



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA

**SIMULACIÓN EXPERIMENTAL Y TEÓRICA DE LA VOLATILIZACIÓN
DE CARBONATOS Y/O SULFATOS GENERADOS POR EL IMPACTO DE
CHICXULUB Y SUS IMPLICACIONES PARA LA EXTINCIÓN MASIVA
DEL CRETÁCICO/PALEÓGENO**

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO ACADÉMICO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS
(Geología Marina)**

PRESENTA:

M. EN C. Karina Fabiola Navarro Aceves

TUTOR

Dr. Jaime Urrutia Fucugauchi
Instituto de Geofísica, UNAM.

COMITÉ TUTOR:

Dr. Mayo Villagrán Muniz
Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, UNAM.

Dr. Oscar Augusto Peralta Rosales
Centro Ciencias de la Atmósfera, UNAM.

Dra. Ofelia Morton Bermea
Instituto de Geofísica, UNAM.

Dr. Ary Rodríguez González
Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

MÉXICO, CD. MX., Marzo, 2024



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.



**SIMULACIÓN EXPERIMENTAL Y TEÓRICA DE LA VOLATILIZACIÓN
DE CARBONATOS Y/O SULFATOS GENERADOS POR EL IMPACTO DE
CHICXULUB Y SUS IMPLICACIONES PARA LA EXTINCIÓN MASIVA
DEL CRETÁCICO/PALEÓGENO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS
(Geología Marina)

PRESENTA:

M. EN C. Karina Fabiola Navarro Aceves

TUTOR

Dr. Jaime Urrutia Fucugauchi
Instituto de Geofísica, UNAM.

COMITÉ TUTOR:

Dr. Mayo Villagrán Muniz
Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, UNAM.

Dr. Oscar Augusto Peralta Rosales
Centro Ciencias de la Atmósfera, UNAM.

Dra. Ofelia Morton Bermea
Instituto de Geofísica, UNAM.

Dr. Ary Rodríguez González
Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

MÉXICO, CD. MX., Marzo, 2024



Universidad Nacional Autónoma de México
 Coordinación de Estudios de Posgrado
 Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología



OFICIO CGEP/ PCML/00394/2020
 ASUNTO: Asignación de Jurado de Examen de Grado

M. en C. NAVARRO ACEVES KARINA FABIOLA
 Alumna de Doctorado
 Presente

Por medio del presente, me permito informar a usted que el Comité Académico de este Posgrado, en su sesión CA/06/20 celebrada el 26 de junio de 2020, acordó:

Asignarle el Jurado para Examen de Grado de Doctorado, el cual evaluará su tesis titulada: "Simulación experimental y teórica de la volatilización de carbonatos y/o sulfatos generados por el impacto de Chicxulub y sus implicaciones para la extinción masiva del Cretácico/Paleógeno", el cual quedó integrado de la siguiente manera:

		Fecha	Firma de aceptación
Dr. Mayo Villagrán Muniz	Presidente	6/Agosto/2020	
Dr. Jaime Umutia Fucugauchi	Secretario	6/Agosto/2020	
Dr. Oscar A. Peralta Rosales	Vocal	6/Agosto/2020	
Dra. Ofelia Morton Bermea	Vocal	6/Agosto/2020	
Dr. Ary Rodríguez González	Vocal	6/Agosto/2020	

Es necesario que usted recabe las firmas de los integrantes propuestos y nos remita una copia a la brevedad, para hacer efectivos estos nombramientos.

Sin más por el momento, le enviamos un cordial saludo.

Atentamente
 "POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
 Ciudad Universitaria, Cd. Mx., a 29 de julio de 2020

LA COORDINADORA

 DRA. CLAUDIA ALEJANDRA PONCE DE LEÓN HILL

Nota 1: Todos los miembros del jurado lo son en el mismo nivel de jerarquía académica. El Director de Tesis (Tutor Principal) se nombrará siempre Secretario, con el fin de facilitar el llenado del Acta de Examen.

Nota 2: De conformidad a las Normas Operativas del PCML (NO-PCML No.30, inciso b), cada miembro del jurado deberá entregar su voto fundamentado por escrito, en un plazo máximo de cuarenta días hábiles, contados a partir del momento en que el síndico designado oficialmente reciba la tesis. Es importante considerar estos plazos para que cada miembro del jurado entregue sus correcciones con tiempo suficiente para que queden realizadas y pueda emitir el voto correspondiente.

AGRADECIMIENTOS

- Quiero agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por los principios que me ha enseñado como estudiante de licenciatura, maestría y doctorado.
- Me gustaría dar las gracias al posgrado en Ciencias del Mar y Limnología por todo el apoyo que siempre me han brindado a lo largo de la preparación de mi carrera científica.
- Gracias al Consejo Nacional de humanidades, ciencias y tecnologías (CONAHCYT) por el apoyo brindado con la beca de posgrado en mi doctorado.
- A mi tutor, el Dr. Jaime Urrutia Fucugauchi por guiarme en mi maestría y doctorado y apoyarme en mi investigación. A su esposa, la Dra. Ligia Pérez Cruz por siempre apoyarme durante mi investigación y en la evaluación de mis artículos, gracias por todos sus consejos.
- A mis sinodales de este proyecto: Dr. Mayo Villagrán Muniz, Dr. Oscar Augusto Peralta Rosales, Dra. Ofelia Morton Bermea y al Dr. Ary Rodríguez González; por todos sus consejos y recomendaciones en la elaboración de mi proyecto.
- Al Instituto de Geofísica, Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) y al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT), por todas las facilidades que he recibido como estudiante asociado a lo largo de mi investigación.
- A la Dra. Teresa Pi Puig por realizar el análisis por Difracción de Rayos X; al igual que por todo su apoyo que he recibido durante la maestría y doctorado. Gracias por siempre darme consejos y por ayudarme en mi proyecto de doctorado.
- Gracias al Mtro. Martín Ibañez, al M. en C. José de la Rosa Canales, a la Quím. Paola Molina Sevilla y a todos los integrantes del laboratorio por siempre brindarme su apoyo y consejos durante mi investigación de doctorado.
- A la técnica Mayra Esther Ham Reyes, del taller de soplado de vidrio en el Instituto de Ciencias Nucleares, por apoyarme en la preparación de material de vidrio en mi investigación.

DEDICATORIA

- Quiero agradecer a mi esposo Alexander por todo el amor incondicional que me ha dado, gracias por ser mi mejor amigo y compañero para el resto de mi vida. Gracias por acompañarme en este camino y apoyarme en mis tiempos más difíciles. Love is a simple equation with no complications. ¡Te amo esposito!
- Gracias a mis papás Faby y Rafael por el amor y apoyo absoluto que siempre me han dado. Muchas gracias por ser mi modelo a seguir y por ayudarme a convertirme en una mejor persona, los amo muchísimo. Mamá, gracias por ser nuestra roca que nos mantiene a todos unidos y por siempre alentarme a seguir adelante en todo, the best days are with you by our side. ¡Te amo mucho!
Daddy, we will always love you to Mars and back. Gracias por inspirarme a convertirme en científica y a seguir tus pasos; te extrañamos muchísimo, pero se que nos sigues acompañando en todo gracias infinitas hasta el cielo. ¡Te amo mucho!
- A mi hermano Rafa, mi cuñada Eugenia, a José y mis sobrinas Eugenia e Isabel por siempre darme consejos y apoyarme en el camino. Gracias por todo su apoyo que he recibido durante todo este tiempo, los amo mucho.
- A mis abuelitos Teresita, Jesús, Carmen y Rafael por el amor tan grande que me dieron y porque me gustaría que pudieran estar aquí conmigo, los extraño mucho pero siempre los llevare en mi corazón. Gracias abuelitos por todo, los amo mucho.
- A mi familia de la parte Navarro y Aceves, a todos mis tíos, tías, primos, primas, sobrinos y sobrinas. Especialmente a mi tía Dulce, tía Alma, tío Alejandro, tío Javier, Kumsu, Mary, Meli, Ernestito, Mich, Agus, Tete, Gaby, Betty, Joselito, Juanito, Alonso, Adrianita, David, Sofi, Ari, Alex, Edgar, Talia. Gracias por siempre estar presentes y por apoyarme durante todo este camino, los amo mucho. A mi tía Tere, tío Gustavo, tío Chucho, tío Pepe y tía Ana Tere porque me gustaría que pudieran estar aquí conmigo.
- A la familia Rivera Alatorre, en especial a mi suegra Adriana y a mi cuñada Paola por abrirme los brazos y dejarme formar parte de su bonita familia. Gracias a Martha, Maru, Sergio, Lulu, Miguel, José Luis, Fernando, Sebas y a Dany. Gracias por siempre apoyarnos a Alex y a mí en todo y siempre estar presentes, los amamos mucho.
- A la familia Kuri Saad, Marianne, Charlotte, Eugenia, Mario, Marcelle, Antonio y Toñito, por dejarme formar parte de su familia, los quiero mucho.
- A mis mejores amigas Analeys, Yosse y Moni. Gracias por siempre estar presentes en todo y por apoyarme. ¡Las quiero mucho! Analeys, because of you I laugh a little harder, cry a little less and smile a lot more.
- A Darcy, por siempre estar a mi lado, acompañarme en todo y hacer mis días más felices. A Dobby por que me gustaría tenerte todavía con nosotros, gracias por todos los momentos tan bonitos que nos diste. ¡Los amo mucho!

The rest is still unwritten.

ABREVIATURAS PRINCIPALES

YAX-1: Yaxcopoil 1

K/Pg: Cretácico/Paleógeno

NIST: Instituto Nacional de Estándares y Tecnología por sus siglas en inglés (National Institute of Standards and Technology)

LIBS: Espectroscopia de rompimiento inducida por láser por sus siglas en inglés (Laser induced breakdown spectroscopy)

CG: Cromatografía de gases

MS: Masas

DRX: Difracción de Rayos X

FRX: Fluorescencia de Rayos X

TGA-DSC-MS: Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) junto con el análisis de gases evolucionados por espectrometría de masas (MS).

m/z: masa/carga

CO₂: Dióxido de carbono

SO₂: Dióxido de azufre

HCl: Cloruro de hidrógeno

NO: Óxido nítrico

O₂: Oxígeno

N₂: Nitrógeno

Ca: Calcio atómico

Ca⁺: Calcio ionizado

Nd-YAG: Neodimio- Itrio- Aluminio-Granate

K: Kelvin

N_e : Densidad de electrones

T: Temperatura

μs: Microsegundo

mJ: Milijoule

nm: Nanómetro

m: Metro

s: Segundos

mbar: Milibar

C₄H₄S: Tiofeno

CH₃-C₄H₃S: 2-metil-tiofeno

CH₃-C₄H₃S: 3-metil-tiofeno

γ: Proporción de calor específico

ÍNDICE

Resumen.....	19
Abstract.....	22
Investigación de doctorado.....	25
Capítulo 1. Introducción.....	26
1.1 Extinciones masivas en la tierra.....	26
1.2 Mecanismos para la extinción masiva.....	27
1.3 Evidencia biológica del impacto de Chicxulub.....	29
1.4 Evidencia física del impacto de Chicxulub.....	30
1.5 Evidencia geoquímica del impacto Chicxulub.....	30
1.6 Efectos ambientales provocados por el impacto de Chicxulub.....	32
1.7 Alternativas a la teoría de la caída de un asteroide para la extinción masiva..	33
1.8 Conclusiones.....	36
Capítulo 2. Cráter de impacto Chicxulub.....	37
2.1 Introducción.....	37
2.2 Zona de estudio.....	39
2.2.1 Localización.....	39
2.2.2 Clima y vegetación.....	41
2.2.3 Geología de la península de Yucatán.....	41
2.3 Formación del cráter de impacto Chicxulub.....	44
2.4 Estudios previos sobre la simulación del cráter de impacto Chicxulub.....	45
2.5 Enfoque de la investigación de doctorado.....	48
2.6 Conclusiones.....	48
Justificación Académica.....	50
Hipótesis y Objetivos.....	51
Capítulo 3. Caracterización del núcleo.....	53
3.1 Introducción.....	53
3.1.1 Programas de perforación.....	53
3.1.2 Núcleo de perforación yaxcopoil-1.....	54
3.2 Métodos.....	55
3.2.1 Pirólisis-CG-MS.....	60
3.2.2 DRX.....	61
3.2.3 TGA-DSC-MS.....	63
3.2.4 FRX.....	65
3.3 Resultados.....	66
3.3.1 Resultados Pirólisis-CG-MS.....	66
3.3.2 Resultados DRX.....	75
3.3.3 Resultados TGA-DSC-MS.....	80
3.3.4 Resultados FRX.....	87
3.4 Conclusiones.....	88

Capítulo 4. Simulación del impacto por ablación láser	90
4.1 Introducción.....	90
4.2 Métodos.....	92
4.2.1 Preparación de la atmósfera simulada para el K/Pg.....	92
4.2.2 Shadowgrafía.....	97
4.2.3 Espectroscopia de emisión.....	101
4.2.3.1 Emisión del espectro sintético para la bola de fuego de Chicxulub.....	104
4.2.3.2 Simulación del mar somero del golfo de México.....	106
4.2.4 Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas.....	107
4.3 Resultados.....	108
4.3.1 Shadowgrafía.....	108
4.3.1.1 Propagación de la velocidad de la onda de choque y la pluma de impacto.....	108
4.3.1.2 Densidad del número de electrones de la onda de impacto y la pluma de impacto.....	116
4.3.2 Espectroscopia de emisión.....	120
4.3.2.1 Temperatura del plasma de la pluma de impacto.....	120
4.3.2.2 Presión de la pluma de impacto.....	125
4.3.2.3 Proporción de calor específico de la pluma de impacto.....	131
4.3.2.4 Espectro de emisión de la bola de fuego de Chicxulub.....	133
4.3.2.4.1 La bola de fuego antes del impacto.....	135
4.3.2.4.2 Capa rica en carbonatos.....	138
4.3.2.4.3 Capa rica en sulfatos.....	142
4.3.2.4.4 Espectroscopia resuelta en tiempo.....	144
4.3.2.5 Simulación del mar somero del golfo de México.....	151
4.4 Conclusiones.....	155
Capítulo 5. Simulación del impacto ambiental por los sólidos generados durante la ablación	157
5.1 Introducción.....	157
5.2 Métodos.....	158
5.3 Resultados.....	160
5.4 Conclusiones.....	176
Capítulo 6. Modelación teórica de las condiciones experimentales	177
6.1 Introducción.....	177
6.2 Métodos.....	177
6.2.1 Modelo Hidrodinámico.....	178
6.2.1.1 Simulación numérica.....	179
6.2.1.2 Límites y proyecciones.....	182
6.2.2 Modelo Termoquímico.....	183
6.3 Resultados.....	184
6.3.1 Resultados Modelo Hidrodinámico.....	184

6.3.2 Resultados Modelo Termoquímico.....	197
6.4 Conclusiones.....	199
Capítulo 7. Integración de los resultados e implicaciones.....	200
7.1 Introducción.....	200
7.2 Integración de los resultados.....	201
7.2.1 Caracterización del núcleo	201
7.2.2 Simulación del impacto por ablación láser.....	203
7.2.3 Simulación del impacto ambiental por los sólidos generados durante la ablación.....	205
7.2.4 Modelación teórica de las condiciones experimentales.....	206
7.3 Implicaciones.....	207
7.4 Conclusiones.....	218
Capítulo 8. Conclusiones.....	219
Perspectivas.....	224
Referencias.....	225
Listado de publicaciones.....	243
Apéndices.....	246

ÍNDICE DE FIGURAS

Diagrama 1. Investigación de doctorado.....	25
Figura 2.1. Localización del cráter de impacto Chicxulub. (Obtenido de Google Earth, 2024).....	40
Figura 2.2. Esquema de la estructura del cráter Chicxulub. Tomado de Collins <i>et al.</i> , 2008.....	44
Figura 3.1. Cajas de núcleos de perforación de Yaxcopoil-1 en el laboratorio. A. Caja 264 y B. Caja 218.....	58
Figura 3.2. Núcleo de perforación previo a su corte para la obtención de las muestras.....	59
Figura 3.3. Pulverización de las muestras provenientes del núcleo de perforación.....	59
Figura 3.4. A. Equipo Agilent Technologies de Pirólisis-CG-MS y B. Probeta de Pirólisis.....	61
Figura 3.5. Preparación de las muestras para ser analizadas por DRX.....	62
Figura 3.6. Difractómetro PANalytical Empyrean que se utilizó en los análisis de DRX. A. Difractómetro y B. Análisis de muestras.....	63
Figura 3.7. Analizador térmico TGA-DSC-MS Netzsch. A. TGA-DSC acoplado a MS y B. Portamuestra de analizador térmico.....	64
Figura 3.8. Analizador de Fluorescencia de rayos X.....	65
Figura 3.9. Efecto del tiempo de pirólisis en la volatilización del material para la muestra de 980.13 m.....	66
Figura 3.10. Cromatograma reconstruido de iones totales de pirólisis de los principales gases producidos a un minuto en la muestra de 980.13 m.....	67
Figura 3.11. Curva de calibración de dióxido de carbono producido por pirólisis de carbonato de calcio a 1200°C por un minuto acoplado a un análisis de cromatografía de gases y espectrometría de masas.....	68
Figura 3.12. Principales gases detectados por pirólisis acoplada a espectrometría de masas de muestras obtenidas del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 para profundidades desde 599.5 m a 1500.01 m.....	70
Figura 3.13. Cromatograma de ión selectivo (m/z 45) de volátiles liberados por pirólisis de núcleo de perforación Yaxcopoil-1 de la caja 93 correspondiente a una profundidad de 610.00 m. Los picos corresponden a tiofeno (C_4H_4S), 2-metil-tiofeno ($CH_3-C_4H_3S$) y 3-metil-tiofeno ($CH_3-C_4H_3S$).....	71
Figura 3.14. Espectros de masas obtenidos por la técnica de impacto electrónico de los tiofenos detectados por pirólisis de núcleo de perforación Yaxcopoil-1 de la caja 93 correspondiente a una profundidad de 610.00 m. Los espectros del lado izquierdo son los obtenidos experimentalmente y los derechos son de la biblioteca de espectrometría de masas del NIST.....	72

Figura 3.15. Fragmentación de tiofenos por medio de impacto electrónico en el espectrómetro de masas. (Modificado de Winkler <i>et al.</i> , 2002; Los números indican valores de m/z)..	73
Figura 3.16. Perfiles de los tiofenos detectados por pirólisis-cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas de muestras obtenidas del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 para profundidades desde 599.5 m a 1500.01 m. Perfil A) Tiofeno, B) 2- metil tiofeno y C) 3- metil tiofeno. Los compuestos heterocíclicos fueron liberados durante el tratamiento térmico de polvo proveniente de Yaxcopoil-1 a 200°C por 10 s, después a 1200°C con una tasa de calentamiento de 10°C/ms, y finalmente se mantuvo a una temperatura constante por 60 s. Los gases fueron analizados por CG-MS.....	75
Figura 3.17. Composición química del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 para profundidades desde 599.5 m a 1500.01 m determinada por difracción de rayos X. Se pueden observar 6 horizontes que corresponden a los carbonatos (rojo), sílice (rosa), aluminosilicatos (azul claro), sulfatos (azul oscuro), cloruros (verde) y minerales de hierro (café). Las líneas grises muestran el intervalo en las profundidades del núcleo que corresponden a las fronteras del Cretácico-Paleógeno (K/Pg); mientras que la línea verde oscuro corresponde al horizonte 980.13 m utilizado para los experimentos de ablación láser.....	77
Figura 3.18. Perfil de sulfato de calcio (yeso, basinita y anhidrita) generado por DRX proveniente del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 a una profundidad de 980 a 1130m.....	78
Figura 3.19. Patrón de DRX experimental para una muestra rica en carbonato (a) y rica en sulfato (b) del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 en Chicxulub. La fase principal identificada se muestra en rojo. Otras fases menos relevantes se muestran con otros símbolos.....	79
Figura 3.20. Volátiles liberados del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 para profundidades desde 599.5 m a 1500.01 m determinada por TGA-DSC-MS. En color rojo se muestra al dióxido de carbono (CO ₂), de color azul al dióxido de azufre (SO ₂), con un color verde al cloruro de hidrógeno (HCl); y de color rosa al óxido nítrico (NO). Las líneas grises muestran el intervalo en las profundidades del núcleo que corresponden a las fronteras del Cretácico-Paleógeno (K/Pg); mientras que la línea verde oscuro corresponde al horizonte 980.13 m utilizado para los experimentos de ablación láser.....	81
Figura 3.21. Curvas de TGA y DSC (a) y tendencia de MS (b) de la evolución de gases en la capa rica en carbonatos de Yaxcopoil-1. Los gases mostrados corresponden a NO (m/z=30), cloruro de hidrógeno (HCl, m/z= 36), CO ₂ (m/z=44), y SO ₂ (m/z=64).....	83
Figura 3.22. Curvas de TGA y DSC (a) y tendencia de MS (b) de la evolución de gases en la capa rica en sulfatos de Yaxcopoil-1. Los gases mostrados corresponden a NO (m/z=30), cloruro de hidrógeno (HCl, m/z= 36), CO ₂ (m/z=44), y SO ₂ (m/z=64).....	86
Figura 3.23. Escaneo del núcleo por FRX para el perfil de carbonato de calcio en el pozo de Chicxulub Yaxcopoil-1 desde una profundidad de 979.75 a 980.38m.....	87
Figura 4.1. Arreglo experimental de la línea de vacío. A. Línea de vacío conectada con el reactor y B. Bala con la muestra simulada.....	94
Figura 4.2. Medidor de presión, vacío y temperatura en la línea de vacío.....	95
Figura 4.3. Preparación de los gases en la atmósfera simulada del K/Pg.....	96

Figura 4.4. Bala llena con la muestra simulada del K/Pg.....	96
Figura 4.5. Arreglo experimental para Shadowgrafia. A. Cámara de ablación de acero inoxidable con la muestra y B. Cámara de ablación de acero inoxidable conectada a la bomba de vacío y la atmósfera simulada.....	99
Figura 4.6. Arreglo experimental para obtener Shadowgrafia de un plasma por ablación láser	100
Figura 4.7. Cámara de ablación con la muestra irradiada por el láser de Nd-YAG..	100
Figura 4.8. Medición de las imágenes generadas en la Shadowgrafia.....	101
Figura 4.9. Arreglo experimental para espectroscopia de emisión.....	103
Figura 4.10. Medición de la onda de choque y evolución del hongo por Shadowgrafia y Espectroscopia.....	104
Figura 4.11. Simulación de espectros con la base de datos NIST-LIBS.....	105
Figura 4.12. Muestra con solución de agua para ser irradiada con el láser de Nd-YAG.A. Muestra en una caja con agua y B. Arreglo experimental de un horizonte sobre el porta muestras.....	106
Figura 4.13. Cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas.....	107
Figura 4.14. Shadowgramas mostrando la onda de choque y la evolución del hongo de la simulación del impacto de un asteroide por ablación láser en sedimentos obtenidos del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 a 980.13 m usando un pulso de 50 mJ a 1064 nm en una atmósfera reconstruida del K/Pg compuesta por 0.16% CO ₂ , 30% O ₂ , y 69.84% N ₂ a 1000 mbar. Los shadowgramas se obtuvieron de 0 (a) hasta 500 μs (x).....	109
Figura 4.15. Distancia recorrida en función del tiempo para la onda de choque generada por la simulación de impacto de Chicxulub por ablación láser de sedimentos de Yaxcopoil-1 a 980.13 m. Pulso de 50 mJ a 1064 nm en una atmósfera reconstruida para el K/Pg compuesta por 0.16% CO ₂ , 30% O ₂ , y 69.84% N ₂ a 1000 mbar.....	112
Figura 4.16. Distancia recorrida en función de tiempo de la bola de fuego generada por la simulación de impacto de Chicxulub por medio de ablación láser de sedimentos recuperados del pozo Yaxcopoil-1 en 980.13 con un pulso de 50 mJ a 1064 nm en una atmósfera reconstruida de K/Pg compuesta de 0.16% de CO ₂ , 30% de O ₂ y 69.84% de N ₂ a 1000 mbar...	115
Figura 4.17. Perfil de ensanchamiento Stark para la línea de calcio neutra a 649.96 nm mostrada en rojo a 1 μs. FWHM es el ancho máximo en el pico máximo en el centro.....	117
Figura 4.18. Evolución temporal de la densidad de electrones del plasma de una pluma generada en la simulación del impacto de Chicxulub producida por ablación láser a 50 mJ de pulso a 1064 nm en una atmósfera reconstruida para el Cretácico tardío a 1000 mbar.....	119
Figura 4.19. Espectro de emisión de la pluma del impacto simulado de Chicxulub en dos intervalos de tiempo: Caja 1 y 2 corresponden a 0.4 y 2 μs, respectivamente. Las tres ventanas espectrales investigadas están centradas a 390, 427 y 613 nm los cuales corresponden a los paneles a al c, consecutivamente. Las líneas negras muestran las emisiones observadas y las líneas de color los picos deconvolucionados. Los picos 1 y 2 son las líneas de emisión de calcio ionizado mientras que del 3 al 14 corresponden a las líneas de emisión de calcio neutro. El panel d es la gráfica de Saha-Boltzmann para obtener la temperatura del plasma al integrar las intensidades de las líneas	

de los picos 1 a 3 y 5 a 13 que se observan en círculos abiertos. Los triángulos corresponden al pico 1 y 2 de calcio ionizado.....	122
Figura 4.20. Temperatura del plasma para la pluma de impacto utilizando el método de Saha-Boltzmann. La pluma de impacto se simuló con ablación láser de sedimentos de Yaxcopoil-1 obtenidos a 980.13 m con 50mJ de pulso a 1064 nm en una atmósfera reconstruida para el Cretácico tardío a 1000 mbar.....	124
Figura 4.21. Emisión del espectro sintético de la pluma de impacto formada a 1.0 μ s usando $T = 12.3(\pm 0.1) \times 10^3$ K y $N_e = 15.1(\pm 0.3) \times 10^{16}$ cm ⁻³ (a) y a 4 μ s usando $T = 7.5(\pm 0.1) \times 10^3$ K y $N_e = 6.8(\pm 0.3) \times 10^{16}$ cm ⁻³ (b) con la siguiente composición elemental: 54.8% O, 14.7% Ca, 14.7% C, 9.5% N, 2.7% Si, 1.5% H, 0.5% Cl, 0.5% Mg, 0.5% Al, 0.3% Na, y 0.2% K. El espectro fue generado de 300 a 850 nm con una resolución de 300 líneas asumiendo una condición de equilibrio termodinámico de Saha-Boltzmann.....	128
Figura 4.22. Distribución experimental de N_e y T en la simulación de la pluma de impacto como función del tiempo. Las líneas isobáricas fueron generadas utilizando la interfaz NIST para espectroscopia de ruptura inducida por el láser con la siguiente composición elemental: 54.840% O, 14.704% Ca, 14.704% C, 9.503% N, 2.707% Si, 1.498% H, 0.522% Cl, 0.499% Mg, 0.499% Al, 0.293% Na, y 0.231% K.....	129
Figura 4.23. Variación de la temperatura del plasma, presión y $(1+1/f)$ en la simulación de la pluma de impacto con respecto al tiempo.....	131
Figura 4.24. Variación de la presión como función de temperatura de la pluma de impacto. La función de la ley de potencia se determinó a $P \propto T^{(3.194 \pm 0.316)}$, y la proporción de calor específico se calculó del exponente a $\gamma = 1.31 \pm 0.3$ J/(g·K)	133
Figura 4.25. Intensidades relativas de emisión para la predicción de especies químicas formadas como función de la temperatura para muestras de carbonatos (a) y sulfatos (b). La composición elemental corresponde a: 54.8% O, 14.7% Ca, 14.7% C, 9.5% N, 2.7% Si, 1.5% H, 0.5% Cl, 0.5% Mg, 0.5% Al, 0.3% Na, y 0.2% K; y b) 60.5% O, 12.2% Ca, 10.5% N, 10.3% S, 1.9% Si, 1.5% Mg, 1.5% C, 1.1% Al, y 0.4% Na. Las líneas de emisión esperadas fueron integradas de 300 a 850 nm con una resolución de 200 líneas asumiendo una condición local de equilibrio termodinámico Saha-Boltzmann y usando una densidad de electrones de 1×10^{17} cm ⁻³	135
Figura 4.26. Espectro de emisión del plasma en la atmósfera del K/Pg. En la parte a se muestra al espectro sintético con una resolución de 1000 líneas asumiendo una condición local de equilibrio termodinámico Saha-Boltzmann de 7000 a 11000 K y usando una densidad de electrones de 1×10^{17} cm ⁻³ . En la parte b se muestra el espectro producido experimentalmente en el aire después de 1 μ s de ablación del láser en la atmósfera simulada compuesta por 30 % O ₂ , 69.84 N ₂ , y 0.16% CO ₂ a 1000 mbar.....	137
Figura 4.27. Espectro de emisión del plasma de la bola de fuego de Chicxulub para una muestra rica en carbonato. En la parte a se muestra al espectro sintético con una resolución de 600 líneas para una mezcla de 54.8% O, 14.7% Ca, 14.7% C, 9.5% N, 2.7% Si, 1.5% H, 0.5% Cl, 0.5% Mg, 0.5% Al, 0.3% Na, y 0.2% K asumiendo una condición local de equilibrio termodinámico Saha-Boltzmann de ~ 7800 K y usando una densidad de electrones de 1×10^{17} cm ⁻³ . En la parte b se	

muestra al espectro experimental de la muestra 1 μ s de ablación del láser en la atmósfera simulada compuesta por 30 % O₂, 69.84 N₂, y 0.16% CO₂ a 1000 mbar 139

