resultados del experimento Labeled Release de la misión Viking.

2.1 Objetivos: Formación de nitratos y percloratos mediante descargas eléctricas

- Determinar si es posible formar compuestos oxidados de nitrógeno y cloro simultáneamente mediante descargas eléctricas en condiciones simuladas de Marte sobre una fuente con alto contenido de cloro.
 - Identificar y cuantificar la formación de compuestos oxidados de cloro (ClO_2^- , ClO_3^- y ClO_4^-) dentro de atmósferas simuladas de Marte actual y Marte primitivo mediante diversas técnicas analíticas: Análisis termogravimétrico acoplado a calorimetría diferencial de barrido y espectrometría de masas (TGA-DSC-MS por el acrónimo en inglés de ThermoGravimetric análisis – Differential Scanning Calorimetry – Mass Spectrometry), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR por el acrónimo en inglés de Fourier Transform InfraRed Spectroscopy), Espectroscopía ultravioleta – visible (UV-Vis por el acrónimo en inglés de UltraViolet – Visible Spectroscopy), difracción

de rayos X en polvos (PXRD) y cromatografía de iones (IC por el acrónimo en inglés de Ion Chromatography).

- Identificar y cuantificar la formación de compuestos oxidados de nitrógeno (NO_2^- y NO_3^-) dentro de atmósferas simuladas de Marte actual y Marte primitivo mediante diversas técnicas analíticas: TGA-DSC-MS, FTIR, UV-Vis, PXRD y IC.

2.2 Objetivos: Estudio del ion hipoclorito como producto de degradación de percloratos en el experimento Labeled Release

- Comprobar qué especies clorooxigenadas son capaces de reaccionar con una disolución de nutrientes bajo las mismas condiciones del experimento de liberación marcada (LR).
 - Comprobar si los oxoaniones del cloro: hipoclorito, clorito, clorato y perclorato (ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- y ClO_4^-) son capaces de reaccionar con una disolución de nutriente (formiato de sodio) liberando dióxido de carbono (CO_2).
- Comprobar si el hipoclorito es capaz de cubrir la mayoría de las características del agente activo detectado en Marte por la misión Viking mediante la simulación del experimento de liberación marcada (LR).
 - Comprobar si el hipoclorito es capaz de producir una respuesta positiva tras ser inyectado con una disolución de nutrientes con una amplitud y cinética similar a la de los experimentos de LR.

- Comprobar si el hipoclorito es capaz de inactivarse después de un precalentamiento de 160 °C por tres horas al igual que en experimentos de LR.
- Comprobar si el hipoclorito es capaz de inactivarse al ser cubierto de la radiación UV.
- Comprobar si la segunda inyección de una disolución de nutrientes a una muestra de hipoclorito de sodio previamente activa sería capaz de producir otra respuesta positiva.

3. Hipótesis

3.1 Hipótesis: Formación de nitratos y percloratos mediante descargas eléctricas

El suelo de Marte contiene cloro en forma reducida (Cl^-), mientras que su atmósfera contiene aproximadamente 2 % de nitrógeno molecular (N_2). Estas especies podrían reaccionar en procesos eólicos marcianos como tormentas de arena y “dust devils” mediante descargas eléctricas producidas en su interior produciendo especies oxidadas de cloro y nitrógeno (ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , NO_2^- y NO_3^-).

3.2 Hipótesis: Estudio del ion hipoclorito como producto de degradación de percloratos en el experimento Labeled Release

De todos los oxoaniones del cloro, solamente el ion hipoclorito (ClO^-) debería ser capaz de reaccionar con una disolución de formiato de sodio produciendo dióxido de carbono (CO_2) bajo las mismas condiciones del experimento de liberación marcada (LR).

El ion hipoclorito (ClO^-) debería ser capaz de: producir una respuesta positiva tras ser inyectado con una disolución de nutrientes con una amplitud y cinética similar a la de los experimentos de LR, inactivarse después de un precalentamiento de 160 °C por tres horas al igual que en experimentos de LR, mantenerse activo al ser cubierto de la radiación UV y ser incapaz de producir una respuesta positiva después de la segunda inyección de una disolución de nutrientes.

4. Metodología

4.1 Metodología: Formación de nitratos y percloratos mediante descargas eléctricas

4.1.1 Montaje del reactor

Los experimentos realizados se basan en el hecho de que los magmas marcianos contenían un alto contenido de cloro (Filiberto & Treiman, 2009), de que el cloro está distribuido alrededor de todo el planeta (Keller et al., 2006) y de que se han encontrado una gran variedad de reservas de cloruros en Marte (Ehlmann & Edwards, 2014). A partir de esta información se seleccionó una fuente con alto contenido de cloro como primera aproximación para la formación de especies químicas en Marte. Para ello se usaron ventanas compuestas por un monocristal de cloruro de sodio (NaCl) de la empresa Sigma-Aldrich con una pureza $\geq 99\%$ cuyo tamaño era de 29.5 x 14.5 x 4 mm (Figura 41A). Las ventanas fueron colocadas en un portaobjetos de vidrio como soporte y fueron atadas al mismo empleando un

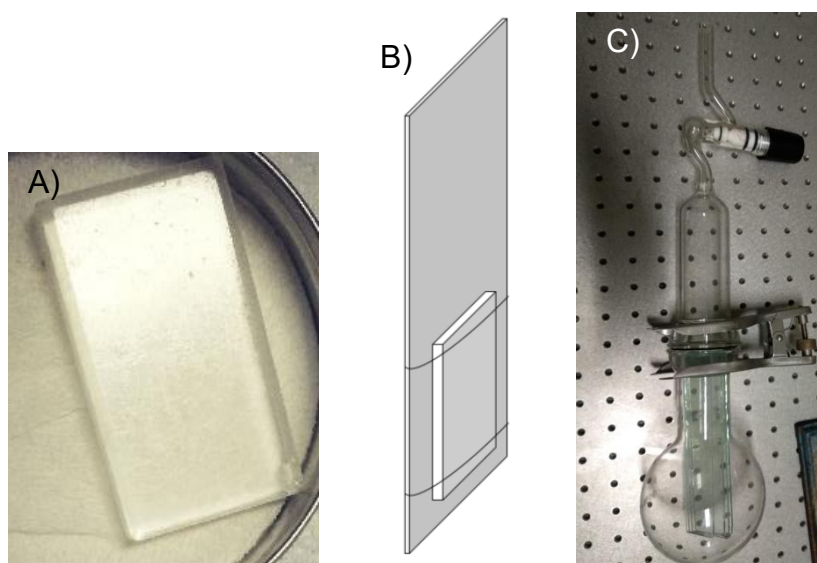


Figura 41. A) Se puede observar una de las ventanas de NaCl utilizadas para hacer los experimentos. B) Se muestra un esquema de la forma en la que se ataron las ventanas al soporte de vidrio. C) Se muestra el reactor de vidrio tras la inserción del portaobjetos con la ventana de NaCl y tras ser cerrado con la pinza metálica.

alambre de aleación de nicromo (HAI-NiCr 80) marca Harrison Alloys Inc (Figura 41B).

El soporte de vidrio junto con la ventana de NaCl fueron colocados dentro de un reactor de vidrio Pyrex de aproximadamente un litro de capacidad. Éste está compuesto por dos partes: una sección inferior, constituida por un matraz bola de aproximadamente 600 mL con una boquilla amplia con espacio para la incorporación de un anillo de sellado de tipo “o’ring”. Y una sección superior, conformada por un cilindro alargado de aproximadamente 200 mL adaptado con una llave de teflón con tres empaques de tipo o’ring para alto vacío (Figura 41C). Una vez incorporado el soporte con la ventana de cloruro de sodio, se unieron las dos partes del reactor con una abrazadera de acero inoxidable, la cual es capaz de sellar el reactor a presión. Por último, el reactor fue transferido a la línea de vacío.

4.1.2 Simulación de atmósferas

Las atmósferas simuladas fueron preparadas mediante gases de la marca Praxair: CO₂ grado 4.6 (pureza 99.996 %), N₂ grado 4.8 (pureza 99.998 %) y Ar grado 4.8 (pureza 99.998 %). Los tanques se encuentran almacenados en un cuarto de gases no tóxicos, separado del laboratorio. Cada tanque está conectado a un regulador de dos etapas con filtro de partículas de 2 µm y cada uno se encuentra conectado a una tubería de acero inoxidable a través de la cual los gases llegan al laboratorio. Al final de cada tubería existe una válvula restrictiva de flujo que impide el retroceso del gas hacia su respectivo tanque. Al haber pasado la válvula restrictiva, el gas pasa a través de un medidor de conductividad térmica que permite controlar el flujo de los gases que conformarán la mezcla. Para ello se emplea un

dispositivo mezclador de gases de la marca Linde modelo FM-4660, el cual es capaz de elaborar mezclas de hasta 8 gases. El flujo mínimo de llenado es de 2 mL/min y el máximo de 20 mL/min. Tras seleccionar la composición de la mezcla y seleccionar el flujo de llenado de los gases, éstos pasan a un cilindro de acero inoxidable cuyo volumen es de cuatro litros. El cilindro se encuentra conectado a una línea de vacío de vidrio mediante una tubería de acero inoxidable que pasa por una válvula neumática y un transductor Omega PX-602 que a su vez se encuentra conectado a un medidor de presión Omega DP-350. La tubería de acero se divide en dos válvulas de flujo milimétrico Nupro 55-4BMG y Nupro SS-4BMRG, con las cuales se controla manualmente el flujo de la mezcla de gases del cilindro de almacenamiento a la línea de vacío. La línea de vacío cuenta con dos detectores de presión, uno de vacío medio Leybold TR 301 con filamento de tungsteno y otro de alta presión Leybold DI 2000, los cuales detectan presiones de hasta 9.9×10^{-4} mbar y 2 000 mbar, respectivamente. Estos detectores se conectan a un medidor Combitron CM 351 equipado con un microprocesador. La línea de vacío tiene llaves de teflón de alto vacío con tres empaques tipo o'ring. Dichas llaves permiten el llenado y la evacuación del reactor utilizado. La línea se encuentra conectada por medio de una manguera metálica a una bomba de vacío marca Balzers ALCATEL serie PASCAL 2005, la cual tiene una velocidad nominal de flujo de vacío de 11.1 m³/h y alcanza una presión del orden de 10^{-3} mbar. El sistema completo de mezclado de gases puede ser observado en la figura 42.

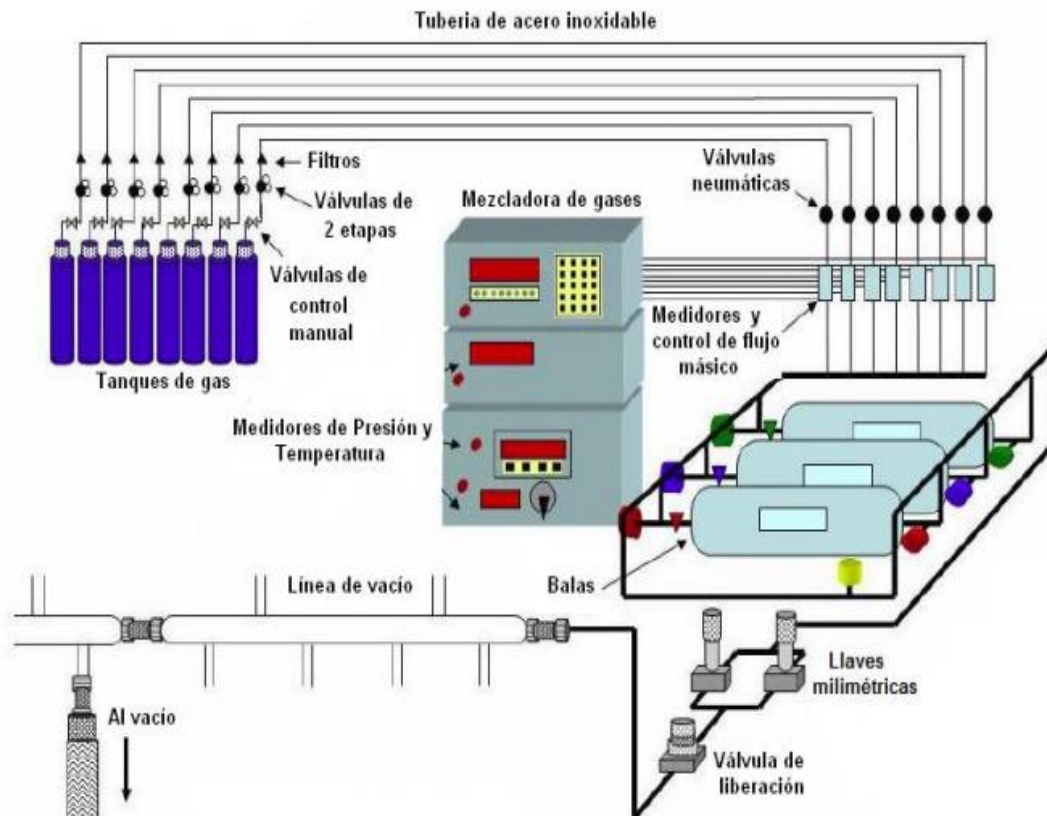


Figura 42. (Tomada de Rojas, 2013). Se muestra el sistema de mezclado de gases. Del lado superior izquierdo se muestran los tanques de gas, se puede apreciar que se encuentran conectados a válvulas de dos etapas y filtros de partículas. Los gases son transferidos hacia el sistema de mezclado de gases a través de las tuberías de acero inoxidable. La mezcladora de gases controla el paso de los gases a través de un sistema de válvulas y medidores de flujo másico. Los gases pueden ser transferidos a los cilindros de almacenamiento (balas). Los gases almacenados pasan a la línea de vacío a través de dos llaves milimétricas (sección inferior derecha).

Los gases atmosféricos de la Tierra fueron evacuados antes del llenado con las atmósferas simuladas de Marte. Para ello se conectó el reactor a la línea de vacío hasta alcanzar un vacío del orden de 10^{-3} mbar. Posteriormente se llenaron los reactores con dos atmósferas simuladas de Marte (las cuales se mantuvieron en reposo dentro de los cilindros metálicos por 24 horas). La primera de ellas consistió

en una atmósfera con la composición actual de Marte (Mahaffy et al., 2013): 96 % CO₂, 2 % N₂ y 2 % Ar. La segunda consistió en una posible atmósfera primitiva de Marte (von Paris et al., 2013): 66 % CO₂, 33 % N₂ y 1 % Ar. Ambas atmósferas fueron llenadas a una presión de 1 000 mbar antes de pasar a la etapa siguiente de los experimentos.

4.1.3 Simulación de descargas eléctricas mediante ablación láser

En las descargas eléctricas de alta energía (p. ej. relámpagos), la diferencia de potencial es capaz de ionizar las moléculas gaseosas de la atmósfera formando un plasma. En este experimento se asume que este fenómeno podría ocurrir en Marte dentro de algunos fenómenos eólicos como tormentas de arena y “dust devils”. La simulación de descargas eléctricas mediante el uso de un láser se basa en el principio de la formación de un plasma mediante el enfoque del haz láser en un punto determinado. En este caso se incide el haz sobre un punto de enfoque que es capaz de ionizar a las moléculas formando un plasma. Para realizar esto se fijó el reactor en el sitio de irradiación frente a un láser de Neodimio - Itrio, Aluminio y Granate (Nd : YAG) marca Surelite modelo II-10 Continuum (Figura 43). El diámetro del haz fue de 6 mm. La longitud de onda fue de 1.064 μm. La frecuencia de irradiación fue de 10 Hz impactando con una energía de 300 mJ cada 7 ns. Para enfocar el haz sobre un punto y lograr la formación de un plasma se empleó un lente plano-convexo que posee una distancia focal de 5 cm. Los valores anteriormente mencionados fueron seleccionados para asegurar la formación del plasma que simularía una descarga eléctrica dentro de un evento de polvo en Marte. Cabe destacar que los plasmas formados mediante esta técnica son de corta duración y

alcanzan altas presiones y temperaturas ($\geq 10\ 000\ ^\circ\text{C}$). Estos valores ocasionan que el plasma formado genere una onda de choque al entrar en contacto con la atmósfera circundante. Cada uno de los cristales de cloruro de sodio fue irradiado por la misma cara por cinco horas reciclando la atmósfera cada 45 minutos para evitar el desgaste de ésta.

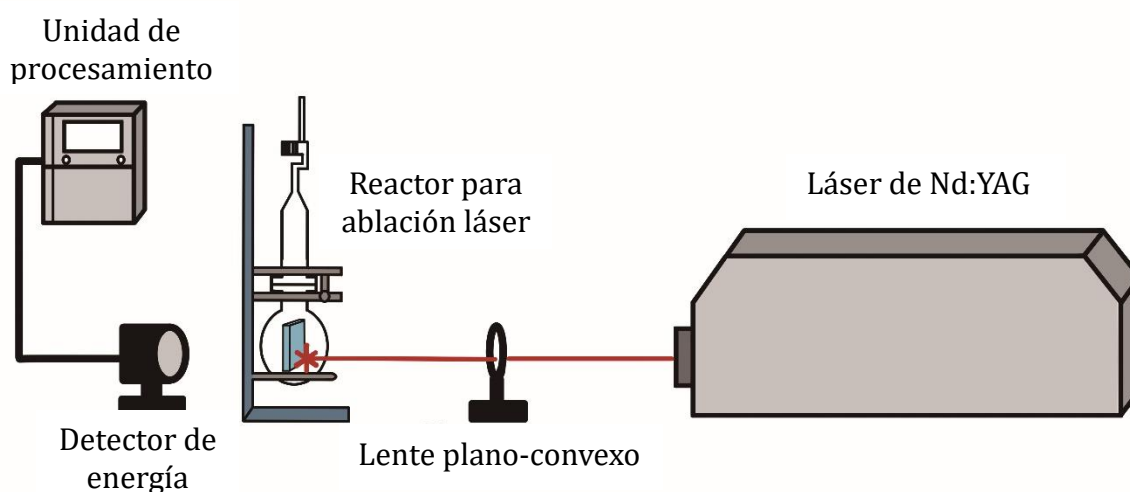


Figura 43. Se muestra el sistema de simulación de descargas eléctricas mediante ablación láser. Del lado derecho se muestra el láser de Nd:YAG. Se puede observar como el láser pasa a través del lente plano-convexo enfocándose en un punto determinado de la ventana de cloruro de sodio formando un plasma. Adicionalmente el equipo cuenta con un sistema de medición de energía y un equipo de procesamiento para los datos de poder y energía.

4.1.4 Metodología de análisis

Los productos sólidos de la irradiación fueron pulverizados empleando un mortero y pistilo de ágata y posteriormente fueron homogeneizados empleando un tamiz para alcanzar un tamaño de partícula $< 75\ \mu\text{m}$. Posteriormente el polvo fue almacenado en viales de polipropileno marca Wheaton hasta su posterior análisis. Se seleccionaron distintas técnicas analíticas para confirmar la detección de especies oxidadas de cloro y nitrógeno. Éstas fueron: TGA-DSC-MS, FTIR, UV-Vis, PXRD y IC.

4.1.4.1 TGA-DSC-MS (Análisis Termogravimétrico)

El análisis termogravimétrico (TGA) se basa en el monitoreo continuo de los cambios de masa en una muestra debido al efecto de los cambios de temperatura. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se basa en el monitoreo de la entalpía asociada a los procesos experimentados por la muestra en función de la temperatura, lo cual permite inferir si es que los cambios de entalpía observados corresponden a procesos exotérmicos o endotérmicos. Al acoplar estas técnicas con espectrometría de masas (MS), se puede conocer qué especie química es responsable de los cambios de masa en una muestra, además de conocer la entalpía asociada a esa especie química.

Se colocaron 10 mg de polvo en un crisol de alúmina. Los análisis fueron llevados a cabo en un equipo Netzch STA 449 F1 Jupiter acoplado a un espectrómetro de masas Netzch QMS 403 D Aëolos. El crisol con el polvo fue colocado dentro del horno de calentamiento. Se realizó una rampa de calentamiento de 20 °C/min desde 30 hasta 1 200 °C. El aire circundante fue evacuado hasta alcanzar una presión de 66.7 mbar y posteriormente se llenó con N₂ como gas acarreador hasta 1 000 mbar. Los gases fueron transferidos hacia el espectrómetro de masas mediante un flujo de 70 mL/min. El análisis de masas se llevó a cabo mediante un sistema de ionización de impacto electrónico con una energía asociada de 70 eV. El monitoreo de las especies químicas se realizó mediante un método selectivo de iones siguiendo las especies químicas con m/z: 16, 30, 32, 44 y 46.