Figura 4.28. Espectro de emisión del plasma de la bola de fuego de Chicxulub para una muestra rica en sulfatos. En la parte a se muestra al espectro sintético con una resolución de 500 líneas para una mezcla de 62.61% O, 25.59% Si, 4.87% Al, 4.04% Na, 1.66% K, 0.55% Ca, 0.25% Mg, 0.20% Fe, 0.11% N, 0.08% Ti, y 0.03% P asumiendo una condición local de equilibrio termodinámico Saha-Boltzmann de ~7800 K y usando una densidad de electrones de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. En la parte b se muestra al espectro experimental de la muestra 1 μ s de ablación del láser en la atmósfera simulada compuesta por 30 % O₂, 69.84 N₂, y 0.16% CO₂ a 1000 mbar..... 143

Figura 4.29. Evolución temporal del espectro de emisión del plasma de la pluma de impacto inducida por el láser en la capa rica en carbonatos registrada en la región de 300 a 850 nm usando cuatro ventanas espectrales centradas a 300 (a), 450 (b), 600 (c), y 750 (d) nm..... 145

Figura 4.30. Evolución temporal de las principales líneas de emisión observadas en la bola de fuego experimental de Chicxulub para los carbonatos (a) y sulfatos (b) y la atmósfera simulada del K/Pg (c). Ca (422.7 nm), Ca⁺ (393.4 nm), Ca²⁺ (393.4 nm), O (777.7 nm), N (822.3 nm), y CaO (628.1 nm)..... 147

Figura 4.31. Espectro de emisión de plasma sintético para la bola de fuego de Chicxulub en una muestra de granito con una resolución de 500 líneas para una mezcla de 62.61% O, 25.59% Si, 4.87% Al, 4.04% Na, 1.66% K, 0.55% Ca, 0.25% Mg, 0.20% Fe, 0.11% N, 0.08% Ti, y 0.03% P asumiendo una condición de equilibrio termodinámico Saha-Boltzmann a una temperatura de ~7800 K y una densidad de electrones de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 150

Figura 4.32. Espectro de emisión a 1 μ s del plasma generado por una pluma de impacto inducida al enfocar un láser pulsado sobre una muestra del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 a 1078.74 m de profundidad con alto contenido en sulfato de calcio (74%) en aire de la ciudad de México tratada con una solución de cloruro de sodio (0.55 M)..... 152

Figura 4.33. Espectro de emisión a 1 μ s del plasma generado por una pluma de impacto inducida al enfocar un láser pulsado sobre una muestra del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 a 1078.74 m de profundidad con alto contenido en sulfato de calcio (74%) en aire de la ciudad de México tratada con agua bidestilada..... 153

Figura 4.34. Espectro de emisión a 1 μ s del plasma generado por una pluma de impacto inducida al enfocar un láser pulsado sobre una muestra del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 a 980.13 m de profundidad con alto contenido en carbonato de calcio en una atmósfera de la Ciudad de México tratada con una solución de cloruro de sodio (0.55 M)..... 154

Figura 5.1. Difractogramas de una muestra del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 a 980.13 m sin tratar (muestra original) y sometida un calentamiento lento (20°C/min) en un horno de TGA bajo una atmósfera de nitrógeno a 900°C y 1200°C, y un calentamiento súbito por ablación láser en una atmósfera simulada compuesta por 30% O₂, 69.84 N₂, y 0.16% CO₂ a 1000 mbar. Los compuestos generados fueron: calcita (CaCO₃) mostrada con asteriscos (*) en color rojo, Portlandita (Ca(OH)₂)

mostrado en asteriscos (*) en color verde, larnita ($\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$) mostrado con asteriscos (*) en color azul y hatrurita ($\text{Ca}_3\text{O}_5\text{Si}$) mostrado con asteriscos (*) en color rosa.....	161
Figura 5.2. Transformación térmica de los minerales presentes en una muestra del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 a 980.13 m mediante un calentamiento lento ($20^\circ\text{C}/\text{min}$) en un horno de TGA bajo una atmósfera de nitrógeno y un calentamiento súbito por ablación láser en una atmósfera simulada compuesta por 30% O_2 , 69.84 N_2 , y 0.16% CO_2 a 1000 mbar.....	163
Figura 5.3. Foto de la muestra de larnita.....	164
Figura 5.4. Foto de la muestra de portlandita.....	164
Figura 5.5. Foto de la muestra de hatrurita.....	165
Figura 5.6. Difractograma de la muestra de Portlandita.....	167
Figura 5.7. Difractograma de la muestra de Larnita.....	168
Figura 5.8. Difractograma de hatrurita.....	168
Figura 6.1. Papel fotográfico utilizado para medir el diámetro del pulso en la parte A con un zoom del cráter en el papel, el lado derecho B muestra 3 disparos con diferentes diámetros.....	181
Figura 6.2. Reacciones químicas utilizadas en el modelo hidrodinámico (izquierda parte A) y parte B malla 3D Walixce paralelizado.....	182
Figura 6.3. Programa Factsage.....	184
Figura 6.4. Shadowgramas mostrando la onda de choque y la evolución del hongo de la simulación del impacto de un asteroide por ablación láser en sedimentos obtenidos del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 a 980.13 m con contraste para el tiempo de 0 a 20 μs	185
Figura 6.5. Shadowgramas mostrando la onda de choque y la evolución del hongo de la simulación del impacto de un asteroide por ablación láser en sedimentos obtenidos del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 a 980.13 m con contraste para el tiempo de 30 a 100 μs	185
Figura 6.6. Shadowgramas mostrando la onda de choque y la evolución del hongo de la simulación del impacto de un asteroide por ablación láser en sedimentos obtenidos del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 a 980.13 m con contraste para el tiempo de 150 a 500 μs	186
Figura 6.7. Conceptualización del depósito de energía proveniente del láser en el experimento de ablación utilizado en el código hidrodinámico con la energía proveniente de todos los puntos en el cráter.....	187
Figura 6.8. Evolución temporal de la pluma de impacto. Experimental del lado izquierdo y modelaje hidrodinámico del lado derecho.....	188
Figura 6.9. Evolución de la pluma de impacto en presencia y ausencia de una atmósfera.....	189
Figura 6.10. Evolución del radio de la onda de choque por modelo hidrodinámico.....	191
Figura 6.11. Evolución de la temperatura electrónica por modelo hidrodinámico.....	192
Figura 6.12. Modelo hidrodinámico de la simulación experimental del impacto de Chicxulub con un láser pulsado. Perfil de densidad en función del tiempo, $t = 0, 0.0135, 0.0180, 0.027, 0.0405, 0.054, 0.0675$ y $0.081\mu\text{s}$	193

Figura 6.13. Modelo hidrodinámico de la simulación experimental del impacto de Chicxulub con un láser pulsado. Perfil en X, Y de densidad en función del tiempo, $t= 0.0, 0.0045, 0.009, 0.018, 0.027, 0.036, 0.045$ y $0.081 \mu\text{s}$	193
Figura 6.14. Modelo hidrodinámico de la simulación experimental del impacto de Chicxulub con un láser pulsado. Perfil de temperatura en función del tiempo, $t= 0.00405, 0.0135, 0.027, 0.0405, 0.0585, 0.072, 0.0765$ y $0.081 \mu\text{s}$	194
Figura 6.15. Modelo hidrodinámico de la simulación experimental del impacto de Chicxulub con un láser pulsado. Perfil en X, Y de temperatura en función del tiempo, $t= 0.0, 0.2, 0.5, 0.8, 0.11, 0.13, 0.16$ y $0.18 \mu\text{s}$	195
Figura 6.16. Modelo termoquímico de especies químicas esperadas durante el enfriamiento de la pluma de impacto de Chicxulub tomando la composición molar de la capa de 980.13 m: 88.4 % CaCO_3 , 9.8% SiO_2 , y 1.8% Al_2O_3	198

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tabla Cronoestratigráfica Internacional.....	43
Tabla 2. Inventario de muestras analizadas del núcleo Yaxcopoil-1 del cráter Chicxulub.....	55
Tabla 3. Resultados de Difracción de Rayos X para la profundidad de 980.13 m. Adaptado de los resultados obtenidos en el laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Geología de la UNAM.....	98
Tabla 4. Resultados de difracción de rayos x para la profundidad de 1078.74 m. Adaptado de los resultados obtenidos en el laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Geología de la UNAM.....	102
Tabla 5. Distancia recorrida en función del tiempo para la onda de choque generada por el impacto de Chicxulub usando la ablación con láser de sedimentos recuperados del pozo Yaxcopoil-1 en 980.13 con un pulso de 50 mJ a 1064 nm en una atmósfera de K/Pg reconstruida compuesta de 0.16% CO ₂ , 30% de O ₂ y 69.84% de N ₂ a 1000 mbar.....	111
Tabla 6. Distancia recorrida en función del tiempo para la bola de fuego generada por la simulación del impacto de Chicxulub por medio de ablación láser de sedimentos recuperados del pozo Yaxcopoil-1 en 980.13 con un pulso de 50 mJ a 1064 nm en una atmósfera reconstruida de K/Pg compuesta de 0.16% de CO ₂ , 30% de O ₂ y 69.84% de N ₂ a 1000 mbar.....	114
Tabla 7. Evolución temporal de la temperatura del plasma, densidad electrónica, grado de ionización, presión y luminosidad relativa de la pluma de impacto de la simulación de Chicxulub generada por la ablación láser de sedimentos obtenidos de Yaxcopoil-1 a 980.13 m a 50 mJ de pulso y a 1064 nm en una atmósfera reconstruida para el Cretácico tardío compuesta por 0.16% CO ₂ , 30% O ₂ , y 69.84% N ₂ a 1000 mbar.....	118
Tabla 8. Parámetros espectroscópicos de líneas de un par ionizado (Ca ⁺) y calcio neutro (Ca) utilizadas para obtener la temperatura electrónica de la pluma de impacto de Chicxulub utilizando la técnica de Boltzmann.....	123
Tabla 9. Líneas químicas del espectro de emisión de la bola de fuego simulada para Chicxulub usando horizontes ricos en carbonatos y sulfatos.....	140
Tabla 10. Fases identificadas en muestras de Portlandita, Larnita y Hatrurita.....	166
Tabla 11. Condiciones físicas iniciales en la simulación numérica.....	183

APÉNDICES

Cráter de impacto Gale en Marte.....	246
Figura 1. Camino hasta la montaña Rafael Navarro en Marte.....	248
Figura 2. Montaña Rafael Navarro en el cráter Gale en Marte.....	248

RESUMEN

Hace 66 millones de años impactó un asteroide de 10-15 km de diámetro en la plataforma carbonatada de Yucatán en el Golfo de México. La eyección, los sedimentos y la roca de basamento vaporizados al igual que la pluma de impacto introdujeron gases y polvo a la parte alta de la atmósfera provocando varios efectos ambientales que provocaron la extinción masiva del Cretácico/Paleógeno. Los parámetros físicos de la pluma de impacto de Chicxulub son importantes para conocer la evolución durante y después del evento de impacto. La pluma de impacto emitió una luz que registró la química y el grado de vaporización del material impactado. Se han llevado a cabo experimentos teóricos y experimentales para simular el impacto, al igual que sus efectos a nivel global. Sin embargo, hasta este estudio se han utilizado los sedimentos marinos de donde impactó el asteroide lo que permite tener una idea más clara sobre el impacto del evento (Navarro, 2020). La investigación de doctorado se llevó a cabo en 4 etapas: la caracterización del núcleo Yaxcopoil-1, la simulación del impacto por medio de ablación láser, la simulación del impacto con los sólidos generados durante la ablación láser y el modelaje teórico de los resultados.

La caracterización consistió en un análisis de 92 horizontes (incluyendo 37 horizontes que fueron analizados durante la investigación de maestría) del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 en el cráter Chicxulub, de una profundidad que varió desde 599.5 a 1500.01m. Las técnicas utilizadas fueron Pirólisis acoplado a cromatografía de gases- espectrometría de masas (Pirólisis-CG-MS), Difracción de Rayos-X (DRX), Termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido acoplado a espectrometría de masas (TGA-DSC-MS) y Fluorescencia de Rayos-X (FRX). Con la técnica de Pirólisis-CG-MS se encontró la presencia del elemento tóxico monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), el contaminante del aire dióxido de azufre (SO₂), al igual que sulfuro de carbonilo (COS) y disulfuro de carbono (CS₂), los cuales generan aerosoles ricos en azufre al descomponerse por la radiación UV y tienen un efecto importante en la estratósfera. En el análisis de los horizontes, también se encontraron los compuestos orgánicos como el tiofeno, 2 metil-tiofeno y 3 metil-tiofeno en Chicxulub y que son importantes en estudios de paleoclimatología al igual que compuestos de hidrocarburos como el eteno (C₂H₄) en los horizontes. La composición del núcleo fue similar a diferentes profundidades investigadas. Por medio de la técnica de DRX para el horizonte rico en carbonatos la composición de las fases minerales fue de: 86% de calcita

(CaCO₃), 6% cuarzo (SiO₂), 6% paligorskita (Mg·Al)₂Si₄O₁₀(OH)·4(H₂O), 1% halita (NaCl), y 1% silvita (KCl). En cuanto al horizonte rico en sulfatos la composición fue de: 74% de anhidrita, 15% dolomita (MgCa(CO₃)₂), y 11% plagioclasa intermedia (NaAlSi₃O₈ – CaAl₂Si₂O₈) en el grupo de los feldespatos. Los gases liberados por la volatilización térmica (TGA a 1450°C) por kilogramo de muestra bajo condiciones adiabáticas para los carbonatos fue de: 375.0 ± 30.1 g de CO₂, 1.2 ± 0.3 g de SO₂, 1.5 ± 0.3 g de HCl, y 1.3 ± 0.5 g de NO. Para los sulfatos, los gases liberados por kilogramo fueron de: 348.2 ± 32.0 g de SO₂, 71.6 ± 5.7 g de CO₂, 5.7 ± 0.6 g de HCl, y 1.4±0.01 g de NO. Ambas capas tenían dolomitas, silicatos, filosilicatos y haluros. Por medio de FRX se encontró que el horizonte con más abundancia de carbonatos es a 980.13m.

En esta investigación, se simuló el impacto del asteroide al igual que la pluma de impacto al volatilizar los sedimentos marinos carbonatados y ricos en sulfatos del núcleo de perforación de Yaxcopoil-1 en el cráter Chicxulub con un láser de pulso infrarrojo. En la simulación experimental del impacto, se utilizó un láser de Nd-YAG con una longitud de onda de 1064 nm y una energía de pulso de 50 mJ por pulso. El experimento de ablación estuvo bajo una atmósfera simulada del Cretácico tardío compuesta de 0.16 % CO₂, 30% O₂, y 69.84% N₂ a 1000 mbar. Analizamos dos capas sedimentarias que representan las fases minerales más dominantes de la secuencia del núcleo: los carbonatos y sulfatos. Su composición principal fue de 86% calcita y 74% anhidrita, respectivamente. Las plumas de vapor generadas por el impacto del láser fueron reproducidas en cada capa con la atmósfera simulada del Cretácico/Paleógeno. Los análisis de espectroscopia resuelta en tiempo de las plumas de vapor de impacto se llevaron a cabo con los espectros experimentales y sintéticos.

Las plumas de vapor de impacto tenían temperaturas similares (≥ 7800 K) a 1 μs y su espectro mostraba emisiones similares. El espectro contenía las siguientes líneas en nm: Ca⁺ (principalmente a 393.4 y 396.9 y en menor incidencia 370.6 y 373.7), Ca (422.7, 430.3, 443.6, 445.5, 527.0, 560.3, 616.4, y 657.3), N (746.8 y 821.6), O (777.7), y C (794.5). Las bandas moleculares no eran evidentes lo que indica una vaporización completa del material impactado por el pulso del láser. La contribución del basamento granítico fue examinada utilizando los espectros sintéticos. Las emisiones esperadas según sus intensidades son: Na (589.6), Ca⁺ (393.4), Al (396.2, 309.3), Ca⁺ (396.9), Ca (422.7), Na (819.5) y K (766.5, 769.9). Los resultados sugieren que la emisión

corresponde principalmente a Ca^+ y Ca proveniente de la volatilización de los sedimentos marinos, y el Na, Al y K de las rocas del basamento. La evolución fisicoquímica de la pluma de impacto de Chicxulub se puede obtener por medio de la temperatura y de la densidad de electrones de las líneas de emisión de Ca y Ca^+ . La velocidad de propagación inicial de la onda de choque y la pluma de impacto fue de $\sim 4.5 \text{ km s}^{-1}$ y $\sim 2.3 \text{ km s}^{-1}$, respectivamente. La temperatura y la densidad de electrones de la pluma de impacto simulada para Chicxulub fueron determinadas por las líneas de emisión de calcio. La temperatura inicial y la densidad de electrones fueron determinadas a $\sim 1.8(\pm 0.1) \times 10^4 \text{ K}$ y $\sim 5.9(\pm 0.7) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, respectivamente. La pluma se expandió de manera adiabática con un valor de calor específico de $1.31 \pm 0.03 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$. La presión inicial se determinó a $\sim 103 \text{ bar}$.

Los sólidos generados durante la ablación del láser fueron larnita ($\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$), hatrurita ($\text{Ca}_3\text{O}_5\text{Si}$) y portlandita (Ca(OH)_2). En la modelación teórica, se utilizó un modelo termoquímico para obtener que especies se encuentran en equilibrio termodinámico. Las especies que se observaron principalmente entre 4000 – 6000 K fueron: O, CO, Ca, SiO, Si y CaO_{gas} . A 4000 – 2000 K se observa una mayor concentración de CO_2 , CO, O_2 , $\text{CaO}_{\text{liquido}}$, $\text{CaO}_{\text{sólido}}$ y se observó la formación de larnita. La composición para una temperatura por encima de 2000 K fue de CO_2 , CO, O_2 , CaO y hatrurita. También se utilizó un código hidrodinámico con un módulo químico para modelar el impacto de Chicxulub en donde los resultados fueron similares con los datos experimentales.

ABSTRACT

An asteroid of 10-15 km impacted the Yucatan carbonate platform in the Southern Gulf of Mexico about 66 million years ago. The ejecta, vaporized sediments and basement rock as well as the impact-vapor plume introduced massive amounts of gases and dust into the top of the atmosphere causing major global environmental effects that led to the Cretaceous-Paleogene mass extinction. The physical parameters of the Chicxulub impact-vapor plume are not completely known and are important to constrain its evolution and the aftermath of the event. The Chicxulub impact-vapor plume emitted a flash of light that had clues on the chemistry and degree of vaporization of the target surface material. Several theoretical and experimental studies have been carried out to simulate the impact as well as its effects worldwide; however, until recently the marine sediments corresponding to the area where the asteroid impacted have been used in order to have a more accurate assessment of the impact of the event (Navarro, 2020). This research was divided into 4 main components, the characterization of the Yaxcopoil-1 borehole, the simulation of the impact through laser ablation, the simulation of the impact with the solids generated during laser ablation and the theoretical modelling of the results.

The characterization comprised an analysis of 92 horizons (37 horizons were examined during the master's degree research) of the Yaxcopoil-1 drill core which is located in the Chicxulub crater ranging from depths of 599.5 to 1500.01 m. The techniques used were Pyrolysis coupled to gas chromatography- mass spectrometry (Pyrolysis-GC-MS), X-ray Diffraction (XRD), thermogravimetry techniques and differential scanning calorimetry coupled to mass spectrometry (TGA- DSC-MS) and X-ray Fluorescence (XRF). With the Pyrolysis-GC-MS technique we found the presence of the toxic element carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO₂), the air pollutant sulfur dioxide (SO₂), as well as carbonyl sulfide (COS) and carbon disulfide (CS₂) which can generate aerosols rich in sulfur by decomposing under UV light and can have an important effect in the stratosphere. During the analysis of the horizons, we also found organic compounds like thiophene, 2 methyl-thiophene and 3 methyl-thiophene in Chicxulub which are relevant in paleoclimatic studies and some hydrocarbon compounds like ethylene (C₂H₄) in the horizons. The composition of the core was found to be comparable throughout the different depths investigated. Through the XRD technique for the horizon rich in carbonates the composition of the mineral

phases was: 86% of calcite (CaCO_3), 6% quartz (SiO_2), 6% palygorskite ($(\text{Mg}\cdot\text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$), 1% halite (NaCl), and 1% silvite (KCl). As for the sulfate rich horizon the composition was: 74% de anhydrite, 15% dolomite ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$), and 11% intermediate plagioclase ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) in the feldspar group. The gases released through thermal volatilization (TGA at 1450°C) per kilogram of sample under adiabatic conditions for carbonates were: 375.0 ± 30.1 g of CO_2 , 1.2 ± 0.3 g of SO_2 , 1.5 ± 0.3 g of HCl , and 1.3 ± 0.5 g of NO . As for sulfates the gases released per kilogram were: 348.2 ± 32.0 g of SO_2 , 71.6 ± 5.7 g of CO_2 , 5.7 ± 0.6 g of HCl , and 1.4 ± 0.01 g of NO . Both layers also contained dolomite, silicates, phyllosilicates and halides. Through XRF the most abundant horizon of carbonates is 980.13m.

During this study we simulated the asteroid impact as well as the impact-vapor plume by vaporizing marine carbonate and sulfate rich sediments cored in the Yaxcopoil-1 borehole in the Chicxulub crater using an intense infrared laser pulse. For the experimental simulation of the impact, an Nd-Yag laser was used with a wavelength of 1064 nm as well as an energy of 50 mJ per pulse. The ablation experiment was performed under a reconstructed late Cretaceous atmosphere composed of 0.16 % CO_2 , 30% O_2 , and 69.84% N_2 at 1000 mbar. We investigated two sedimentary layers that represent the most dominant mineral phases of the target sequence: carbonates and sulfates. Their main constituents are 86% calcite and 74% anhydrite, respectively. The laser-induced vapor plumes were produced from each layer in a background simulated late Cretaceous atmosphere. Time-resolved spectroscopic analyses from the laser-induced plumes were carried out using experimental and synthetic spectra.

The vapor plumes had similar temperatures (≥ 7800 K) at 1 μs and their spectra showed similar emissions. The spectra contained the following lines in nm: Ca^+ (mostly at 393.4 and 396.9 with less prominence at 370.6 and 373.7), Ca (422.7, 430.3, 443.6, 445.5, 527.0, 560.3, 616.4, and 657.3), N (746.8 and 821.6), O (777.7), and C (794.5). Molecular bands were not conspicuous which indicated complete vaporization of the target material by the laser pulse. The contribution of the granitic basement was examined using synthetic spectra. The expected emissions according to their intensities are: Na (589.6), Ca^+ (393.4), Al (396.2, 309.3), Ca^+ (396.9), Ca (422.7), Na (819.5) and K (766.5, 769.9). The results suggest that the emission corresponded to Ca^+ and Ca originated mostly from the volatilization of the marine sediments, and Na, Al, and K from the

basement rocks. The physico-chemical evolution of the Chicxulub impact-vapor plume could be deduced by deciphering the temperature and electron density from the emission lines of Ca and Ca^+ . The initial propagation velocities of the shockwave and impact-vapor plume were $\sim 4.5 \text{ km s}^{-1}$ and $\sim 2.3 \text{ km s}^{-1}$, respectively. The temperature and electron density of a simulated Chicxulub impact-vapor plume were determined using calcium emission lines. The initial temperature and electron density were estimated to be $\sim 1.8(\pm 0.1) \times 10^4 \text{ K}$ and $\sim 5.9(\pm 0.7) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, respectively. The plume expanded adiabatically with a specific heat ratio of 1.31 ± 0.03 . Its initial pressure was computed to be $\sim 103 \text{ bar}$.

The solids generated during the laser ablation were composed of larnite ($\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$), hatrurite ($\text{Ca}_3\text{O}_5\text{Si}$) and portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). In the theoretical modeling of the results, we used a thermochemical model in order to determine the chemical species in thermodynamic equilibrium. The dominant species observed between 4000 – 6000 K were: O, CO, Ca, SiO, Si and CaO_{gas} . At 4000 – 2000 K we saw a higher concentration for CO_2 , CO, O_2 , $\text{CaO}_{\text{liquid}}$, $\text{CaO}_{\text{solid}}$ and we observed the formation of larnite. As for the main components for temperatures below 2000 K were CO_2 , CO, O_2 , CaO and hatrurite. A hydrodynamic code was used in order to model the impact of Chicxulub with a chemistry module and the theoretical results are similar to those found in the experimental data.

INVESTIGACIÓN DE DOCTORADO

El proyecto de investigación se llevó a cabo en varias etapas, las cuales se observan en el diagrama 1 y se dividirá en capítulos con sus respectivos métodos, resultados y conclusiones. Finalmente, se realizó una integración de los resultados y las conclusiones generales de la investigación.

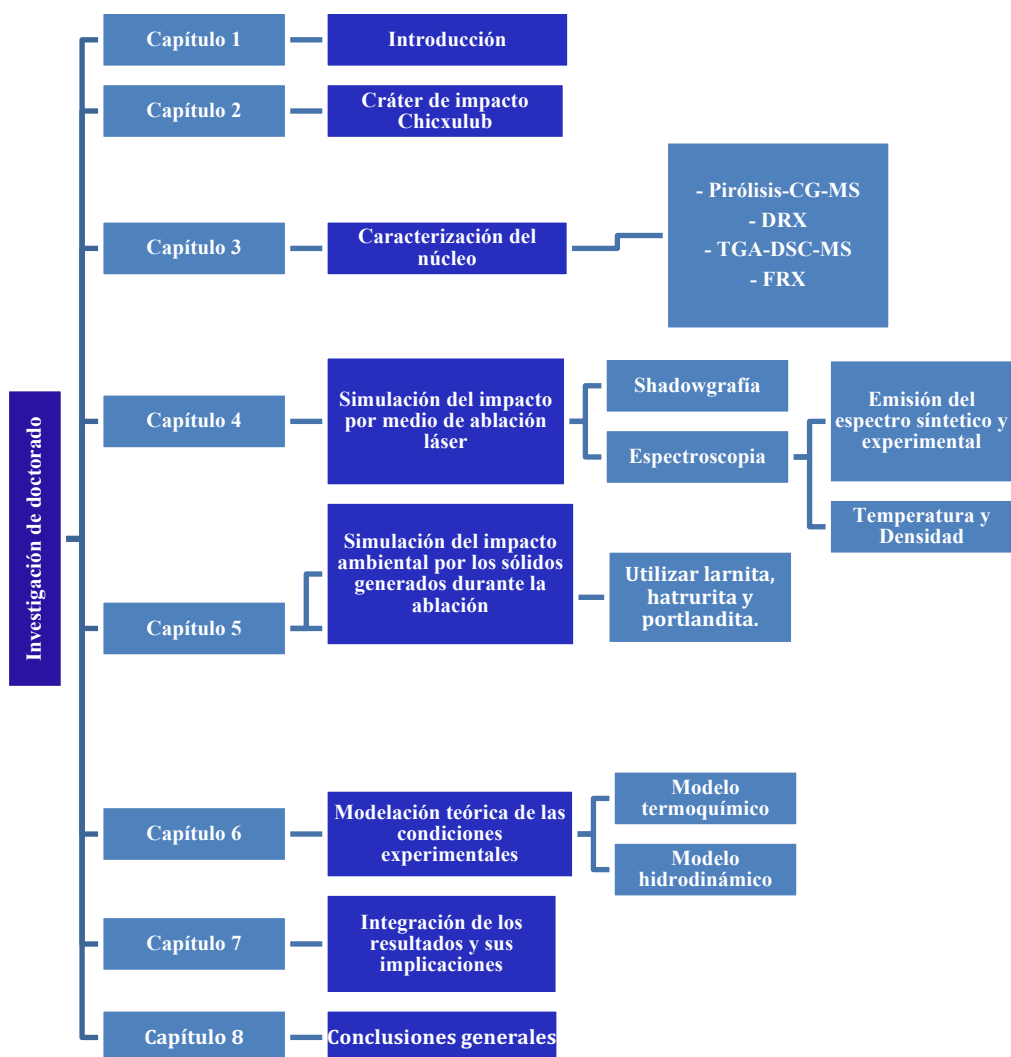


Diagrama 1. Investigación de doctorado.