4.1.4.2 FTIR (*Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier*)

Esta técnica se basa en la oscilación armónica de los enlaces químicos ocasionada al someter un compuesto a este tipo de radiación. Esto permite determinar la presencia de los distintos grupos funcionales presentes en una muestra.

Para realizar el análisis se empleó un espectrofotómetro de transformada de Fourier de la marca Perkin Elmer modelo Spectrum 400. El intervalo de medición fue de 400 a 4000 cm^{-1} . La resolución espectral fue de 1 cm^{-1} con una reproducibilidad de la longitud de onda de $\pm 0.02 \text{ cm}^{-1}$. La relación señal-ruido fue mayor a 50 000 dando como resultado una raíz cuadrada media de la señal de 174 800 para 60 segundos de medición a 4 cm^{-1} . La muestra fue disuelta levemente en nujol. Se hizo una comparación con el espectro infrarrojo obtenido del NIST obtenido a partir de estándares de ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , NO_2^- y NO_3^- de sodio.

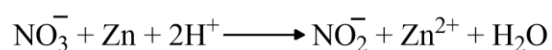
4.1.4.3 UV-Vis (*Espectroscopía Ultravioleta-Visible*)

Para la detección de especies mediante el uso de espectroscopía en la región UV-Vis se realizó una técnica colorimétrica basada en la formación de azocompuestos mediante la reacción de Greiss. Esta técnica se basa en la detección del ion nitrito mediante su interacción con sulfanilamida y naftiletildimina (NEDA), también conocida como reactivo de Greiss. Para adicionar la posible detección de nitratos se debe incorporar la reducción de nitratos a nitritos.

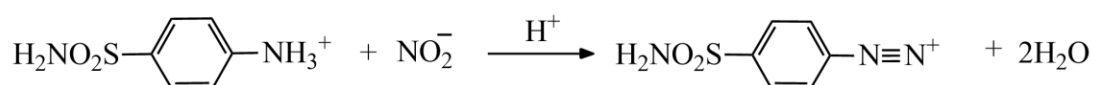
Con la información anterior, se realizó la detección de nitritos a partir de dos pasos y la de nitratos mediante tres pasos. El primer paso (exclusivo para la

detección de nitratos) consistió en la reducción de nitratos a nitritos. Esto se realizó tomando 0.2 g de muestra disolviéndolos en 2 mL de agua bidestilada. A esta disolución se le adicionó un exceso de Zn en presencia de NaCl en condiciones ácidas (H_3PO_4). Una vez que el ion nitrato había sido reducido al ion nitrito, se adicionó sulfanilamida, la cual reacciona con este ion para formar una sal en medio ácido. Por último, la sal formada se une con la NEDA para formar una sal de diazonio de color violeta (Figura 44).

Paso 1. Reducción del ión nitrato a nitrito catalizada por Zn en medio ácido:



Paso 2. Formación de una sal de diazonio a partir del ión nitrito:



Paso 3. Formación del azocompuesto colorido mediante la adición del reactivo de Griess:

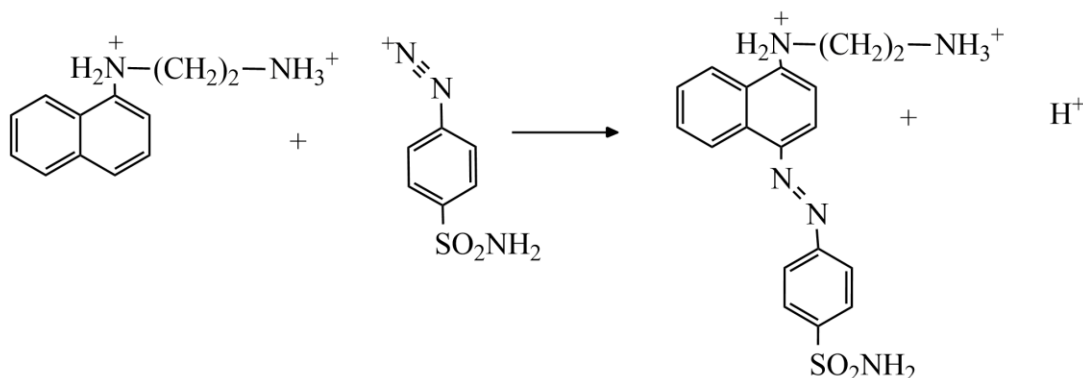


Figura 44. Se muestran los pasos necesarios para la formación de un azocompuesto colorido de color violeta. El primer paso solamente sirve para la reducción del ion nitrato a nitrito. La cuantificación de nitritos en una muestra puede hacerse sin este paso. El segundo paso muestra la formación de una sal de diazonio en la sulfanilamida mediante la reacción con el ion nitrito en medio ácido. Por último, la sal de diazonio reacciona con NEDA, también conocido como reactivo de Griess, para formar el azocompuesto colorido.

La detección fue realizada introduciendo celdas de cuarzo dentro de un espectrofotómetro UV-Vis Cary 100 de Varian/Agilent en un intervalo espectral de 350 a 750 nm. La longitud de paso óptico fue de 1 cm. La velocidad de barrido fue

de 600 nm/min y fue realizado en el modo de doble haz. Antes de introducir las muestras se hizo un estudio con estándares de NO_2^- y NO_3^- de sodio. En éste se determinó que la absorción óptima del compuesto se encontraba a 540 nm. Por último, la determinación de nitratos se calculó restando la señal obtenida de la determinación de nitritos a la señal obtenida a partir de la reducción total de la muestra empleando Zn y NaCl en medio ácido.

4.1.4.4 PXRD (Difracción de rayos X en polvos)

Este método consiste en la pulverización de la muestra para formar polvo compuesto por partículas finas orientadas completamente al azar. El polvo obtenido es colocado en un portamuestras para ser introducido en el difractómetro y ser sometido al haz de rayos X. Para asegurar que la orientación de las partículas finas es completamente aleatoria, el eje del portamuestras se hace girar en el camino del haz durante la exposición, mientras que el detector gira alrededor para tomar las señales de la difracción. En este método cada uno de los cristales dentro del polvo difractará la luz en un plano frente al haz de rayos X, por lo tanto, aunque la mayoría de los cristales de la muestra no vayan a difractar la luz hacia el detector, se considera que hay los suficientes cristales orientados correctamente para dar señales positivas. La distribución aleatoria de los cristales generará una serie de círculos concéntricos de los rayos difractados, cuyo radio, respecto al centro del patrón corresponderá a una señal característica de una fase cristalina dentro de la muestra. Cada una de esas señales presentará una intensidad relativa de respuesta respecto al ángulo 2θ producido por la difracción.

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

La cuantificación se realizó a partir del método de Rietveld haciendo una comparación de las bases de datos ICSD e ICDD con los resultados experimentales. El método emplea un enfoque integral de mínimos cuadrados que permite perfeccionar un perfil de línea teórica hasta que coincida perfectamente con el perfil experimental. Adicionalmente, el método se aplica al intervalo angular total del patrón de difracción incrementando la precisión de los datos adquiridos. Los principales ajustes para el refinamiento de los datos se realizan a la forma del pico, la cual podría ser influenciada por la disposición y aleatoriedad de la distribución de los polvos. Para lograr una cuantificación completa de la muestra, se requiere que el perfil teórico coincida a la perfección con el experimental.

4.1.4.5 IC (Cromatografía de iones)

Para realizar el análisis mediante cromatografía de iones se tomaron 0.05 g de los polvos producidos a partir de la irradiación. Éstos fueron disueltos en 10 mL de agua desionizada. Posteriormente, se preparó una segunda disolución empleando 50 μ L de la primera y llevándola a un aforo de 1 mL. Se tomaron 10 μ L

de esta disolución y fueron inyectados a un cromatógrafo de líquidos de la marca Waters, constituido por un automuestreador modelo 717 plus, un sistema de bombeo binario modelo 1525 y un detector de conductividad modelo 432. Como fase estacionaria se empleó una columna analítica de intercambio aniónico Waters IC Pak Anión con un diámetro interno de 4.6 mm, una longitud de 75 mm y un tamaño de partícula de 5 μm . La columna está hecha de acero inoxidable y está empacada con una resina de polimetacrilato con grupos funcionales de amonio cuaternario. Como fase móvil se empleó una mezcla compuesta por 20 mL de butanol, 120 mL de acetonitrilo y 20 mL de un concentrado de gluconato/borato de sodio por litro de disolución. El análisis se realizó en modo isocrático a una tasa de 1 mL/min. Para verificar la presencia de los iones se utilizaron dos disoluciones de referencia certificadas. La primera, denominada Multi Element IC Std Solution A que contenía los siguientes aniones: Br^- , Cl^- , F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} y NO_3^- . La segunda denominada Multi Element IC Std Solution B que contenía al anión NO_2^- . Ambas soluciones provienen de la compañía High Purity Standards y contienen a los aniones en una concentración de $100 \pm 1 \mu\text{g/mL}$ en agua. La metodología para realizar el análisis cromatográfico fue previamente montada y validada (Ramírez, 2018).

4.2 Metodología: Estudio del ion hipoclorito como producto de degradación de percloratos en el experimento Labeled Release

4.2.1 Determinación de la especie oxidante en el experimento Labeled Release

4.2.1.1 Preparación de disoluciones

Se prepararon disoluciones (0.1 M) de las especies oxidadas de cloro que pudieron haber sido detectadas por la misión Viking: ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- y de formiato de sodio (HCOONa), una de las moléculas empleadas como nutriente por la misma misión. Los reactivos fueron comprados a la compañía Sigma Aldrich cuya pureza fue de: 10.0 – 15.0 %, ≥ 99.0 %, ≥ 99.0 %, ≥ 99.8 % y ≥ 99.0 % respectivamente. Todas las disoluciones fueron colocadas en reactores de vidrio, los cuales fueron sellados posteriormente. Una vez hecho esto, los reactores fueron colocados por una hora en la línea de vacío para retirar todo el dióxido de carbono que pudiese estar disuelto en ellos.

4.2.1.2 Realización del experimento

1 mL de cada una de las disoluciones de los compuestos clorados fue colocado en reactores de vidrio distintos, éstos fueron sellados con tapas metálicas de tipo headspace de 20 mm de diámetro de la marca Agilent y posteriormente fueron sometidos a vacío por 15 minutos. Una vez hecho esto se tomó 1 mL de la disolución de formiato de sodio y se introdujo en el reactor de cada una de las especies cloradas. Después se tomaron 0.1 mL de los gases en el interior del reactor empleando la técnica de headspace. Para ello se empleó una jeringa para cromatografía de gases de 2 mL de la marca Dynatech Precision Sampling Corp

con el sistema de sellado Pressure-Lok. Los gases fueron introducidos a un cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas Varian 4000. La separación de gases se llevó a cabo en una columna PoraBOND Q CP7352 de la marca Agilent. Ésta tiene un diámetro interno de 0.32 mm, una longitud de 50 m y un tamaño de partícula de 5 μm . El programa de temperatura fue elaborado para obtener la mejor separación del ion con m/z 44 correspondiente a dióxido de carbono en un periodo corto de tiempo (15 min). Se seleccionó un método de ion selectivo cuyo programa consistió en una isoterma de 50 °C por 5 min, posteriormente los gases fueron sometidos a una rampa de calentamiento de 20 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 240 °C, la cual se mantuvo solamente durante medio minuto. Las mediciones fueron realizadas después de 0.008, 0.16, 1 y 24 h.

4.2.2 Simulación del experimento Labeled Release empleando el ion hipoclorito

4.2.2.1 Preparación del suelo

Se seleccionó una muestra de lava aún fundida proveniente de Hawái de una zona aledaña al volcán Kilauea en el desierto de Ka'u. Esta lava fue sometida a un shock térmico con agua fría. Esto ocasionó la solidificación y fragmentación de la lava en trozos de vidrio basáltico de distinto tamaño. Este tipo de suelo fue seleccionado debido a que el basalto Hawaiano tiene propiedades análogas al suelo de Marte. Las propiedades principales compartidas entre el suelo de Hawái y el suelo marciano son: la mineralogía, el tamaño de partícula, su densidad, porosidad,

un origen geológico similar y una abundancia molecular semejante (p. ej. Seelos et al., 2010; Valdivia, 2009). Los trozos de basalto reposaron en un contenedor de vidrio durante varios meses. Posteriormente se tomaron varios trozos de basalto y fueron pulverizados manualmente en un mortero de ágata hasta lograr que la consistencia fuera similar a la de un suelo seco.

El basalto pulverizado fue colocado en el interior de un crisol cerámico. Éste fue calentado en un horno de calentamiento tipo mufla Fisher Isotemp hasta alcanzar una temperatura de 500 °C, la cual se mantuvo por tres horas para eliminar la materia orgánica y los microorganismos del suelo. Después se tomaron 5 cm³ del suelo procesado, los cuales fueron introducidos a un reactor de vidrio (el cual también fue sometido al mismo tipo de calentamiento) compuesto por un cilindro de vidrio marca Pyrex de 16 cm de longitud con una base semiesférica de 2.5 cm de diámetro. El cilindro de vidrio fue adaptado con la boquilla de un vial en un costado en forma diagonal y una llave de teflón con tres empaques de tipo o'ring para alto vacío en la parte superior (Figura 45).



Figura 45. Se muestra el reactor de vidrio empleado para realizar los experimentos simulados de LR. Se puede apreciar que el cuerpo está formado principalmente por un cilindro de vidrio adaptado con la boquilla de un vial en uno de sus costados. En la parte superior se muestra la adaptación para poder someter el dispositivo a la entrada o evacuación de gases.

4.2.2.2 Preparación de disoluciones

Se prepararon disoluciones (10^{-2} M) de hipoclorito de sodio (NaClO) y formiato de sodio (HCOONa). Mas adelante se justificará la razón por la cual se empleó hipoclorito y no las demás especies oxidadas de cloro. Los reactivos empleados fueron comprados a la compañía Sigma Aldrich cuya pureza fue de: 10.0 – 15.0 % y ≥ 99.0 %, respectivamente. Una vez hecho esto, los reactores fueron colocados por una hora en la línea de vacío para retirar todo el dióxido de carbono que pudiese estar disuelto en ellos.

4.2.2.3 Realización del experimento

Una vez que se había removido la materia orgánica y los microorganismos del suelo mediante calentamiento, se introdujeron 5 cm³ de suelo en un reactor de vidrio que había experimentado el mismo proceso de calentamiento, ambos componentes fueron reintroducidos al horno de calentamiento tipo mufla Fisher Isotemp y fueron sometidos de nuevo a un calentamiento de 500 °C por una hora para asegurar que la muestra de suelo no tuviera ningún tipo de contaminación. Una vez enfriado, el vial fue cerrado con la llave de vacío hecha de teflón con anillos para sellado de vacío tipo o'ring. También fue sellado con una tapa metálica de tipo headspace para viales de 20 mm de diámetro de la marca Agilent. Posteriormente se inyectaron 0.1 mL de la disolución de NaClO en el reactor logrando que el suelo quedara humedecido por completo sin la formación de un sobrenadante. Después se evacuaron los gases del reactor para retirar el dióxido de carbono que pudiese estar disuelto en la disolución y se dejó experimentando vacío hasta que el líquido se hubiera secado prácticamente por completo para simular el suelo marciano que

prácticamente no contiene agua, pero podría contener el ion hipoclorito. El vial fue retirado de la línea de vacío y se le inyectaron 0.1 mL de la disolución de formiato de sodio simulando la adición de nutriente realizada por el experimento LR. Para extraer los gases producidos e introducirlos al cromatógrafo se empleó el mismo procedimiento realizado en el apartado 4.2.1.2 de este documento. Las mediciones fueron realizadas inmediatamente después de la inyección, y diariamente durante ocho días. Los reactores se mantuvieron todo el tiempo dentro de un baño de temperatura a 10 °C para simular las condiciones del experimento LR. Para lograr el control de temperatura se sumergieron las cámaras en un baño de 25 – 35 % de agua y una mezcla de glicoles de 65 – 75 % de la marca Bardahl. La temperatura fue controlada mediante un baño térmico de recirculación Thermo Scientific NESLAB RTE-7. El baño se mantuvo completamente tapado durante todo el experimento a excepción de los momentos en los que se extrajeron los gases para ser inyectados en el cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas. Los experimentos fueron realizados por triplicado. El resumen de todo el proceso experimental se muestra en la figura 46.

Para corroborar los experimentos de la misión Viking se repitieron los experimentos incorporando un control de calentamiento de 160 °C por tres horas (entre los pasos 6 y 7). Este control fue realizado de acuerdo con los controles realizados por el experimento LR. Adicionalmente se hizo la comparación de los datos obtenidos en los experimentos con los datos obtenidos directamente por el experimento LR en Marte. Cabe destacar que la comparación se realizó con los datos del primer ciclo del experimento LR del primer “lander” Viking (Slavney & Arvidson, 2019). También se hizo una comparación de los experimentos con el aire

de la atmósfera para asegurar que los resultados obtenidos no fueran producto de una fuga en los reactores.

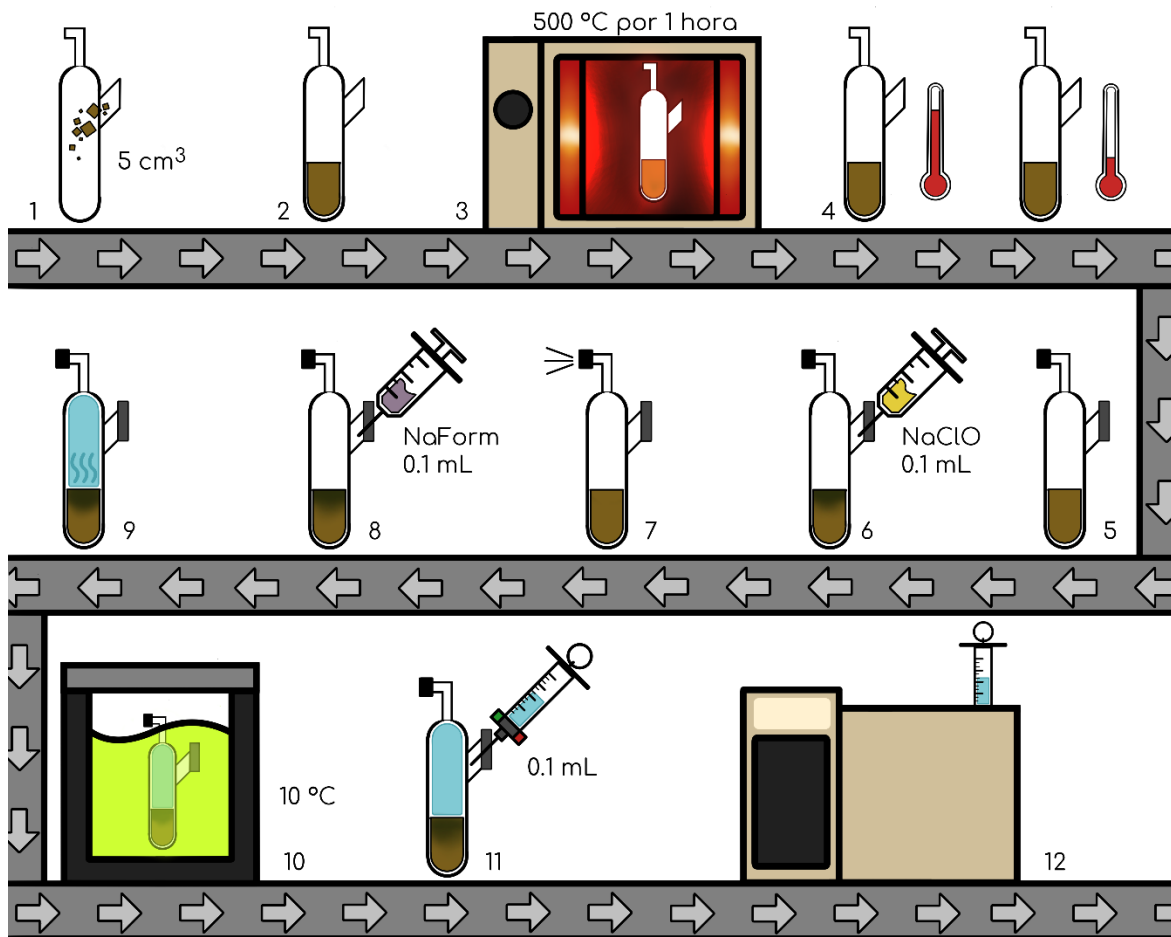


Figura 46. Esquema de la metodología empleada para replicar los experimentos LR de la misión Viking. Se muestra que se agrega suelo al reactor (1) hasta cubrir 5 cm³ de suelo que quedó depositado en el fondo (2). El suelo contenido fue introducido a un horno tipo mufla donde fue calentado hasta alcanzar una temperatura de 500 °C por una hora (3). El reactor se dejó enfriar (4) y fue cubierto con una llave de vacío hecha de teflón con anillos tipo o´ring y con una tapa tipo headspace para vial (5). Posteriormente se inyectaron 0.1 mL de NaClO (6). Los gases fueron evacuados y se dejó secar el suelo mediante vacío (7). Después se inyectaron 0.1 mL de formiato de sodio (NaForm) como nutriente (8). La adición de esta sustancia comenzó a producir gases (9). El reactor se mantuvo a una temperatura de 10 °C en un baño recirculador de glicoles y agua (10). Diariamente se tomaron muestras de los gases liberados mediante una jeringa para cromatografía de gases (11), las cuales fueron introducidas a un cromatógrafo para su análisis posterior.

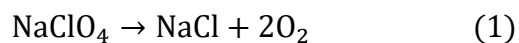
5. Resultados y análisis

5.1 Resultados: Formación de nitratos y percloratos mediante descargas eléctricas

Los resultados obtenidos en este apartado fueron trabajados y publicados en conjunto en el artículo de Martínez-Pabello, P., Navarro-González, R., **Walls, X.**, et al. (2019). Adicionalmente pueden ser consultados en la tesis de doctorado de Martínez-Pabello, P. (2019).

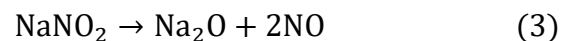
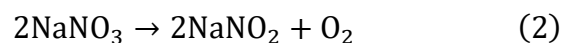
5.1.1 TGA-DSC-MS (Análisis Termogravimétrico)

En la figura 47 se pueden observar los resultados obtenidos mediante los análisis térmicos simultáneos. Como se analizó en capítulos anteriores, en los cuales se hablaba sobre la detección de especies clorooxigenadas en Marte, una señal indicativa de ellas es la detección del ion con m/z 32, correspondiente a la descomposición térmica de percloratos a cloruro de sodio y oxígeno mediante la siguiente reacción:



En el termograma de la figura 47 se aprecia que existe una pérdida de masa correspondiente al ion con m/z 32 de aproximadamente 0.1 % en el intervalo de 550-600 °C. Se corroboró que la pérdida de masa corresponde a perclorato de sodio mediante el uso de un estándar del mismo compuesto mediante el uso de las mismas condiciones. Tras la integración del área de la masa perdida, se obtuvo el resultado de una concentración de perclorato de sodio de 0.2 ± 0.1 %.

Adicionalmente se detectó otra pérdida de masa en el intervalo de 620 – 840 °C. Esta corresponde con la descomposición de nitrito y nitrato de sodio de acuerdo con las siguientes reacciones:



De acuerdo con la integración del área obtenida a partir de las señales de los iones con m/z 32 y 30, se infiere que la concentración de nitratos corresponde a $6.0 \pm 0.6 \%$. A partir de los datos anteriores se determinó la relación entre los nitratos y los percloratos detectados en la muestra, dando como resultado un valor de $\frac{\text{NO}_3^-}{\text{ClO}_4^-} = 30$. Adicionalmente, existe una señal exotérmica a aproximadamente 815 °C, la cual podría corresponder a la fusión del cloruro de sodio restante. Por otra parte, se presenta una pérdida de masa de prácticamente 93 % en el intervalo de 860 – 1060 °C, lo cual probablemente corresponda con la volatilización del cloruro de sodio.

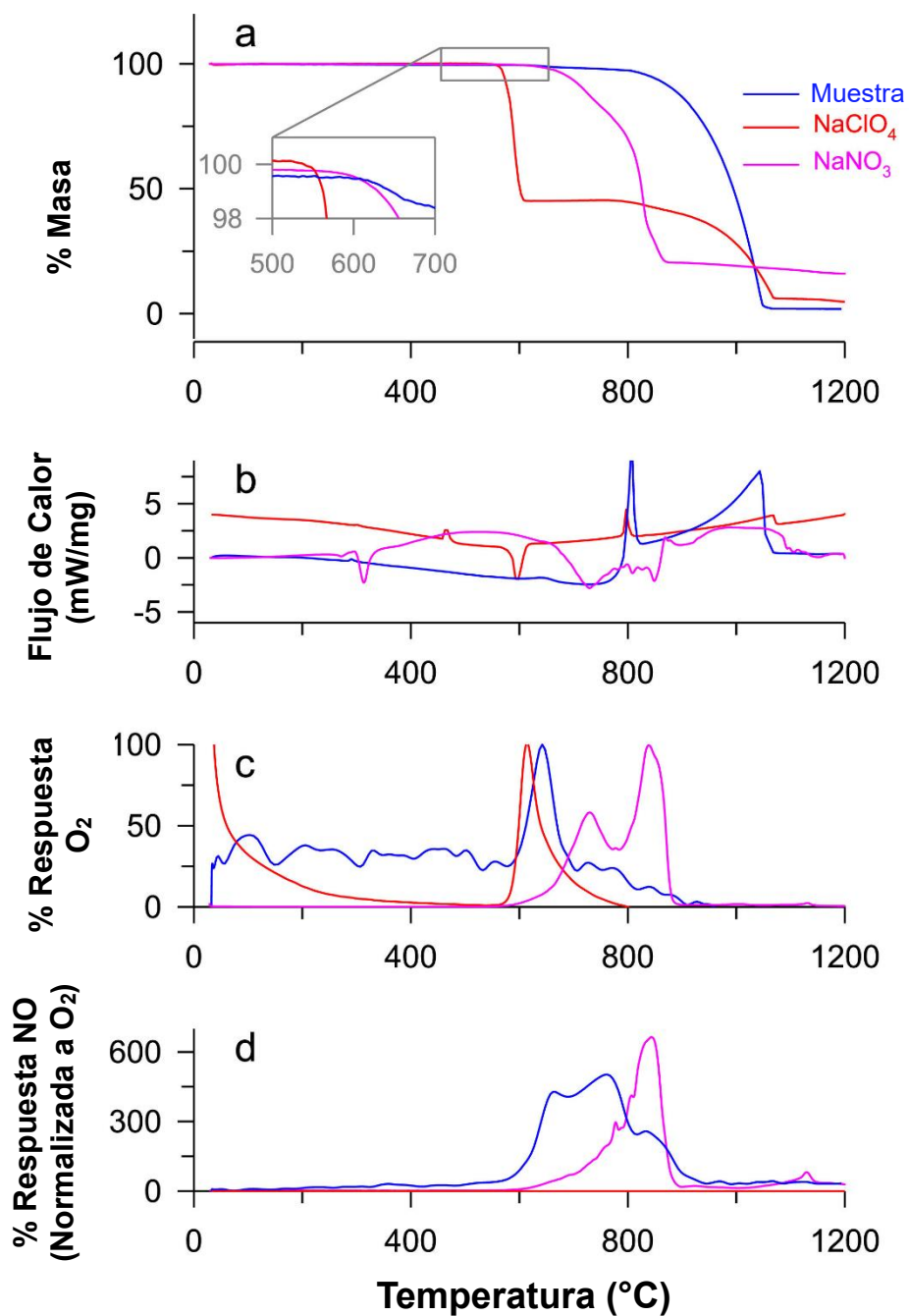


Figura 47. Termogramas obtenidos a partir de los análisis térmicos simultáneos. Se hizo una comparación entre los productos de la irradiación junto con estándares de perclorato y nitrato de sodio. a) muestra la sección correspondiente al intervalo de temperatura de 500 a 700 °C, donde se puede apreciar una pérdida de masa que podría corresponder al ion 32, también se aprecia que a partir de los 600 °C comienza una segunda pérdida de masa que podría corresponder al ion 32. b) Se muestran las señales calorimétricas asociadas a las muestras. Se puede apreciar un flujo endotérmico de la muestra en el intervalo de 300 – 780 °C, donde comienza un pico exotérmico pronunciado que alcanza un máximo a aproximadamente 815 °C indicando la fusión del NaCl. A una temperatura de aproximadamente 1 000 °C se presenta otra señal pronunciada que podría indicar la volatilización del NaCl. c) Se muestra la respuesta obtenida para la liberación de oxígeno. Se puede apreciar que la señal característica de los percloratos corresponde con la señal de la muestra. d) Se muestra la respuesta normalizada del NO. Claramente se aprecia que el perclorato de sodio no presenta ninguna señal asociada con esta especie, mientras que el estándar de nitrato de sodio y la muestra sí. Las señales obtenidas parecen coincidir entre sí, aunque hay un pequeño desfase en la muestra hacia temperaturas menores.

5.1.2 FTIR (*Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier*)

En la figura 48 se muestran los análisis espectroscópicos obtenidos mediante espectroscopía IR de la muestra de irradiación y su comparación con los espectros de las sales puras de nitrito, nitrato, clorito, clorato y perclorato de sodio. En la figura 48a se aprecian los tres modos vibracionales característicos del ion nitrito. Se puede apreciar el movimiento vibracional de tensión simétrica a $1\,325\text{ cm}^{-1}$, el movimiento vibracional de tensión asimétrica a $1\,265\text{ cm}^{-1}$ y el movimiento vibracional de flexión simétrica a 824 cm^{-1} . Claramente se puede observar que la señal característica de esta especie corresponde al movimiento vibracional de tensión asimétrica (ν_3). Al hacer una comparación con el espectro IR de la muestra (Figura 48f), se puede apreciar que esta señal no está presente o en caso de estarlo, el ion se encontraría en una concentración tan baja que ocasionaría que la señal estuviera enmascarada por otras señales más intensas.

En la figura 48b se aprecian los modos vibracionales característicos del ion nitrato. Se pueden apreciar los movimientos vibracionales de flexión a 720 cm^{-1} (antisimétrico) y a 831 cm^{-1} (fuera del plano). Por otra parte, se puede apreciar el movimiento vibracional característico de la especie a $1\,371\text{ cm}^{-1}$ el cual corresponde a un movimiento de tensión asimétrica. Al comparar este espectro con aquel obtenido para la muestra (Figura 48f), se puede apreciar que la señal sí está presente y parecería ser la señal predominante en la muestra.

En la figura 48c se aprecian los modos vibracionales característicos del ion clorito. En el espectro se encuentran marcados los dos más importantes (ν_1 y ν_3). El primero de ellos tiene una intensidad muy baja y corresponde al movimiento vibracional de tensión simétrica. El segundo de ellos presenta una señal intensa y

característica correspondiente al movimiento vibracional asimétrico. Al hacer la comparación con el espectro de la muestra (Figura 48f), se puede apreciar que ésta no parece presentar esta señal.

En la figura 48d se aprecian los modos vibracionales característicos del ion clorato. Se puede apreciar que la señal del movimiento vibracional de flexión simétrica (ν_2) observada a 610 cm^{-1} presenta una menor intensidad que la señal del movimiento vibracional de tensión asimétrica (ν_3), la cual se encuentra acompañada por la señal del movimiento vibracional de tensión simétrica a 987 cm^{-1} . Estas señales no parecen estar presentes en el espectro de la muestra (Figura 48f), lo cual indicaría que esta especie no se encontraba presente.

En la figura 48e se aprecian los modos vibracionales característicos del ion perclorato. Se pueden observar un par de señales a 627 cm^{-1} , las cuales corresponden al movimiento vibracional ν_4 . Por otra parte, se observa una señal de mayor intensidad y amplitud a 1100 cm^{-1} , la cual caracteriza a esta especie. Se puede apreciar que el espectro obtenido de la muestra (Figura 48f) presenta una señal que puede atribuirse a la presencia de este ion.

Para corroborar la presencia de estas especies se hizo la deconvolución de los picos (Figura 48g) de los nitratos y percloratos presentes en la muestra. Se puede apreciar que es posible discernir tanto a los nitratos como a los percloratos.

La integración de las áreas bajo las curvas indica que la relación $\frac{\text{NO}_3^-}{\text{ClO}_4^-} = 11.8$.

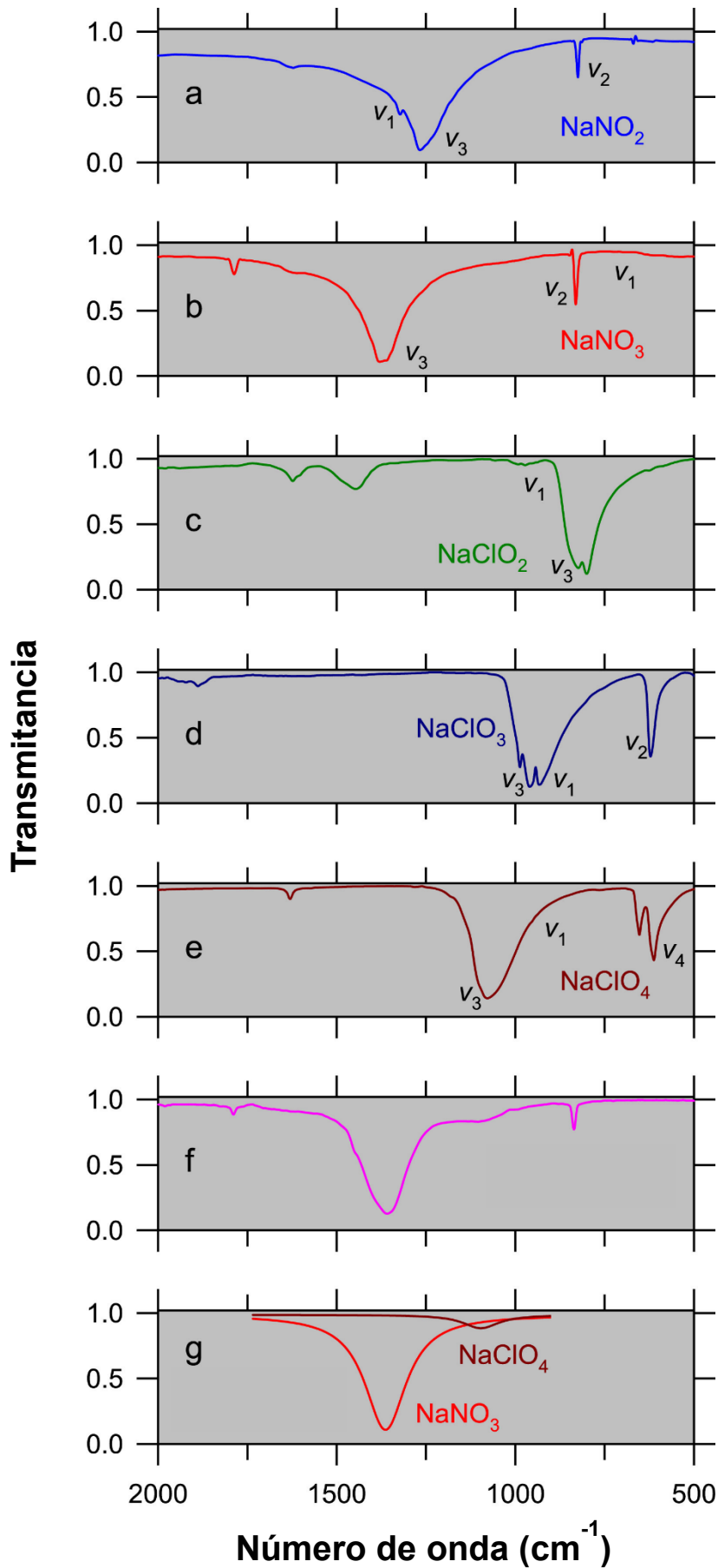


Figura 48. Se muestra el espectro IR de nitrito (a), nitrato (b), clorito (c), clorato (d) y perclorato (e) de sodio comparados con el espectro obtenido a partir de los productos de la irradiación de NaCl (f). Se puede apreciar que el polvo producido a partir de la irradiación sólo presenta claramente señales características del ion nitrato y el ion perclorato. No parece haber evidencia de que los iones nitrito, clorito y clorato se encuentren presentes en la muestra, aunque sus señales podrían encontrarse enmascaradas. Por último (g), se muestra la deconvolución de las señales de las dos especies químicas (nitrato y perclorato de sodio) que presentan una mayor absorción en el espectro IR.

5.1.3 UV-Vis (*Espectroscopía Ultravioleta-Visible*)

En la figura 49 se pueden apreciar los espectros de absorción en la región UV-Vis. En la primera gráfica (Figura 49a) se pueden apreciar los datos obtenidos a partir de un estándar de nitrito de sodio. En esta gráfica se puede apreciar que la longitud óptima para la detección del azocompuesto es de 540 nm. Adicionalmente, estos datos sirvieron para hacer una comparativa con las muestras de la ablación láser bajo las dos atmósferas simuladas.

Las figuras muestran los espectros de absorción de las muestras de la ablación láser realizada bajo una atmósfera simulada de Marte actual (Figura 49b) y bajo una atmósfera simulada de Marte primitivo (Figura 49c). Las señales de mayor intensidad corresponden al proceso completo de reducción. Esto implica que estas señales incluyen la suma total de nitratos y nitritos. Para confirmar la producción de nitritos, se realizó el análisis espectroscópico a ambas muestras sin realizar el proceso de la reducción de los nitratos. Estos datos se muestran en las señales de menor intensidad. Los datos confirman que ambas muestras contienen nitratos y nitritos, se demuestra que la especie oxidada de nitrógeno que se forma en mayor proporción para ambas muestras son los nitratos y que se forma una mayor cantidad de especies oxidadas de nitrógeno bajo condiciones de Marte primitivo.