INTRODUCCIÓN

En este capítulo, se dará una introducción sobre las extinciones masivas que se han producido en la Tierra en especial la del Cretácico/Paleógeno, así como evidencias biológicas y geoquímicas del impacto, efectos ambientales del impacto del asteroide y algunas alternativas a la teoría del impacto del asteroide para la extinción masiva.

1.1 Extinciones masivas en la Tierra

Desde el Fanerozoico (~541 Ma) se han encontrado 5 extinciones masivas y algunos eventos más pequeños ~18 - 60 en el registro geológico (Raup y Sepkoski, 1982; Bambach, 2006; Glikson y Groves, 2016) con una pérdida $\geq 75\%$ de especies durante el Ordovícico/Silúrico (~444 Ma), Devónico tardío (~383-359 Ma), Pérmico/Triásico (~252 Ma), Triásico/Jurásico (~201 Ma) y el Cretácico/Paleógeno (~66 Ma) (Hull, 2015). Una extinción masiva se puede definir como un aumento en la tasa de desaparición (término de linaje) entre más de un taxón que se encuentra geográficamente disperso durante un periodo relativamente corto del tiempo geológico, dando como resultado una disminución temporal de su diversidad (Sepkoski, 1986; D'Hondt, 2005). La desaparición global de clados¹ en la extinción masiva está caracterizada por la pérdida de por lo menos ~19-20 familias taxonómicas por millón de años (Ma), mayor a la extinción normal o de fondo (~2-4 cada Ma) (Pievani, 2014; Hull, 2015). Las extinciones masivas son diversas y varían en intensidad, son rápidas, tienen baja selectividad y en el tiempo no son homogéneas en el efecto o en la causa; al igual que alteran ambientes físicos, químicos y biológicos (Bambach, 2006; Kring, 2007; Pievani, 2014).

¹ Clado: Especies provenientes de un ancestro común también conocido como grupo monofilético (Futuyma, 2009).

Muchos de estos eventos están asociados con erupciones de basalto voluminoso en grandes provincias ígneas (LIPs), cambios en los ciclos del carbono, glaciaciones y solo el Cretácico/Paleógeno (K/Pg) se ha relacionado con el impacto de un bólido extraterrestre en Chicxulub, México (Álvarez *et al.*, 1980; Hull, 2015; Schobben *et al.*, 2019). Las extinciones masivas son un patrón importante en la macroevolución y tienen 3 consecuencias: liberan espacio ecológico (nuevas especiaciones), estabiliza a la selección natural (recuperación) y abren nichos para radiaciones adaptativas (Pievani, 2014). La extinción masiva del K/Pg fue la segunda extinción más devastadora en la historia de la Tierra y fue selectiva para el 40% en los géneros y un 76% de las especies (Jiang *et al.*, 2019).

1.2 Mecanismos para la extinción masiva

Los mecanismos que llevaron al colapso del ecosistema se pueden dividir en locales, regionales y globales.

A nivel local, la colisión de un asteroide de ~12 km de diámetro (Morgan *et al.*, 1997) provocó la transformación de la energía cinética a calor generando la formación de una onda de choque (explosión), una fragmentación de las rocas impactadas (esférulas de microcristitas, cuarzo impactado, espinelas ricas en níquel y cristales), la formación del cráter (~180-200 km), así como la fusión y vaporización del material circundante, incluyendo el mar somero del Golfo de México (Hough *et al.*, 1998; Bralower, 2002; Gallala *et al.*, 2009; Schulte *et al.*, 2010; Glikson y Groves, 2016; Gulick *et al.*, 2019). El asteroide impactó de forma oblicua provocando que la eyecta² fuera direccionada hacia el hemisferio norte (Jiang *et al.*, 2019). El impacto generó un pulso infrarrojo que fue emitido en la bola de fuego (hongo en forma de explosión nuclear), el cual eliminó a los organismos que no estaban protegidos por madrigueras (Morgan *et al.*, 2013; Robertson *et al.*, 2013; MacLeod *et al.*, 2018).

² Es una pluma de material fragmentado, derretido y vaporizado de rocas del basamento (Schulte *et al.*, 2010).

A unos minutos del impacto, la roca basal levantada de la parte central del cráter colapsó hacia el exterior, lo que llevó a la formación de un anillo de pico cubierto por roca fundida (Gulick *et al.*, 2019). En cuestión de minutos, se depositaron brechas de impacto (suevitas) y clastos hasta formarse una capa de ~80 m de espesor en la parte interior del cráter (Gulick *et al.*, 2019).

A nivel regional el colapso de la plataforma continental en Yucatán transmitió ondas sísmicas provocando megaterremotos y tsunamis en toda la zona costera a más de ~1000 km de la zona de impacto y la formación de fallas (Kring, 2007; Prauss, 2009; Schulte *et al.*, 2010; Tyrrell *et al.*, 2015; Henehan *et al.*, 2019). A unas horas del evento, se transportó y depositó grava enriquecida de hidrocarburos policíclicos aromáticos con fragmentos de carbón proveniente de la planicie mexicana (Gulick *et al.*, 2019). El volumen del material eyectado ($\sim 2 \times 10^5 \text{ km}^3$) eventualmente regresó a la superficie por el efecto de la gravedad (Sanford *et al.*, 2016).

A nivel global los efectos del impacto fueron la inyección de $> 5 \times 10^4 \text{ km}^3$ de roca pulverizada, ~425 gigatoneladas (Gt) de dióxido de carbono (CO_2), ~325 Gt de azufre (S) y otros volátiles hacia la atmósfera provenientes de los sedimentos marinos ricos en carbonatos y anhidritas presentes en la península de Yucatán (Artemieva *et al.*, 2017; Gulick *et al.*, 2019; Hull *et al.*, 2020). La eyecta fue transportada a la mesósfera con temperatura $> 2000^\circ\text{C}$ y distribuida lateralmente por todo el planeta, que al reingresar generó una radiación térmica intensa con duración ~10 minutos provocando incendios forestales esparcidos (Morgan *et al.*, 2013). La evidencia de los incendios se ha encontrado en la presencia de microesférulas de carbón (fusinita) e hidrocarburos policíclicos aromáticos en procesos pirolíticos como el benzopireno en el cráter Chicxulub, así como en varias localidades en el mundo (Kring, 2007; Morgan *et al.*, 2013; Bardeen *et al.*, 2017; Vellekoop *et al.*, 2018). Los incendios provocaron estrés por el calor severo y la muerte de especies a miles de km lejos del sitio de impacto en cuestión de minutos a días (Glikson y Groves, 2016). Posteriormente, debido a la formación de aerosoles de polvo, sulfatos y hollín en la estratósfera alta se produjo una disminución en la radiación solar incidente generando un enfriamiento del planeta, un evento conocido como el invierno nuclear (Joshi *et al.*, 2017).

El efecto fue una disminución de $>20^{\circ}\text{C}$ en la temperatura superficial y la oscuridad total afectando al clima durante 6-9 meses, seguido por una disminución del 50% en la transmisión solar por un periodo de 8-13 años e incluso se extendió algunas décadas posterior al impacto (Pope *et al.*, 1997; Ribeiro *et al.*, 2011; Vellekoop *et al.*, 2014; Vellekoop *et al.*, 2016; Milligan *et al.*, 2019). Al depositarse los aerosoles, se disminuyó el efecto del invierno nuclear pasando a una etapa de calentamiento después del impacto producido por los gases de efecto invernadero (GEI) liberados a la atmósfera, la cual permaneció por $\sim 10^5$ años (Glikson y Groves, 2016; Vellekoop *et al.*, 2016; MacLeod *et al.*, 2018). Se generó un forzamiento radiativo de 12 Watt/m^2 , lo suficiente para calentar la superficie terrestre por $\sim 5\text{-}7.5^{\circ}\text{C}$ (Beerling *et al.*, 2002; Glikson y Groves, 2016; MacLeod *et al.*, 2018). Dependiendo de la localización geográfica, el aumento pudo ser de $\sim 1\text{-}6^{\circ}\text{C}$, con mayor intensidad a paleolatitudes altas (Zhang *et al.*, 2018).

El aumento de los niveles atmosféricos de ρCO_2 (presión parcial de CO_2) provocó cambios en los océanos afectando a los organismos; los cuales también sufrieron por un envenenamiento por metales pesados muchos años después del impacto (Kawaragi *et al.*, 2009; Galbraith *et al.*, 2015; Arenillas *et al.*, 2016). La extinción en el ambiente terrestre se debió principalmente a los incendios y al invierno nuclear, mientras que, en el ambiente marino, el invierno nuclear y la acidificación desencadenaron efectos muy importantes para su eventual desaparición de ciertas especies (Robertson *et al.*, 2013; Navarro *et al.*, 2017; Hull, 2020).

1.3 Evidencia biológica del impacto de Chicxulub

En los océanos el 90% de las especies planctónicas calcáreas (cocolitóforos) se extinguieron al igual que foraminíferos planctónicos y nanoplancton calcáreo (Alegret y Thomas, 2013). Alternamente, los organismos pelágicos no calcificadores como diatomeas, radiolarios, dinoflagelados, haptofitas no calcificadoras y foraminíferos bentónicos tuvieron un porcentaje menor de extinción, aunque si disminuyeron en diversidad, pero tuvieron una recuperación más rápida (D'Hondt, 2005; Gallala *et al.*, 2009; Alegret y Thomas, 2013).

La desaparición de los productores primarios llevó a la extinción de la cadena trófica desde los rudistas, amonites y mosasaurus, los cuales desaparecieron en su totalidad (Alegret y Thomas, 2013; Hull, 2015; Henehan *et al.*, 2019). En el límite K/Pg se observó un colapso en la abundancia y diversidad de microfósiles calcáreos pelágicos como los foraminíferos y el nanoplancton (Zachos *et al.*, 1989). En el ambiente terrestre, se extinguieron los dinosaurios, pterosaurios y el 30% de las plantas angiospermas y gimnospermas, pero se observó un aumento en las briofitas y las esporas de helechos en la sucesión posterior al impacto (Vajda *et al.*, 2004; Wilf y Johnson, 2004; Bambach, 2006; Prauss, 2009; Schulte *et al.*, 2010; Brusatte *et al.*, 2015). La extinción favoreció la radiación evolutiva o el aumento en abundancia de las aves, mamíferos, las rayas y las ranas (Hull, 2015; Feng *et al.*, 2017).

1.4 Evidencia física del impacto de Chicxulub

Algunas de las evidencias sobre el cráter incluyen un anillo de cenotes, una forma semi-circular en la topografía (Urrutia-Fucugauchi *et al.*, 2011) y un espesor de la eyecta que disminuye de manera radial al alejarse del cráter Chicxulub (Kring, 2016). Al igual que la presencia de fragmentos de cuarzo y zirconitas impactadas, una fuente de iridio (Ir) proveniente del impactador, correspondiente al límite K/Pg (Urrutia-Fucugauchi *et al.*, 2011 y Kring, 2016) y una evidencia de un sistema hidrotermal característico de los cráteres de impacto (Escobar-Sánchez y Urrutia-Fucugauchi, 2010).

1.5 Evidencia geoquímica del impacto Chicxulub

En el ciclo del carbono, en el sistema marino la exportación de carbono ocurre a través de la bomba biológica entre la superficie oceánica y el fondo marino creando un gradiente de $\delta^{13}\text{C}$ (Schobben *et al.*, 2019). Antes del impacto en el Cretácico tardío, la diferencia de $\delta^{13}\text{C}$ entre las testas de foraminíferos planctónicos y bentónicos era de $\sim 2\%$, un valor similar a los océanos actuales (Tobin y Ward, 2015; Esmerey-Senlet *et al.*, 2015).

Los efectos generados por el evento de impacto en el ecosistema corresponden a: 1) Reducción en la tasa de acumulación de carbonatos; 2) Disminución del $\delta^{13}\text{C}$ en el carbonato total y 3) Poca o nula compensación de $\delta^{13}\text{C}$ entre las especies bentónicas y planctónicas en el océano profundo y en secciones de la plataforma oceánica (Witts *et al.*, 2018).

En ambientes lacustres se ha encontrado también la anomalía de $\delta^{13}\text{C}$ negativo en donde posterior al impacto del K/Pg hubo un aumento en la paleoproductividad, lo que aumentó el carbono orgánico total aproximadamente debido a un desplazamiento del suelo, lo que llevó a un flujo de CO_2 y nitratos, provocando un crecimiento de algas y la acumulación de materia orgánica generando condiciones anóxicas (Rohais *et al.*, 2019). En pantanos también se ha encontrado una disminución en el $\delta^{13}\text{C}$ en un 2.6‰ (Glikson y Groves, 2016).

En las secciones terrestres, el $\delta^{13}\text{C}$ presenta una disminución repentina de ~2‰ (1.5‰ a 2.8‰), seguida de una lenta recuperación de los valores previos a los límites y las condiciones del ecosistema que continúan en el Paleógeno (Beerling *et al.*, 2002; Therrien *et al.*, 2007). Como el $\delta^{13}\text{C}$ en las muestras terrestres registra la firma del isótopo del CO_2 atmosférico, se cree que esta disminución repentina fue el resultado de un mayor suministro de ^{12}C a la atmósfera, con algunas fuentes potenciales de este carbono ligero, incluida la quema de biomasa como resultado del impacto (Ivany y Salawitch, 1993; Beerling *et al.*, 2002), o quizás exhalaciones volcánicas de Deccan (McLean, 1985).

Para el ciclo del azufre durante la época del impacto del asteroide, hubo un aumento +4‰ de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ posiblemente por el enterramiento de piritita y relacionado con cambios en el ciclo global de carbono por las bajas concentraciones de sulfatos en el océano (Witts *et al.*, 2018). También se puede relacionar con un periodo de anoxia en el océano posterior al evento de extinción ya que en los sedimentos arcillosos del impacto K/Pg se ha encontrado piritita con valores muy negativos de $\delta^{34}\text{S}$ (-32‰) que sugieren que se formó en condiciones anaeróbicas por actividad bacteriana (Schmitz *et al.*, 1988).

Dichas arcillas contienen además de pirita, iridio (Ir) y otros metales de tierras raras que coprecipitaron por las condiciones redox del océano (Schmitz *et al.*, 1988). No hay evidencia directa sobre una influencia del vulcanismo de Deccan en el registro isotópico de agua marina para sulfatos, ni tampoco una influencia directa por el impacto de Chicxulub (Witts *et al.*, 2018).

La recuperación tanto para el ciclo del azufre como para el ciclo de carbono ocurrieron al mismo tiempo (~320 ka) a nivel global; esta recuperación es contemporánea con el aumento inicial de la alta diversidad de microfósiles marinos, lo que sugiere que hay una relación entre la biosfera y la geósfera durante la recuperación de la extinción masiva (Witts *et al.*, 2018).

1.6 Efectos ambientales provocados por el impacto de Chicxulub

Los estudios sobre el impacto de Chicxulub indican que hubo una volatilización de los sedimentos compuestos principalmente por carbonatos y sulfatos hacia la atmósfera. Estos generaron la formación de ácido carbónico y ácido sulfúrico que posteriormente fueron disueltos en el océano, provocando una acidificación en el medio (Kring, 2016).

Según Robertson y sus colaboradores (2013) ocurrieron dos extinciones diferentes, una en el ambiente terrestre y otra en el ambiente acuático (ambientes marinos y de aguas epicontinentales³), y fueron separadas por algunos meses a años, pero ambas provocadas por el evento de impacto de Chicxulub. En cuanto al ambiente terrestre la onda intensa de calor al igual que los incendios que ocurrieron posterior al impacto fueron la principal causa de la extinción de los organismos, entre ellos los dinosaurios (Robertson *et al.*, 2013). A pesar de que los ambientes acuáticos fueron protegidos a eventos como la onda de calor y los incendios, estos sufrieron grandes extinciones de especies marinas y en menor cantidad de especies de aguas epicontinentales, por lo que la extinción se le atribuye al invierno nuclear. lo que provocó una disminución en la fotosíntesis.

³ Aguas epicontinentales: aguas ubicadas sobre la superficie de los continentes (ríos, lagos, presas) a diferencia de las aguas subterráneas, que pueden variar de agua dulce a salada (>3 g de sal por litro), algunos con una salinidad mayor al océano (35 g de sal por litro) (Alcocer, 2007).

La principal diferencia entre los ambientes terrestres y los acuáticos radica en que los últimos dependen de manera directa de la producción diaria de la fotosíntesis por organismos autótrofos (microalgas), por lo que la pérdida del fitoplancton causaría una mortalidad catastrófica y una extinción de los ambientes acuáticos; lo que también llevaría a una reducción de la temperatura y una anoxia por la falta de liberación de oxígeno proveniente de la fotosíntesis (Robertson *et al.*, 2013). En los escenarios planteados posterior al impacto de Chicxulub en los océanos la principal causa de la extinción de los organismos calcáreos radica en una acidificación del océano. Sin embargo, en un estudio realizado por Tyrell y sus colaboradores (2015), al llevar a cabo una modelación sobre el ciclo del carbono posterior al impacto en el Cretácico, encontraron que las emisiones de CO₂ hacia la atmósfera y la vaporización de rocas de yeso (CaSO₄ • 2H₂O) conllevaron a un depósito de ácido sulfúrico (H₂SO₄) en la superficie del océano, pero que no tuvo un efecto importante para alterar la saturación de carbonato de calcio (CaCO₃) (Tyrell *et al.*, 2015). Estos autores concluyen que existe una controversia con respecto a la extinción marina, debido a que el 100% de amonites y bivalvos rudistas murieron debido a la falta de alimento y que el 90% de nanoplancton calcáreo y foraminíferos planctónicos ocurrió por alguna otra causa. En cuanto al ambiente acuático de tipo epicontinental, en un estudio realizado por Maruoka y Koeberl (2003) mencionan que la lluvia ácida provocada por el impacto del asteroide en el límite K/Pg debió de haber provocado una extinción mayor en las especies que la que se observa en el registro. Ellos proponen un mecanismo de neutralización del ácido utilizando larnita (β-Ca₂SiO₄), producto de la litología del sitio de impacto en donde se cristalizó la larnita proveniente de la pluma rica en calcio.

1.7 Alternativas a la teoría de la caída de un asteroide para la extinción masiva

La hipótesis aceptada en la actualidad para poder explicar esta extinción masiva fue propuesta por Álvarez *et al.*, (1980) en donde mencionan que hace ~66 Ma, un impacto de un asteroide de ~10 km de diámetro en la Tierra provocó grandes cambios ambientales y climáticos durante el Cretácico/Paleógeno afectando a la biota terrestre y marina (Morgan *et al.*, 2007).

Algunas de las razones por las que se ha cuestionado al impacto del asteroide como el factor dominante para la extinción en el K/Pg radican en que las colisiones de asteroides y cometas han ocurrido desde que la Tierra se formó, aunque probablemente no con la intensidad y tamaño del que impactó en Chicxulub en los últimos ~500 Ma (Hull *et al.*, 2020). Los diferentes mecanismos de las extinciones en los ambientes terrestres y marinos generaron la propuesta de múltiples eventos de impactos producidos por diferentes bólidos, en Chicxulub y el impacto Shiva en la India, o un cometa que se fragmentaría en varios cuerpos más pequeños antes de impactar y que caerían en diferentes sitios como ocurrió con el cometa D/Shoemaker-Levy 9 en Júpiter (Keller, 2004). Al descubrir el sitio de impacto del asteroide, y al encontrar evidencia que la capa de la eyecta aumenta al acercarse al cráter de impacto Chicxulub, se determinó un solo origen (Kring, 2007; Schulte *et al.*, 2010).

Otra propuesta al impacto de un asteroide en Chicxulub se ha relacionado con el vulcanismo ya que ha sido la causa para 2 eventos de las extinciones masivas, la del Pérmico/Triásico y la del Triásico/Jurásico, debido a la liberación de gases tóxicos como el sulfuro de carbono (COS) y disulfuro de carbono (CS₂), especies con tiempo de residencia alta en la atmósfera (Stuedler y Peterson, 1984); debido a lo anterior, se ha sugerido que las trampas de Deccan pudieron tener un efecto similar en el K/Pg (Hull *et al.*, 2020). Al analizar las esférulas de la eyecta de Chicxulub se encontró que el impacto fue previo al límite K/Pg ~300 Ka proponiendo como alternativa al vulcanismo de las trampas de Deccan (Keller, 2004; Keller *et al.*, 2009); sin embargo, por medio de análisis geocronológicos se encontró que el límite K/Pg coincide con la caída del asteroide en Chicxulub por lo que se ha descartado esta teoría (Sprain *et al.*, 2018). Actualmente se han encontrado 3 fases en el vulcanismo de Deccan: 1) ~67 Ma, 2) ~66.28 Ma previo a la extinción (con eventos de acidificación en el océano) y 3) ~65.5 Ma posterior al impacto del asteroide (Bralower *et al.*, 2002; Glikson y Groves, 2016; Barnet *et al.*, 2018; Keller *et al.*, 2016; Schoene *et al.*, 2019).

Durante la primera y segunda fase se generaron muchos cambios ambientales debido a la liberación de gases de CO₂ y SO₂ (Black y Gibson, 2019; Schobben *et al.*, 2019), calentamiento intenso, acidificación en los océanos y un estado de saturación del carbonato altamente variable, por lo que el ecosistema estaba frágil antes del impacto (Brusatte *et al.*, 2015; Keller *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2018; Linzmeier *et al.*, 2019; Schoene *et al.*, 2019). La tercera fase de vulcanismo pudo haber tenido un efecto en la extinción masiva al contribuir en la modelación atmosférica con la liberación de gases, creando una oportunidad para la evolución radiativa de especies y comunidades en el Cenozoico debido a que el vulcanismo duró miles de años (Schulte *et al.*, 2010; Hull *et al.*, 2020).

Se sigue analizando cuanto pudo haber afectado las trampas de Deccan y se han encontrado que fue posiblemente una combinación de efectos tanto por el vulcanismo, así como por el asteroide (Petersen *et al.*, 2016). Es interesante estudiar los efectos que tuvo el impacto del asteroide debido a que los mecanismos que se generaron posteriormente son similares a la extinción que se está viviendo en la actualidad. La sexta extinción del Antropoceno estima que el humano en los últimos 12 milenios ha producido una extinción promedio de 1 especie cada 20 minutos (Pievani, 2014). Las causas de la extinción son la fragmentación del hábitat (cambio de bosques a pastizales y cultivos), especies invasoras, crecimiento poblacional y macroaglomeraciones urbanas, contaminación y sobreexplotación de recursos (Pievani, 2014). A diferencia de la extinción masiva de hace 66 Ma, actualmente el *Homo Sapiens sapiens* es la principal causa. El estudio del cráter de impacto en Chicxulub es muy importante debido a los efectos generados en el sistema climático y en el ambiente afectó a todo el planeta (Navarro, 2017). Debido a lo anterior, la investigación sobre los cambios ambientales provocados por este evento sigue siendo de gran interés científico (Brusatte *et al.*, 2015; Schulte *et al.*, 2010).

1.8 Conclusiones

Actualmente, la teoría más aceptada para la extinción masiva del Cretácico/Paleógeno sigue siendo la caída de un asteroide en la Tierra. Los impactos de los remanentes de la formación del sistema solar han tenido consecuencias en la vida desde su origen, por lo que el estudiar a los cráteres de impacto que tengamos en la Tierra será de gran interés científico. Es necesario tener más experimentos en el laboratorio al igual que modelos teóricos para comprender los efectos causados por el impacto del asteroide.

CRÁTER DE IMPACTO CHICXULUB

En este capítulo se mencionan las generalidades, localización, clima, vegetación, geología, formación del cráter de impacto, efectos ambientales y estudios previos que se han llevado a cabo en la zona de estudio en Chicxulub; así como mencionar el propósito de la investigación de doctorado.

2.1 Introducción

Durante el origen y la evolución de nuestro Sistema Solar, los procesos que permitieron la formación de planetesimales, satélites y planetas fueron las colisiones, fragmentación y agregación de cuerpos; por lo que los impactos y la posterior formación de cráteres contribuyeron a la evolución de las superficies de los planetas (Urrutia-Fucugauchi y Pérez-Cruz, 2015). Estos incluyen meteoritos, asteroides y cometas con diámetros menores a 10 km, que constituían parte de los remanentes de la formación del Sistema Solar que se encontraban en constante choque con la superficie terrestre (Zahnle *et al.*, 2010).

En el pasado geológico las colisiones de cometas y asteroides eran más comunes en la superficie terrestre; sin embargo, al finalizar el bombardeo intenso tardío (hace ~3800 millones de años (Ma)), la superficie fue más estable permitiendo que se generaran las condiciones adecuadas para la aparición de la vida (Navarro, 2014). Estas fuentes exógenas (cometas y meteoritos), al igual que la síntesis de compuestos orgánicos provocada por luz ultravioleta y los relámpagos, pudieron haber generado los compuestos necesarios para el surgimiento de los primeros organismos en la Tierra primitiva (Lunine, 1999). La caída de un asteroide es uno de los procesos que genera más energía y es capaz de alterar la superficie del planeta, afectando a la formación de la vida durante su historia geológica.

CAPÍTULO 2 – CRÁTER DE IMPACTO CHICXULUB

Los cráteres de impacto que se encuentran preservados en la Tierra son pocos ya que están expuestos a procesos geológicos tanto exógenos como endógenos; los primeros corresponden a procesos externos debido a que tienen lugar en la superficie terrestre o en las proximidades y son alimentados por la energía solar como la sedimentación, transporte de materiales, la erosión y la meteorización (física, química y biológica); mientras que los segundos corresponden a procesos internos que obtienen su energía en el interior de la Tierra como el vulcanismo, fallas y plegamiento; en donde su huella queda borrada del registro geológico (Tarbuck *et al.*, 2005; Morgan *et al.*, 2007). Los cráteres de impacto han sido ampliamente estudiados gracias al interés que generaron los estudios en las misiones Apolo en los cráteres de la Luna por lo que empezó a surgir una idea de que podrían estar relacionados con eventos de impacto y extinciones (Kring, 1993). Previamente, el origen de los cráteres de impacto era difícil de distinguir al de los cráteres que son generados por el vulcanismo por lo que se refutó mucho la idea de que el impacto había sido por un asteroide en la extinción del K/Pg (Bohor *et al.*, 1984).

La hipótesis de impacto provocada por una extinción masiva se le atribuye al Dr. Álvarez ya que descubrió al elemento iridio en sedimentos en la superficie de la Tierra. El iridio es importante ya que en la superficie no se encuentra comúnmente debido a que durante la diferenciación planetaria al inicio de la formación de nuestro sistema solar fue secuestrado hacia el núcleo terrestre junto con otros elementos más pesados, por lo que al encontrarse en la superficie terrestre su origen solo puede deberse a un impacto de asteroides y cometas (Zahnle *et al.*, 2010). Posterior a la propuesta hecha por Álvarez y sus colaboradores en 1980 sobre el impacto del asteroide, se desconocía el posible sitio de impacto, ya que solo se habían encontrado tres cráteres que fueran superiores a los 100 km de diámetro, Vredefort (Sudáfrica, formación hace ~2000 Ma), Sudbury (Canadá, formación hace ~1850 Ma) y Popigai (Rusia, formación hace ~35 Ma) (Koeberl y Henkel, 2005); sin embargo, fueron todos descartados por su tiempo de formación debido a que el límite entre el Cretácico/Paleógeno data hace 66 ma (Urrutia-Fucugauchi *et al.*, 2011 y Schulte *et al.*, 2010). Fue aproximadamente un año después del artículo de Álvarez (1980) cuando se publicaron resultados sobre las exploraciones geofísicas en el sureste de México.

CAPÍTULO 2 – CRÁTER DE IMPACTO CHICXULUB

En la conferencia anual de la Sociedad de Exploración de Geofísicos por Penfield y Camargo-Zanoguera (1981), se describió una estructura enterrada bajo la superficie de una plataforma carbonatada con un área de ~180 km de diámetro, con posibilidad de ser un cráter de impacto o de origen volcánico (Urrutia-Fucugauchi *et al.*, 2011).

Una década después se estableció una relación con el K/Pg gracias a diversos estudios y con la propuesta de Hildebrand y sus colaboradores (1991) para el sitio de impacto como el cráter Chicxulub, en Yucatán, México. El límite del K/Pg está marcado en el registro estratigráfico por una delgada capa de arcilla enriquecida en metales del grupo del platino y considerada isócrona en todo el mundo, tanto en secciones marinas como terrestres (Alvarez *et al.*, 1980; Schulte *et al.*, 2010).