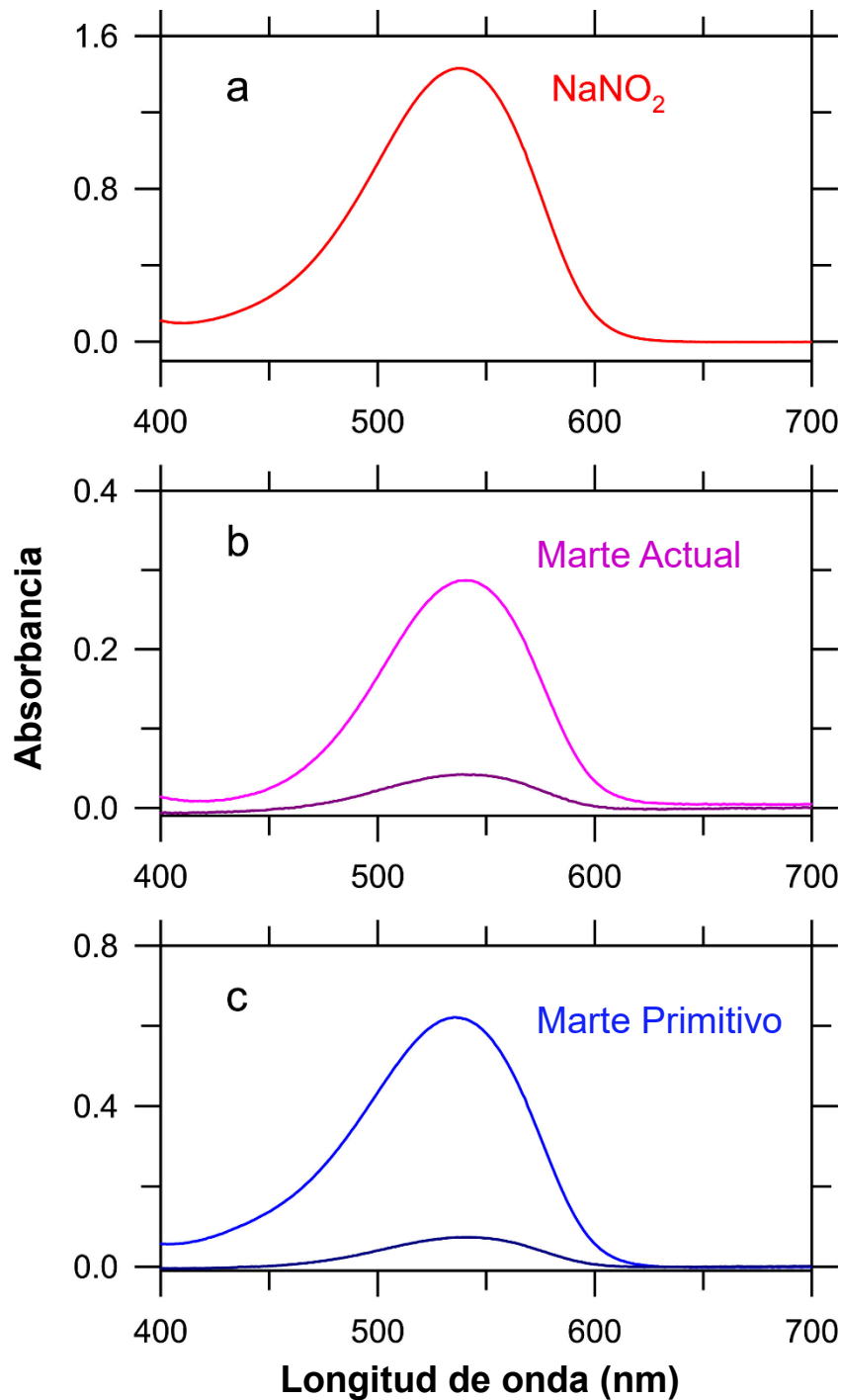


Figura 49. Se muestran los análisis espectrales en la región UV-Vis empleando la técnica de formación de un azocompuesto. a) Se puede observar la señal producida a partir del azocompuesto formado en un estándar de nitrito de sodio. Es posible distinguir que la señal presenta la mayor absorción a 540 nm. b) Se muestran los datos obtenidos a partir de una muestra sometida a ablación láser bajo una atmósfera actual de Marte. En rosa se muestra el espectro de absorción al realizar el proceso de reducción de nitratos. En violeta se muestra el espectro sin el proceso de reducción, indicando solamente la detección de los nitritos presentes. c) Se muestran los datos obtenidos a partir de una muestra sometida a ablación láser bajo una atmósfera primitiva de Marte. En azul claro se muestra el espectro de absorción al realizar el proceso de reducción de nitratos. En azul oscuro se muestra el espectro sin el proceso de reducción, indicando solamente la detección de los nitritos presentes.

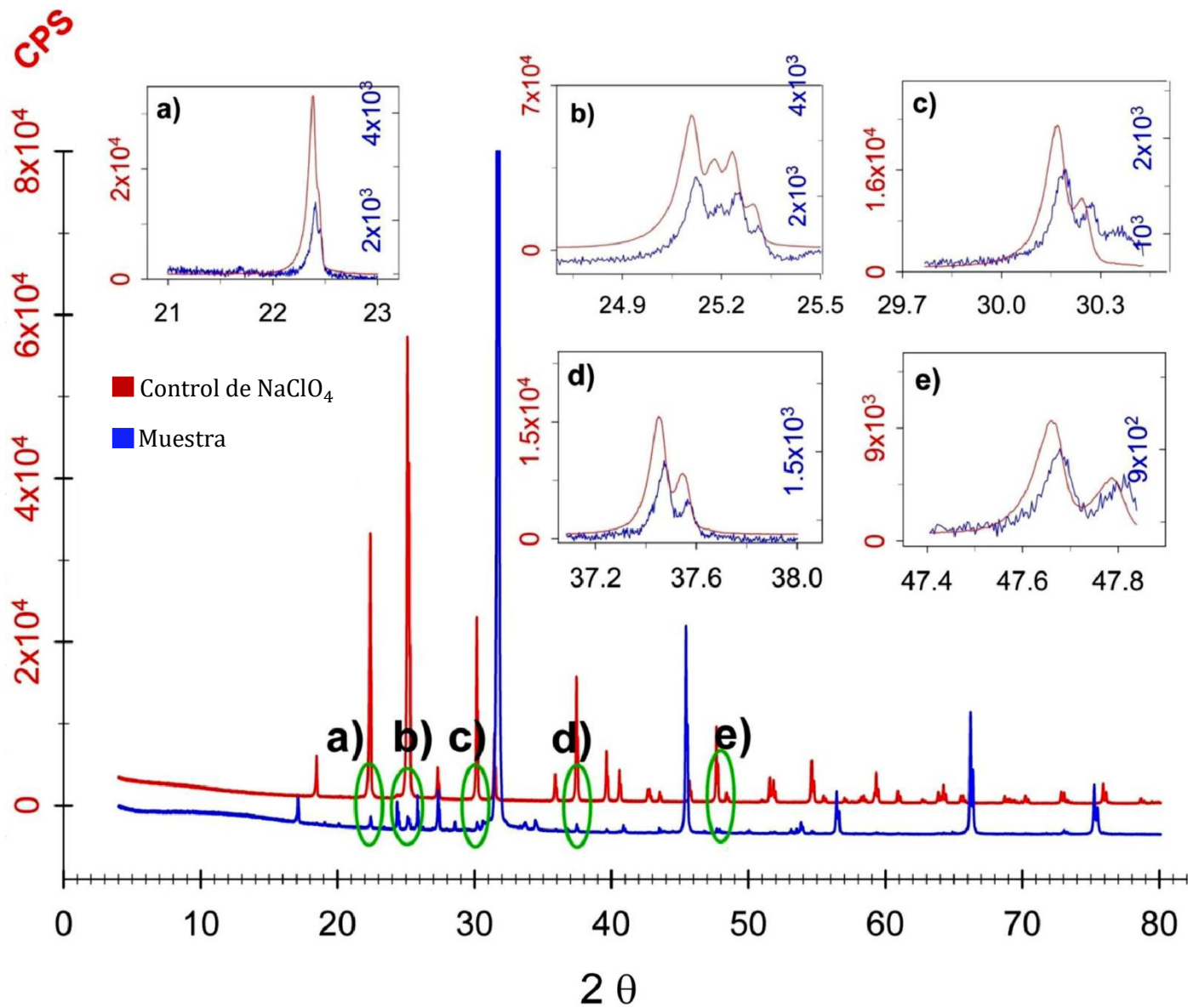


Figura 50. Se muestra una comparación de los difractogramas de la muestra y de un estándar de perclorato de sodio. a-e muestran las principales señales del perclorato expandidas.

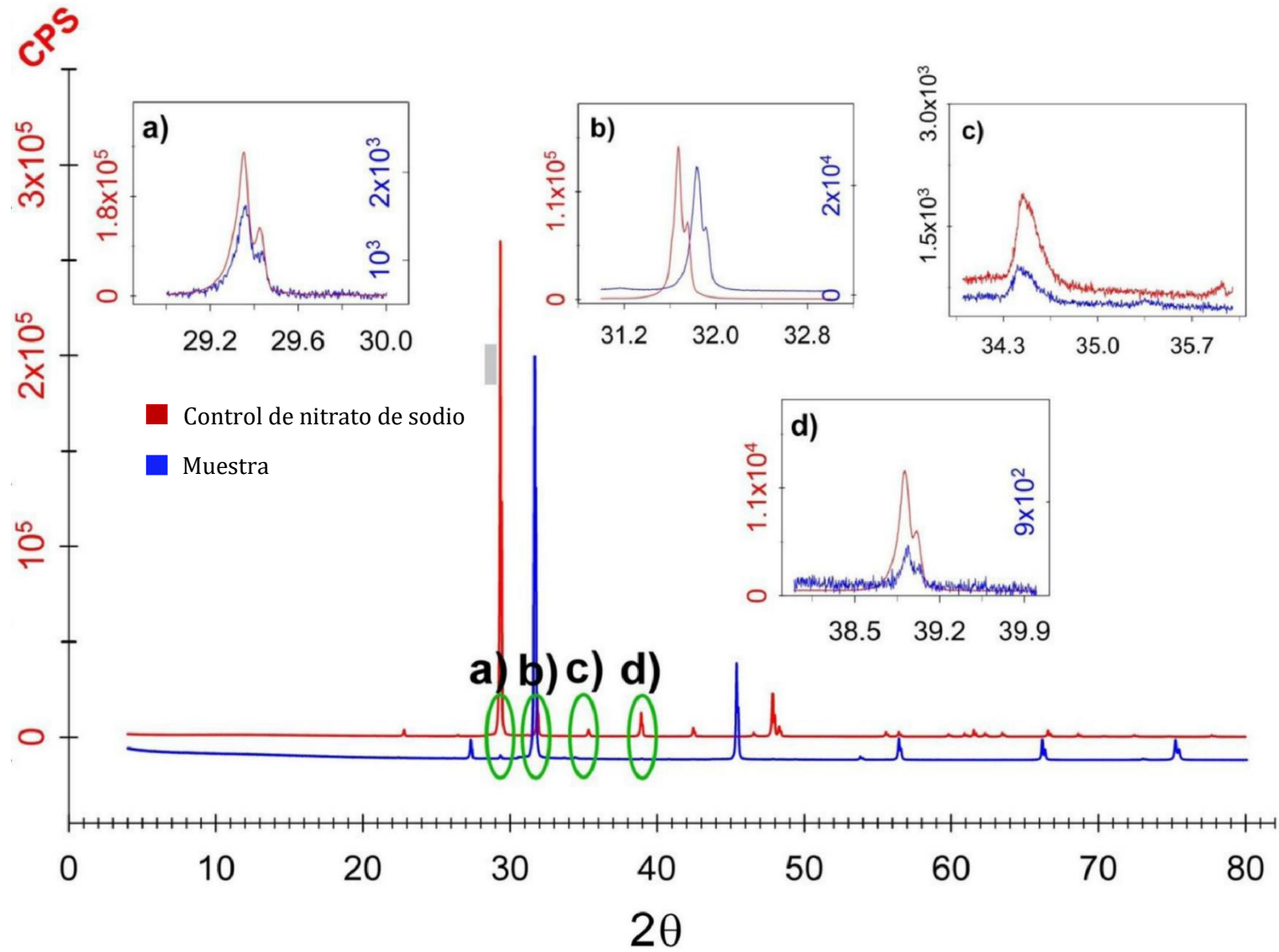


Figura 51. Se muestra una comparación de los difractogramas de la muestra y de un estándar de nitrato de sodio. a -d muestran las principales señales del nitrato expandidas.

5.1.4 PXR (Difracción de rayos X en polvos)

La figura 50 muestra el difractograma de la muestra obtenida a partir de la ablación láser realizada bajo una atmósfera de Marte actual y la comparación realizada con un estándar de perclorato de sodio (NaClO_4). Se determinó que las señales principales del difractograma corresponden en más del 95 % a NaCl. Sin embargo, se puede apreciar el desglose de algunas señales pequeñas (a-e) en el difractograma de la muestra. Éstas coinciden perfectamente con algunas de las señales principales del perclorato de sodio empleado como control. Adicionalmente se corroboró la coincidencia con esta especie mediante el uso de la base de datos de ICDD, cuya ficha 01 074 0998 coincide con la detección de perclorato de sodio. De acuerdo con esto, se realizó la cuantificación de esta especie mediante el método de ajuste de Rietveld. Se determinó que su abundancia era de 0.3 ± 0.5 %. Aunque la detección de esta especie está confirmada mediante esta técnica, la cuantificación presenta una gran incertidumbre al encontrarse cerca del límite de detección. Se intentó determinar la presencia de nitratos en esta muestra mediante el mismo método. Aunque el método de Rietveld aseguró la detección de nitratos, éstos no pudieron ser cuantificados. Esto se debe a que algunas señales eran demasiado pequeñas o estaban levemente desfasadas evitando un buen ajuste bajo el método de Rietveld.

La figura 51 muestra el difractograma obtenido para la muestra obtenida a partir de la ablación láser realizada bajo una atmósfera de Marte primitivo y la comparación realizada con un estándar de nitrato de sodio (NaNO_3). Este análisis sirvió como comparativo con el primer difractograma para corroborar la formación de nitratos en las muestras. Del mismo modo que el difractograma anterior, se

expandieron las señales más pequeñas (a-d) para mostrar la concordancia existente entre los nitratos presentes en la muestra y el estándar con la sal pura. Se puede observar que las señales concuerdan a la perfección. Adicionalmente se corroboró la coincidencia con NaNO_3 mediante el uso de la base de datos de ICDD, cuya ficha 98 004 3483 coincide con la detección de esta especie. De acuerdo con esto, se realizó la cuantificación de esta especie mediante el método de ajuste de Rietveld. Se determinó que su abundancia era de $1.6 \pm 0.5 \%$. A pesar de que esta especie se encuentra presente en mayor concentración que el ion perclorato, la detección se encuentra cerca del límite de detección. Esto implica que la concentración obtenida a partir de este método posee una gran incertidumbre. Cabe destacar que los análisis realizados también confirmaron la presencia del ion perclorato, sin embargo, la concentración exacta no pudo ser cuantificada debido a que algunas señales eran demasiado pequeñas o estaban levemente desfasadas evitando un buen ajuste.

5.1.5 IC (Cromatografía de iones)

La figura 52 muestra los cromatogramas obtenidos para la cuantificación de iones en la muestra. En éstos, se muestra la comparación de los cromatogramas obtenidos para las muestras de la ablación láser con los cromatogramas obtenidos para las dos soluciones estándar que sirvieron para validar el método. Los iones nitrato y nitrito en general se pueden separar correctamente mediante el uso de la columna IC-Pak Anion HR (Alltech, 1998). Esto se puede corroborar en la figura 52a dónde se presenta el uso de las dos disoluciones estándar. Desafortunadamente, como se puede apreciar en los cromatogramas de las muestras (Figuras 52b y 52c),

el polvo obtenido a partir de la ablación láser contenía un exceso del ion cloruro. Este exceso pudo haber ocasionado un traslape entre la señal del cloruro con el nitrito, lo cual podría haber evitado la separación de ambos aniones. Sin embargo, los cromatogramas obtenidos (Figuras 52b y 52c), no parecen indicar la presencia del ion nitrito, pero si del ion nitrato. En estos cromatogramas se observa que el exceso del ion cloruro no parecería haber enmascarado al ion nitrito. De acuerdo con la información obtenida a partir de la integración de las señales cromatográficas, el rendimiento de los nitratos fue de 0.2 % para el polvo obtenido mediante la ablación realizada dentro de una atmósfera simulada de Marte actual. Por otra parte, el rendimiento obtenido para la formación del ion nitrato mediante la ablación láser dentro de una atmósfera simulada de Marte actual fue de 1.3 %.

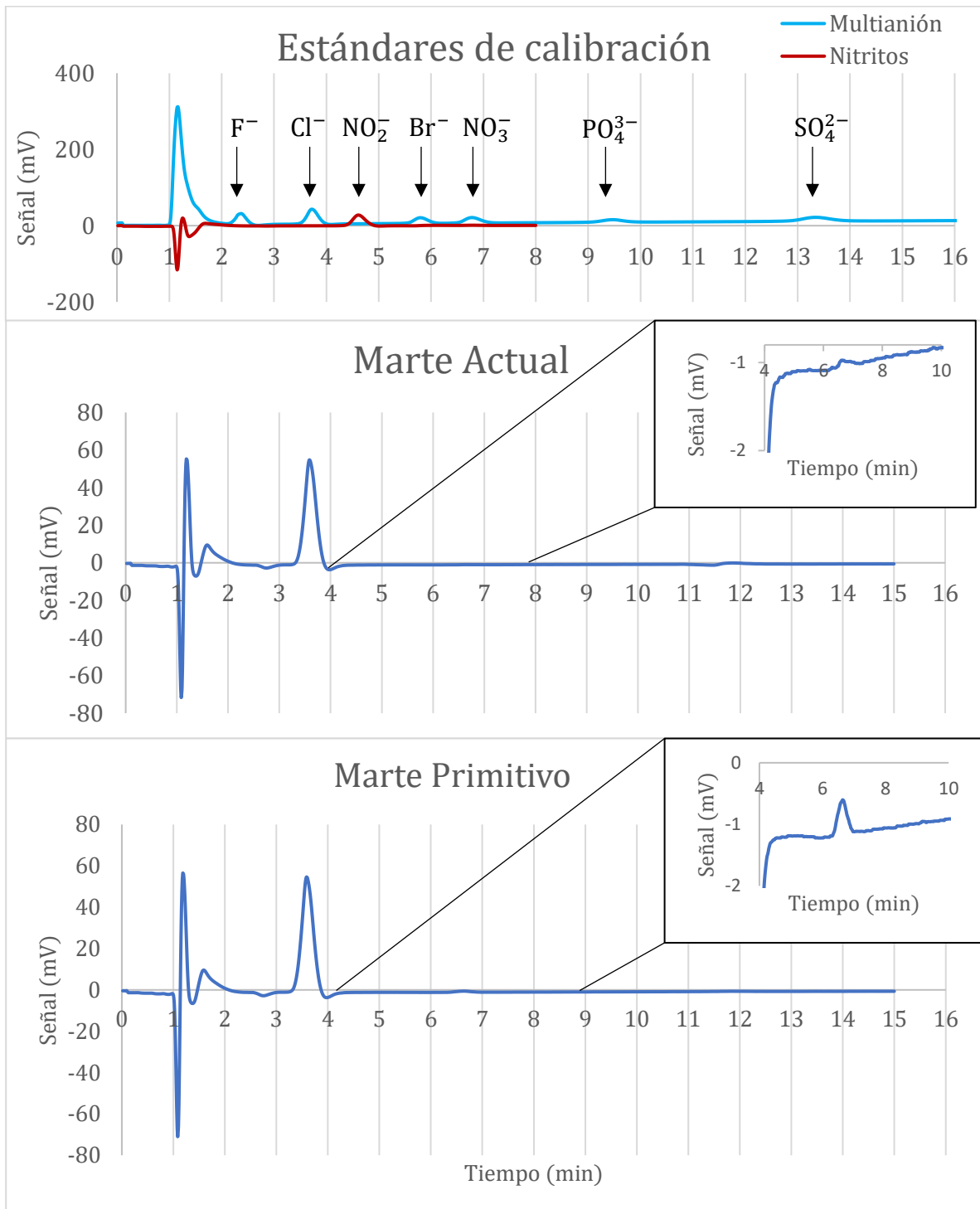


Figura 52. Se muestran los cromatogramas obtenidos mediante la cromatografía de iones. a) Se muestran las principales señales detectadas al emplear dos estándares de calibración. b) Se aprecia el cromatograma obtenido para los productos de la ablación dentro de una atmósfera simulada de Marte actual. c) Se aprecia el cromatograma obtenido para los productos de la ablación dentro de una atmósfera simulada de Marte primitivo.

5.2 Resultados: Estudio del ion hipoclorito como producto de degradación de percloratos en el experimento Labeled Release

Estos experimentos continúan el trabajo realizado por Martínez-Pabello (2012, 2014). En aquellos experimentos se simulaba el experimento LR mediante equilibrios químicos empleando disoluciones de cromo y ácido sulfúrico. Antes de iniciar los experimentos se hicieron pruebas cualitativas en las cuales se comprobó que cada una de las especies químicas empleadas en estos trabajos eran capaces de oxidar el formiato de sodio a dióxido de carbono de forma independiente. Otro problema con estos experimentos es que no eran capaces de cubrir todos los requisitos del agente detectado por la misión Viking. Esto llevó a proponer un método más simple y que cubriera la mayoría de las cantidades, concentraciones y controles empleados por el experimento LR en Marte.

5.2.1 Determinación de la especie oxidante en el experimento Labeled Release

La figura 53 muestra la recopilación de los experimentos realizados para determinar la posible especie oxidante detectada por el experimento de liberación marcada. Claramente se puede apreciar que la liberación de dióxido de carbono producida por el ion hipoclorito es varios órdenes de magnitud superior a la de los otros oxoaniones del cloro. Se puede observar que en el experimento donde se emplea hipoclorito, la liberación de dióxido de carbono es inmediata y disminuye al pasar el tiempo. Por otra parte, se muestra que el ion clorito no produce una respuesta positiva para la liberación de dióxido de carbono durante las primeras

horas, pero al pasar el tiempo aumentó la cantidad de dióxido de carbono liberado. Los iones clorato y perclorato parecen ser las especies menos activas al entrar en contacto con formiato de sodio. La liberación de dióxido de carbono producida por el ion clorato presentó prácticamente la misma señal durante todo el experimento, a diferencia de la liberación de dióxido de carbono producida por el ion perclorato, donde se observó un pequeño incremento al pasar el tiempo. Para comprobar la importancia de la liberación del gas producida por cada una de las especies se hizo una comparación con el aire. Se aprecia que solamente las señales de los iones hipoclorito y clorito superan la señal del aire, lo cual parecería indicar que solamente estas especies son capaces de liberar realmente dióxido de carbono. Esto podría implicar que el pequeño incremento observado en la liberación de dióxido de carbono debido a la presencia del ion perclorato se debería a ruido ambiental y no a una liberación real del gas.

5.2.2 Simulación del experimento Labeled Release empleando el ion hipoclorito

El primer experimento realizado consistió en corroborar que la cinética de la liberación de dióxido de carbono producida por hipoclorito de sodio tuviera un comportamiento similar a los experimentos realizados por la misión Viking en Marte. En la figura 54 se puede observar una comparación entre la señal producida mediante los experimentos de laboratorio y los experimentos realizados por la misión Viking. En esta figura se pueden apreciar tres gráficas distintas. Una que muestra los datos obtenidos por la misión Viking y dos que reflejan los experimentos realizados en el laboratorio. La primera de las gráficas obtenidas en el laboratorio

muestra la señal total obtenida. La señal producida en el laboratorio tiene una cinética más intensa que aquella obtenida por la misión Viking en Marte tomando en cuenta la cantidad de cuentas obtenidas por segundo, sin embargo, esto no es determinante tomando en cuenta que las señales de los dos “landers” Viking no tuvieron una cinética igual, pero si similar y que las señales del experimento LR dentro del mismo “lander” también variaban (Levin & Straat, 2016). Para mostrar que la señal obtenida en el laboratorio coincide de excelente manera (aunque no exacta) con aquella registrada por el primer “lander” de la misión Viking se hizo una

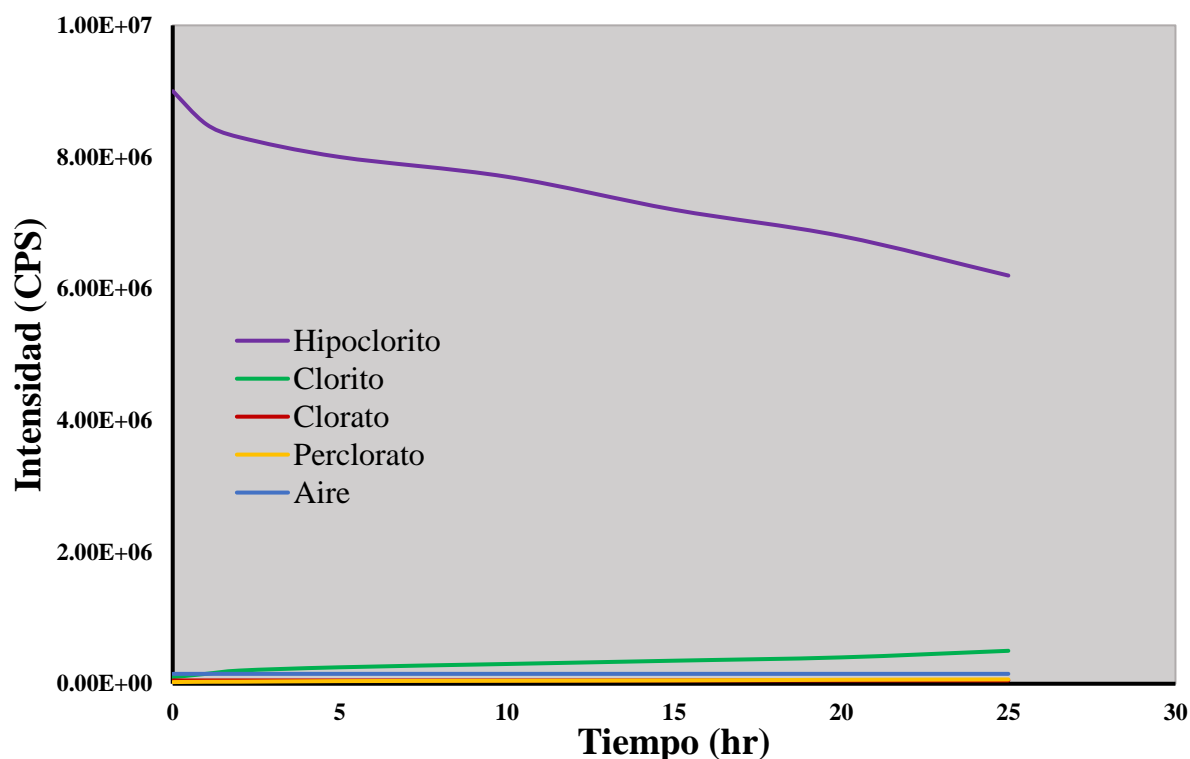


Figura 53. Resultados para la determinación de la posible especie oxidante detectada por el experimento LR. Se puede apreciar claramente que la especie química que presenta la mayor liberación de dióxido de carbono es el ion hipoclorito. Se puede apreciar que la liberación de CO₂ para este ion inicia de forma pronunciada y disminuye al pasar el tiempo. Las demás especies químicas muestran una liberación de dióxido de carbono de magnitud y comparable con el nivel de la concentración atmosférica de dióxido de carbono. Solamente el ion perclorato parece ocasionar la liberación de dióxido de carbono.

Una vez que se observó que la señal era similar, se decidió comprobar si la segunda inyección de la disolución de nutriente a la muestra (que ya había

presentado actividad) era capaz de producir otra respuesta positiva. Los experimentos de la misión Viking fueron incapaces de producir una segunda respuesta positiva (Figura 54), por lo cual se inferiría que esto también debería ocurrir en el experimento simulado. Los experimentos mostraron una disminución en la liberación de dióxido de carbono al hacer la segunda inyección con un comportamiento similar al del experimento LR. Cabe destacar que el comportamiento no fue igual, ya que los gases liberados en el experimento LR se estancaron tras 168 h después de la primera inyección de nutriente mientras que los experimentos de laboratorio mostraron un estancamiento en la liberación de

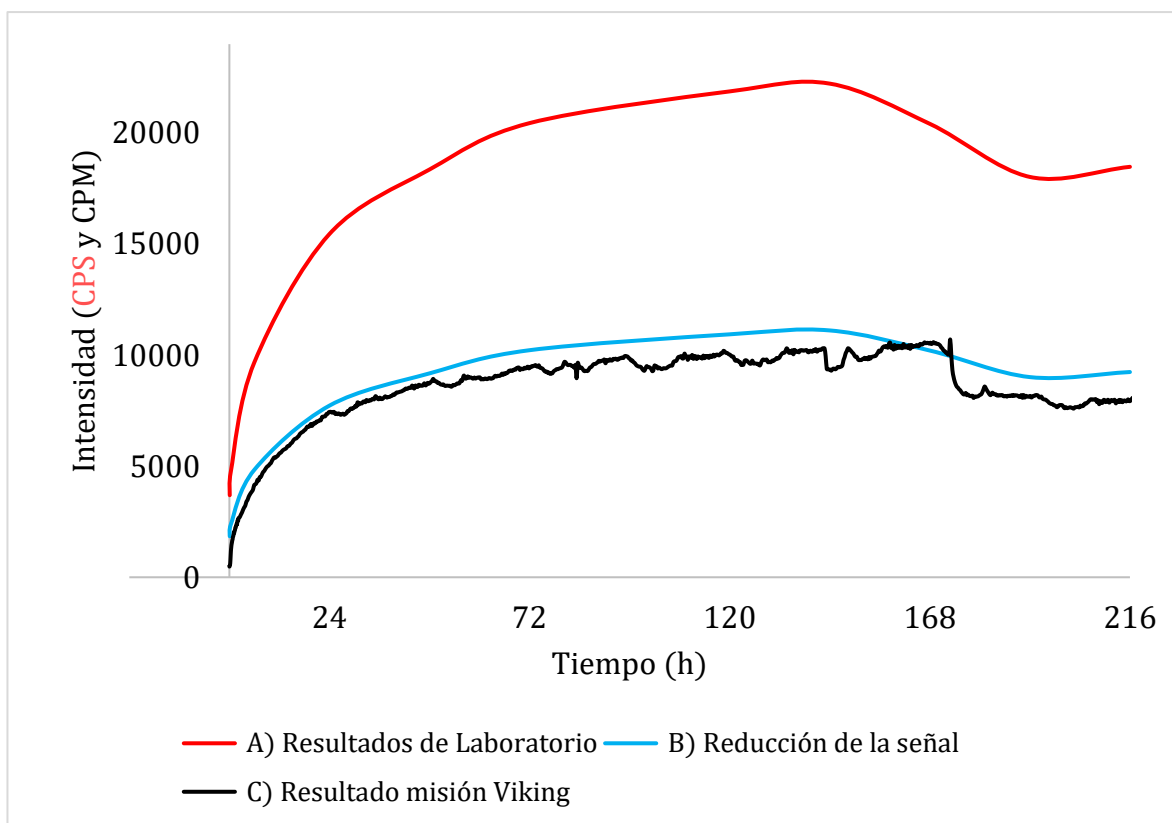


Figura 54. Comparación entre la cinética experimental y aquella observada por el experimento LR. Se puede observar que la cinética experimental (rojo) presenta un mayor número de cuentas que la cinética observada por la misión Viking (negro), al reducir la señal obtenida mediante los experimentos de laboratorio (azul) se puede comprobar que ambas cinéticas presentan un comportamiento similar. También se puede apreciar que la adición de una segunda inyección de nutriente ocasionó una disminución en la liberación de CO₂.

Posteriormente se realizó un experimento siguiendo los mismos controles que el experimento LR: un precalentamiento de 160 °C por tres horas al suelo con hipoclorito de sodio antes de la adición del nutriente. En Marte, este control mostró que el suelo quedaba inactivo. Para corroborar que esto ocurría en los experimentos, se realizó el mismo tipo de calentamiento y se comparó la respuesta con distintos controles para verificar el nivel de la respuesta obtenida. Los controles empleados fueron: un reactor al cual se le hizo vacío, mediciones del dióxido de carbono presente en la atmósfera y un reactor con suelo. Estos datos (Figura 55) muestran que el precalentamiento de 160 °C por tres horas fue suficiente para inactivar al ion hipoclorito. La respuesta obtenida en el laboratorio fue mayor que la del reactor con vacío, el reactor con suelo y a la del dióxido de carbono atmosférico, lo cual implicaría que sí se libera una pequeña cantidad de este gas, pero la magnitud de la señal es significativamente menor en varios órdenes de magnitud. Adicionalmente se hizo una comparación con la señal obtenida por la misión Viking para una muestra sometida al precalentamiento en Marte. De acuerdo con estos resultados es posible apreciar que el control realizado por la misión Viking dio una respuesta mayor que el control realizado en el laboratorio. No debe olvidarse que hubo variabilidad entre los resultados de los dos “landers” y entre los resultados de cada uno de ellos, por lo cual podría considerarse que los experimentos tuvieron un comportamiento similar al observado en Marte a pesar de que la señal experimental fue menor a la de los experimentos LR.

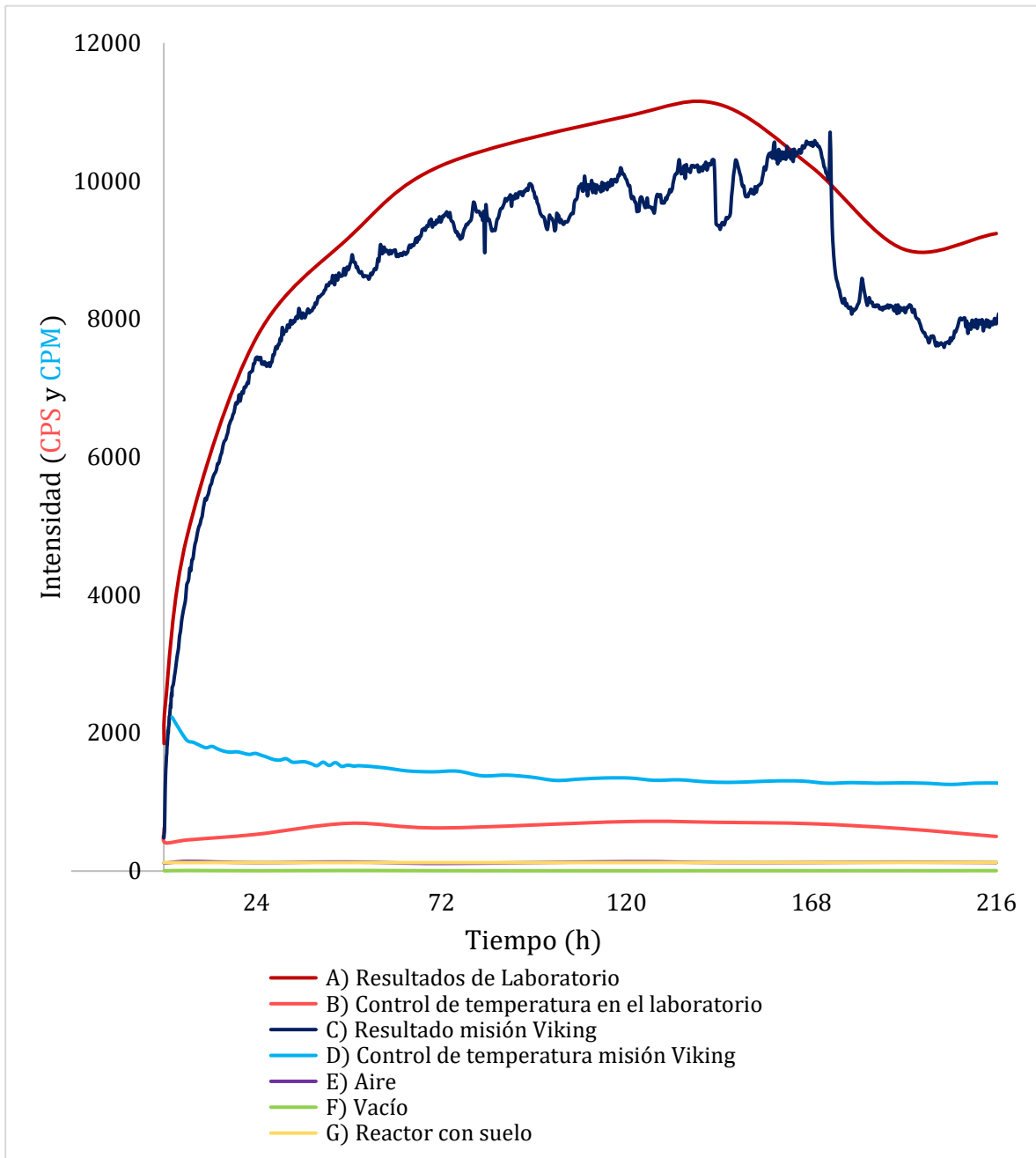


Figura 55. Resumen de los experimentos simulados de liberación marcada. A) Muestra el experimento realizado en el laboratorio. Como comparación se presentan los datos de un ciclo activo de la misión Viking C). B) y D) muestran los controles de temperatura a 160 °C para el experimento realizado en el laboratorio y los resultados de la misión Viking respectivamente. Adicionalmente se presenta una comparativa con el CO₂ de la atmósfera E), de un suelo control G) y de un reactor con vacío F). Se observa que el control realizado ocasiona una disminución en la liberación de dióxido de carbono, pero ésta no se detiene por completo, ya que la señal sigue siendo superior a las señales del reactor vacío, al CO₂ atmosférico y al suelo control.

6. Discusión

6.1 Discusión de resultados: Formación de nitratos y percloratos mediante descargas eléctricas

A partir de los resultados obtenidos se elaboró la siguiente tabla que resume la cuantificación obtenida para los iones detectados en el experimento:

Tabla 2. Resumen de la información obtenida a través de diversas técnicas analíticas para las distintas especies oxidadas de cloro y nitrógeno.

Método	NaCl	NaNO ₂	NaNO ₃	NaClO ₂	NaClO ₃	NaClO ₄	$\frac{\text{NO}_3^-}{\text{ClO}_4^-}$
FTIR	No detectado	Negativo	Positive	Negativo	Negativo	Positive	11.8 ± 5
UV-Vis	No detectado	Positivo	Positivo	No detectado	No detectado	No detectado	Perclorato no cuantificado
TGA-DSC-MS	93.0 %	No detectado	6.0 ± 0.6 %	No detectado	No detectado	0.2 ± 0.1 %	30 ± 10
PXRD	≥95 %	No detectado	1.6 ± 0.5 %	No detectado	No detectado	0.3 ± 0.5 %	5 ± 8.5
IC	91.5 %	Posiblemente Enmascarado	0.2 -1.3 %	No detectado	No detectado	No detectado	Perclorato no cuantificado

Como se menciona en la tabla 2, el principal componente de las muestras es cloruro de sodio en un contenido $\geq 91.5 \%$ y fue determinado mediante tres técnicas analíticas: TGA-DSC-MS, PXRD y IC. El ion nitrito fue una especie química que solamente fue detectada pero no pudo ser cuantificada mediante ninguna técnica analítica debido a que probablemente se encontraba en una cantidad muy baja. Esto pudo observarse en la cromatografía de iones, método mediante el cual se verificó que el exceso del ion cloruro de sodio podría haber sido capaz de enmascarar a esta especie. Cabe mencionar que la única técnica analítica que dio

una respuesta positiva para este ion fue la espectroscopía UV-Vis por lo cual su presencia en las muestras podría cuestionarse. La otra especie oxidada del nitrógeno, el ion nitrato, aparentemente fue determinada en una mayor concentración y fue detectada por todas las técnicas analíticas. La espectroscopía FTIR y la UV-Vis solamente detectaron esta especie, más no la cuantificaron, mientras que las demás técnicas analíticas: TGA-DSC-MS, PXRD y IC si pudieron cuantificar esta especie en una concentración ≥ 0.2 %. En conjunto los datos de las especies oxidadas de nitrógeno (principalmente mediante la espectroscopía UV-Vis) muestran que existe una relación entre estas especies de $\frac{\text{NO}_3^-}{\text{NO}_2^-}$ de 6.0 a 9.0.

Por otra parte, la única especie oxidada de cloro detectada y cuantificada fue el ion perclorato. Esta especie fue detectada por tres técnicas analíticas: FTIR, TGA-DSC-MS y PXRD. En conjunto estas técnicas mostraron una concentración muy baja de esta especie en un intervalo de 0.2 a 0.3 %.

Al comparar la concentración obtenida de nitratos con los percloratos, se obtiene una relación $\frac{\text{NO}_3^-}{\text{ClO}_4^-}$ en un intervalo de 5 a 30. Como se mencionó anteriormente, esta relación es capaz de arrojar una gran cantidad de información sobre los procesos geológicos que ocurren en un sitio. Esto permitiría relacionar los valores obtenidos mediante los experimentos con los datos obtenidos en Marte. De acuerdo con los datos de Stern y otros (2018), se ha detectado que el material eólico en Marte oscila en un intervalo $\frac{\text{NO}_3^-}{\text{ClO}_4^-}$ de 0.07 a 0.13, mientras que el valor $\frac{\text{NO}_3^-}{\text{ClO}_4^-}$ obtenido para las rocas se encuentra en un intervalo de 0.004 a 0.02. Esto implica que existe una mayor concentración de percloratos en Marte. En este trabajo se obtuvieron relaciones muy altas, lo cual implica que se formó una mayor cantidad de nitratos

que de percloratos. Esto puede considerarse como algo inesperado debido a que se empleó NaCl para simular el polvo presente en Marte e implicaría que la oxidación del ion cloruro ocurre de forma ineficiente mediante la simulación de descargas. Esto parecería indicar que se requiere un mecanismo adicional que propicie el aumento en la formación del ion perclorato en las muestras. A partir de esta información se sugiere (Figura 56) que las descargas eléctricas en las tormentas de arena y “dust devils” podrían ionizar o volatilizar al ion cloruro. Estas especies experimentarían reacciones fotoquímicas que lograrían formar al ion perclorato en una concentración mucho mayor.