2.2 Zona de estudio

La zona de estudio corresponde al cráter de impacto Chicxulub. Es uno de los tres cráteres complejos multi-anillos documentados en el registro terrestre (Urrutia-Fucugauchi *et al.*, 2011) ya que tienen en común un diámetro mayor a los 150 km y fue formado hace ~66 Ma (Elbra y Pesonen, 2011). El cráter de impacto está preservado gracias a que se encuentra por debajo de sedimentos carbonatados, por lo que para obtener información fue necesario hacer modelaciones geofísicas y numéricas al igual que llevar a cabo proyectos de perforación como el Programa de Perforación Científica de Chicxulub (Chicxulub Scientific Drilling Program (CSDP)) realizado de diciembre del 2001 a marzo de 2002 (Elbra y Pesonen, 2011).

2.2.1 Localización

El cráter de impacto Chicxulub está localizado en la península de Yucatán, México (Figura 2.1) y tiene un diámetro de ~180 – 200 km (Schulte *et al.*, 2010).

CAPÍTULO 2 – CRÁTER DE IMPACTO CHICXULUB

El sitio de estudio fue la Hacienda Yaxcopoil, en la zona de terraza en la parte sur del cráter en donde previamente Petróleos Mexicanos (PEMEX) y la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) ya habían llevado a cabo perforaciones previas. Los sedimentos encontrados en el cráter conforman la parte inferior de la secuencia de carbonatos posterior al impacto correspondiente al Paleógeno, junto con las brechas de impacto y las rocas cretácicas superiores que fueron desplazadas (Urrutia-Fucugauchi *et al.*, 2004b). Los sedimentos se encontraban en la parte exterior de la cavidad transitoria del cráter, pero después del impacto se movieron hacia abajo y hacia el centro a su posición actual entre el anillo del cráter y el borde (Kenkmann *et al.*, 2004). El núcleo de perforación de Yaxcopoil-1 se ubica a 62 km del centro del cráter en la parte sur (Urrutia-Fucugauchi *et al.*, 2004 a). El núcleo se obtuvo por medio de una perforación continua y va de una profundidad de 404 m hasta 1511 m con una recuperación de 98.5% (Urrutia-Fucugauchi *et al.*, 2004 b y Wohlgemuth *et al.*, 2004). El cráter de impacto del evento del K/Pg está ubicado en la plataforma de Yucatán, cubierto por ~1 km de sedimentos provenientes del Cenozoico (Hildebrand *et al.* 1991; Paull *et al.* 2014). El cráter está en una cuenca multianillada con fallas semicontinuas en forma circular y un anillo topográfico interno dentro del borde del cráter (Gulick *et al.* 2013). El área impactada por el asteroide está compuesta por sedimentos que datan del Jurásico al Cretácico de la plataforma carbonatada la cual en el momento del impacto estaba inundada por un mar somero (Ramos, 1975).



Figura 2.1. Localización del cráter de impacto Chicxulub. (Obtenido de Google Earth, 2024).

2.2.2 Clima y vegetación

La península de Yucatán presenta un clima de tipo cálido-subhúmedo y presenta lluvias en verano. La zona tiene un gradiente de precipitación, la cual aumenta de la parte noroeste hacia el sureste pudiéndose ver reflejada en la vegetación de la zona. La vegetación va cambiando ya que en la zona noroeste se puede observar una tendencia árida, pero hacia el sur la vegetación está conformada por una selva baja y mediana de tipo subcaducifolia y caducifolia (la cual pierde parte o total de las hojas en la época sin lluvias) y por último vegetación típica de la selva alta (Navarro, 2017). Durante el verano ocurre la época de huracanes mientras que en el invierno los vientos del hemisferio norte de Estados Unidos y Canadá bajan hacia la zona provocando los nortes (Baéz-Miranda, 2010 y Navarro, 2017).

2.2.3 Geología de la península de Yucatán

La plataforma carbonatada de Yucatán tiene una extensión de ~300000 km² la cual corresponde a la parte emergente de la plataforma continental y separa al Mar Caribe del Golfo de México (Urrutia-Fucugauchi y Pérez-Cruz, 2015). Al Norte y parte Noroeste de la plataforma se encuentra el talud continental del Banco de Campeche; al Sur el Petén de Guatemala y las montañas de Belice; al Oriente con el talud continental del mar Caribe y finalmente al Oeste la planicie del Golfo de México (Navarro, 2017). El bloque actual de Yucatán tiene un origen de la Pangea continental en el momento en que se abrió el Golfo de México de finales del Triásico; ~200 millones de años. No presenta plegamientos y tiene acumulación de una capa sedimentaria de restos marinos del Paleozoico tardío, sedimentación continental correspondiente al Jurásico y un depósito de evaporitas provenientes de rocas sedimentarias por arrecifes del Cretácico temprano. En el Cretácico tardío se depositaron rocas sedimentarias formadas por carbonatos en forma de calizas las cuales están presentes posterior al impacto en el límite K/Pg (Baez-Miranda, 2010) (Ver Tabla 1). El impacto ocurrió en la formación del Golfo de México en una plataforma sumergida en donde el escurrimiento fluvial es subterráneo (sin drenaje superficial) con un sistema cárstico en forma de cenotes y grutas de agua subterráneas (Morgan *et al.*, 1997).

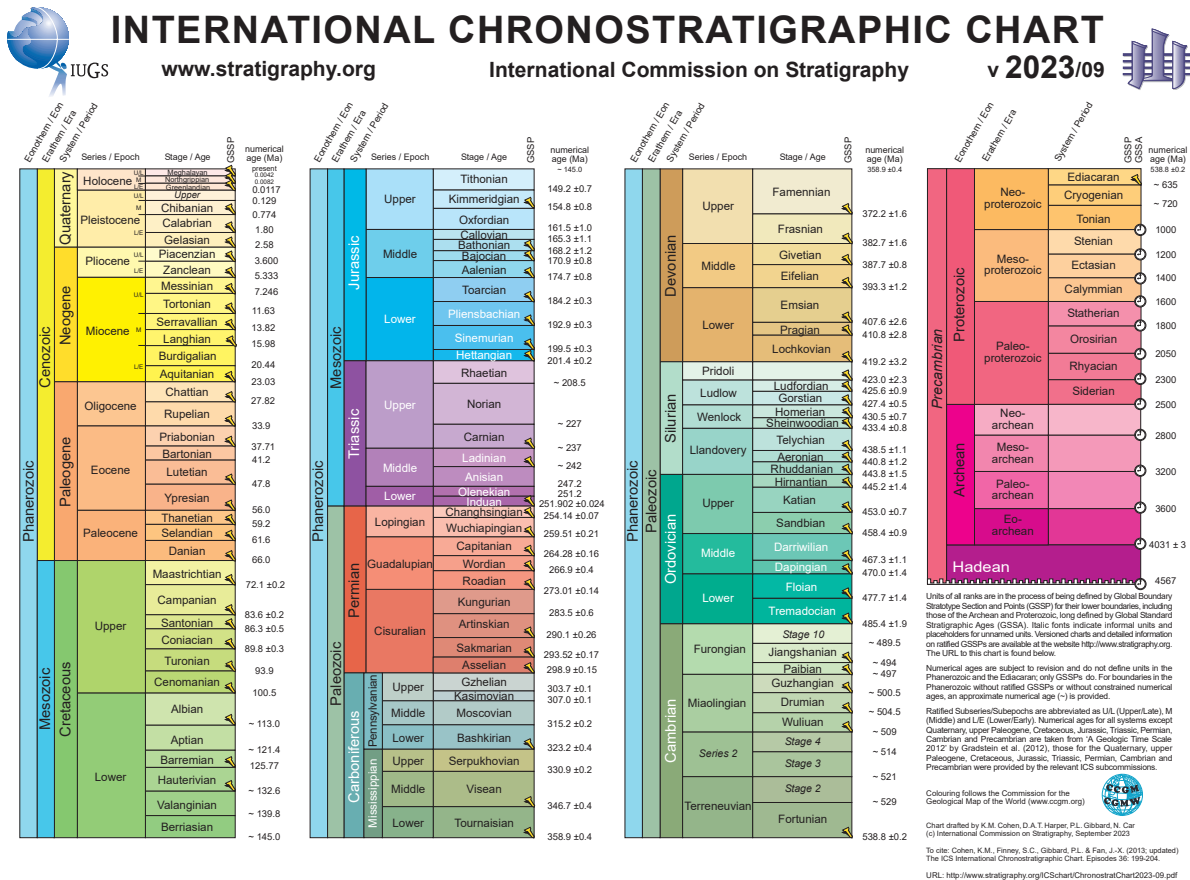
CAPÍTULO 2 – CRÁTER DE IMPACTO CHICXULUB

Dentro de la estructura de impacto los pozos de perforación han sido sobre la cubierta del Cenozoico en donde están contenidas las brechas de impacto y los depósitos de sedimentos que rellenaron al cráter de impacto (Morgan *et al.* 2016; Urrutia-Fucugauchi *et al.* 2004 a y b, 2008, 2011).

La parte superficial del área impactada por el asteroide estaba compuesta por sedimentos provenientes tanto del Jurásico como del Cretácico, aunque domina una plataforma carbonatada. Estos sedimentos de la plataforma están compuestos por 35-40% dolomita, 25-30% caliza, 25-30% anhidrita, y 3-4% arenisca y pizarra de aproximadamente 3 km de grosor en la parte continental (Ward *et al.* 1995). La corteza continental es una provincia ígnea jurásica gruesa (~35 km) de alto contenido de sílice que incluye granito cuya estructura interna no está adecuadamente limitada (James, 2013; Hudec y Norton, 2019).

CAPÍTULO 2 – CRÁTER DE IMPACTO CHICXULUB

Tabla 1. Tabla Cronoestratigráfica Internacional. (Obtenido de la Comisión Internacional de Estratigrafía, 2023).



El cráter de impacto Chicxulub ha sido estudiado en detalle y sigue siendo de gran interés ya que puede proveer gran información sobre sus efectos que generó en el ambiente en el límite K/Pg. Los núcleos de perforación de sedimentos marinos pueden servir como proxies paleoclimáticos en donde proporcionan información importante de aspectos físicos, químicos y biológicos. Los cráteres de impacto en la Tierra sufren varios procesos de erosión lo que limita su preservación; sin embargo, al tener una buena preservación por su localización, Chicxulub puede ser un proxy para otros cráteres de impacto en la Tierra y en el Sistema Solar. A continuación, se explicará a detalle la formación del cráter de impacto Chicxulub, sus efectos y estudios previos sobre la simulación del impacto.

2.3 Formación del cráter de impacto Chicxulub

El asteroide tenía aproximadamente 10 – 15 km de diámetro y al caer en la Tierra generó de manera instantánea una excavación total de ~25 km de profundidad, un posterior levantamiento de la corteza superior y finalmente una formación del cráter (Urrutia-Fucugauchi *et al.*, 2011 y Collins *et al.*, 2008). El evento de impacto ocurrió en un tiempo muy corto (centenas de segundos) y provocó una alta liberación de energía por lo cual formó una cavidad con una profundidad de hasta 25 km en donde fracturó y expulsó rocas de carbonatos y del basamento (Urrutia-Fucugauchi *et al.*, 2011). La Figura 2.2 muestra un esquema de la estructura del cráter Chicxulub; al impactar el bólido en el ambiente formó la cuenca de depósito de sedimentos carbonatados (Morgan *et al.* 2016; Escobar-Sánchez y Urrutia-Fucugauchi, 2010) y todo el material cercano se levantó para formar la zona central de ascenso en donde se formaron las brechas impactadas. Tras el impacto, inicialmente se formó una cavidad transitoria, que luego colapsó para producir un cráter final que era tanto más profundo como más ancho que la cavidad transitoria. La elevación dinámica del sótano granítico durante el colapso de la cavidad transitoria condujo a la formación del anillo central (Morgan *et al.*, 2016). La zona donde impactó el asteroide, la parte exterior de la zona de excavación colapsó hacia el interior para formar lo que se conoce como la zona de terraza (Collins *et al.*, 2008). En los registros de los sedimentos marinos correspondientes al impacto Chicxulub muestran en la base a los sedimentos del Cretácico y en la cima a los del Paleógeno (Urrutia-Fucugauchi y Pérez-Cruz, 2015). La sincronía entre el límite K/Pg y el bólido de Chicxulub se ha confirmado por medio de estudios isotópicos con argón (Renne *et al.*, 2013).

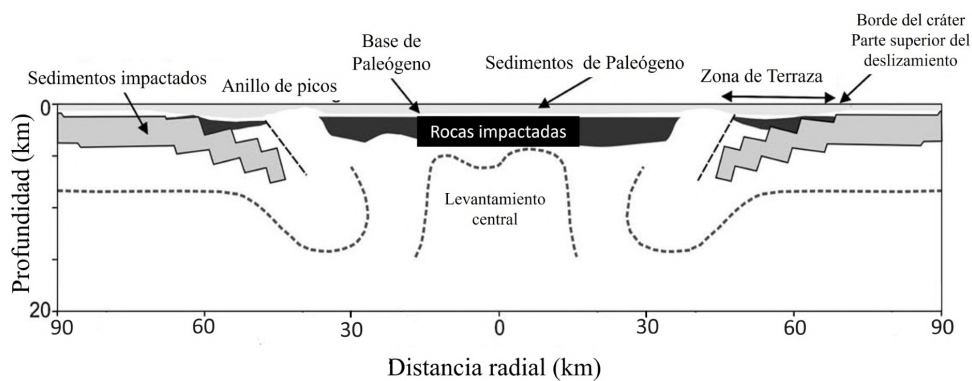


Figura 2.2. Esquema de la estructura del cráter Chicxulub. Tomado de Collins *et al.*, 2008.

2.4 Estudios previos sobre la simulación del cráter de impacto Chicxulub

Al colisionar el asteroide en la plataforma carbonatada, se produjo una bola de fuego de la roca fragmentada, vaporizada y derretida del sitio de impacto. La pluma de impacto se piensa que inicialmente era opaca debido a que el aire estaba ionizado, sin embargo, al enfriarse por debajo de la temperatura transparente, se emitieron grandes cantidades de radiación (Morgan *et al.*, 2013). La energía liberada por el impacto se ha estimado que es de $\leq 5 \times 10^{24}$ J para un asteroide de 12 km de diámetro al considerar el tamaño de cráter, el contenido de arcillas del meteorito y los diferentes modelos de impacto (Morgan *et al.*, 1997; Pope *et al.*, 1997). Se considera que $\sim 1.5 \times 10^{17}$ kg de material fue eyectado en la bola de fuego (Morgan *et al.*, 1997) y pasó por procesos de fusión y volatilización (Osinski y Spray, 2001). Si solo se considera el proceso de volatilización, la liberación de gases por la eyecta fue de: 3.5×10^{14} a 3.5×10^{15} kg de dióxido de carbono (CO_2), 4×10^{13} a 6×10^{14} kg de dióxido de azufre (SO_2), y 2×10^{14} a 1.4×10^{15} kg de vapor de agua (H_2O) que fueron distribuidos mundialmente en la estratosfera (O'Keefe y Ahrens, 1989; Chen *et al.*, 1994; Morgan *et al.*, 1997; Pope *et al.*, 1997; Pierazzo *et al.*, 1998; Parkos *et al.*, 2015). La alta temperatura de la bola de fuego disocio el CO_2 a monóxido de carbono (CO) (Boslough *et al.*, 1982; Kawaragi *et al.*, 2009), convirtió SO_2 a trióxido de azufre (SO_3) (Ohno *et al.*, 2014), y formó $3 - 4.5 \times 10^{12}$ kg de óxido nítrico (NO) al mezclarse con el aire circundante (Parkos *et al.*, 2015). Los modelos predicen que los gases, vapores y polvo de la bola de fuego fueron elevados rápidamente hacia la parte más alta de la atmósfera y fueron dispersados por el planeta (Pope *et al.*, 1997). La caída del material caliente provoco grandes incendios de miles de kilómetros del sitio de impacto lo que liberó hollín en la atmósfera a nivel global (Morgan *et al.*, 2013). Los gases, aerosoles y polvo llevaron a un cambio drástico en las condiciones ambientales causando extinciones masivas como se ha mencionado previamente. Pope (2002) sugiere que la fracción de partículas de polvo en submicras en la estratosfera era demasiado pequeña para provocar los efectos ambientales que ocurrieron.

CAPÍTULO 2 – CRÁTER DE IMPACTO CHICXULUB

Un escenario alternativo para las causas del invierno nuclear corresponde a la formación de aerosoles de sulfato producidos como resultado de la inyección de gases ricos en azufre presentes en la plataforma carbonatada (Artemieva *et al.*, 2017; Brugger *et al.*, 2017). Cuando la bola de fuego se enfrió a temperaturas inferiores a 2100 ° C después del impacto, el calcio se recombinó con otros elementos que forman especies moleculares, como el óxido de calcio (CaO) (Sigurdsson *et al.*, 1991; Broadley y Plane, 2010), carbonato de calcio (CaCO₃) (Broadley y Plane, 2010), hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) (Broadley y Plane, 2010), larnita (Ca₂SiO₄), hatrurita (Ca₃SiO₅), (Ebel y Grossman, 2005) y dióxido (MgCaSi₂O₆) (Rietmeijer *et al.*, 2008; Schmieder *et al.*, 2017). Los estudios de modelación predicen que las eyecciones del impacto se expulsaron rápidamente a la parte superior de la atmósfera y se extendieron por el planeta (Pope *et al.*, 1997; Pierazzo *et al.*, 1998; Kring y Durda, 2002). La presencia de átomos de calcio en la atmósfera superior habría resultado en la ruptura de la capa de ozono (Helmer *et al.*, 1993), según la reacción 1:



El CaO reaccionó fácilmente para formar peróxido de calcio (CaO₂), ozónido de calcio (CaO₃), Ca(OH)₂ y CaCO₃ por reacción con O₃, O₂, H₂O y CO₂, respectivamente (Broadley y Plane, 2010). Estas partículas se esparcieron como polvo fino a través de la estratosfera y bloquearon la radiación solar entrante causando un enfriamiento global de corta duración (Vellekoop *et al.*, 2014).

Las simulaciones sugieren que la cantidad de luz solar que llega a la superficie de la Tierra se redujo potencialmente a ~20% (Pope *et al.*, 1997). Artemieva y col. (2017) han reevaluado recientemente la liberación de gases climáticamente activos utilizando el hidrocódigo SOVA para diferentes parámetros del modelo (ángulo de impacto y composiciones objetivo), para determinar el volumen de gases que alcanzan hasta > 25 km de altitud y se distribuyen a nivel mundial.

CAPÍTULO 2 – CRÁTER DE IMPACTO CHICXULUB

Sus resultados muestran una estimación más grande de gases de azufre de $3.25(\pm 1.30) \times 10^{14}$ kg y menos CO₂ de $4.25(\pm 1.60) \times 10^{14}$ kg que los modelos anteriores. Llegan a la conclusión de que las temperaturas de la superficie se redujeron significativamente durante varios años, como lo demuestran Brugger *et al.*, (2017), con temperaturas del océano afectadas durante cientos de años. Se han documentado dos descensos importantes en la temperatura de la superficie del mar después del evento de impacto (Vellekoop *et al.*, 2014). Se propone que estas fases oscuras inhiben temporalmente la fotosíntesis, causando un colapso global de las redes tróficas terrestres y marinas (Schulte *et al.*, 2010).

Estudios experimentales previos para simular impactos planetarios, incluido el evento de Chicxulub, han utilizado como material objetivo al agua (Sugita *et al.* 2003 a y b y Sugita y Schultz, 2003 c), basalto (Mukhin *et al.*, 1989; Kurosawa *et al.*, 2012b; Kadono *et al.*, 2002; Hamann *et al.*, 2016a), meteoritos (Hamann *et al.*, 2016a), cristales naturales o sintéticos compuestos de cuarzo (SiO₂) (Kraus *et al.*, 2012; Ishibashi *et al.*, 2013; Hamann *et al.*, 2016b), dióxido (CaMgSi₂O₆) (Kurosawa *et al.*, 2012a), calcita (CaCO₃) (Boslough *et al.*, 1982; Lange y Ahrens, 1986; Kawaragi *et al.*, 2009; Kurosawa *et al.*, 2012b; Bell, 2016), dolomita (CaMg(CO₃)₂) (Sugita y Schultz, 1999; Sugita *et al.*, 1998, 2003a; Schultz y Eberhardy, 2015), anhidrita (CaSO₄) (Gerasimov *et al.*, 1994; Chen *et al.*, 1994; Ohno *et al.*, 2004, 2012, 2014), yeso (CaSO₄ · 2H₂O) (Gerasimov *et al.*, 1994; Kurosawa *et al.*, 2019), halita (NaCl) (Kurosawa *et al.*, 2019), así como sus mezclas con o sin cuarzo (SiO₂) (Chen *et al.*, 1994; Gerasimov *et al.*, 1995; Martin *et al.*, 2012). Estos estudios se realizaron al vacío o en presencia de un gas inerte, y generalmente se centraron en caracterizar los gases o minerales formados por el proceso de choque (Bell, 2016; Prescher *et al.*, 2011). Solo unos pocos estudios examinaron la luz emitida por las plumas de impacto planetario y describieron las especies químicas involucradas en el proceso de emisión. Los materiales investigados fueron calcita (Kurosawa *et al.*, 2012b), dolomita (Sugita y Schultz, 1999; Sugita *et al.*, 1998, 2003a), basalto (Kurosawa *et al.*, 2012a; Kadono *et al.*, 2002), dióxido (Kurosawa *et al.*, 2012a), y agua (Sugita y Schultz, 2003 c).

2.5 Enfoque de la investigación de doctorado

El impacto de Chicxulub se ha simulado en el laboratorio utilizando experimentos de choque bajo vacío al disparar proyectiles a $1\text{--}2\text{ km s}^{-1}$ utilizando un propulsor (Bell, 2016), láser (Ohno *et al.*, 2004) o pistolas en diferentes materiales. Hay pocos estudios en los que se han utilizado experimentos de ablación láser (Ohno *et al.*, 2004; Navarro, 2017). Los materiales que se han utilizado para el impacto están compuestos ya sea de cristales naturales o sintéticos de calcita (CaCO_3) (Bell, 2016; Boslough *et al.*, 1982; Kawaragi *et al.*, 2009; Kurosawa *et al.*, 2012), anhidrita (CaSO_4) (Chen *et al.*, 1994; Gerasimov *et al.*, 1994; Gupta *et al.*, 2001; Ohno *et al.*, 2004 y 2014; Prescher *et al.*, 2011), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Gerasimov *et al.*, 1994), y otras mezclas con o sin cuarzo (SiO_2) (Gerasimov *et al.*, 1995). Estos estudios se han enfocado en determinar la velocidad de choque (Gupta *et al.*, 2001), la presión de choque al impacto (Kurosawa *et al.*, 2012; Gupta, *et al.*, 2001), el espectro de emisión (Navarro, 2017; Kurosawa *et al.*, 2012; Schultz y Eberhardy, 2015), la naturaleza de los gases de impacto (Boslough *et al.*, 1982; Kawaragi *et al.*, 2009; Kurosawa *et al.*, 2012; Ohno *et al.*, 2004, 2014), y los minerales formados por el impacto (Bell, 2016; Prescher *et al.*, 2011).

2.6 Conclusiones

Una limitante de estos estudios ha sido la falta de un modelo experimental que incorpore a las litologías de los sedimentos impactados, al igual que utilizarlos en las modelaciones sobre el impacto Chicxulub. Los estudios de este proyecto doctoral han empleado las litologías de núcleos de perforación del cráter Chicxulub para los experimentos y simulaciones teóricas (Navarro, 2017, Navarro *et al.*, 2020, Navarro *et al.*, 2021). Sería importante llevar a cabo una caracterización del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 con una mayor resolución ya que se encontraron sulfatos en solo un horizonte, a 1400 m y deben de estar más ampliamente distribuidos. Esto mejoraría los modelos tanto termoquímicos como en el hidrodinámico para introducir la capa de sulfatos y así analizar cuáles serían los gases y volátiles emitidos.

CAPÍTULO 2 – CRÁTER DE IMPACTO CHICXULUB

Es importante llevar a cabo un análisis experimental y teórico sobre la producción de volátiles y minerales durante el impacto del bólido sobre la plataforma carbonatada de Yucatán utilizando horizontes del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 de Chicxulub ricos en carbonatos y sulfatos por medio de ablación láser, para estudiar las especies químicas que constituyeron a la bola de fuego, la cual provocó grandes efectos ambientales y extinciones masivas en el límite K/Pg.

JUSTIFICACIÓN ACADÉMICA

Hay pocos estudios en los que se han utilizado experimentos de ablación láser (Ohno *et al.*, 2004; Navarro, 2017). Los materiales que se han utilizado son cristales naturales o sintéticos de calcita (CaCO_3) (Bell, 2016; Boslough *et al.*, 1982; Kawaragi *et al.*, 2009; Kurosawa *et al.*, 2012 a,b), anhidrita (CaSO_4) (Chen *et al.*, 1994; Gerasimov *et al.*, 1994; Gupta *et al.*, 2001; Ohno *et al.*, 2004 y 2014; Prescher *et al.*, 2011), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Gerasimov *et al.*, 1994), al igual que otras mezclas con o sin cuarzo (SiO_2) (Gerasimov *et al.*, 1995). Estos estudios se han enfocado en determinar la velocidad de choque (Gupta *et al.*, 2001), la presión de choque al impacto (Kurosawa *et al.*, 2012 a,b; Gupta, *et al.*, 2001), el espectro de emisión (Navarro, 2017; Kurosawa *et al.*, 2012; Schultz *et al.*, 2015), la naturaleza de los gases de impacto (Boslough *et al.*, 1982; Kawaragi *et al.*, 2009; Kurosawa *et al.*, 2012 a,b; Ohno *et al.*, 2004, 2014), y los minerales formados por el impacto (Bell, 2016; Prescher *et al.*, 2011). Una limitante de estos estudios es la falta de un modelo experimental que incorpore a la litología de los sedimentos impactados. Utilizar muestras de las litologías del sitio de impacto permiten un análisis de mayor detalle. Para ello en estos estudios se analizan sedimentos provenientes del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 para la simulación experimental del impacto generado en Chicxulub (Navarro, 2017). Adicionalmente, en esta investigación se busca aumentar la resolución en la caracterización del núcleo y estudiar carbonatos y sulfatos en las muestras para la simulación del impacto por medio de ablación láser.

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Hipótesis

Los parámetros físicos sobre la pluma de impacto generada en Chicxulub no son conocidos y son importantes para analizar la evolución del impacto en el ambiente. Por medio de la técnica de espectroscopia de emisión se podrán obtener parámetros de la pluma de impacto al utilizar muestras de la litología del núcleo de perforación de Yaxcopoil-1. Las líneas de emisión de calcio pueden utilizarse para determinar los parámetros físicos de temperatura y densidad de electrones durante la simulación del impacto del asteroide por medio de un láser de Nd-YAG.

Objetivo General:

Analizar experimental y teóricamente la producción de volátiles y minerales durante la ablación láser en la simulación del impacto de Chicxulub con el núcleo de perforación Yaxcopoil-1 y su posible contribución en la extinción marina del Cretácico/Paleógeno.

Objetivos Específicos:

- ❖ Caracterizar el núcleo de perforación Yaxcopoil-1 con una mayor resolución en los horizontes con una diferencia de profundidad de 10 m entre cada uno con el propósito de identificar las capas ricas en sulfatos:
 - Analizar el material volátil por medio de Pirólisis.
 - Analizar los minerales presentes en el núcleo de perforación Yaxcopoil-1 por Difracción de Rayos X (DRX).
 - Analizar el material volátil por medio de Termogravimetría y Calorimetría Diferencial de barrido acoplado a Espectrometría de Masas (TGA-DSC-MS).
 - Analizar por Fluorescencia de Rayos X (FRX).
- ❖ Caracterización física y química de los productos químicos generados por la ablación láser en sedimentos ricos en carbonatos y sulfatos:
 - Determinación de la evolución de la onda de choque y la bola de fuego generada por el impacto por Shadowgrafía.

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

- Determinación de las líneas espectrales por espectroscopia de emisión experimental y sintéticamente.
 - Análisis de gases por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas.
 - Caracterización de los minerales generados durante la ablación láser por DRX.
- ❖ Modelación teórica sobre los sólidos generados en la ablación láser
- Utilizar larnita, hatrurita y portlandita en la simulación.
- ❖ Modelación teórica de las condiciones experimentales utilizando los resultados generados en shadowgrafía y espectroscopia:
- Utilizar un modelo termoquímico para observar que especies se encuentran en equilibrio termodinámico.
 - Emplear las condiciones en un modelo hidrodinámico con un módulo químico para determinar las especies químicas estables.
 - Escalar las condiciones experimentales de microescala a macroescala con los parámetros de diámetro conocidos para Chicxulub.
- ❖ Integración de los resultados y sus implicaciones en la extinción marina del Cretácico/Paleógeno.