Cabe destacar que estos experimentos permiten corroborar la hipótesis sugerida por Tennakone (2016) sobre la formación de percloratos en Marte mediante la electrificación de las partículas de polvo con alto contenido de cloruro de sodio. Adicionalmente, los resultados obtenidos se complementan a la perfección con los experimentos de Rao y colaboradores (2012), donde se demuestra que los percloratos se forman mediante descargas tipo corona y con los experimentos realizados por Wu y colaboradores (2018), ya que en ellos se comprueba la formación de percloratos mediante todos los mecanismos de electrificación posibles a excepción de descargas eléctricas de tipo relámpago como se explica en este trabajo. Adicionalmente este trabajo amplía las perspectivas de los mecanismos de formación de compuestos químicos en Marte, ya que se demuestra que la formación de percloratos no es independiente de la formación de nitratos en condiciones marcianas. También cabe recalcar que este mecanismo es muy relevante para Marte, ya que estos experimentos comprueban que tanto los nitratos como los percloratos pueden formarse en ausencia de agua líquida.

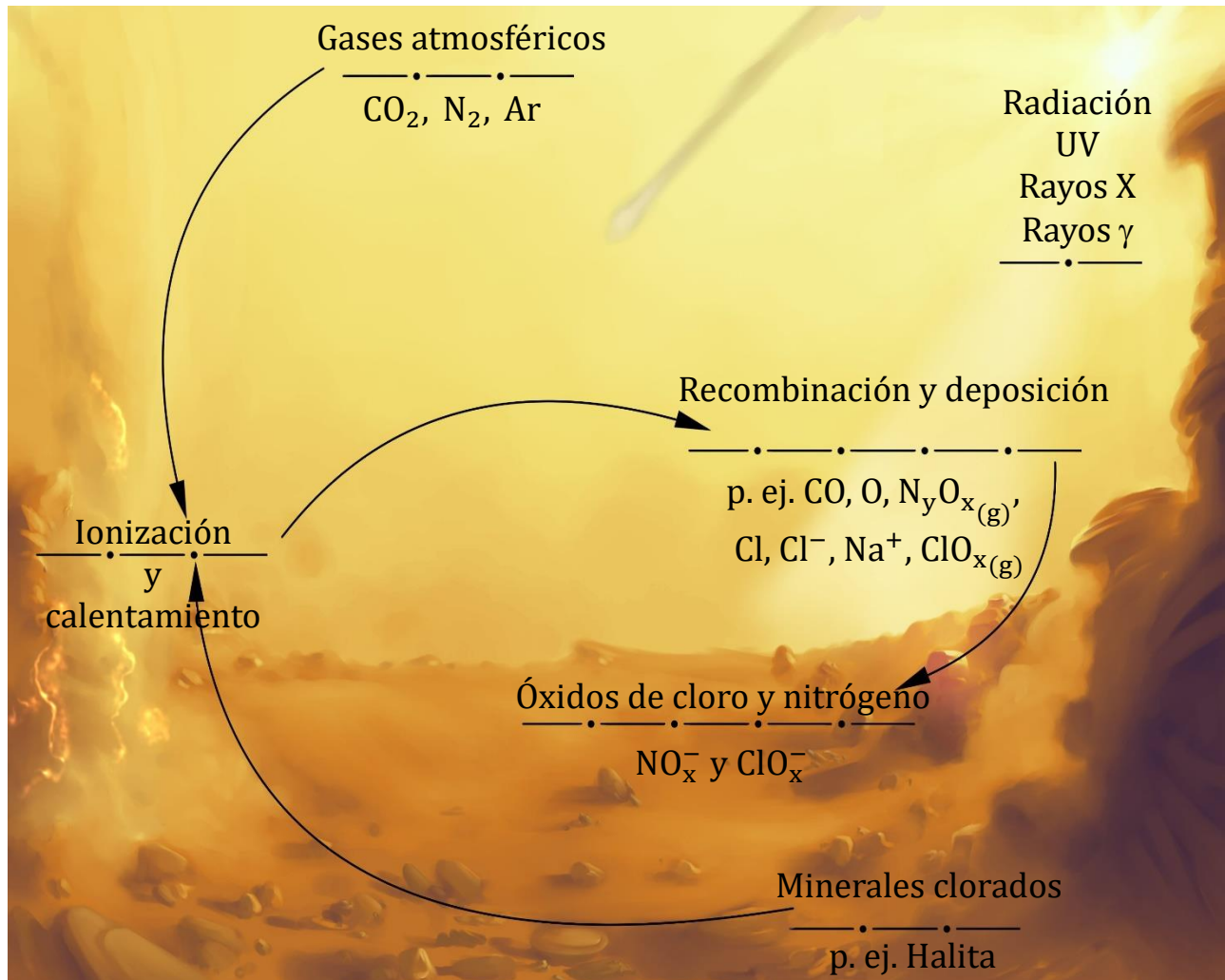


Figura 56. Mecanismo propuesto para la formación de especies oxidadas de cloro y nitrógeno mediante descargas eléctricas. En éste se sugiere que los minerales clorados como halita (NaCl) pueden combinarse con los gases de la atmósfera marciana en eventos eólicos (p. ej. "dust devils"), donde las especies podrían calentarse, volatilizarse y ionizarse. Una vez procesadas, las especies podrían reaccionar fotoquímicamente para producir especies oxidadas de nitrógeno y cloro (como nitratos y percloratos) que quedarían depositadas en el suelo marciano.

6.2 Discusión de resultados: Estudio del ion hipoclorito como producto de degradación de percloratos en el experimento Labeled Release

Los resultados obtenidos permiten determinar que el ion hipoclorito podría haber sido la sustancia activa responsable de la oxidación de la disolución de nutrientes empleada en el experimento LR. Esto se infiere debido a que los análisis experimentales demuestran que el ion hipoclorito es mucho más activo (en varios órdenes de magnitud) que las demás especies oxidadas de cloro. El ion clorito pudo haber tenido alguna relevancia en los experimentos de LR debido a que presenta una liberación prolongada de dióxido de carbono al pasar el tiempo, lo cual coincide con una pequeña liberación de CO₂ detectada por el experimento LR. Sin embargo, es poco probable que esta especie química haya sido responsable de los resultados del experimento ya que la sustancia mostró ser muy poco activa. Adicionalmente el comportamiento cinético es distinto, ya que la especie detectada por el experimento LR presentaba una liberación exponencial de dióxido de carbono hasta llegar a una meseta, mientras que la liberación producida por el ion clorito parecía seguir incrementando sin alcanzar un máximo. Es por ello que el ion hipoclorito concuerda mejor con los experimentos, ya que la liberación alcanzó un máximo y posteriormente comenzó a descender. Esto llevó a realizar los experimentos con el ion hipoclorito y no con los demás oxoaniones de cloro.

Los resultados obtenidos de la simulación del experimento LR muestran una buena concordancia con la especie detectada por la misión Viking en Marte. Esto se debe a que el ion hipoclorito cubre la mayoría de las características de la especie detectada en Marte. En primer lugar, el ion hipoclorito logró producir una respuesta

positiva para la liberación de dióxido de carbono tras ser inyectado con una disolución de un nutriente. Se logró obtener un comportamiento cinético similar, ya que se obtuvo el mismo comportamiento exponencial detectado en Marte por la misión Viking. La respuesta obtenida también tuvo una amplitud similar, ya que el comportamiento cinético tuvo una duración semejante, aunque no fue igual. Posteriormente, la adición de la segunda inyección de la disolución de nutrientes (formiato de sodio) a la muestra de suelo con hipoclorito (que ya había presentado actividad), mostró una disminución en la liberación de dióxido de carbono, lo cual podría implicar que el hipoclorito se había inactivado y por lo tanto el dióxido de carbono experimentaba un equilibrio químico, disolviéndose en forma de carbonatos en la disolución de nutriente. Esto, en resumen, implica que el hipoclorito fue incapaz de producir otra respuesta positiva después de esta segunda inyección. Adicionalmente se comprobó que la activación no fue ocasionada por la radiación UV, ya que el reactor se mantuvo cubierto de la radiación y sumergido en un fluido compuesto por glicoles a 10 °C, a excepción del momento en el que se tomaban las muestras de gases para ser inyectadas al cromatógrafo. Por último, se comprobó que el hipoclorito fue susceptible al proceso de control realizado por el experimento LR, ya que se observó que la liberación de gases dejaba de tener el mismo comportamiento cinético después de realizar un precalentamiento de 160 °C por dos horas.

Adicionalmente hubo dos factores que no fueron demostrados experimentalmente, pero que se infiere que podrían coincidir con la hipótesis planteada. La primera de ellas es que el agente activo debe estar ampliamente distribuido en Marte, ya que los "landers" de la misión Viking se encontraban

separados por una distancia de aproximadamente 4 000 millas. Considerando que el ion perclorato se ha encontrado ampliamente distribuido en Marte, como ya se analizó previamente y que éste puede reaccionar en condiciones simuladas de Marte para formar el ion hipoclorito (Quinn et al., 2013), es factible considerar que el hipoclorito pudo ser responsable de la liberación de CO₂ en los experimentos del LR. A diferencia del trabajo anteriormente mencionado, donde se demuestra que el perclorato de calcio expuesto a radiación gamma es capaz de descomponerse en el ion hipoclorito (ClO⁻), oxígeno (O₂) y dióxido de cloro (ClO₂) y que estas especies son capaces de reaccionar con una disolución de nutriente compuesta por alanina, los experimentos realizados en este trabajo podrían mostrar una mejor concordancia simplificando la posible especie reactiva a solamente el ion hipoclorito, ya que los resultados obtenidos por la misión Viking parecen indicar que el nutriente que había reaccionado en los experimentos de LR era el formiato de sodio (Levin & Straat, 1976b) y no alanina, como sugieren Quinn y colaboradores.

Por otra parte, se ha demostrado que las disoluciones de hipoclorito de sodio se degradan con el tiempo (Pişkin & Türkün, 1995), por lo cual podría inferirse que el mismo fenómeno podría haber ocurrido en Marte cuando el experimento LR detectó que el suelo se había inactivado después de ser almacenado por dos meses en la oscuridad a 10°C. No es claro si esto realmente pudo haber ocurrido en Marte, ya que los experimentos que prueban la degradación del ion hipoclorito al pasar el tiempo (Pişkin & Türkün, 1995) fueron realizados en soluciones muy concentradas (comparativamente hablando con el posible contenido en el suelo marciano) de esta especie (0.5 – 5 %), degradándose en plazos cercanos a los 200 días. Por lo cual

sería necesario demostrar experimentalmente que el ion hipoclorito se degrada en condiciones simuladas de Marte.

De acuerdo con lo anterior, el ion hipoclorito parece cumplir la mayoría de las características de la especie activa detectada en Marte. Sin embargo, aún deben realizarse más estudios para comprobar la degradación del ion hipoclorito en un periodo de dos meses a 10°C y la reducción de la actividad del suelo al ser precalentado a una temperatura aproximada de 50°C por tres horas. Por otra parte, es importante mencionar que estos experimentos no descartan la posibilidad de que el experimento LR haya detectado posible actividad microbiana en Marte, aunque de acuerdo con estos experimentos parecería probable asociar la respuesta obtenida con una especie química oxidante.

7. Conclusiones

7.1 Conclusiones: Formación de nitratos y percloratos mediante descargas eléctricas

Se logró formar un conjunto de especies oxidadas de nitrógeno y cloro (principalmente percloratos y nitratos) mediante la simulación de descargas eléctricas en tormentas de arena y “dust devils” en condiciones atmosféricas análogas de Marte actual y Marte primitivo mediante la ablación láser de una ventana de cloruro de sodio de alta pureza. Los principales productos (NaCl, NaNO₃ y NaClO₄) fueron identificados mediante diferentes técnicas analíticas (FTIR, UV-Vis, TGA-DSC-MS, PXRD y IC). Estas especies químicas fueron formadas en ausencia de agua líquida, lo que sugiere que podría ser un mecanismo relevante para las condiciones actuales de Marte. Se obtuvo una relación $\frac{NO_3^-}{ClO_4^-}$ en un

intervalo de 5.0 a 30.0. Esto representa un valor muy elevado en comparación con los resultados que se han obtenido en Marte (0.004 - 0.13). Esto implica que Marte está enriquecido en percloratos, mientras que los nitratos predominan en nuestros experimentos que simulan descargas eléctricas, por lo cual, las especies cloradas formadas mediante este mecanismo podrían no estar directamente relacionadas con aquellas detectadas en Marte. Se sugiere que las descargas eléctricas en las tormentas de arena y “dust devils” podrían ionizar o volatilizar al ion cloruro. Estas especies experimentarían reacciones fotoquímicas que lograrían formar al ion perclorato en una concentración mucho mayor. Esto podría formar percloratos asociados a otros cationes (Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Fe^{2+} , etc.) a partir de sus respectivos cloruros.

7.2 Conclusiones: Estudio del ion hipoclorito como producto de degradación de percloratos en el experimento Labeled Release

Se logró determinar la actividad de los distintos oxoaniones del cloro al reaccionar con una disolución de nutriente compuesta por formiato de sodio produciendo dióxido de carbono. Se determinó que la especie que presentaba una mayor actividad era el ion hipoclorito, por lo cual fue seleccionado para realizar la simulación del experimento LR en el laboratorio. La simulación fue realizada empleando prácticamente los mismos parámetros que el experimento LR en Marte, como la cantidad inyectada de las disoluciones, el volumen del suelo, etc. A partir de estos experimentos se determinó que el ion hipoclorito es capaz de cubrir la mayoría de las características de la sustancia activa detectada en Marte por el experimento de liberación marcada, ya que produjo una respuesta positiva con una

cinética y amplitud similar, una segunda inyección de nutriente al suelo activado fue incapaz de producir una segunda respuesta positiva, el suelo se inactivó tras un precalentamiento de 160 °C por tres horas y la actividad no estuvo asociada a la radiación UV, debido a que el reactor estuvo tapado y sumergido en una mezcla de glicoles a 10 °C durante prácticamente todo el experimento. Adicionalmente se infiere que esta especie cumpliría el requisito de encontrarse ampliamente distribuida en Marte, debido a que podría ser un producto de la degradación de los percloratos (que se encuentran distribuidos globalmente en Marte), y que el ion hipoclorito se degradaría después de ser almacenado por un periodo largo de tiempo debido a que se ha demostrado que el ion hipoclorito se degrada de forma progresiva. De acuerdo con lo anterior, solamente faltaría demostrar que la especie se inactive después de un precalentamiento de 50 °C por tres horas para que la especie química cubra las siete características de la especie activa detectada por el experimento LR. Cabe mencionar que estos experimentos no descartan la posibilidad de que el experimento LR haya detectado posible actividad microbiana en Marte, aunque en caso de demostrar que esta especie cubre todas las características de la especie detectada en Marte, se reforzaría la posibilidad de que la respuesta obtenida por el experimento LR haya surgido de una fuente inorgánica y no biológica.

8. Referencias

- Anderson, D., Biemann, K., Orgel, L., Oro, J., Owen, T., & Shulman, G. et al. (1972). Mass spectrometric analysis of organic compounds, water and volatile constituents in the atmosphere and surface of Mars: The Viking Mars Lander. *Icarus*, 16(1), 111-138. doi: 10.1016/0019-1035(72)90140-6
- Archer, P., Franz, H., Sutter, B., Arevalo, R., Coll, P., & Eigenbrode, J. 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), 237-254. doi: 10.1002/2013je004493
- Archer, P., Ming, D., Sutter, B., Hogancamp, J., Morris, R., & Clark, B. et al. (2019a). Oxychlorine Detection In Gale Crater, Mars And Implications For Past Environmental Conditions. *50th Lunar and Planetary Science Conference 2019*. Poster #3041. The Woodlands, Texas.
- Archer, P., Ming, D., Sutter, B., Hogancamp, J., Morris, R., & Clark, B. et al. (2019b). Perchlorate On Mars – Overview And Implications. *9th International Conference on Mars 2019*. Poster #6233. Pasadena, California.
- Alltech. (1998) Ion Chromatography Application and Product Selection Guide. Bulletin #380, 1-60. Consultado el 10 de Septiembre de 2019 en: http://quimica.udea.edu.co/~carlopez/cromatoion/Ion_Chromatography_Alltech.pdf
- Al Soudi, A., Farhat, O., Chen, F., Clark, B., & Schneegurt, M. (2017). Bacterial growth tolerance to concentrations of chlorate and perchlorate salts relevant to

- Mars. *International Journal of Astrobiology*, 16(3), 229-235. doi: 10.1017/s1473550416000434
- Bertaux, J. (2005). Nightglow in the Upper Atmosphere of Mars and Implications for Atmospheric Transport. *Science*, 307(5709), 566-569. doi: 10.1126/science.1106957
- Biemann, K., Oro, J., Toulmin, P., Orgel, L., Nier, A., & Anderson, D. et al. (1977). The search for organic substances and inorganic volatile compounds in the surface of Mars. *Journal of Geophysical Research*, 82(28), 4641-4658. doi: 10.1029/js082i028p04641
- Bish, D., Blake, D., Vaniman, D., Chipera, S., Morris, R., & Ming, D. et al. (2013). X-ray Diffraction Results from Mars Science Laboratory: Mineralogy of Rocknest at Gale Crater. *Science*, 341(6153), 1238932-1238932. doi: 10.1126/science.1238932
- Blake, D., Vaniman, D., Achilles, C., Anderson, R., Bish, D., & Bristow, T. et al. (2012). Characterization and Calibration of the CheMin Mineralogical Instrument on Mars Science Laboratory. *Space Science Reviews*, 170(1-4), 341-399. doi: 10.1007/s11214-012-9905-1
- Campbell, J., Perrett, G., Gellert, R., Andrushenko, S., Boyd, N., & Maxwell, J. et al. (2012). Calibration of the Mars Science Laboratory Alpha Particle X-ray Spectrometer. *Space Science Reviews*, 170(1-4), 319-340. doi: 10.1007/s11214-012-9873-5
- Carrier, B., & Kounaves, S. (2015). The origins of perchlorate in the Martian soil. *Geophysical Research Letters*, 42(10), 3739-3745. doi: 10.1002/2015gl064290

- Carrier, B. (2017). Next Steps Forward in Understanding Martian Surface and Subsurface Chemistry. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 122(9), 1951-1953. doi: 10.1002/2017je005409
- 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. *Journal of Geophysical Research*, 115. doi: 10.1029/2009je003425
- Clark, B., & Kounaves, S. (2015). Evidence for the distribution of perchlorates on Mars. *International Journal of Astrobiology*, 15(4), 311-318. doi: 10.1017/s1473550415000385
- Concas, A., Corrias, G., Orrù, R., Licheri, R., Pisu, M., & Cao, G. (2012). Remarks on ISRU and ISFR Technologies for Manned Missions on Moon and Mars. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 14(3), 243. doi: 10.18321/ectj120
- Crandall, P., Góbi, S., Gillis-Davis, J., & Kaiser, R. (2017). Can perchlorates be transformed to hydrogen peroxide (H₂O₂) products by cosmic rays on the Martian surface?. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 122(9), 1880-1892. doi: 10.1002/2017je005329
- Dasgupta, P., Martinelango, P., Jackson, W., Anderson, T., Tian, K., Tock, R., & Rajagopalan, S. (2005). The Origin of Naturally Occurring Perchlorate: The Role of Atmospheric Processes. *Environmental Science & Technology*, 39(6), 1569-1575. doi: 10.1021/es048612x
- Davila, A., Willson, D., Coates, J., & McKay, C. (2013). Perchlorate on Mars: a chemical hazard and a resource for humans. *International Journal of Astrobiology*, 12(4), 321-325. doi: 10.1017/s1473550413000189