CARACTERIZACIÓN DEL NÚCLEO

En este capítulo de la tesis se va a mencionar como se llevó a cabo la caracterización del núcleo por medio de las técnicas de Pirólisis y Cromatografía de gases (CG) acoplado a Espectrometría de masas (MS), Difracción de Rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) junto con el análisis de gases evolucionados por espectrometría de masas (MS) y análisis de fluorescencia de rayos X (FRX); al igual que se mencionan los resultados obtenidos para esta parte de la investigación.

3.1 Introducción

El cráter Chicxulub ha sido analizado por medio de estudios geofísicos, geológicos y de registros de los pozos tanto en la estructura, tamaño y la morfología del cráter en la Península de Yucatán (Urrutia-Fucugauchi *et al.*, 2011). La edad ha sido estimada al igual que la geometría y las características propias del cráter; así como las relaciones entre los depósitos del K/Pg en zonas alrededor del Golfo de México y el Mar Caribe (Ortiz Alemán *et al.*, 2002 y Navarro, 2017). La capa K/Pg corresponde a la eyecta del material fragmentado y facilita las correlaciones estratigráficas, por lo que se considera un marcador de la estratigrafía global gracias a los análisis de los procesos que ocurrieron en el impacto (Urrutia-Fucugauchi *et al.*, 2011).

3.1.1 Programas de perforación

El descubrimiento del sitio de impacto fue gracias a las exploraciones por PEMEX en los años 40 al encontrar una anomalía gravimétrica de Bouguer en la península de Yucatán en México con una forma semicircular. La anomalía fue explorada por medio de las perforaciones de pozos, que brindaron información sobre la estratigrafía del subsuelo y permitieron detectar la estructura que corresponde al cráter Chicxulub (Urrutia-Fucugauchi *et al.*, 2011).

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZACIÓN DEL NÚCLEO

Los programas de perforación que se han llevado a cabo han sido por el programa de Chicxulub de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), PEMEX, por el Proyecto de Perforación Científica de Chicxulub (pozo Yaxcopoil-1), por el Programa de la Comisión Federal de Electricidad (CFE) con la UNAM y por el Programa de Descubrimiento Oceánico Internacional (expedición 364) en el anillo interno ubicado en la periferia del cráter (IODP por sus siglas en inglés) (Urrutia-Fucugauchi *et al.*, 2011). Gracias a los programas de perforación de cráteres de impacto se puede obtener información importante sobre la estratigrafía de la zona al igual que la estructura y composición de los cráteres para poder realizar simulaciones tanto en laboratorios como en modelos teóricos incluyendo las propiedades físicas, químicas y biológicas de la zona.

3.1.2 Núcleo de perforación Yaxcopoil-1

La zona de investigación para este proyecto corresponde al núcleo de perforación Yaxcopoil-1 el cual fue obtenido durante el proyecto de Perforación Científica de Chicxulub (Chicxulub Scientific Drilling Project) en el 2001, por parte del Programa Internacional de Perforación Continental (International Continental Drilling Program, ICDP). El principal propósito de la campaña fue obtener la litología, química y el grado de impacto en uno de los tres cráteres complejos multi-anillos que se encuentran en la Tierra, correspondiente a Chicxulub (Kenkmann *et al.*, 2004). En la campaña se perforó un núcleo de una profundidad de 404 m a 1511 m en el cual se recuperó más de 1100 metros. El modo de operación de perforación consiste en una maniobra de manera rotatoria en el cual se impulsó una barrena de punta de diamante en el sistema HC el cual es el sistema en el que se recupera de manera continua a los núcleos, en la cual se recuperó una sección debajo de 400 m correspondientes al superior terciario hasta llegar a la profundidad final. Los núcleos son recuperados rápidamente por una tubería por medio de la técnica wireline y posteriormente son almacenados en la UNAM (Urrutia-Fucugauchi *et al.*, 2004). La composición de las rocas correspondientes al Cretácico a una profundidad de 894 a 1511 m corresponde a dolomitas, calizas y mientras que a 794 – 894 m de profundidad en el núcleo se encuentran los carbonatos (Urrutia-Fucugauchi *et al.*, 2004).

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZACIÓN DEL NÚCLEO

3.2 Métodos

Para llevar a cabo la caracterización del núcleo en la investigación de doctorado se utilizaron 92 muestras (~ 20 g) de diferentes horizontes del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 con una variación de 599.5 a 1500.01 m y con una diferencia en profundidad de 10 m entre cada una. De las 92 muestras un total de 37 fueron previamente analizadas durante el proyecto de investigación de la maestría. En la Tabla 2 se puede observar el inventario de las muestras que se analizaron durante el doctorado haciendo un total de 92 horizontes.

Tabla 2. Inventario de muestras analizadas del núcleo Yaxcopoil-1 del cráter Chicxulub.

Doctorado	No de caja	Rango inicial de profundidad	Rango final de profundidad	d (cm)	Profundidad (m)	Diferencia entre cada muestra
KFNA 01	88	599.50	601.65	M-88-1	599.50	10.50
KFNA 02	93	609.68	611.88	M-93-13	610.00	8.60
KFNA 03	96	616.09	618.33	M-96-20	618.60	11.36
KFNA 04	102	628.92	630.87	M-102-12	629.96	11.95
KFNA 05	108	641.33	643.67	M-108-7	641.91	11.22
KFNA 06	113	652.09	654.48	M-113-1	653.13	13.10
KFNA 07	119	664.97	667.11	M-119-12	666.23	12.18
KFNA 08	125	678.15	680.36	M-125-1	678.41	14.19
KFNA 09	131	691.56	693.86	M-131-3	692.60	5.37
KFNA 10	134	697.77	700.18	M-134-1	697.97	12.03
KFNA 11	140	711.05	713.23	M-140-9	710.00	5.89
KFNA 12	142	715.48	717.79	M-142-5	715.89	9.11
KFNA 13	146	724.23	726.53	M-146-4	725.00	10.00
KFNA 14	151	735.09	737.42	M-151-5	735.00	10.00
KFNA 15	155	744.02	746.13	M-155-10	745.00	11.08
KFNA 16	135	700.08	702.31	M-135-3	756.08	5.92
KFNA 17	163	761.42	763.61	M-163-6	762.00	7.78
KFNA 18	166	768.14	770.25	M-116-12	769.78	10.22
KFNA 19	171	779.29	781.54	M-171-6	780.00	10.00
KFNA 20	176	789.87	792.17	M-176-13	790.00	9.84
KFNA 21	180	798.86	801.26	M-180-9	799.84	20.16
KFNA 22	-	-	-	-	810.00	10.00
KFNA 22X	190	819.86	822.24	M-190-14	820.00	2.24

KFNA 23	191	822.24	824.38	M-191-1	822.24	7.76
KFNA 24	194	828.76	830.95	M-14	830.00	6.72
KFNA 25	197	834.96	837.02	M-197-14	836.72	8.28
KFNA 26	201	843.72	845.80	M-201-7	845.00	10.07
KFNA 27	206	854.52	856.66	M-206-3	855.07	14.02
KFNA 28	212	867.23	869.60	M-212-10	869.09	10.30
KFNA 29	217	878.69	880.92	M-217-4	879.38	15.72
KFNA 30	224	893.94	896.12	M-224-8	895.10	5.41
KFNA 31	227	899.70	901.87	M-227-4	900.51	9.49
KFNA 32	232	910.57	912.82	M-232-14	910.00	10.00
KFNA 33	236	918.97	920.99	M-236-3	920.00	10.00
KFNA 34	241	929.42	932.32	M-241-6	930.00	11.33
KFNA 35	246	940.96	942.84	M-246-3	941.33	8.67
KFNA 36	250	949.13	951.10	M-250-9	950.00	10.00
KFNA 37	255	959.98	962.23	M-255-7	960.00	10.00
KFNA 38	259	968.65	970.86	M-259-1	970.00	9.82
KFNA 39	264	979.71	981.78	M-264-11	979.82	0.31
KFNA 40	264	979.71	981.78	M-264-19	980.13	9.87
KFNA 41	268	988.16	990.19	M-268-7	990.00	10.00
KFNA 42	273	1000.08	1002.14	M-273-5	1000.00	10.00
KFNA 43	277	1009.17	1011.48	M-277-9	1010.00	10.00
KFNA 44	281	1018.33	1020.55	M-281-10	1020.00	9.98
KFNA 45	286	1029.73	1032.04	M-286-2	1029.98	10.02
KFNA 46	290	1039.81	1042.63	M-290-16	1040.00	10.00
KFNA 47	293	1048.07	1050.91	M-293-12	1050.00	10.00
KFNA 48	298	1062.21	1065.18	M-298-1	1060.00	10.00
KFNA 49	300	1068.02	1070.53	M300-17	1070.00	8.74
KFNA 50	303	1076.15	1079.26	M-303-9	1078.74	11.26
KFNA 51	308	1090.19	1093.03	M-308-5	1090.00	10.00
KFNA 52	311	1099.00	1101.82	M-311-16	1100.00	10.00
KFNA 53	314	1107.54	1110.38	M-314-8	1110.00	10.00
KFNA 54	318	1118.73	1121.60	M-318.14	1120.00	7.50
KFNA 55	321	1127.15	1130.00	M-321-1	1127.50	11.89
KFNA 56	325	1138.83	1141.57	M-325-6	1139.39	5.91
KFNA 57	327	1144.85	1147.53	M327-8	1145.30	5.42
KFNA 58	329	1150.17	1152.91	M-329-5	1150.72	9.28
KFNA 59	332	1158.52	1161.21	M-332-7	1160.00	10.00
KFNA 60	336	1169.94	1172.89	M-336-3	1170.00	10.00
KFNA 61	339	1178.97	1181.95	M-339-8	1180.00	10.00
KFNA 62	343	1190.31	1193.25	M-343-9	1190.00	13.34
KFNA 63	347	1201.93	1204.93	M-347-9	1203.34	6.66
KFNA 64	349	1207.87	1210.51	M-349-7	1210.00	10.00
KFNA 65	353	1219.04	1221.78	M-353-23	1220.00	10.00

KFNA 66	356	1127.53	1230.11	M-356-3	1230.00	14.17
KFNA 67	362	1243.72	1246.54	M-362-3	1244.17	10.83
KFNA 68	365	1252.19	1255.20	M-356-20	1255.00	10.00
KFNA 69	369	1263.76	1266.68	M-369-12	1265.00	10.00
KFNA 70	372	1272.26	1275.10	M-372-8	1275.00	11.25
KFNA 71	377	1285.87	1288.68	M-377-3	1286.25	13.75
KFNA 72	381	1296.44	1300.26	M-381-15	1300.00	10.00
KFNA 73	385	1308.43	1311.16	M-385-12	1310.00	10.00
KFNA 74	389	1319.51	1322.23	M-389-14	1320.00	8.26
KFNA 75	392	1327.80	1330.54	M-392-1	1328.26	11.74
KFNA 76	396	1338.54	1341.32	M-396-12	1340.00	10.00
KFNA 77	400	1350.35	1350.94	M-400-5	1350.00	10.00
KFNA 78	404	1360.79	1363.59	M-404-14	1360.00	9.63
KFNA 79	407	1369.19	1372.06	M-407-3	1369.63	10.37
KFNA 80	410	1377.44	1380.34	M-410-36	1380.00	10.00
KFNA 81	414	1388.8	1391.45	M-414-2	1390.00	13.05
KFNA 82	419	1402.49	1405.24	M-419-3	1403.05	6.95
KFNA 83	421	1407.94	1410.76	M-421-9	1410.00	10.00
KFNA 84	425	1419.07	1421.83	M-425-7B	1420.00	10.00
KFNA 85	428	1427.32	1430.27	M-428-19	1430.00	10.00
KFNA 86	433	1441.28	1444.11	M-433-1	1440.00	12.49
KFNA 87	437	1452.26	1455.07	M437-2	1452.49	7.51
KFNA 88	439	1457.80	1460.41	M-439-15	1460.00	10.00
KFNA 89	443	1468.91	1471.8	M-443-6	1470.00	10.00
KFNA 90	446	1477.44	1480.19	M-446-6	1480.00	10.00
KFNA 91	451	1490.81	1493.43	M-451-1	1490.00	10.01
KFNA 92	454	1498.90	1501.66	M-454-10	1500.01	10.01

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZACIÓN DEL NÚCLEO

Las muestras se obtuvieron en campañas oceanográficas llevadas a cabo previamente y se encuentran almacenados en la nucleoteca en el Laboratorio de Análisis de Núcleos de Perforación y en el Laboratorio de Paleoceanografía y Paleoclimas del Instituto de Geofísica de la UNAM. Para la obtención de las muestras se tuvo que revisar las cajas provenientes al núcleo de perforación (Figura 3.1 A y B); posteriormente se llevó a cabo una medición y corte para obtener la muestra correspondiente al horizonte (Figura 3.2). Para la caracterización del núcleo, las muestras fueron pulverizadas con un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino que fue utilizado en los análisis (Figura 3.3).

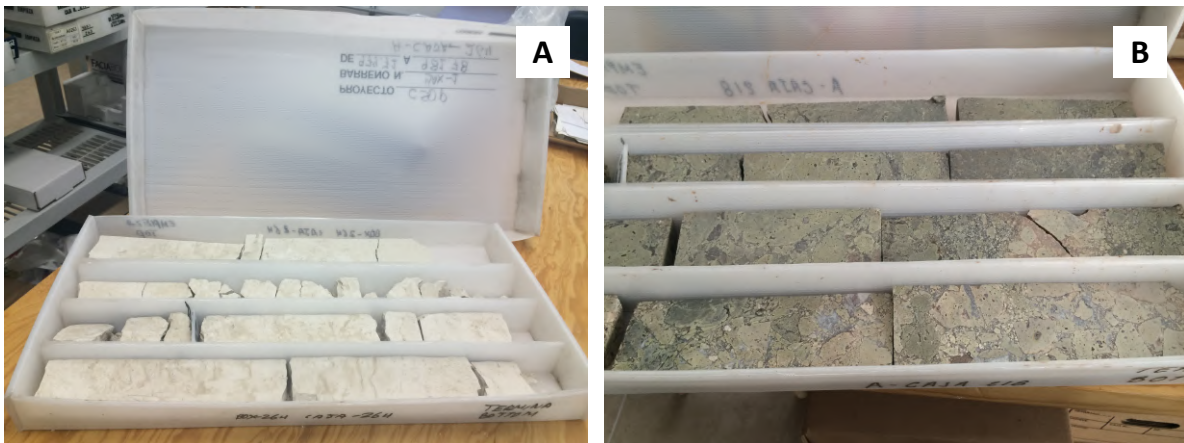


Figura 3.1. Cajas de núcleos de perforación de Yaxcopoil-1 en el laboratorio. A. Caja 264 y B. Caja 218.

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZACIÓN DEL NÚCLEO



Figura 3.2. Núcleo de perforación previo a su corte para la obtención de las muestras.

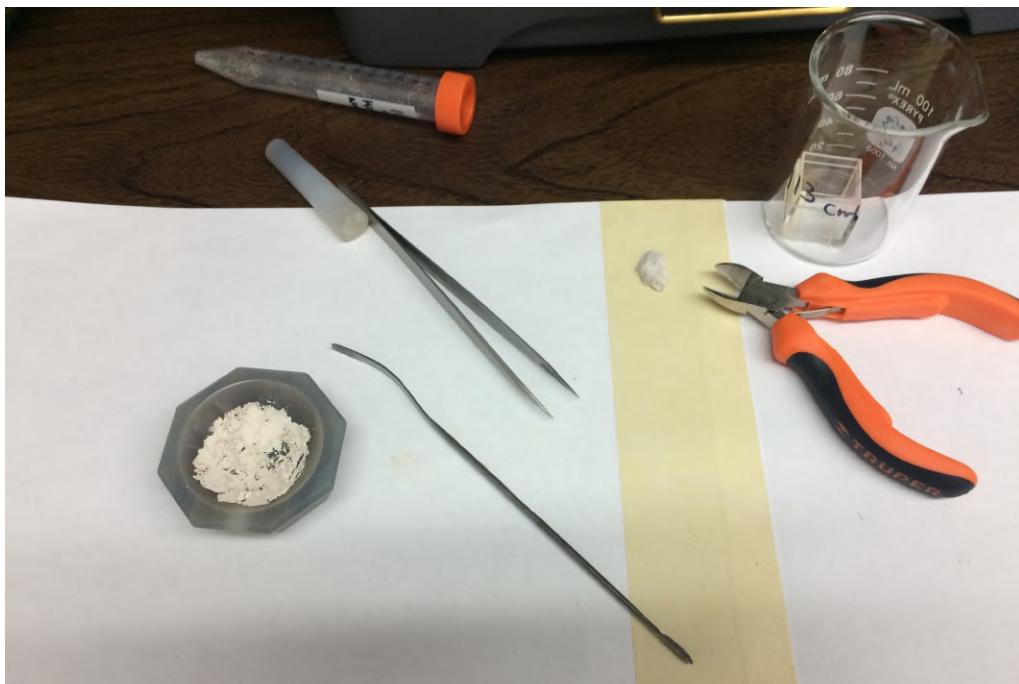


Figura 3.3. Pulverización de las muestras provenientes del núcleo de perforación.

A continuación, se explican cada una de las técnicas utilizadas para la caracterización del núcleo de perforación de Yaxcopoil-1.

3.2.1 Pirólisis-CG-MS

La técnica de Pirólisis y Cromatografía de gases (CG) acoplado a Espectrometría de masas (MS) corresponde a una herramienta analítica con la cual la muestra se introdujo en un equipo el cual fue calentado y se descompuso en gases y vapores inorgánicos y orgánicos denominados pirolizados, los cuales son más estables y que fueron analizados. Estos pirolizados posteriormente fueron separados cromatográficamente, en donde su separación se llevó a cabo por afinidad intrínseca de un compuesto en la fase estacionaria. Ya que fueron separados los pirolizados, se caracterizaron por espectrometría de masas, y los datos fueron analizados y se compararon para su identificación con bases de datos como National Institute of Standards and Technology (NIST) o Wiley 38. Los análisis se llevaron a cabo en el antiguo Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios, ahora nombrado Unidad de Laboratorios Dr. Rafael Navarro González en el Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) de la UNAM.

El equipo utilizado fue un Agilent Technologies como se puede observar en la Figura 3.4 A; se utilizó una probeta de pirólisis con una resistencia de platino en donde se colocó la muestra en un tubo de cuarzo con lana de cuarzo en cada extremo (Figura 3.4 B). Se purgo la cámara 3 veces con un flujo de helio a 600 PSI durante 3 minutos. Se utilizaron dos programas diferentes de pirólisis, uno lento y otro rápido. En la pirólisis lenta, el programa llegó a 200°C por 10 segundos, seguido de una rampa de temperatura de 10°C por milisegundo hasta alcanzar 1200°C y se mantuvo en isoterma hasta completar un análisis de 30 minutos. En la pirólisis rápida, se calentó a 200°C por 10 segundos, seguido de una rampa de temperatura de 10°C por milisegundo hasta alcanzar 1200°C y se mantuvo por 0.5, 1, 2 y 3 minutos. Se encontró que el método óptimo corresponde al calentamiento por un minuto en la pirólisis rápida ya que de esta manera se descomponen los sólidos en moléculas volátiles o gaseosas que fueron identificados de manera más fácil.

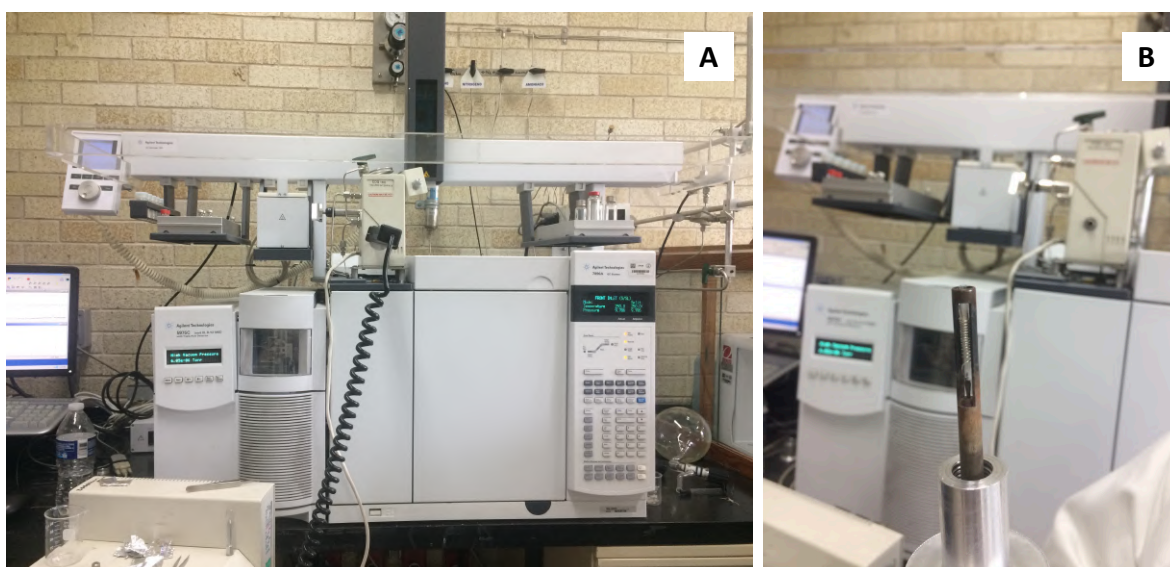


Figura 3.4. A. Equipo Agilent Technologies de Pirólisis-CG-MS y B. Probeta de Pirólisis.

3.2.2 DRX

La Difracción de Rayos X (DRX) es una técnica en la cual se obtiene la composición mineralógica de las muestras, la cual permite identificar a los minerales por su estructura cristalina y se basa en las interferencias ópticas generadas cuando la radiación pasa por una rendija de espesor y se compara la longitud de onda de la radiación. Al ser irradiados los compuestos por los rayos X ocurre una difracción con ángulos específicos que dependen de las distancias entre los átomos, y así pueden ser identificados con estándares utilizados en el laboratorio (Navarro, 2017). Los análisis de DRX se llevaron a cabo en el Laboratorio de Difracción de Rayos X en el Instituto de Geología.

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZACIÓN DEL NÚCLEO

Las muestras se prepararon para obtener una tableta la cual se introduce en el equipo (Figura 3.5). En donde una porción de la muestra se molió y tamizó a $<75\ \mu\text{m}$ utilizando una mano de mortero y mortero de ágata y se montó en soportes de aluminio para análisis de DRX. Las mediciones se llevaron a cabo en un difractómetro PANalytical Empyrean equipado con un detector PIXcel3D (Ver Figura 3.6 A y B), que funciona con un voltaje de aceleración de 45 kV y una corriente de filamento de 40 mA, utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$. Todas las muestras se midieron en un rango de ángulo de 2θ (2theta) de $4 - 80^\circ$, con un tamaño de paso de 0.04° y 40 s de tiempo de paso de exploración. El análisis semicuantitativo de las fases minerales detectadas se realizó mediante el método de relación de intensidad de referencia (RIR) que escala todos los datos de difracción a la difracción de materiales de referencia estándar. La base de datos de estructura cristalina inorgánica (ICSD) se utilizó para la identificación y cuantificación de las muestras (Hellenbrandt, 2004).



Figura 3.5. Preparación de las muestras para ser analizadas por DRX.

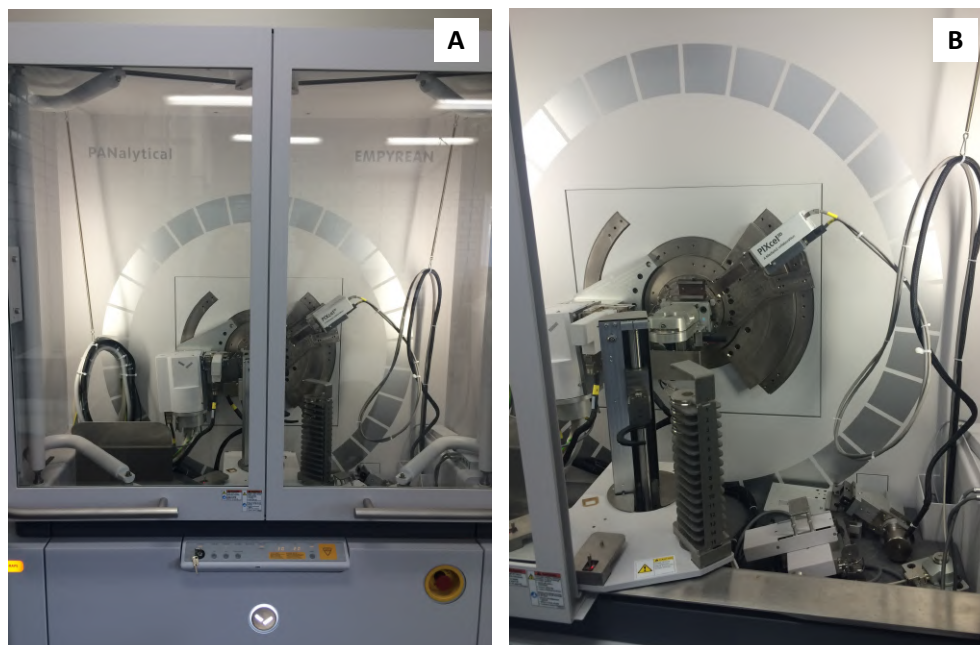


Figura 3.6. Difractómetro PANalytical Empyrean que se utilizó en los análisis de DRX. A. Difractómetro y B. Análisis de muestras.

3.2.3 TGA-DSC-MS

Los análisis térmicos se llevaron a cabo mediante mediciones simultáneas de análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) junto con el análisis de gases evolucionados por espectrometría de masas (MS). Con esta técnica se estudia el contenido de volátiles en la muestra. La termogravimetría registró de manera continua la masa de la muestra colocada en una atmósfera controlada (N_2) con un programa de temperatura controlado con una tasa de calentamiento de $20^\circ C$ por minuto hasta llegar a $1450^\circ C$ (Figura 3.7 A y B). La muestra puede perder peso debido a una descomposición o ganar peso por una reacción con el gas presente en la atmósfera. La calorimetría diferencial de barrido mide la diferencia de calor entre una muestra y una referencia medida en función de la temperatura. La técnica nos permite determinar si existen procesos exotérmicos (liberación de energía) o endotérmicos (absorción de energía). Los gases y vapores liberados por las muestras fueron analizados por un espectrómetro de masas tipo cuadrupolar en un rango espectral de 14 -120 unidades de masa atómica (uma), el cual permitió identificar la naturaleza química de los materiales (Navarro, 2017).

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZACIÓN DEL NÚCLEO

Los análisis se llevaron a cabo en la Unidad de Laboratorios Dr. Rafael Navarro González en el Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) de la UNAM. El instrumento utilizado fue un analizador térmico simultáneo Netzsch STA 449 F1 Jupiter (aparato TG-DSC / DTA) con un rango de temperatura de -150 a 1550°C utilizando dos hornos acoplados a un espectrómetro de masas Netzsch QMS 403 C Aëolos y una transformación Bruker Fourier espectrómetro infrarrojo Tensor 27 y Pulse TA. Una porción de la muestra se molió y tamizó a <75 µm usando una mano de mortero y mortero de ágata, y se introdujo en crisoles de alúmina (Al₂O₃). El análisis térmico se realizó entre 30 y 1450°C con una velocidad de calentamiento de 20°C min⁻¹ utilizando un flujo de nitrógeno de 70 cm³ min⁻¹. Los gases y vapores que evolucionaron a partir del análisis térmico fueron analizados por MS utilizando el modo de impacto de electrones a 70 eV, y la exploración del rango de masa fue de 14 a 120 m/z. El manual del sistema termogravimétrico de minerales se utilizó para identificar las fases minerales presentes en las muestras (Földvári, 2011). Además, los estándares minerales se ejecutaron bajo las mismas condiciones experimentales para fines de identificación. Se realizó una curva de calibración para CO₂ para determinar la cantidad de este gas liberado durante el análisis térmico del material objetivo. Otros gases detectados se cuantificaron utilizando la curva de calibración de CO₂ después de corregir las intensidades con sus secciones transversales de ionización a 70 eV.

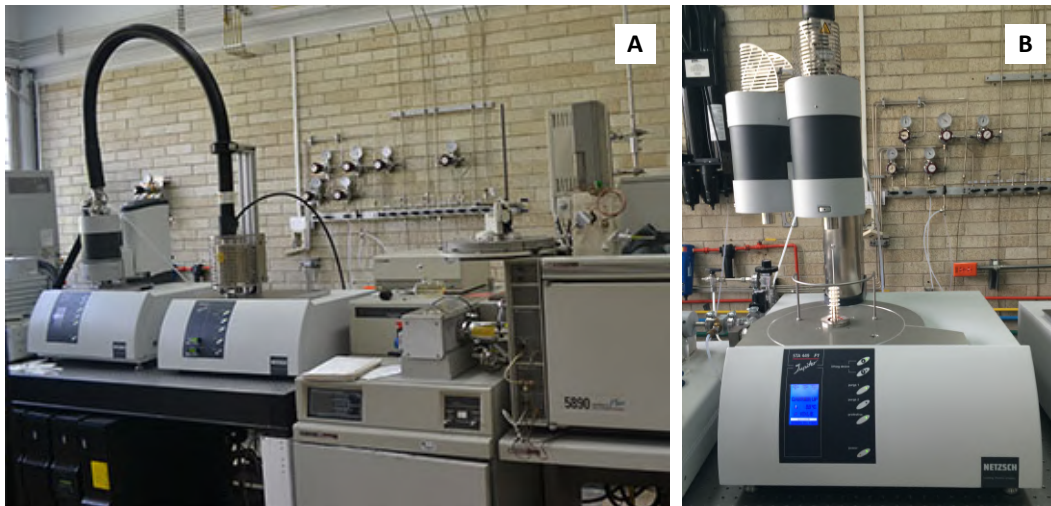


Figura 3.7. Analizador térmico TGA-DSC-MS Netzsch. A. TGA-DSC acoplado a MS y B. Portamuestra de analizador térmico.

3.2.4 FRX

El análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) se realizó con un escáner central AVAATECH AV60633, equipado con un tubo Oxford Instruments de rayos X y un detector de silicio X-PIPS de rayos X SDD con una ventana de berilio. El intervalo del núcleo analizado fue de 979.72 a 980.38 m en el pozo Yaxcopoil-1. Los parámetros de escaneo utilizados fueron: tamaño de paso de 10 mm, núcleo de hendidura de 10 mm, núcleo cruzado de tamaño de hendidura de 12 mm y tiempo de conteo de 10 s. Se realizaron tres corridas de exploración con 10 kV y 150 μ A, 30 kV con 500 μ A y 50 kV con 400 μ A. Los análisis se llevaron a cabo en el Laboratorio de Registros Geofísicos y Estratigrafía de Secuencias en el Instituto de Geofísica de la UNAM.



Figura 3.8. Analizador de Fluorescencia de rayos X.

3.3 RESULTADOS

A continuación, se mencionan los resultados obtenidos durante la caracterización del núcleo.

3.3.1 RESULTADOS Pirólisis-CG-MS

Para los experimentos llevados a cabo con pirólisis se utilizó la muestra a 980.13 m de Chicxulub.

En la Figura 3.9 se puede observar la variación en el tiempo de pirólisis de 0.5, 1, 1.5, 2 y 4 minutos; en donde se encontró que el tiempo optimo es a un calentamiento de un minuto ya que sale una mayor respuesta de dióxido de carbono debido a que la muestra es rica en carbonatos y es en lo que principalmente se descompone.

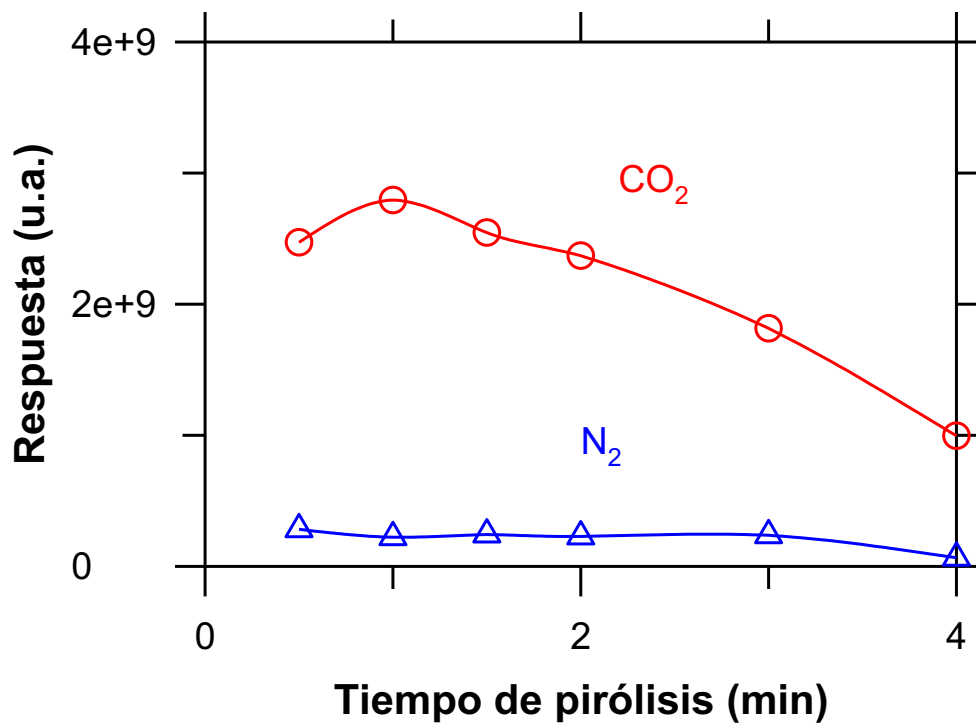


Figura 3.9. Efecto del tiempo de pirólisis en la volatilización del material para la muestra de 980.13 m.

En la figura 3.10 se puede observar el cromatograma reconstruido de pirólisis de un minuto de la muestra de 980.13 m. Por la técnica de pirólisis el carbonato de calcio se descompone en óxido de calcio y en dióxido de carbono. Es interesante observar la presencia de monóxido de carbono, cuyo origen puede ser de la materia orgánica en descomposición o de la descomposición de dióxido de carbono. La presencia de agua corresponde a la humedad de la muestra y en el sistema.

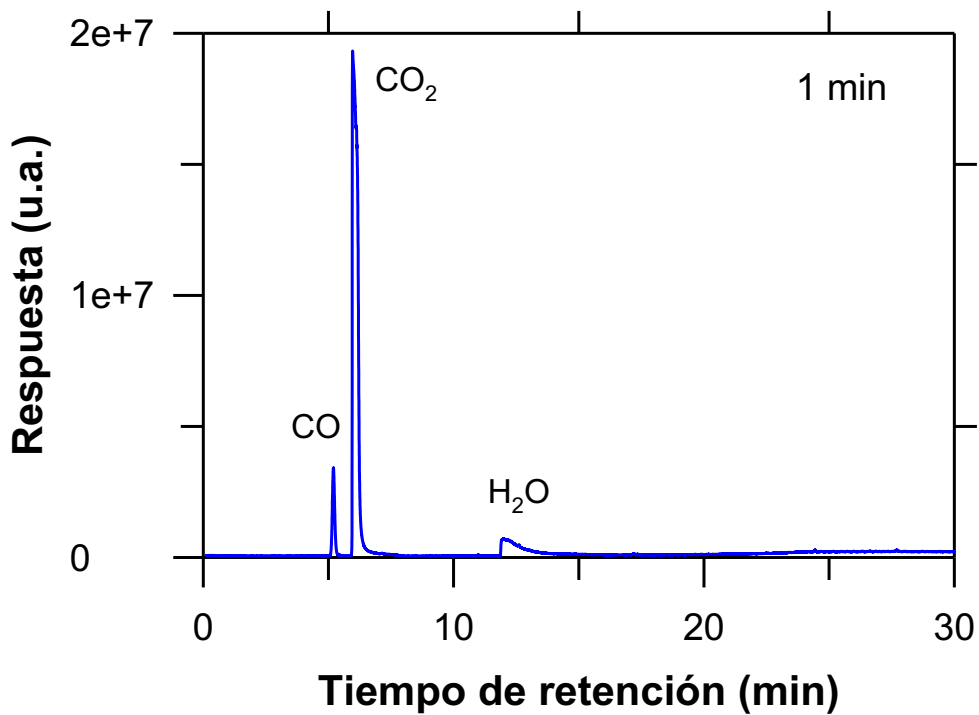


Figura 3.10. Cromatograma reconstruido de iones totales de pirólisis de los principales gases producidos a un minuto en la muestra de 980.13 m.

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZACIÓN DEL NÚCLEO

La Figura 3.11 muestra la curva de calibración de dióxido de carbono que se generó durante pirólisis de carbonato de calcio a 1200°C por un minuto. Se puede observar una tendencia lineal entre más muestra va a tener una respuesta más alta. El coeficiente de correlación no es muy alto debido a que fue muy difícil colocar con precisión pequeñas cantidades de carbonato de calcio que se utilizó para la calibración debido a que el carbonato usado no es tan denso como las muestras de Yaxcopoil-1 y con electricidad estática no se podía colocar correctamente en el tubo de cuarzo que se pirolizó.

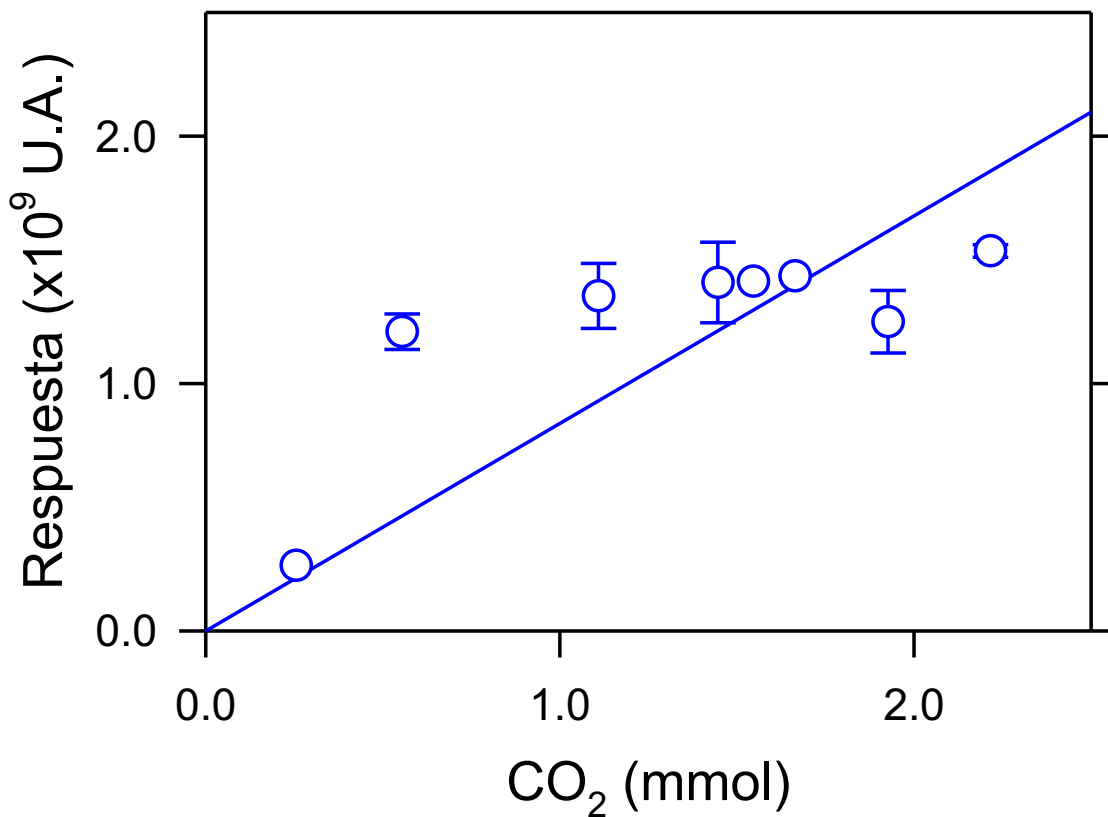


Figura 3.11. Curva de calibración de dióxido de carbono producido por pirólisis de carbonato de calcio a 1200°C por un minuto acoplado a un análisis de cromatografía de gases y espectrometría de masas.

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZACIÓN DEL NÚCLEO

En la Figura 3.12 se observan los gases que se detectaron por pirólisis para las muestras obtenidas del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 para profundidades desde 599.5 m a 1500.01 m. Cada punto fue repetido 4 – 5 veces para obtener datos estadísticamente confiables. En color rojo corresponde a dióxido de carbono que fue uno de los productos principales, en color azul oscuro se observa monóxido de carbono que se produjo en concentraciones mayores de lo que se esperaba por la descomposición de carbonatos a 1200°C. En color verde oscuro se observa al óxido nítrico (NO) que se produce en pequeñas cantidades pero que proviene probablemente de la descomposición de carbonatos. El color rosa corresponde a dióxido de azufre (SO₂); como la técnica es muy sensible se pueden detectar pequeñas cantidades de dióxido de azufre en muestras que previamente no se habían detectado por DRX y TGA-DSC-MS. Se detectaron por primera vez dos compuestos azufrados que corresponden a sulfuro de carbonilo (COS) en color azul claro y disulfuro de carbono (CS₂) en color amarillo, los cuales podrían ser de gran interés por sus efectos en la atmósfera al ser generadores de aerosoles de sulfatos. Se detectaron una gran cantidad de compuestos orgánicos en muchas muestras como por ejemplo etano (C₂H₆), eteno (C₂H₄) y otros hidrocarburos alifáticos entre C₃ y C₆; y aromáticos como benceno (C₆H₆) y tolueno (CH₃-C₆H₅). De estos compuestos orgánicos solo se analizó el eteno que se muestra en color negro debido a que es el más abundante y representativo de todos los compuestos orgánicos. Finalmente, se detectó por primera vez la presencia de compuestos organoazufrados como el tiofeno (C₄H₄S) en color verde, el cual es un compuesto aromático y que se ha encontrado presente en muestras de petróleo y recientemente en los sedimentos marcianos antiguos. En color morado se observa el límite K/Pg.

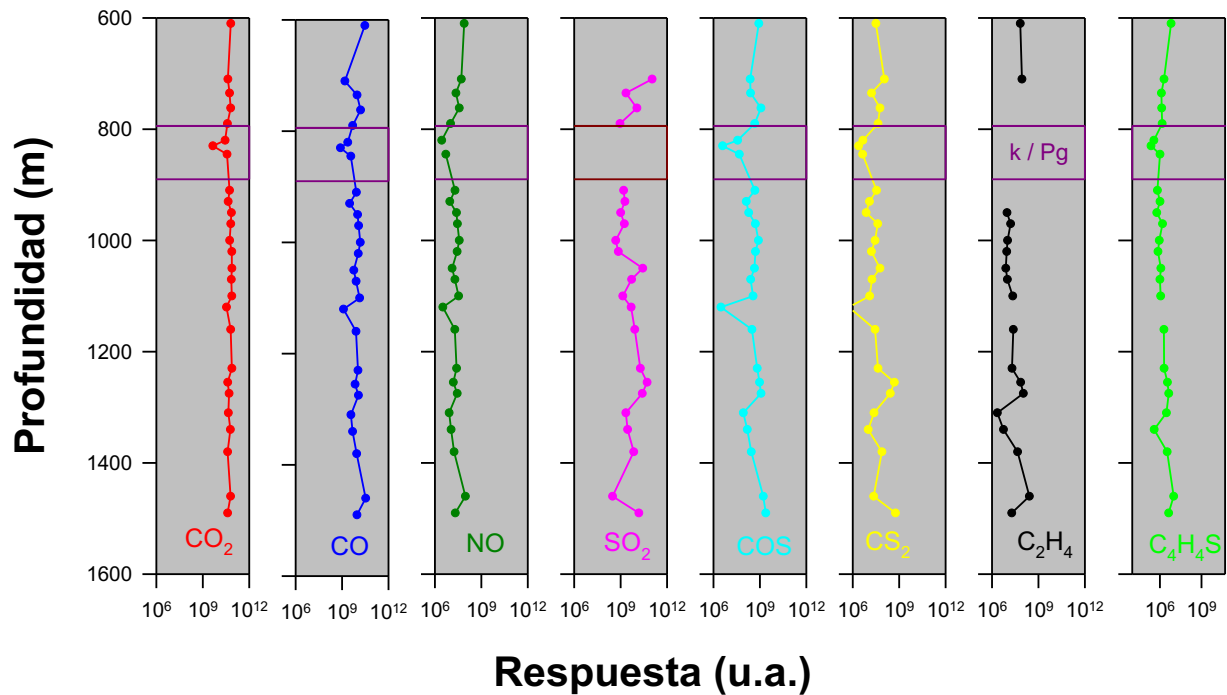


Figura 3.12. Principales gases detectados por pirólisis acoplada a espectrometría de masas de muestras obtenidas del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 para profundidades desde 599.5 m a 1500.01 m.

En los estudios de pirólisis de las muestras provenientes de Chicxulub como se mencionó previamente se encontró la presencia de tiofenos. La Figura 3.13 muestra un cromatograma para el ion selectivo 45 m/z que es característico para el anillo de los tiofenos. Se pueden observar la presencia de tres picos correspondientes a: primer pico tiofeno, segundo pico 2 metil tiofeno y el tercer pico 3 metil tiofeno. En este cromatograma se puede observar que el pico más abundante corresponde a 2 metil tiofeno para la muestra de 610 m de profundidad. Sin embargo, las abundancias varían entre estos picos para los diferentes perfiles del cráter de impacto. Se utilizó la muestra a 610 m de profundidad ya que es la que presentaba mayor abundancia del compuesto químico tiofeno y que se utilizó para su identificación como se muestra en la Figura 3.14.

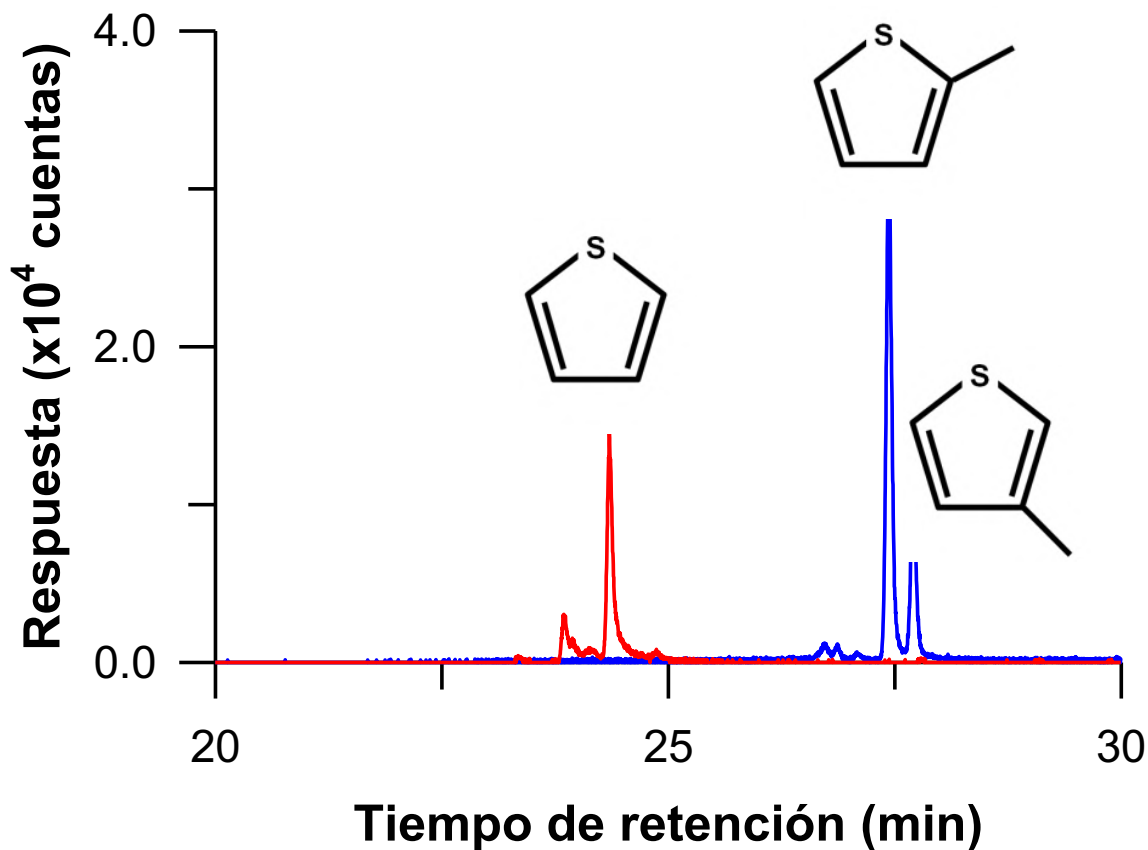


Figura 3.13. Cromatograma de ión selectivo (m/z 45) de volátiles liberados por pirólisis de núcleo de perforación Yaxcopoil-1 de la caja 93 correspondiente a una profundidad de 610.00 m. Los picos corresponden a tiofeno (C_4H_4S), 2-metil-tiofeno ($CH_3-C_4H_3S$) y 3-metil-tiofeno ($CH_3-C_4H_3S$).

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZACIÓN DEL NÚCLEO

La Figura 3.14 muestra los espectros de fragmentación por espectrometría de masas de los picos cromatográficos mostrados en la Figura 4.5 y que corresponden a tiofeno, 2 metil tiofeno y 3 metil tiofeno. Del lado izquierdo se muestran los espectros obtenidos experimentalmente y del lado derecho los espectros de la base de datos NIST. La Figura 4.7 muestra la ruptura molecular para los fragmentos de tiofenos al ser impactados electrónicamente en el espectrómetro de masas.

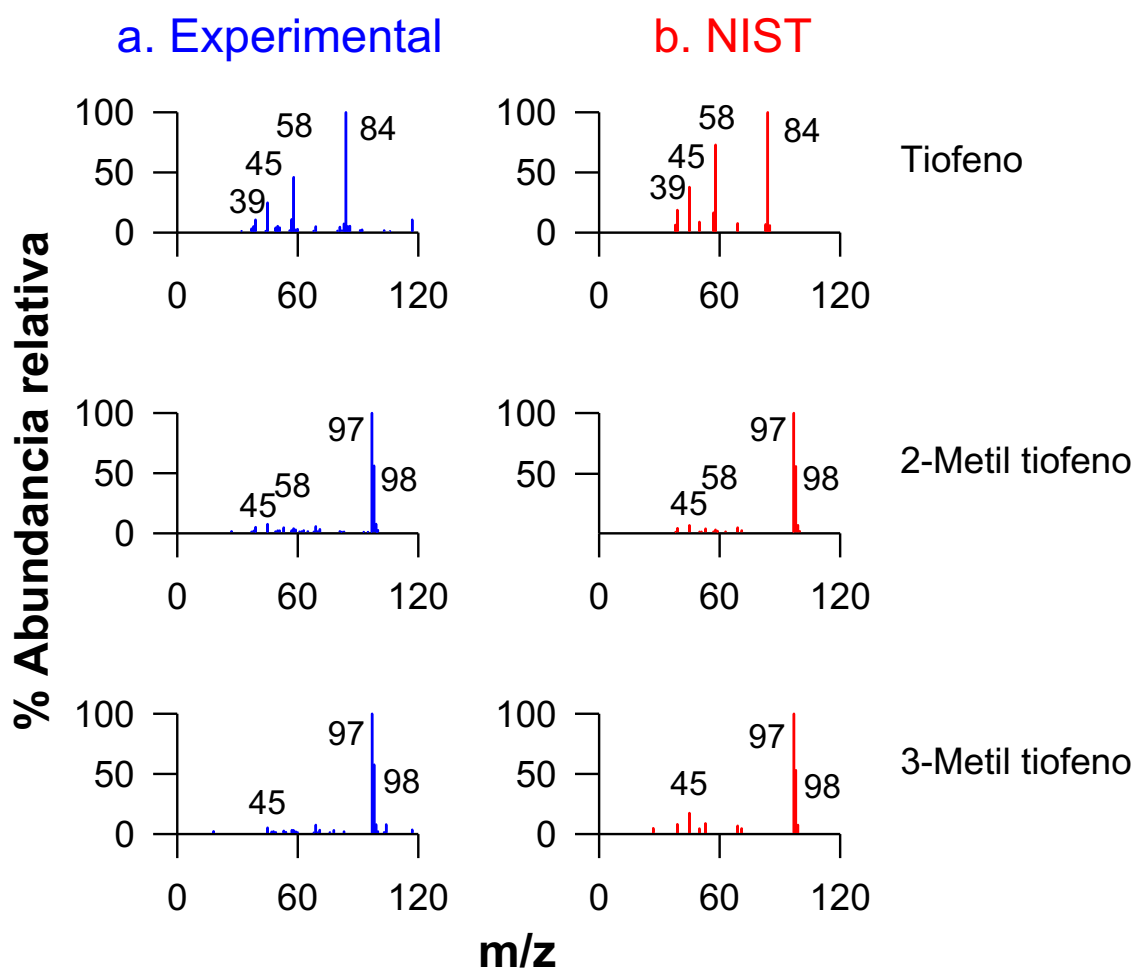


Figura 3.14. Espectros de masas obtenidos por la técnica de impacto electrónico de los tiofenos detectados por pirólisis de núcleo de perforación Yaxcopoil-1 de la caja 93 correspondiente a una profundidad de 610.00 m. Los espectros del lado izquierdo son los obtenidos experimentalmente y los derechos son de la biblioteca de espectrometría de masas del NIST.

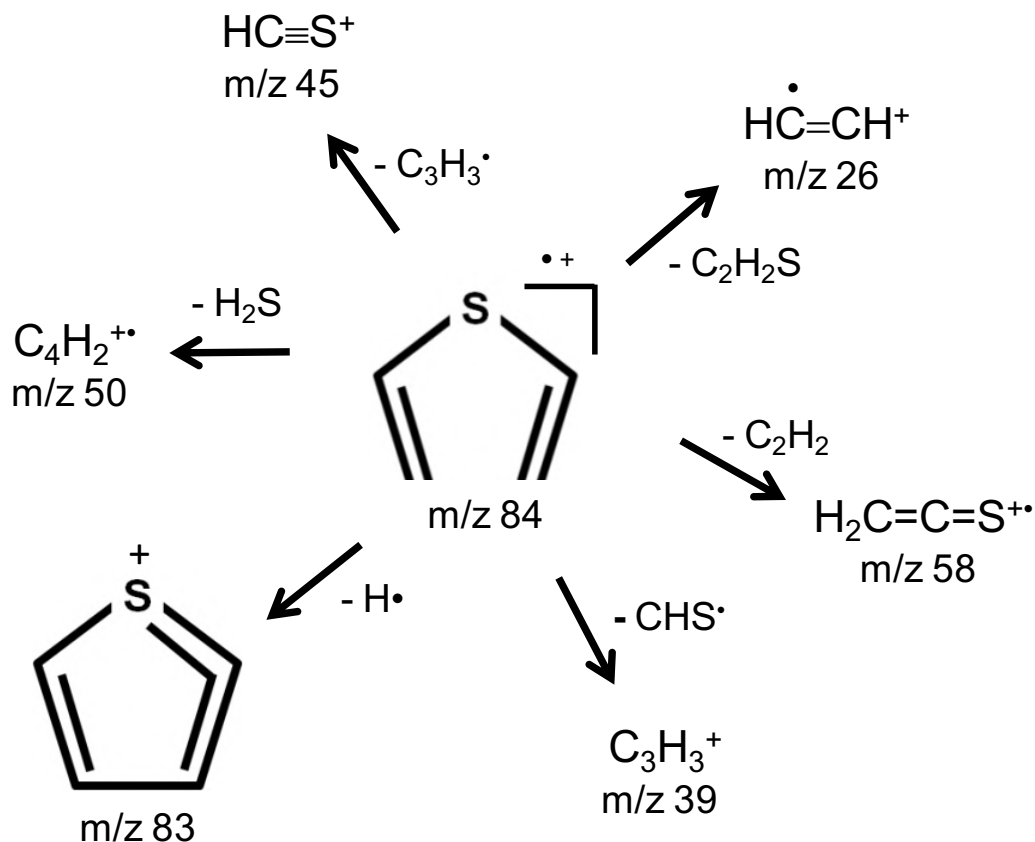


Figura 3.15. Fragmentación de tiofenos por medio de impacto electrónico en el espectrómetro de masas. (Modificado de Winkler *et al.*, 2002; Los números indican valores de m/z).

La Figura 3.16 muestra los perfiles correspondientes a tiofeno en color rojo en el panel a, 2 metil tiofeno en color azul en el panel b y 3 metil tiofeno en color verde en el panel c. En color gris se puede observar al límite K/Pg de todo el perfil. Los perfiles muestran tendencias similares con el 2-metil tiofeno como el más abundante, seguido por el tiofeno y finalmente el 3-metil tiofeno. En las capas superiores del Cretácico, las concentraciones más altas fueron de 70 – 150 ppm a una profundidad de 1460 m. Estos valores disminuyeron a 0.4- 4 ppm a 1310 m y luego aumentaron a 20 -50 ppm a 1275 m. Se pueden atribuir estas fluctuaciones a diferentes regímenes de productividad oceánica asociado a cambios en la profundidad entre las plataformas abiertas y los ambientes intermareales de Chicxulub (Stinnesbeck, 2004).