- Duncan, P., Morrison, R., & Vavricka, E. (2005). Forensic Identification of Anthropogenic and Naturally Occurring Sources of Perchlorate. *Environmental Forensics*, 6(2), 205-215. doi: 10.1080/15275920590952883
- Dundas, C., McEwen, A., Chojnacki, M., Milazzo, M., Byrne, S., McElwaine, J., & Urso, A. (2017). Granular flows at recurring slope lineae on Mars indicate a limited role for liquid water. *Nature Geoscience*, 10(12), 903-907. doi: 10.1038/s41561-017-0012-5
- Edgett, K., Yingst, R., Ravine, M., Caplinger, M., Maki, J., & Ghaemi, F. et al. (2012). Curiosity's Mars Hand Lens Imager (MAHLI) Investigation. *Space Science Reviews*, 170(1-4), 259-317. doi: 10.1007/s11214-012-9910-4
- Ehlmann, B., & Edwards, C. (2014). Mineralogy of the Martian Surface. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 42(1), 291-315. doi: 10.1146/annurev-earth-060313-055024
- Ericksen, G. (1981). Geology and origin of the Chilean nitrate deposits. *Professional Paper*. doi: 10.3133/pp1188
- Ferguson, D., Kolecki, J., Siebert, M., Wilt, D., & Matijevic, J. (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), 8747-8759. doi: 10.1029/98je02249
- Filiberto, J., & Treiman, A. (2009). Martian magmas contained abundant chlorine, but little water. *Geology*, 37(12), 1087-1090. doi: 10.1130/g30488a.1
- Freissinet, C., Glavin, D., Mahaffy, P., Miller, K., Eigenbrode, J., & Summons, R. et al. (2015). Organic molecules in the Sheepbed Mudstone, Gale Crater,

- Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 120(3), 495-514. doi: 10.1002/2014je004737
- Forward, K., Lacks, D., & Sankaran, R. (2009). Particle-size dependent bipolar charging of Martian regolith simulant. *Geophysical Research Letters*, 36(13). doi: 10.1029/2009gl038589
- Georgiou, C., Zisimopoulos, D., Kalaitzopoulou, E., & Quinn, R. (2017). Radiation-Driven Formation of Reactive Oxygen Species in Oxychlorine-Containing Mars Surface Analogues. *Astrobiology*, 17(4), 319-336. doi: 10.1089/ast.2016.1539
- 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. *Journal Of Geophysical Research: Planets*, 118(10), 1955-1973. doi: 10.1002/jgre.20144
- Góbi, S., Bergantini, A., & Kaiser, R. (2016). In Situ Detection of Chlorine Dioxide (ClO₂) In The Radiolysis of Perchlorates and Implications for the Stability of Organics on Mars. *The Astrophysical Journal*, 832(2), 164. doi: 10.3847/0004-637x/832/2/164
- Gómez-Elvira, J., Armiens, C., Castañer, L., Domínguez, M., Genzer, M., & Gómez, F. et al. (2012). REMS: The Environmental Sensor Suite for the Mars Science Laboratory Rover. *Space Science Reviews*, 170(1-4), 583-640. doi: 10.1007/s11214-012-9921-1
- Grotzinger, J., Crisp, J., Vasavada, A., Anderson, R., Baker, C., & Barry, R. et al. (2012). Mars Science Laboratory Mission and Science Investigation. *Space Science Reviews*, 170(1-4), 5-56. doi: 10.1007/s11214-012-9892-2

- Hassler, D., Zeitlin, C., Wimmer-Schweingruber, R., Böttcher, S., Martin, C., & Andrews, J. et al. (2012). The Radiation Assessment Detector (RAD) Investigation. *Space Science Reviews*, 170(1-4), 503-558. doi: 10.1007/s11214-012-9913-1
- Hecht, M., Kounaves, S., Quinn, R., West, S., Young, S., & Ming, D. et al. (2009). Detection of Perchlorate and the Soluble Chemistry of Martian Soil at the Phoenix Lander Site. *Science*, 325(5936), 64-67. doi: 10.1126/science.1172466
- Heinz, J., Schulze-Makuch, D., & Kounaves, S. (2016). Deliquescence-induced wetting and RSL-like darkening of a Mars analogue soil containing various perchlorate and chloride salts. *Geophysical Research Letters*, 43(10), 4880-4884. doi: 10.1002/2016gl068919
- Hershman, J. (2005). Perchlorate and Thyroid Function: What are the Environmental Issues?. *Thyroid*, 15(5), 427-431. doi: 10.1089/thy.2005.15.427
- Horowitz, N., Hubbard, J., & Hobby, G. (1972). The carbon-assimilation experiment: The Viking Mars Lander. *Icarus*, 16(1), 147-152. doi: 10.1016/0019-1035(72)90142-x
- Horowitz, N., Hobby, G., & Hubbard, J. (1977). Viking on Mars: The carbon assimilation experiments. *Journal of Geophysical Research*, 82(28), 4659-4662. doi: 10.1029/js082i028p04659
- Izvekova, Y., & Popel, S. (2017). Plasma Effects in Dust Devils near the Martian Surface. *Plasma Physics Reports*, 43(12), 1172-1178. doi: 10.1134/s1063780x17120030

- Jackson, W., Böhlke, J., Gu, B., Hatzinger, P., & Sturchio, N. (2010). Isotopic Composition and Origin of Indigenous Natural Perchlorate and Co-Occurring Nitrate in the Southwestern United States. *Environmental Science & Technology*, *44*(13), 4869-4876. doi: 10.1021/es903802j
- Jackson, W., Böhlke, J., Andraski, B., Fahlquist, L., Bexfield, L., & Eckardt, F. et al. (2015). Global patterns and environmental controls of perchlorate and nitrate co-occurrence in arid and semi-arid environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *164*, 502-522. doi: 10.1016/j.gca.2015.05.016
- Jackson, W., Davila, A., Böhlke, J., Sturchio, N., Sevanthi, R., & Estrada, N. et al. (2016). Deposition, accumulation, and alteration of Cl⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻ and ClO₃⁻ salts in a hyper-arid polar environment: Mass balance and isotopic constraints. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *182*, 197-215. doi: 10.1016/j.gca.2016.03.012
- Jaffe, D. (1992). The Nitrogen Cycle. *International Geophysics*, 263-284. doi: 10.1016/s0074-6142(08)62695-9
- James, M., Wilson, L., Lane, S., Gilbert, J., Mather, T., Harrison, R., & Martin, R. (2008). Electrical Charging of Volcanic Plumes. *Space Science Reviews*, *137*(1-4), 399-418. doi: 10.1007/s11214-008-9362-z
- Jaramillo, E., Royle, S., Claire, M., Kounaves, S., & Sephton, M. (2019). Indigenous Organic-Oxidized Fluid Interactions in the Tissint Mars Meteorite. *Geophysical Research Letters*, *46*(6), 3090-3098. doi: 10.1029/2018gl081335
- Keller, J., Boynton, W., Karunatillake, S., Baker, V., Dohm, J., & Evans, L. et al. (2006). Equatorial and midlatitude distribution of chlorine measured by Mars

- Odyssey GRS. *Journal of Geophysical Research*, 112(E3). doi: 10.1029/2006je002679
- Kounaves, S., Carrier, B., O'Neil, G., Stroble, S., & Claire, M. (2014). Evidence of martian perchlorate, chlorate, and nitrate in Mars meteorite EETA79001: Implications for oxidants and organics. *Icarus*, 229, 206-213. doi: 10.1016/j.icarus.2013.11.012
- Leask, E., Ehlmann, B., Dundar, M., Murchie, S., & Seelos, F. (2018). Challenges in the Search for Perchlorate and Other Hydrated Minerals With 2.1- μ m Absorptions on Mars. *Geophysical Research Letters*, 45(22). doi: 10.1029/2018gl080077
- Leshin, L., Mahaffy, P., Webster, C., Cabane, M., Coll, P., & Conrad, P. et al. (2013). Volatile, Isotope, and Organic Analysis of Martian Fines with the Mars Curiosity Rover. *Science*, 341(6153), 1238937-1238937. doi: 10.1126/science.1238937
- Levin, G. (1972). Detection of metabolically Produced labeled gas: The Viking Mars Lander. *Icarus*, 16(1), 153-166. doi: 10.1016/0019-1035(72)90143-1
- Levin, G., & Ann Straat, P. (1976a). Labeled release - An experiment in radiorespirometry. *Origins of Life*, 7(3), 293-311. doi: 10.1007/bf00926948
- Levin, G., & Straat, P. (1976b). Viking Labeled Release Biology Experiment: Interim Results. *Science*, 194(4271), 1322-1329. doi: 10.1126/science.194.4271.1322
- Levin, G., & Straat, P. (2016). The Case for Extant Life on Mars and Its Possible Detection by the Viking Labeled Release Experiment. *Astrobiology*, 16(10), 798-810. doi: 10.1089/ast.2015.1464
- Lybrand, R., Michalski, G., Graham, R., & Parker, D. (2013). The geochemical associations of nitrate and naturally formed perchlorate in the Mojave Desert,

- California, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 104, 136-147. doi: 10.1016/j.gca.2012.10.028
- Lybrand, R., Bockheim, J., Ge, W., Graham, R., Hlohowskyj, S., & Michalski, G. et al. (2016). Nitrate, perchlorate, and iodate co-occur in coastal and inland deserts on Earth. *Chemical Geology*, 442, 174-186. doi: 10.1016/j.chemgeo.2016.05.023
- Mahaffy, P., Webster, C., Cabane, M., Conrad, P., Coll, P., & Atreya, S. et al. (2012). The Sample Analysis at Mars Investigation and Instrument Suite. *Space Science Reviews*, 170(1-4), 401-478. doi: 10.1007/s11214-012-9879-z
- Mahaffy, P., Webster, C., Atreya, S., Franz, H., Wong, M., & Conrad, P. et al. (2013). Abundance and Isotopic Composition of Gases in the Martian Atmosphere from the Curiosity Rover. *Science*, 341(6143), 263-266. doi: 10.1126/science.1237966
- Mancinelli, R. (1996). The search for nitrogen compounds on the surface of Mars. *Advances in Space Research*, 18(12), 241-248. doi: 10.1016/0273-1177(96)00113-5
- Martínez-Pabello, P. (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, U.N.A.M (México).
- Martínez-Pabello, P. (2014) Estudio por cg/em y potenciométrico de la oxidación de formiato por hipoclorito en presencia de basalto análogo a Marte y sus implicaciones en el experimento de liberación marcada de la sonda vikingo. Tesis de licenciatura, U.N.A.M (México).

- Martínez-Pabello, P., Navarro-González, R., Walls, X., Pi-Puig, T., González-Chávez, J., & de la Rosa, J. et al. (2019). 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. *Life Sciences in Space Research*, 22, 125-136. doi: 10.1016/j.lssr.2019.02.007
- Martínez-Pabello, P. (2019) Formación de compuestos oxidantes en tormentas y torbellinos de arena por descargas eléctricas en una atmósfera simulada de Marte. Tesis de doctorado, U.N.A.M (México).
- Ming, D., Archer, P., Glavin, D., Eigenbrode, J., Franz, H., & Sutter, B. et al. (2013). Volatile and Organic Compositions of Sedimentary Rocks in Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars. *Science*, 343(6169), 1245267-1245267. doi: 10.1126/science.1245267
- Mitrofanov, I., Litvak, M., Varenikov, A., Barmakov, Y., Behar, A., & Bobrovitsky, Y. et al. (2012). Dynamic Albedo of Neutrons (DAN) Experiment Onboard NASA's Mars Science Laboratory. *Space Science Reviews*, 170(1-4), 559-582. doi: 10.1007/s11214-012-9924-y
- Navarro-Gonzalez, R., Rainey, F., Molina, P., Bagaley, D., Hollen, B., & de la Rosa, J. et al. (2003). Mars-Like Soils in the Atacama Desert, Chile, and the Dry Limit of Microbial Life. *Science*, 302(5647), 1018-1021. doi: 10.1126/science.1089143
- Navarro-Gonzalez, R., Navarro, K., Rosa, J., Iniguez, E., Molina, P., & Miranda, L. et al. (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), 16089-16094. doi: 10.1073/pnas.0604210103
- 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. *Journal of Geophysical Research*, 115(E12). doi: 10.1029/2010je003599
- Navarro-González, R., Molina, M., & Molina, L. (1998). Nitrogen fixation by volcanic lightning in the early Earth. *Geophysical Research Letters*, 25(16), 3123-3126. doi: 10.1029/98gl02423
- Navarro-González, R., Navarro, K., Coll, P., McKay, C., Stern, J., & 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. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 124(94-113). doi: 10.1029/2018je005852
- Ojha, L., Wilhelm, M., Murchie, S., McEwen, A., Wray, J., & Hanley, J. et al. (2015). Spectral evidence for hydrated salts in recurring slope lineae on Mars. *Nature Geoscience*, 8(11), 829-832. doi: 10.1038/ngeo2546
- Orris, G., Harvey, G., Tsui, D., & Eldrige, J. (2003). Preliminary analyses for perchlorate in selected natural materials and their derivative products. *Open-File Report*. doi: 10.3133/ofr03314
- Oyama, V. (1972). The gas exchange experiment for life detection: The Viking Mars Lander. *Icarus*, 16(1), 167-184. doi: 10.1016/0019-1035(72)90144-3

- Oyama, V., & Berdahl, B. (1977). The Viking Gas Exchange Experiment results from Chryse and Utopia surface samples. *Journal of Geophysical Research*, 82(28), 4669-4676. doi: 10.1029/js082i028p04669
- Pişkin, B., & Türkün, M. (1995). Stability of various sodium hypochlorite solutions. *Journal of Endodontics*, 21(5), 253-255. doi: 10.1016/s0099-2399(06)80991-x
- Quinn, R., Martucci, H., Miller, S., Bryson, C., Grunthaner, F., & Grunthaner, P. (2013). Perchlorate Radiolysis on Mars and the Origin of Martian Soil Reactivity. *Astrobiology*, 13(6), 515-520. doi: 10.1089/ast.2013.0999
- Ramírez I. I. (2018). Desarrollo y validación de una metodología para la determinación simultánea de aniones mayoritarios por medio de cromatografía de iones con detección conductimétrica en muestras ambientales. Tesis de Licenciatura, U.N.A.M. (México).
- Rao, B., Mohan, S., Neuber, A., & Jackson, W. (2011). Production of Perchlorate by Laboratory Simulated Lightning Process. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(1), 275-287. doi: 10.1007/s11270-011-0857-y
- Rojas, J. (2013). Efecto de la radiación ionizante en la descomposición de carbonatos y materia orgánica en suelos análogos a Marte. Tesis de maestría, U.N.A.M (México).
- Seelos, K., Arvidson, R., Jolliff, B., Chemtob, S., Morris, R., Ming, D., & Swayze, G. (2010). Silica in a Mars analog environment: Ka'u Desert, Kilauea Volcano, Hawaii. *Journal of Geophysical Research*, 115. doi: 10.1029/2009je003347

- Slavney, S., & Arvidson, R. (2019). PDS Geosciences Node Data and Services: Viking Lander Labeled Release. Extraído el 01 de Septiembre de 2019, de: <https://pds-geosciences.wustl.edu/missions/vlander/lr.html>
- 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. doi: 10.1016/j.icarus.2013.11.031
- 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. *Proceedings of The National Academy of Sciences*, 112(14), 4245-4250. doi: 10.1073/pnas.1420932112
- Stern, J., Sutter, B., Jackson, W., Navarro-González, R., McKay, C., & Ming, D. et al. (2017). The nitrate/(per)chlorate relationship on Mars. *Geophysical Research Letters*, 44(6), 2643-2651. doi: 10.1002/2016gl072199
- Stern, J., Sutter, B., Archer, P., Eigenbrode, J., McAdam, A., & Franz, H. et al. (2018). Major Volatiles Evolved From Eolian Materials in Gale Crater. *Geophysical Research Letters*, 45(19), 10,240-10,248. doi: 10.1029/2018gl079059
- Stevens, M., Siskind, D., Evans, J., Fox, J., Deighan, J., Jain, S., & Schneider, N. (2019). Detection of the Nitric Oxide Dayglow on Mars by MAVEN/IUVS. *Journal of Geophysical Research: Planets*. doi: 10.1029/2019je005945

- Summers, D., & Khare, B. (2007). Nitrogen Fixation on Early Mars and Other Terrestrial Planets: Experimental Demonstration of Abiotic Fixation Reactions to Nitrite and Nitrate. *Astrobiology*, 7(2), 333-341. doi: 10.1089/ast.2006.0032
- Sutter, B., McAdam, A., Mahaffy, P., Ming, D., Edgett, K., & Rampe, E. 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), 2574-2609. doi: 10.1002/2016je005225
- Tennakone, K. (2016). Contact Electrification of Regolith Particles and Chloride Electrolysis: Synthesis of Perchlorates on Mars. *Astrobiology*, 16(10), 811-816. doi: 10.1089/ast.2015.1424
- Thomson, B., Bridges, N., Milliken, R., Baldrige, A., Hook, S., & Crowley, J. et al. (2011). Constraints on the origin and evolution of the layered mound in Gale Crater, Mars using Mars Reconnaissance Orbiter data. *Icarus*, 214(2), 413-432. doi: 10.1016/j.icarus.2011.05.002
- Valdivia, J. (2009). Estudio químico y microbiológico del desierto de La Joya, Arequipa-Perú, como un posible análogo a Marte. Tesis de doctorado, U.N.A.M (México).
- Viemeister, P. (1960). Lightning And The Origin Of Nitrates Found In Precipitation. *Journal of Meteorology*, 17(6), 681-683. doi: 10.1175/1520-0469(1960)017<0681:latoon>2.0.co;2
- von Paris, P., Grenfell, J., Rauer, H., & Stock, J. (2013). N₂-associated surface warming on early Mars. *Planetary and Space Science*, 82-83, 149-154. doi: 10.1016/j.pss.2013.04.009

- Voosen, P. (2017). Mars rover steps up hunt for molecular signs of life. *Science*, 355(6324), 444-445. doi: 10.1126/science.355.6324.444
- Wayne, R., Barnes, I., Biggs, P., Burrows, J., Canosa-Mas, C., & Hjorth, J. et al. (1991). The nitrate radical: Physics, chemistry, and the atmosphere. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25(1), 1-203. doi: 10.1016/0960-1686(91)90192-a
- Wiens, R. (2004) ChemCam Laser-Induced Remote Sensing for Chemistry and Micro-Imaging. Proposal to MSL. FS-1–FS-4. http://www.psr.d.hawaii.edu/Oct06/ChemCam_Fact_Sheet.pdf
- Wiens, R., Maurice, S., Barraclough, B., Saccoccio, M., Barkley, W., & Bell, J. et al. (2012). The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Body Unit and Combined System Tests. *Space Science Reviews*, 170(1-4), 167-227. doi: 10.1007/s11214-012-9902-4
- Wilson, E., Atreya, S., Kaiser, R., & Mahaffy, P. (2016). Perchlorate formation on Mars through surface radiolysis-initiated atmospheric chemistry: A potential mechanism. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 121(8), 1472-1487. doi: 10.1002/2016je005078
- Wolff, J. (1998). Perchlorate and the Thyroid Gland. *Pharmacological Reviews*, 50(1), 89-106. Consultado en: <http://pharmrev.aspetjournals.org/content/50/1/89>
- Wu, Z., Wang, A., Farrell, W., Yan, Y., Wang, K., Houghton, J., & Jackson, A. (2018). Forming perchlorates on Mars through plasma chemistry during dust events. *Earth and Planetary Science Letters*, 504, 94-105. doi: 10.1016/j.epsl.2018.08.040

Zent, A., & McKay, C. (1994). The Chemical Reactivity of the Martian Soil and Implications for Future Missions. *Icarus*, 108(1), 146-157. doi: 10.1006/icar.1994.1047



Contents lists available at ScienceDirect

Life Sciences in Space Research

journal homepage: 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^a, Rafael Navarro-González^{a,*}, Xavier Walls^a, Teresa Pi-Puig^b, José L. González-Chávez^c, José G. de la Rosa^a, Paola Molina^a, Olivia Zamora^d

^aLaboratorio 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

^bDepartamento 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

^cDepartamento de Química Analítica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México 04510, Mexico

^dDepartamento 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% CO₂, 2% N₂ and 2% Ar; and (2) 66% CO₂, 33% N₂ 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 (NaNO₃ = 1.6–6.0%), and sodium perchlorate (NaClO₄ ~ 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., MgCl₂, NaCl, CaCl₂, 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 (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 (Fuerstenaue, 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 akaganéite ($\beta\text{-FeO}(\text{OH})\text{Cl}$) 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 fluoroelastomer (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 2×10^{-3} mbar, and then filled up with the desired atmosphere. Two simulated atmospheres were investigated: (1) A present day atmosphere composed of 96% CO₂, 2% N₂, and 2% Ar, which is referred to as Reactor 1 (R1); and (2) a primitive atmosphere composed of 66% CO₂, 33% N₂ 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 (CO₂ = 99.99%, N₂ = 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 4 L 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 8.6×10^{-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 μm 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 cm⁻¹ with a spectral resolution of 1 cm⁻¹ and a wavelength reproducibility ± 0.02 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 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

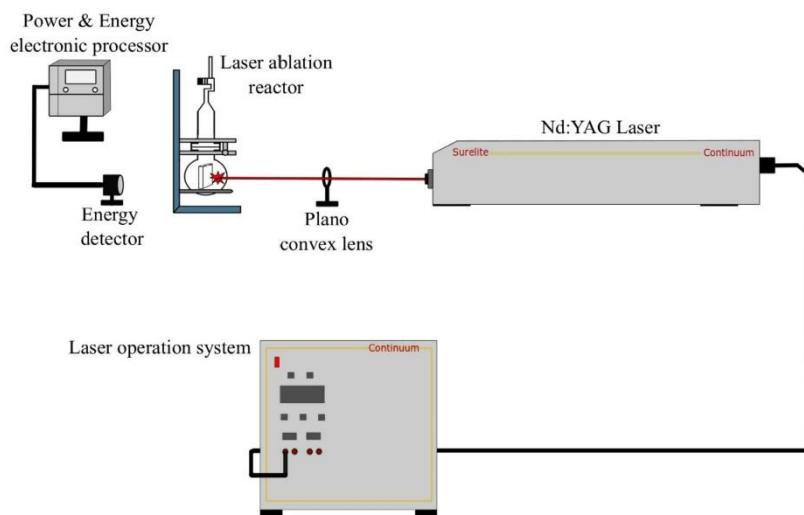


Fig. 1. Experimental diagram for laser ablation experiments of a NaCl target in a Martian simulated atmosphere used to reproduce the volatilization of NaCl from soil particles by lightning discharges in dust storms.