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZACIÓN DEL NÚCLEO

Finalmente, las concentraciones disminuyeron progresivamente a 4 -5 ppm a 910 m antes de alcanzar el límite de brecha de impacto a 894 m. La disminución de casi un orden de magnitud de tiofenos se pudo haber debido a cambios en la productividad oceánica debido a una tendencia de enfriamiento a largo plazo de la temperatura de la superficie del mar de casi 5°C para el Cretácico superior. La columna de agua del Paleo-Golfo de México tenía al menos 100 m en ese momento (Stinnesbeck, 2004). En las capas de brecha de impacto (894 -794.6 m), los niveles de tiofenos cayeron de 1 - 3 ppm a 830 m, siendo más pronunciados para el tiofeno. La fuerte disminución podría estar relacionada con el evento de extinción en masa inducido por el enfriamiento global de corta duración de la superficie del mar de 4 a 7°C durante la llamada fase de invierno nuclear (Vellekoop *et al.*, 2014). El invierno nuclear fue producido por la inyección de polvo y aerosoles que impedían el paso de luz ultravioleta y provocó una caída en la temperatura de la superficie durante los primeros meses o décadas posteriores al evento de impacto. Esta fase probablemente se amplificó por la inyección de gases volcánicos, aerosoles y cenizas emitidas a la atmósfera por el vulcanismo de la trampa de Deccan en la India (Renne *et al.*, 2015). Esto causó una disminución de los productores primarios afectando a la cadena trófica. Por encima de las capas de brechas de impacto, los niveles de tiofenos aumentaron rápidamente de 80 – 223 ppm a 610 ppm correspondientes al Paleógeno. Este aumento de 1 a 2 órdenes de magnitud en los niveles de tiofenos se asocia con una mayor productividad orgánica al final del invierno nuclear que aumenta las temperaturas de la superficie del mar a valores de fondo de 4 a 7 ° C, seguido de un evento de calentamiento adicional de ~2°C causado por la liberación de gases de efecto invernadero a la atmósfera a partir de la vaporización de rocas de carbonato (Vellekoop *et al.*, 2014 y Vellekoop *et al.*, 2018) y el vulcanismo de la trampa de Deccan (Renne *et al.*, 2015).

Los datos indican un cambio en los niveles de tiofenos por un factor de diez para 5 - 10°C de enfriamiento/calentamiento en la temperatura superficial del Paleo-Golfo de México somero. Estos resultados son relevantes también para latitudes altas y bajas porque los océanos polares fueron influenciados por climas tropicales al final del Cretácico (Zhang *et al.*, 2019). La productividad orgánica se correlaciona linealmente con el aumento de la temperatura para los procesos abióticos (Pearce *et al.*, 2019 y Marín-Yaseli *et al.*, 2018) y bióticos (Regaudi-de-Gioux y Duarte, 2012).

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZACIÓN DEL NÚCLEO

Con estos resultados se puede utilizar al registro de Chicxulub para resolver las tendencias climáticas de los tiofenos descubiertos recientemente en Marte (Eigenbrode *et al.*, 2018), como se puede observar en los apéndices.

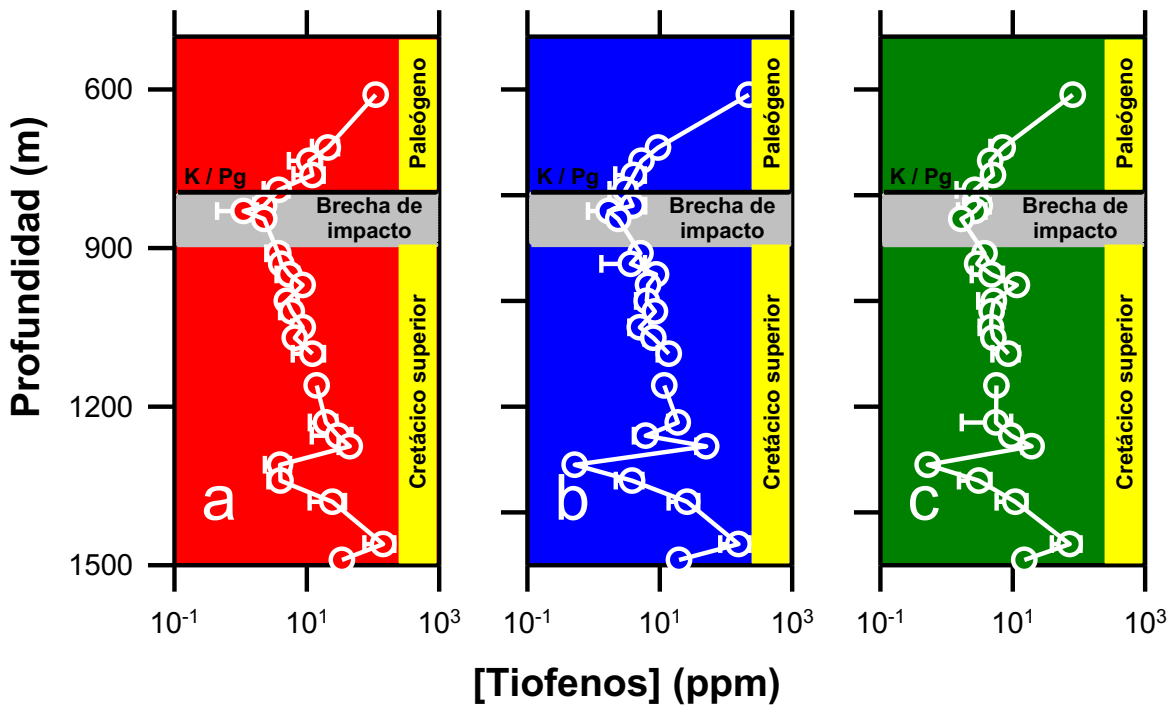


Figura 3.16. Perfiles de los tiofenos detectados por pirólisis-cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas de muestras obtenidas del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 para profundidades desde 599.5 m a 1500.01 m. Perfil A) Tiofeno, B) 2- metil tiofeno y C) 3- metil tiofeno. Los compuestos heterocíclicos fueron liberados durante el tratamiento térmico de polvo proveniente de Yaxcopoil-1 a 200°C por 10 s, después a 1200°C con una tasa de calentamiento de 10°C/ms, y finalmente se mantuvo a una temperatura constante por 60 s. Los gases fueron analizados por CG-MS.

3.3.2 RESULTADOS DRX

La Figura 3.17 muestra la composición química del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 del cráter de impacto Chicxulub para profundidades desde 599.5 m a 1500.01 m, un total de 92 horizontes determinada por difracción de rayos X. Se pueden observar 6 paneles correspondientes a los perfiles de carbonatos (CO_3^{2-}) en color rojo, sílice (SiO_2) en color rosa, aluminosilicatos (Al_2O_3 y SiO_2) en color azul cielo, sulfatos (SO_4^{2-}) en color azul oscuro, cloruros (Cl^-) de color verde y minerales compuestos de hierro ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) con una coloración café.

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZACIÓN DEL NÚCLEO

Las líneas grises muestran el intervalo en las profundidades del núcleo que corresponden a las fronteras del Cretácico-Paleógeno (K/Pg); mientras que la línea verde oscuro corresponde al horizonte 980.13 m utilizado para los experimentos de ablación láser. Se puede observar en lo que corresponde al primer panel a los minerales ricos en carbonatos en las muestras conformadas por calcita (CaCO_3) a una profundidad que va desde 1500.01 m hasta 1150 m; mientras que la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) se encontró principalmente a una abundancia relevante en profundidades mayores a 1200 m. En cuanto a siderita (FeCO_3) se encontró en una cantidad de 1% en horizontes como a 600 m, 630 m y 1128 m. En lo que corresponde al segundo panel se puede observar a los minerales compuestos por sílice (SiO_2) con una frecuencia mayor de cuarzo debido a su estabilidad a temperaturas bajas ($< 870^\circ\text{C}$) en el perfil de 600 m se encontró cristobalita que es la fase cúbica de alta temperatura ($> 1470^\circ\text{C}$) de sílice. En el tercer panel se pueden encontrar los aluminosilicatos cuyas fases comunes corresponden a plagioclasa intermedia ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ a $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), feldespato potásico ($(\text{K,Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$), arcillas, (silicatos hidratados de alumina $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) los cuales pueden ser de tipo esmectita, kaolinita, micaltita, vermiculita, paligorskita, zeolita y epidota ($\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$). En lo que corresponde al cuarto panel se encuentran a los sulfatos de los cuales se encontraron dos fases, el yeso ($\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) y anhidrita (CaSO_4). La mayor abundancia de yeso se encontró a 1400 m de profundidad mientras que la mayor abundancia de anhidrita se detectó a 1079 m. Para el quinto panel podemos observar a los cloruros, en el cual solo se detectó halita (NaCl) en los horizontes. En los resultados obtenidos en la maestría por Difracción de Rayos X se concluyó que no se había encontrado una gran abundancia de sulfatos debido a que las muestras tenían una separación de 40-50 m de profundidad, actualmente las muestras tienen una separación de 10 m de profundidad. Se puede observar que hay una mayor abundancia de sulfatos. Finalmente, para el último panel correspondiente a las fases de hierro se obtuvo una composición principalmente por hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), siderita (FeCO_3) y piritita (FeS_2).

En general, al observar los paneles en la gráfica la composición de las muestras fue principalmente de carbonatos.

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZACIÓN DEL NÚCLEO

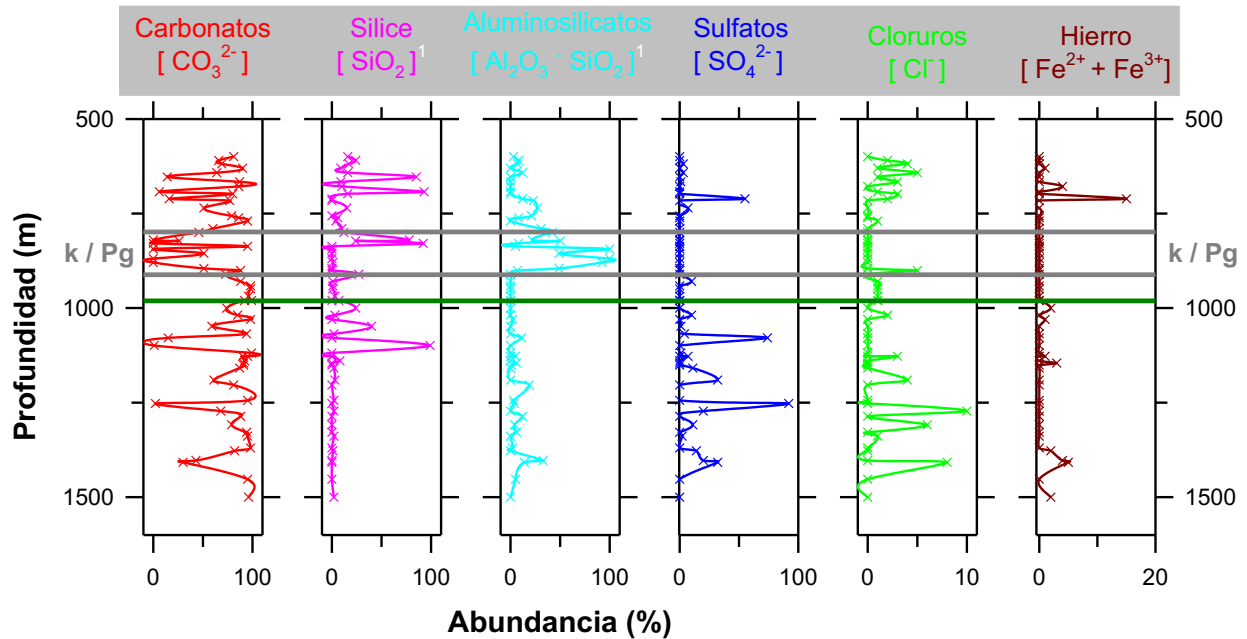


Figura 3.17. Composición química del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 para profundidades desde 599.5 m a 1500.01 m determinada por difracción de rayos X. Se pueden observar 6 horizontes que corresponden a los carbonatos (rojo), sílice (rosa), aluminosilicatos (azul claro), sulfatos (azul oscuro), cloruros (verde) y minerales de hierro (café). Las líneas grises muestran el intervalo en las profundidades del núcleo que corresponden a las fronteras del Cretácico-Paleógeno (K/Pg); mientras que la línea verde oscuro corresponde al horizonte 980.13 m utilizado para los experimentos de ablación láser.

Se llevaron a cabo análisis de DRX para descubrir una región rica en sulfatos entre 980 y 1130 m en el pozo Yaxcopoil-1. La concentración más alta se encontró a 1078.74 m como se muestra en la Figura 3.18; en consecuencia, este horizonte fue seleccionado para los experimentos.

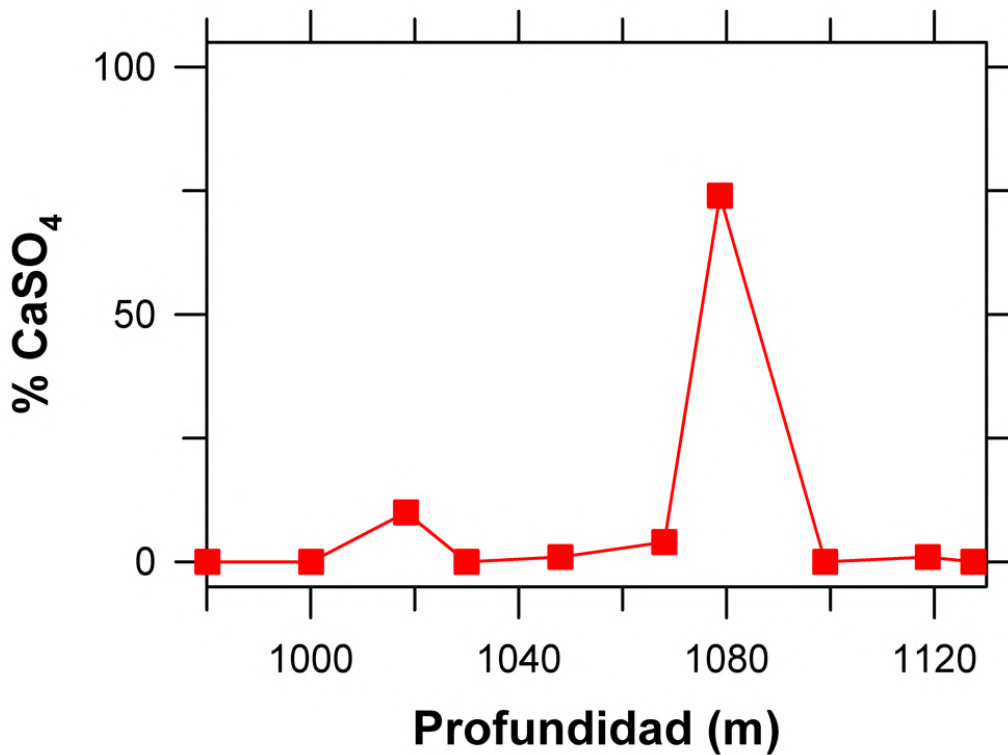


Figura 3.18. Perfil de sulfato de calcio (yeso, basinita y anhidrita) generado por DRX proveniente del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 a una profundidad de 980 a 1130m.

La Figura 3.19 a muestra el análisis por DRX de la capa rica en carbonatos. Las principales señales del difractograma corresponden a las siguientes fases minerales detectadas: 86% de calcita (CaCO_3), 6% de cuarzo (SiO_2), 6% de paligorskita ($\text{Mg}\cdot\text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$), 1% de halita (NaCl) y 1% de silvita (KCl). Las fases minerales que estuvieran presentes por debajo del 1% no se detectaron utilizando DRX. La Figura 3.19 b muestra el análisis DRX para la muestra rica en sulfatos. Las principales señales detectadas por el difractograma corresponden a las siguientes fases minerales: 74% de anhidrita, 15% de dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) y 11% de plagioclasa intermedia ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) dentro del grupo de feldespato.

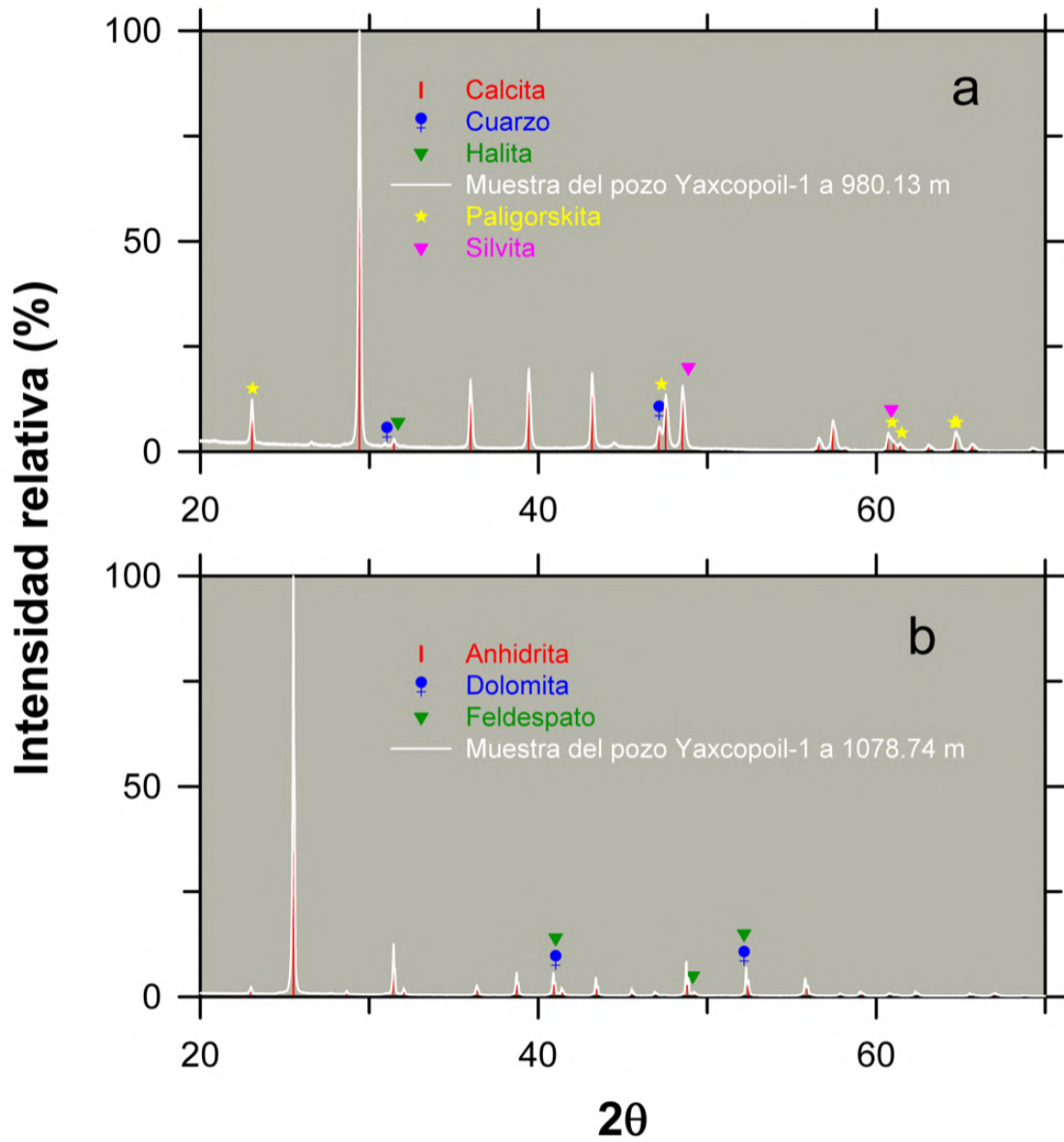


Figura 3.19. Patrón de DRX experimental para una muestra rica en carbonato (a) y rica en sulfato (b) del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 en Chicxulub. La fase principal identificada se muestra en rojo. Otras fases menos relevantes se muestran con otros símbolos.

3.3.3 RESULTADOS TGA-DSC-MS

En la Figura 3.20 se muestra como varía el contenido de los volátiles CO₂, SO₂, HCl y NO los cuales fueron liberados térmicamente en los diferentes horizontes del núcleo de Chicxulub los cuales pudieron ser detectados por espectrometría de masas. Para todas las muestras correspondientes a los horizontes del núcleo de perforación se llevaron a cabo análisis de TGA-DSC-MS por duplicado y en algunos casos triplicados, posteriormente se promediaron y se obtuvo una desviación estándar de los análisis en donde los valores fueron graficados con barras de error. Se puede observar como varían los diferentes gases a lo largo de los diferentes horizontes del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 para profundidades que van desde 599.5 m a 1500.01 m. El CO₂ fue el componente principal y se puede observar en color rojo; en las secuencias se obtuvo un valor de ~ 800 g de CO₂ / kg de roca. Hay máximos de abundancia que varían de 30 - 100 g de CO₂ / kg de roca a profundidades de 640 m, 700 m, 820 m y 1400 m. A una profundidad de 880 m y 1079 m se encontró la menor cantidad de CO₂ en donde varió entre 5 - 10 g de CO₂ / kg de roca. El SO₂ se puede observar en color azul con una concentración de 1 - 3 g de SO₂ / kg de roca. Se pudo observar una máxima concentración a una profundidad de 1079 m y 1400 m con un valor de 18 - 94 g de SO₂ / kg de roca. El perfil de HCl se observa con una coloración verde el cual en general está presente en concentraciones bajas las cuales variaron de 0.06 - 1.6 g de HCl / kg de roca. Finalmente, el NO se observa en rosa, también con un valor bajo al tener una concentración de 0.05 - 1.5 g de NO / kg de roca. La línea que se observa en verde oscuro corresponde al horizonte de 980.13 m mientras que las líneas grises corresponden al límite K/Pg.

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZACIÓN DEL NÚCLEO

Con los datos de TGA-DSC-MS mostrados en la Figura 3.20 se obtuvieron los valores promedio integrando el área bajo las curvas de cada panel de la figura de los componentes principales. Se llevó a cabo este análisis para las muestras de las capas de 900 m a 1500.01 m (que se encuentran por debajo del límite K/Pg) y que generaron por volatilización térmica 387.2 g de CO₂ por kg, 9.9 g de SO₂ por kg, 0.7 g de HCl por kg y 0.4 g de NO por cada kg de muestra.

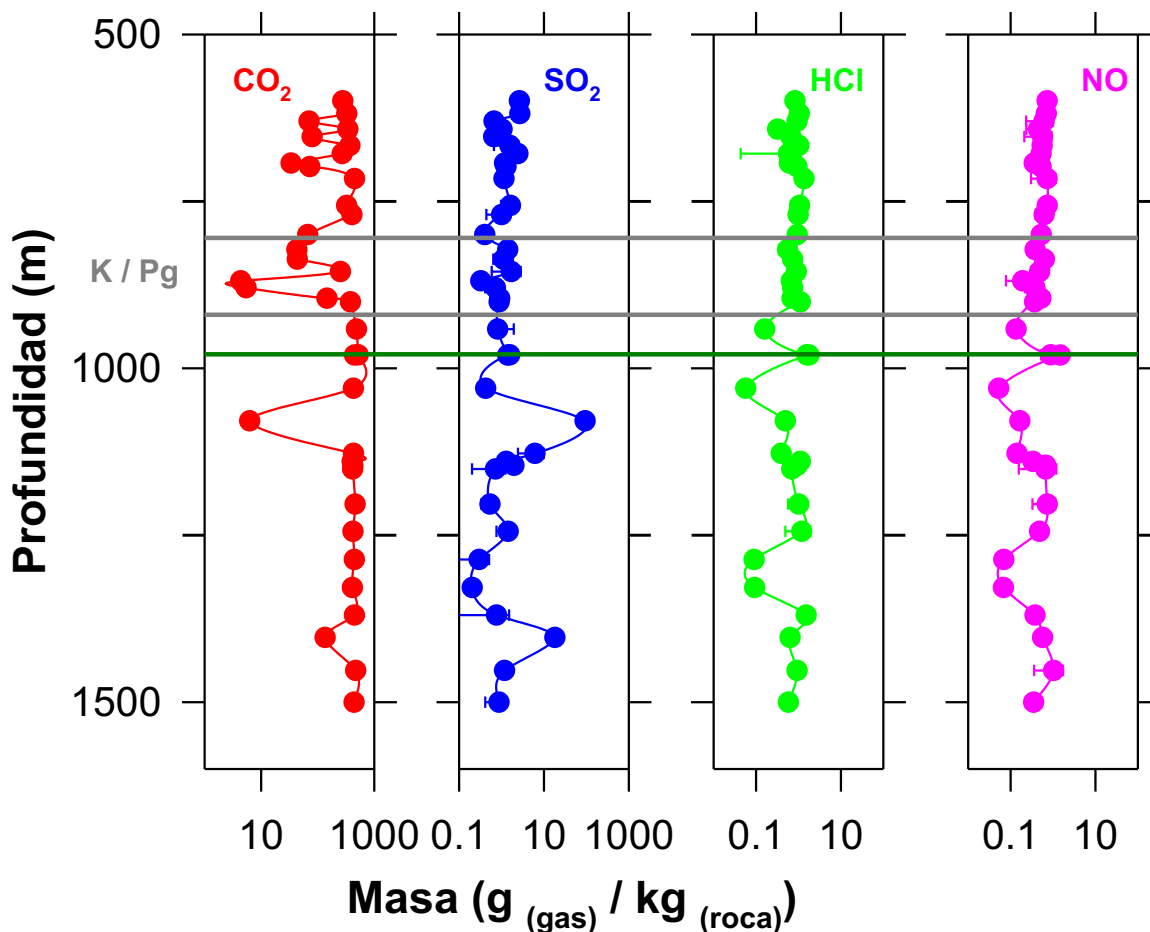


Figura 3.20. Volátiles liberados del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 para profundidades desde 599.5 m a 1500.01 m determinada por TGA-DSC-MS. En color rojo se muestra al dióxido de carbono (CO₂), de color azul al dióxido de azufre (SO₂), con un color verde al cloruro de hidrógeno (HCl); y de color rosa al óxido nítrico (NO). Las líneas grises muestran el intervalo en las profundidades del núcleo que corresponden a las fronteras del Cretácico-Paleógeno (K/Pg); mientras que la línea verde oscuro corresponde al horizonte 980.13 m utilizado para los experimentos de ablación láser.

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZACIÓN DEL NÚCLEO

En la Figura 3.21 se pueden observar las curvas de TGA, DSC y MS para la muestra rica en carbonato. La parte a muestra las curvas derivadas por análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) mientras que la sección b muestra el análisis de gas evolucionado durante el tratamiento térmico de la muestra rica en carbonato. El material muestra una descomposición endotérmica que comienza a 630°C y termina a 790°C. La pérdida de peso del material se correlaciona con una liberación importante de CO₂ a aproximadamente 780°C. Este comportamiento es característico de la descomposición térmica de la calcita según la reacción 2:



La descomposición térmica de la calcita se ha investigado ampliamente (Palandri *et al.*, 1993; Criado *et al.*, 1995; Wang y Thomson, 1995; Sanders y Gallagher, 2002; Földvári, 2011). La reacción 2 es reversible (Criado *et al.*, 1995). En condiciones experimentales, los gases desprendidos se llevan del horno al instrumento del espectrómetro de masas. Por lo tanto, la reacción 2 se completa; sin embargo, en un análisis adiabático, el óxido de calcio (CaO) reacciona nuevamente con el CaCO₃ para formar CO₂, alcanzando un equilibrio que depende de la presión parcial de CO₂ y la temperatura en el sistema (Criado *et al.*, 1995). El DSC muestra un pico endotérmico adicional a 1370°C que está asociado a una transición de fase de los minerales refractados. Hay una liberación de CO₂ a baja temperatura de 230°C a 625°C representada por los picos centrados a 280°C, 419°C, 513°C y 600°C que indican la presencia de otras fases minerales de carbonato en baja abundancia (<0.6%) que se correlacionan con hidromagnesita (3MgCO₃·Mg(OH)₂·3H₂O) y magnesita (MgCO₃). También hubo una liberación de alta temperatura a 840°C que se correlaciona con baja abundancia (<0.02%) de dolomita (MgCa(CO₃)₂). La Figura 4.15 b también muestra la liberación de NO, HCl y SO₂ a temperaturas superiores a 550°C que indican la existencia de fases minerales que contienen nitratos, haluros y sulfatos en baja abundancia. Se estimó que las masas de volátiles liberados térmicamente por kilogramo de muestra fueron: 375.0 ± 30.1 g de CO₂, 1.2 ± 0.3 g de SO₂, 1.5 ± 0.3 g de HCl, y 1.3 ± 0.5 g de NO. Estos valores representan estimaciones superiores de los gases que pueden liberarse en el experimento de impacto de la simulación a medida que la pluma con ablación láser se expande en un proceso adiabático (Cai *et al.*, 2019).