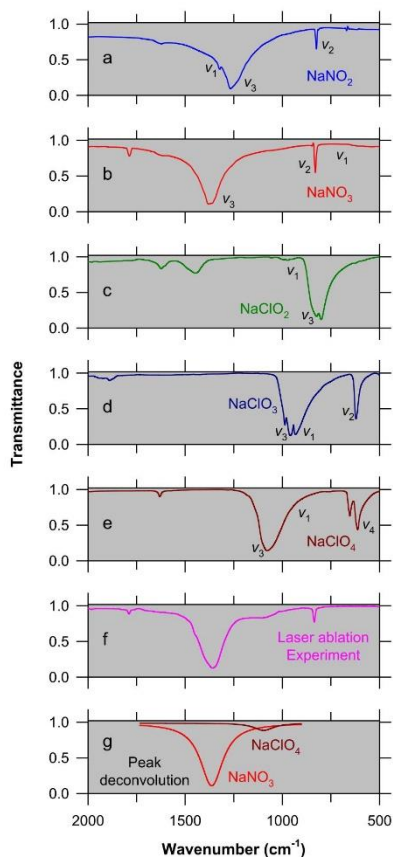


Fig. 2. Infrared spectra of sodium nitrite (a), sodium nitrate (b), sodium chlorite (c), sodium chlorate (d), sodium perchlorate (e) and that of the dust generated by laser ablation of a NaCl target in an atmosphere composed of 96% CO₂, 2% N₂, and 2% Ar (f). Panel g shows the deconvolution of the two 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 CO₂, 0.02 N₂, and 0.02 Ar (R1), and 0.66 CO₂, 0.33 N₂, 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 ν_1 at 1325 cm^{-1} ; (2) the symmetric bending ν_2 at 824 cm^{-1} ; and (3) the asymmetric stretching ν_3 at 1265 cm^{-1} . The most intense absorption of nitrite is from ν_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: ν_4 (O–N–O antisymmetric bend) at 720 cm^{-1} and ν_2 (out-of-plane) at 831 cm^{-1} are infrared-active but have low intensity. The symmetric stretching vibration ν_1 (N–O stretch) is not infrared-active, while the degenerate ν_3 vibration (O–N–O asymmetrical stretch) is infrared-active at 1371 cm^{-1} and results in a strong absorption feature. The absorptions resulting from vibrations ν_2 and ν_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 ν_1 at 824 cm^{-1} ; (2) the symmetric bending ν_2 at 430 cm^{-1} ; and (3) the asymmetric stretching ν_3 at 973 cm^{-1} . The most intense absorption of chlorite is from ν_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 cm^{-1} and the weaker band at $\sim 934\text{ cm}^{-1}$ are assigned to the asymmetric and symmetric chlorate ion stretching modes ν_3 and ν_1 , respectively, while the pair of bands around 610 and 480 cm^{-1} are assigned to the symmetric and asymmetric bending modes ν_2 and ν_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 ν_3 at 1100 and ν_4 at 627 cm^{-1} and two weaker bands ν_1 at 948 and ν_2 at $\sim 470\text{ cm}^{-1}$ (not seen in the figure). The absorption band of perchlorate corresponding to ν_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 ~ 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 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

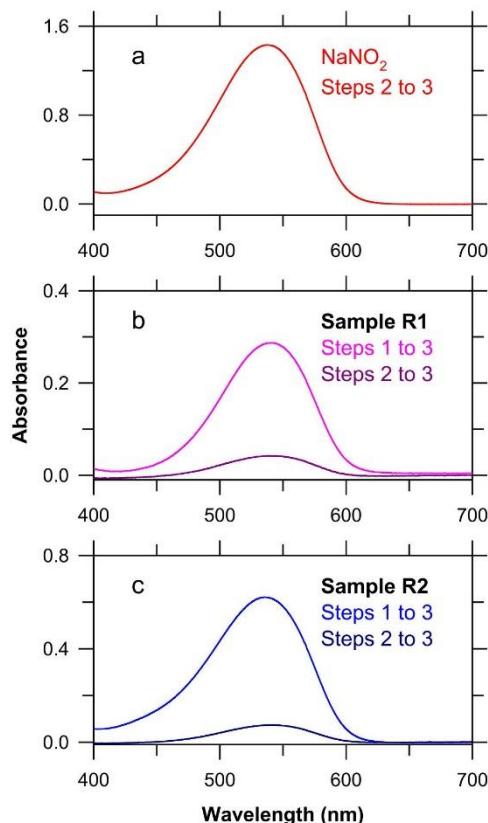


Fig. 3. Absorption spectra of the azo dye produced from sodium nitrite (a), and the dust collected from the laser ablation experiments from reactors R1 (b) and R2 (c) treated according to the steps 1–3, and 2–3 of the Griess reaction.

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 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°C that is related with the decomposition of NaClO_4 according to reaction (1):



This behavior is corroborated with a NaClO_4 standard run under the same experimental conditions (Fig. 4a). The yield of NaClO_4 is estimated to be $0.2 \pm 0.1\%$. Furthermore, there is an additional mass loss of

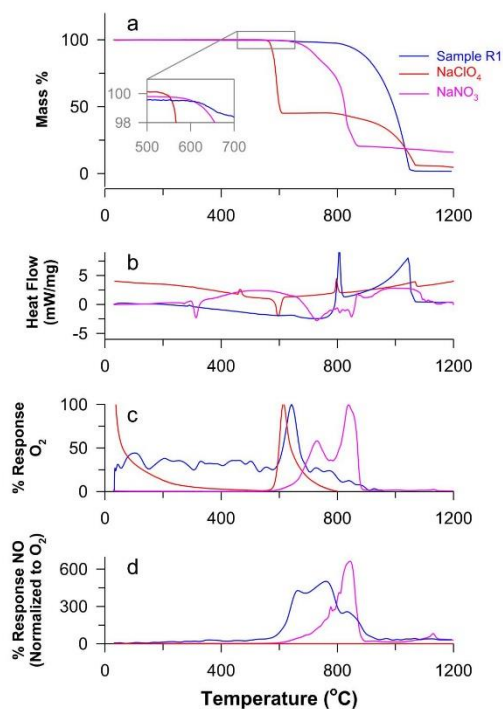


Fig. 4. Thermal analysis of sodium perchlorate, sodium nitrate and the dust collected from the laser ablation experiment of sodium chloride in a Martian atmosphere composed of 96% CO₂, 2% N₂ and 2% Ar (R1) by TGA (a), STA (b), and MS for molecular oxygen (c) and NO (d).

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 $\sim 93\%$ 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 NaNO₃ 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 O₂ corresponding only to the peak at 640 °C, which corresponds to NaClO₄. Correcting the signals with the ionization cross sections for O₂ and NO, taking into account the yields of O₂ and NO from reactions (1), and (2), and (3), respectively, and finally integrating the area under these peaks, the $\frac{\text{NaNO}_2}{\text{NaClO}_4}$ 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 NaClO₄ 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, NaClO₄ 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 NaNO₃ 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 NaNO₃ was estimated to be $1.6 \pm 0.5\%$. The $\frac{\text{NaNO}_2}{\text{NaClO}_4}$ 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

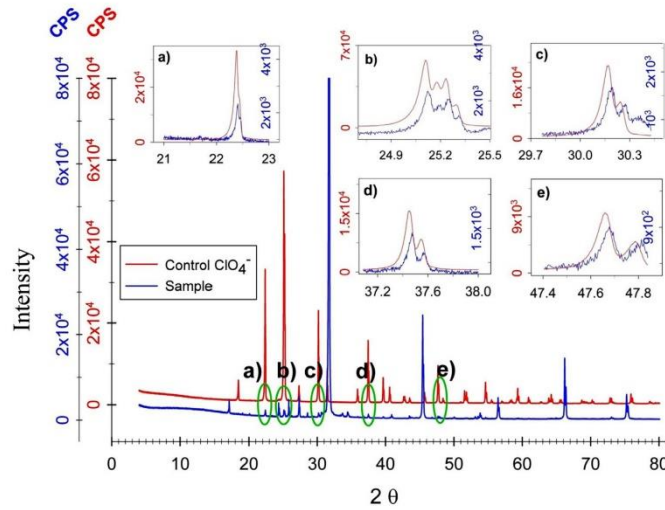


Fig. 5. PXRD diffractograms of NaClO_4 standard (Control) and of the dust collected from the laser ablation experiment using reactor R1 (Sample).

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 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 NaCl with abundance greater than 91.5% as determined by ion

chromatography, TGA and PXRD. The next product detected was 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. NaNO_2 was only observed by the formation of the azo dye, and the $\frac{\text{NaNO}_3}{\text{NaNO}_2}$ ratio varied from 6.0 to 9.0. The last product detected was 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 $\frac{\text{NaNO}_3}{\text{NaClO}_4}$ ratio varied from ~ 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,

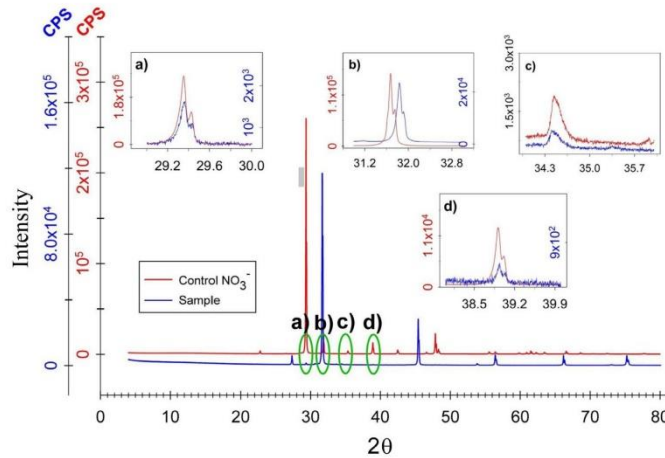


Fig. 6. PXRD diffractograms of NaNO_3 standard (Control) and of the dust collected from the laser ablation experiment using reactor R2 (Sample).

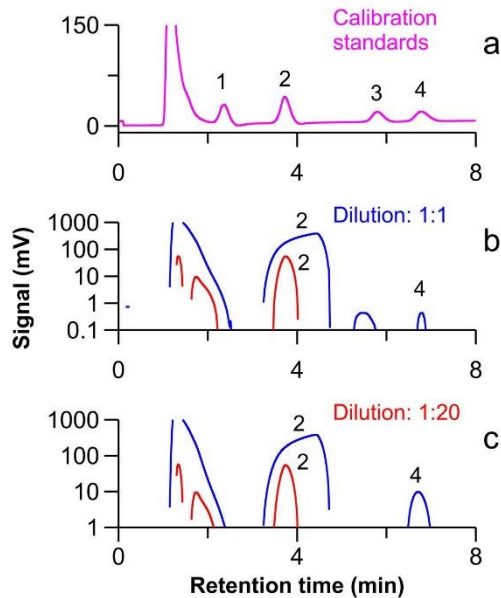


Fig. 7. Ion chromatograms of a calibration solution (a) containing fluoride (peak 1), chloride (peak 2), bromide (peak 3), and nitrate (peak 4), and anions from the dust collected from reactor R1 (b) and reactor 2 (c) using a dilution (1:20) of a stock solution (1:1) prepared by dissolving 0.05 g of 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, CO₂ is dissociated into carbon monoxide (CO) and atomic oxygen (O). CO undergoes further decomposition into atomic carbon atom (C) and O. Similarly, N₂ 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 (O₂). 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 (NO₂), and sodium monoxide (NaO) are formed. The NO/NO₂ ratio varies from 2621 to 3138 for R1 and R2 atmospheres,

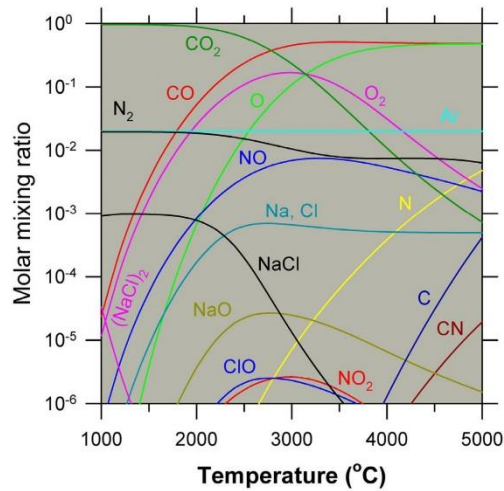


Fig. 8. The predicted equilibrium mixing ratios of chemical species formed by laser ablation experiments as a function of temperature using a thermodynamic-based equilibrium speciation program (Bale et al., 2002). The initial chemical composition of the gas mixture in number of moles was 0.96 CO₂, 0.02 N₂, 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 the $\frac{NO_3}{ClO_2}$ 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 $\frac{NO_3}{ClO_2}$ 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 O₂ 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)₂ 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, O₂, NO, ClO_x, and NaCl. The gas phase products were not investigated in this phase of the study.

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 (CO₂ 96%, N₂ 2% and Ar 2%, R1) and past (CO₂ 66%, N₂ 33% and Ar 1%, R2) of Mars by several analytical methods.

Method	NaNO ₂	NaNO ₃	$\frac{NaNO_3}{NaNO_2}$	NaClO ₂	NaClO ₃	NaClO ₄	$\frac{NaNO_3}{NaClO_4}$	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%

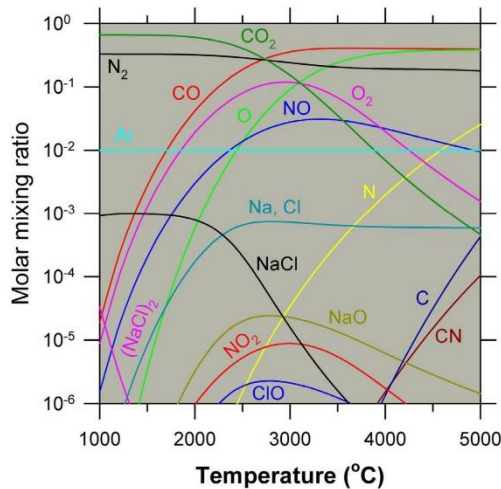
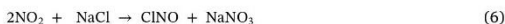


Fig. 9. The predicted equilibrium mixing ratios of chemical species formed by laser ablation experiments as a function of temperature using a thermodynamic-based equilibrium speciation program (Bale et al., 2002). The initial chemical composition of the gas mixture in number of moles was 0.6 CO₂, 0.33 N₂, 0.01 Ar, and 0.001 NaCl at 1 bar (R2). Only the chemical species above a threshold mixing ratio above 10⁻⁶ were considered.

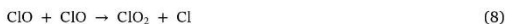
It is expected that the yield of nitrates and perchlorates in the dust collected is a reflection of the abundance of NO and ClO_x present in the gas phase. The main difference between the two atmospheres used in reactors 1 and 2 is related to the yield of NO which is about a factor of 5 greater for R2. The NO production rate in lightning simulated experiments has been studied in detail in CO₂-N₂ atmospheres (Navarro-González et al., 2001). The maximum yield is about 10¹⁶ molecules/J in 50–80% CO₂. A similar yield is to be expected in the presence of NaCl. It is estimated that the ClO_x production rate should be about 10¹⁴–10¹⁵ molecules/J.

An interesting feature of this chemical process is that NaNO₃ and NaClO₄ 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

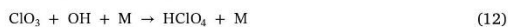
Two possible electric breakdown mechanisms have been suggested for Martian dust devils (Aplin, 2006): (1) Coroneae discharge which is produced by local breakdown in air at the edge of a dust particle producing a cold plasma which is characterized by high-energy particles in the form of free electrons 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 10⁴ 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 CO₂-N₂ 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 × 10¹⁶ molecule/J in atmospheres containing about 80% CO₂ in nitrogen whereas in coroneae discharges is ~1.3 × 10¹⁴ molecule/J in atmospheres containing about 50% CO₂ 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 (NO₃⁻)/perchlorate (ClO₄⁻) 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%.

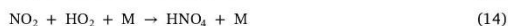
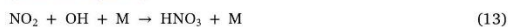
Perchlorate is thought to be formed in the Martian atmosphere by

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 6.0×10^4 atoms $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Smith et al. (2014) have estimated that perchloric acid had a surface deposition flux of 4.6×10^{-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 CO_2 ice/dust mixtures from the Polar caps which results in the production of ClO_2 , and its subsequent conversion to HClO_4 (Wilson et al., 2016). An emission of 3.2×10^7 molecules $\text{ClO}_2 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ would produce a surface deposition flux of HClO_4 of 7.7×10^3 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 O_2^- radicals produced from the photoactivation 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 N_2 , recombination of N_2^+ and NO^+ , and the reactions of N_2^+ with O, and $\text{O}^+(\text{^2P})$ with N_2 (Smith et al., 2014; Yung et al., 1977). N and NO then flow to the lower atmosphere where they are oxidized to NO_2 (reaction (5)). Nitric and pernitric acids form in the atmosphere by the reaction of 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 1.4×10^3 and 2.4×10^5 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 NO_2 and subsequently to 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 2.5×10^6 to 8.5×10^5 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 3.3×10^7 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., MgCl_2 , NaCl, 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, NaNO_3 , and 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 ~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 (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., MgCl_2 , NaCl, 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 PE103216 and PE103206), and the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACyT 220626) for their support. Mr. Pavel Martínez-Pabelló 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., Bélsile, 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/10.1029/2003je020096>.
- 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/10.1029/2000je001310>.
- 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/aa8a8b>.
- Downs, R.T., the MSL Science Team, 2015. Determining mineralogy on Mars with the ChemMin 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., Szwarz, 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.E., 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/rg012i004p0730>.
- 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.
- Harrison, R.G., Barth, E., Esposito, F., Merrison, J., Montmessin, F., Aplin, K.L., et al., 2016. Applications of electrified dust and dust devil electrostatics 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/G1016002p0127>.
- 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., Rennó, N., 2008. Electrostatics in wind-blown sand. *Phys. Rev. Lett.* 100 (1), 014501. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.100.014501>.
- Krauss, 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., Noblet, 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> Epub 2016 Dec 7.
- Li, K., Zhu, T., Ding, J., Chen, Q., Xu, B., 2006. Heterogeneous reaction of NO₂ 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/10.1029/1999gl013400>.

- org/10.1029/1999g1008341.
- 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_x 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 coronae 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_x 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/HRISE 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., Townner, 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 (ASI/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/10.1029/1998je000017>.
- 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., Pätzold, 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.L., 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.L., 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. N₂-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>.