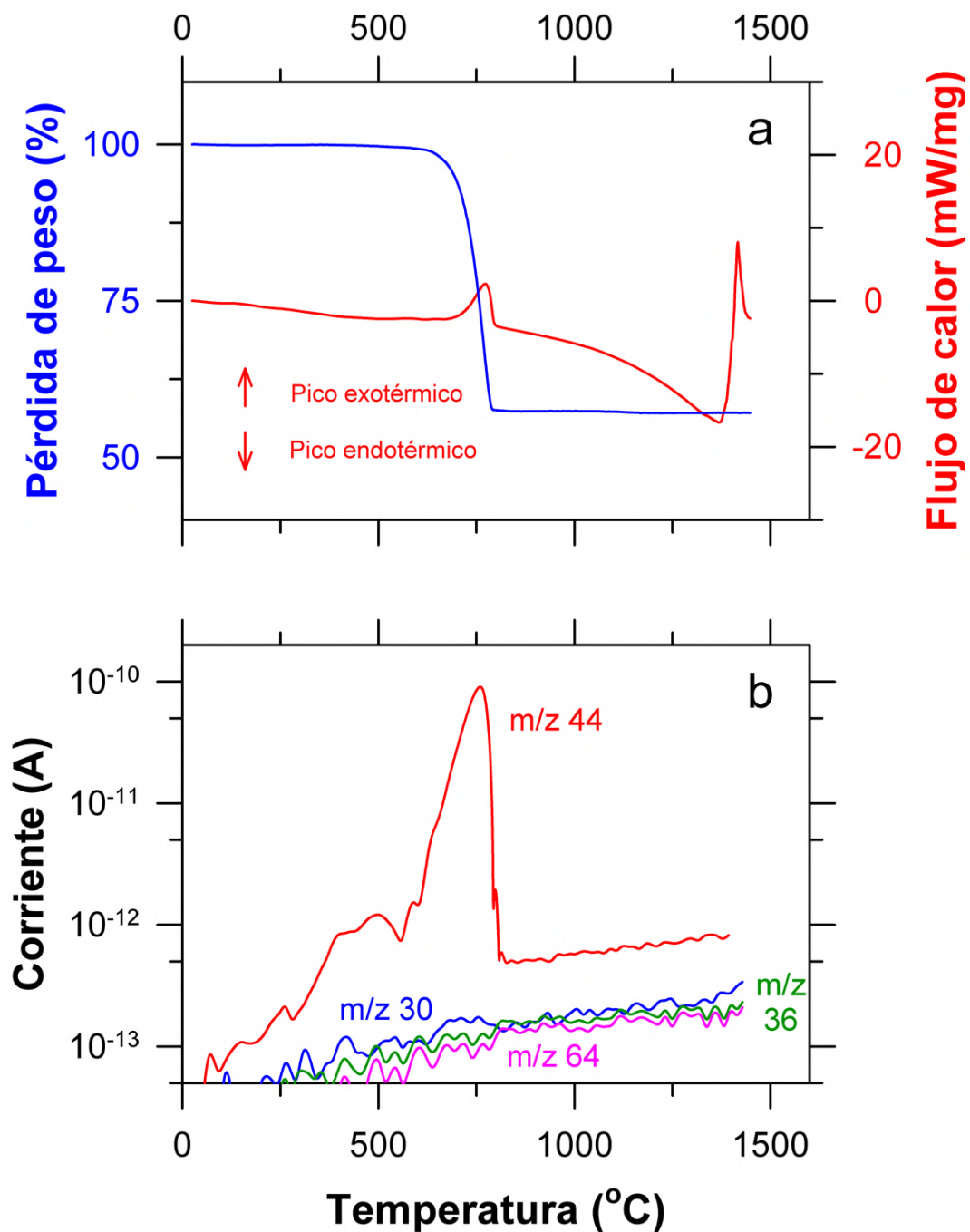


Figura 3.21. Curvas de TGA y DSC (a) y tendencia de MS (b) de la evolución de gases en la capa rica en carbonatos de Yaxcopoil-1. Los gases mostrados corresponden a NO ($m/z=30$), cloruro de hidrógeno (HCl, $m/z=36$), CO_2 ($m/z=44$), y SO_2 ($m/z=64$).

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZACIÓN DEL NÚCLEO

En la Figura 3.22 se pueden observar las curvas de TGA, DSC y MS para el horizonte rico en sulfatos. La sección 3.22 a muestra las curvas derivadas por análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC); mientras que la sección b muestra el análisis de gas evolucionado durante el tratamiento térmico de la muestra de Yaxcopoil-1. La curva DSC ilustrada en la parte a muestra dos picos endotérmicos centrados en 11226 y 14035°C. El primer pico corresponde a la transición β - α de CaSO_4 (Newman, 1941). Por encima de ese valor y a temperaturas más altas, $\text{CaSO}_4\alpha$ se descompone lentamente en CaO de acuerdo con la reacción 3 (Swift *et al.*, 1976):



En un sistema adiabático, la reacción 3 es reversible (Newman, 1941). El segundo pico endotérmico corresponde a la fusión de la mezcla eutéctica de $\text{CaSO}_4\alpha$ y CaO (Newman, 1941). La curva de TGA para la muestra de sulfatos presenta una pérdida de peso importante (~56.5%) que comienza después de 1200°C y termina en ~1420°C que corresponde a la descomposición de $\text{CaSO}_4\alpha$ de acuerdo con la reacción 3 (Swift *et al.*, 1976). Se produce una pérdida menor de peso (~1%) entre 520 y 850°C que se correlaciona con la descomposición de dolomita (Földvári, 2011; Gunasekaran y Anbalagan, 2007). La dolomita se descompone en dos pasos (Földvári, 2011; Valverde *et al.*, 2015), formando primero CaCO_3 y óxido de magnesio (MgO) según la reacción 4:



Posteriormente, el CaCO_3 se descompone según la reacción 4. La presencia de plagioclasa intermedia no fue observada por TGA y DSC debido a su baja abundancia y su pérdida de masa y recristalización ocurre en un amplio rango de temperatura (Földvári, 2011) que probablemente fue enmascarado por otras características más destacadas.

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZACIÓN DEL NÚCLEO

La Figura 3.22 b muestra los análisis MS de los gases generados durante el análisis térmico de la muestra rica en sulfato. El principal gas liberado fue SO₂ correspondiente a la descomposición de anhidrita. El segundo gas más abundante es el CO₂ que se correlaciona con la descomposición de la dolomita. La evolución de NO y HCl sugiere la existencia de fases minerales menores que contienen nitratos y haluros. Curiosamente, estos gases se liberan a la misma temperatura que el SO₂, lo que indica que los minerales están atrapados dentro de los cristales de anhidrita. Se estima que las masas de volátiles liberados térmicamente por kilogramo de muestra objetivo fueron: 348.2 ± 32.0 g de SO₂, 71.6 ± 5.7 g de CO₂, 5.7 ± 0.6 g de HCl, y 1.4 ± 0.01 g de NO. Estos valores representan estimaciones superiores de los gases que pueden liberarse en el experimento de impacto de la simulación con ablación láser a medida que la pluma se expande en un proceso adiabático (Cai *et al.*, 2019).

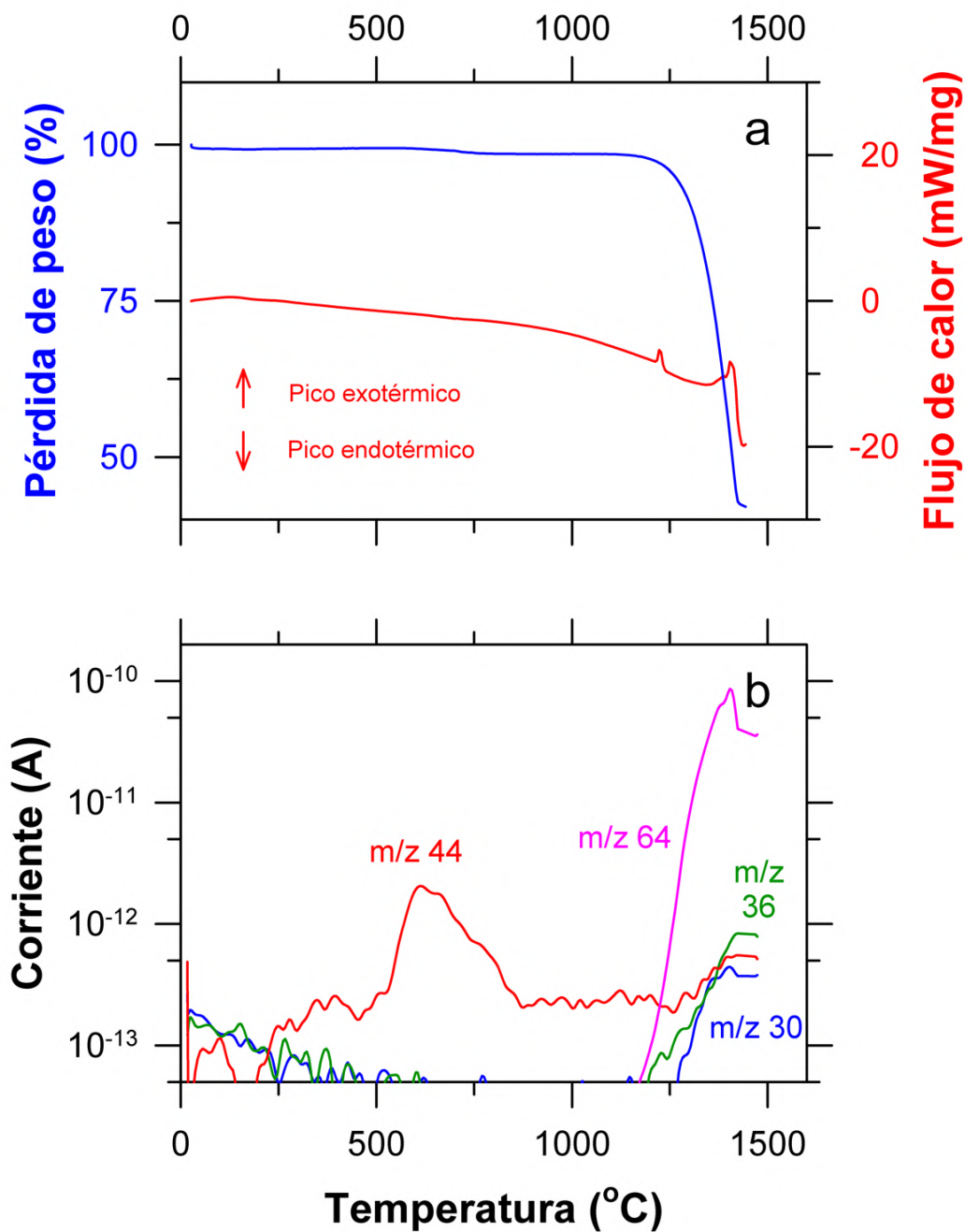


Figura 3.22. Curvas de TGA y DSC (a) y tendencia de MS (b) de la evolución de gases en la capa rica en sulfatos de Yaxcopoil-1. Los gases mostrados corresponden a NO ($m/z=30$), cloruro de hidrógeno (HCl, $m/z=36$), CO_2 ($m/z=44$), y SO_2 ($m/z=64$).

3.3.4 RESULTADOS FRX

La muestra utilizada en este estudio se tomó a la profundidad de 980.13 m. El análisis de fluorescencia de rayos X se realizó en el intervalo entre 979.75 a 980.38 m del pozo Yaxcopoil-1. La abundancia de Si no varió, mientras que las de Ca y Fe tuvieron fluctuaciones que mostraron un patrón similar. Como se ve en la Figura 3.23, la abundancia de carbonato de calcio varió dentro del núcleo, mostrando el mayor contenido entre 980.08 y 980.22 m, que fue la región seleccionada para los análisis detallados en el estudio.

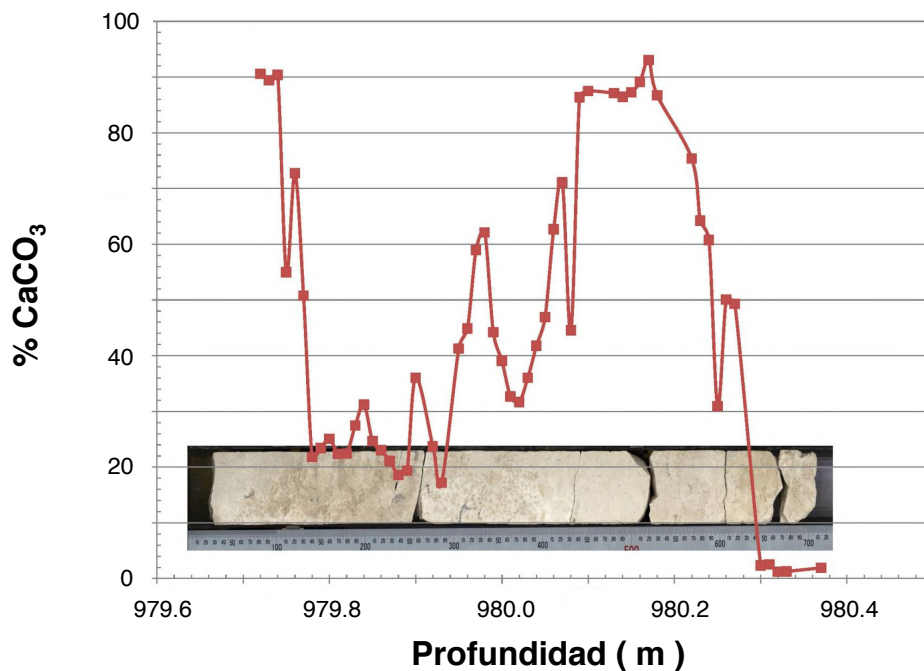


Figura 3.23. Escaneo del núcleo por FRX para el perfil de carbonato de calcio en el pozo de Chicxulub Yaxcopoil-1 desde una profundidad de 979.75 a 980.38m.

3.4 Conclusiones

La caracterización consistió en un análisis de 92 horizontes del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 en el cráter Chicxulub, de una profundidad que varió desde 599.5 a 1500.01m. Las técnicas utilizadas fueron Pirólisis acoplado a cromatografía de gases- espectrometría de masas (Pirólisis-CG-MS), Difracción de Rayos-X (DRX), Termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido acoplado a espectrometría de masas (TGA-DSC-MS) y Fluorescencia de Rayos-X (FRX).

Con la técnica de Pirólisis-CG-MS se encontró la presencia del elemento tóxico monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), el contaminante del aire dióxido de azufre (SO₂), al igual que sulfuro de carbonilo (COS) y disulfuro de carbono (CS₂), los cuales generan aerosoles ricos en azufre al descomponerse por la radiación UV y tienen un efecto importante en la estratósfera. En el análisis de los horizontes, también se encontraron los compuestos orgánicos como el tiofeno, 2 metil-tiofeno y 3 metil-tiofeno en Chicxulub y que son importantes en estudios de paleoclimatología al igual que compuestos de hidrocarburos como el eteno (C₂H₄) en los horizontes. La composición del núcleo fue similar en las diferentes profundidades investigadas.

Por medio de la técnica de DRX para el horizonte rico en carbonatos la composición de las fases minerales fue de: 86% de calcita (CaCO₃), 6% cuarzo (SiO₂), 6% paligorskita (Mg·Al)₂Si₄O₁₀(OH)·4(H₂O), 1% halita (NaCl), y 1% silvita (KCl). En cuanto al horizonte rico en sulfatos la composición fue de: 74% de anhidrita, 15% dolomita (MgCa(CO₃)₂), y 11% plagioclasa intermedia (NaAlSi₃O₈ – CaAl₂Si₂O₈) en el grupo de los feldespatos.

Los gases liberados por la volatilización térmica (TGA a 1450°C) por kilogramo de muestra bajo condiciones adiabáticas para los carbonatos fue de: 375.0 ± 30.1 g de CO₂, 1.2 ± 0.3 g de SO₂, 1.5 ± 0.3 g de HCl, y 1.3 ± 0.5 g de NO. Para los sulfatos, los gases liberados por kilogramo fueron de: 348.2 ± 32.0 g de SO₂, 71.6 ± 5.7 g de CO₂, 5.7 ± 0.6 g de HCl, y 1.4±0.01 g de NO.

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZACIÓN DEL NÚCLEO

Ambas capas tenían dolomitas, silicatos, filosilicatos y haluros. Por medio de FRX se encontró que el horizonte con más abundancia de carbonatos es a 980.13m.

SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

En el capítulo 4 se muestra la parte de la simulación del impacto por ablación láser por medio de Shadowgrafía y Espectroscopia al igual que los resultados obtenidos.

4.1 Introducción

El uso de láser es una forma conveniente de generar plumas de vapor de impacto que pueden ser reproducibles en el laboratorio; sin embargo, un problema es que la ganancia de entropía de la pluma difiere de la pluma generada en realidad durante un impacto de asteroide. Una pluma de impacto de asteroide se caracteriza por tener temperatura baja (≤ 10000 K) y alta presión (≥ 500 bar) con baja ganancia de entropía ($4-6$ kJ K⁻¹ kg⁻¹) (Kadono *et al.*, 2002; Sugita *et al.*, 2003). A diferencia, una pluma inducida por láser se caracteriza por tener alta temperatura ($\geq 1 \times 10^4$ K) y baja presión (≤ 10 bar) con ganancia alta de entropía (> 8 kJ K⁻¹ kg⁻¹, Kadono *et al.*, 2002; Sugita *et al.*, 2003). La pluma de impacto generada experimentalmente en los estudios de doctorado tiene una temperatura templada de $\sim 1.8(\pm 0.1) \times 10^4$ K y presión más alta, ~ 103 bar. Esta condición se alcanzó ya que el pulso del láser fue con baja energía (50 mJ) y a que se utilizó una atmósfera en la simulación. Las plumas de impacto inducidas por el láser varían significativamente dependiendo si estaban al vacío o en presencia de una atmósfera. Al vacío, la pluma se expande libremente de manera radial fuera del centro a una velocidad constante formando una nube semi-elíptica (Budtz-Jørgensen *et al.*, 2005; Cirisan *et al.*, 2011). Si se simula en presencia de una atmósfera, la expansión ocurre en un proceso de dos etapas; en la primera etapa, el calentamiento repentino de la superficie de material aumenta rápidamente la presión del aire por encima de la zona de ablación, creando una onda de choque que se expande formando una nube semi-elíptica, mientras que en la segunda etapa, la colisión de la onda de choque con la pluma de impacto hace que se desacelere (Budtz-Jørgensen *et al.*, 2005; Cirisan *et al.*, 2011; Wen *et al.*, 2007a y 2007b).

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

La presencia de una sobrepresión en la parte de enfrente de la onda de choque genera un efecto protector de la pluma de impacto previniendo que se mezcle con el aire externo hasta que la presión atmosférica se equilibra con la de la onda de choque. Se puede asumir que la pluma de impacto de Chicxulub se expandió bajo condiciones al vacío debido a que el diámetro del asteroide de 10-15 km se compara con la altura de la tropósfera y consecuentemente la expansión de la pluma ocurrió en la estratosfera que tenía una presión considerablemente más baja que la que se utilizó en este estudio. Sin embargo, el asteroide se destruyó cuando impactó en la superficie y la pluma de impacto se formó por la volatilización de los sedimentos marinos a presión atmosférica.

Al conocer la composición química al igual que la temperatura, densidad de electrones, presión y la capacidad de calor específico de la pluma de impacto es importante para desarrollar modelos que predigan la naturaleza de las especies químicas y las fases minerales formadas para determinar sus efectos en el ambiente y la atmósfera.

Otro reto que se tiene es escalar los experimentos en el laboratorio con los impactos en la superficie de los planetas para cráteres simples y complejos (Housen *et al.*, 1983; Pierazzo y Melosh, 2000; Wünnemann *et al.*, 2011). El modelar la pluma eyectada por el láser provee limitaciones para las plumas de expansión en experimentos del laboratorio (Richardson, 2011). El análisis de Richardson (2011) provee una perspectiva interesante en la formación de la pluma, expansión y la caída centrándose en modelos numéricos hidrodinámicos y escalar la relación de los experimentos con el uso del láser. Como se menciona más adelante utilizando los parámetros generados en este estudio se utilizó un código de gas dinámico con aplicaciones atmosféricas y astrofísicas (Raga *et al.*, 2000) unido con un módulo químico que describe la evolución temporal de una red de reacciones químicas (Castellanos-Ramírez *et al.*, 2018).

4.2 Métodos

Para simular el impacto de un asteroide se utilizó un láser de Neodimio (Nd) y granate de Ytrio y Aluminio (YAG por sus siglas en inglés) para llevar a cabo la ablación y se simuló a la atmósfera del K/Pg, a partir de este momento será conocido como Nd-YAG.

4.2.1 Preparación de la atmósfera simulada para el K/Pg

La composición química de la atmósfera para el K/Pg se reconstruyó basándose en proxies químicos y biológicos. El oxígeno (O₂) de la atmósfera produjo una intensa actividad de incendios, lo que provocó que se pirolizaran materiales biológicos y se formará carbón lo que eventualmente fosiliza a hidrocarburos. La abundancia que se tiene en el récord geológico se puede correlacionar con los altos niveles de oxígeno que había en la atmósfera (Baker *et al.*, 2017). Al igual que se ha encontrado la presencia de kerógeno (materia precursora al petróleo) como la inertinita; la cuál es derivada de la lignina (madera) y la celulosa que fue oxidada antes de su soterramiento, y que fue común durante el Cretácico y el Paleógeno (Bond y Scott, 2010). La presencia de la inertinita requiere una concentración de oxígeno de 20 – 30% en el K/Pg basándose en modelaciones (Belcher *et al.*, 2010). El oxígeno puede cambiar el equilibrio que se encuentra de la respiración y la fotosíntesis causando un fraccionamiento de carbono y de azufre en materiales sedimentarios. El análisis de isótopos sugiere que los niveles de O₂ en la atmósfera pudieron haber oscilado entre 18 y 28% para este periodo (Berner, 2006; Tappert *et al.*, 2013 y Royer, 2014). Finalmente, un análisis de burbujas de aire atrapados en una resina fósil sugiere que los niveles de O₂ tuvieron un valor elevado de 30% (Berner y Landis, 1988). Por lo tanto, se decidió trabajar con este valor para reconstruir a la atmósfera del límite K/Pg. Los niveles de CO₂ en la atmósfera del K/Pg no son totalmente conocidos debido a que existe una gran variabilidad en los proxies químicos y biológicos.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

Los proxies sugieren que los niveles de CO₂ pudieron haber oscilado como sigue: 1) De 350 a 2000 ppm utilizando plantas vasculares (Barclay y Wing, 2016; Beerling *et al.*, 2002; Quan *et al.*, 2009; Steinthorsdottir *et al.*, 2016; Wan *et al.*, 2011); 2) De 680 a 1130 ppm utilizando briofitas (musgo, hepáticas y antoceros) (Fletcher *et al.*, 2007); y 3) De 300 a 1400 ppm utilizando paleosuelos (Andrews *et al.*, 1995; Ghosh *et al.*, 1995; Nordt *et al.*, 2002, 2003; Huang *et al.*, 2013). Se seleccionó trabajar con el valor de 1600 ppm de CO₂, aunque se debe considerar que durante el impacto también fue liberado el CO₂ por la pluma generada del material en Chicxulub. La atmósfera utilizada en la investigación tuvo una composición química de 0.16% CO₂, 30% O₂ y 69.84% N₂ (Berner y Landis, 1988 y Beerling *et al.*, 2002). La preparación de la mezcla se llevó a cabo en la Unidad de Laboratorios Dr. Rafael Navarro González en el Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) de la UNAM. Los gases que se utilizaron en la preparación de la atmósfera simulada del K/Pg fueron He, N₂, O₂ y CO₂ de alta pureza (99.996%, 99.999%, 99.99% y 99.99% respectivamente), adquiridos de la compañía Praxair de México. Durante la experimentación se utilizó He ya que al ser un gas noble e inerte no genera reacciones secundarias en la atmósfera ni los gases generados durante la ablación láser. En la unidad de laboratorios Dr. Rafael Navarro González del ICN de la UNAM se encuentran contenidos a los tanques de gases no tóxicos y no inflamables en un cuarto, separados del laboratorio principal. Los tanques de gases se conectan por medio de un regulador de dos etapas con un filtro de línea para las partículas menores a 2 μm y que se encuentra unido a una tubería de acero inoxidable; por esta tubería fluye el gas al sistema de mezclado dentro del laboratorio principal (Figura 4.1 A). Para evitar que se regrese el gas a sus tanques se les colocó una válvula restrictora de flujo al final de cada línea de cada gas. Se utilizó una mezcladora de gases marca Linde FM-4660 compuesta por un medidor de presión Omega DP-350, un medidor de vacío Combitrón CM 351 y un medidor de temperatura Omega DP-80. La mezcladora tiene 8 canales electrónicos por los cuales se controló y se midió el flujo másico de gas por conductividad térmica. Para cada gas específico se utilizó un canal conectado respectivamente a su tanque de gas, el cual tuvo un flujo máximo de 20 ml/min y un mínimo de 2 ml/min. La mezcla de gases preparada posteriormente fue almacenada en un tanque cilíndrico de acero inoxidable conocido como la bala el cual debe de ser evacuado al vacío (8.6×10^{-3} mbar) (Figura 4.2 B).

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

La bala consta de 4 litros de capacidad en donde se expandió y terminó de mezclarse la atmósfera simulada y se almacenó hasta que se llenaran los reactores (Navarro, 2017).

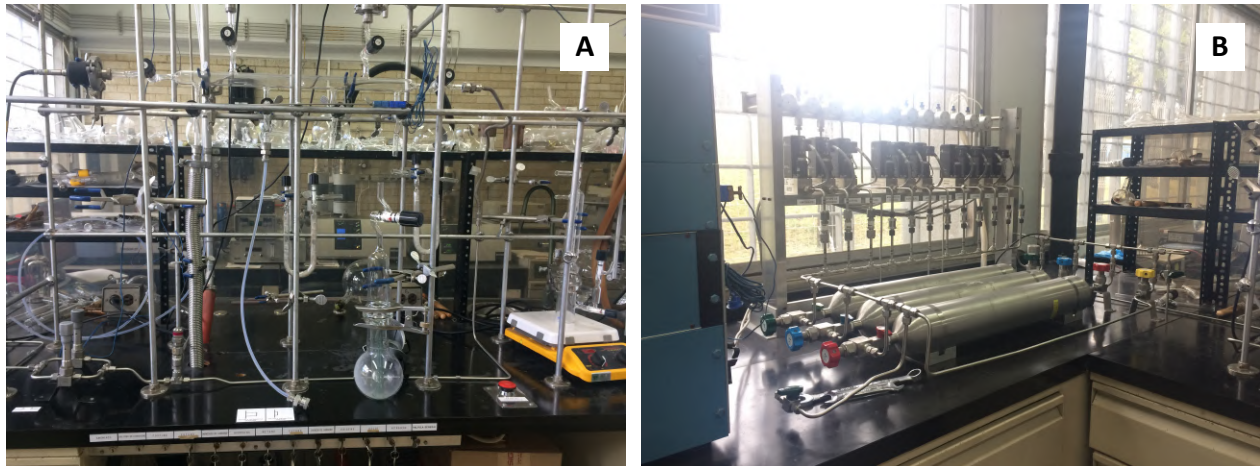


Figura 4.1. Arreglo experimental de la línea de vacío. A. Línea de vacío conectada con el reactor y B. Bala con la muestra simulada.

La línea de vacío está conectada con el tanque cilíndrico por una tubería de acero inoxidable la cual tiene una válvula neumática y un transductor Omega PX-602-100GV; el transductor mide la presión del sistema por medio del medidor Omega DP-350. La tubería tiene dos válvulas de flujo milimétrico, Nupro 318600-SS-4BMRG y Nupro SS-4BMRG, las cuales controlan de manera manual el flujo del tanque que va hacia la línea de vacío. Por medio de una válvula de liberación a 1053 mbar es como fluye el gas ya que por arriba de esta presión se cierran de manera automática las válvulas neumáticas para evitar una ruptura de la línea de vacío. La línea de vacío tiene dos detectores, uno de vacío mediano (Leybold TR 301 DN16KF modelo 15740 con filamento de tungsteno) el cual detecta presiones con un valor hasta 9.9×10^{-4} mbar y el segundo detector es de alta presión (Leybold DI 2000 modelo 15813 con una reproducibilidad de 0.1%) que detecta presiones de 1 mbar a 2000 mbar. La presión se lee por medio de un medidor de presión COMBITRON CM 351 con sistema Leybold para medir continuamente al vacío y se controla por un microprocesador (el medidor opera a un intervalo de 9.9×10^{-4} mbar a 1053 mbar) (Figura 4.2). La línea de vacío contiene llaves de teflón que se utilizan para un alto vacío y se componen por tres empaques de arosello las cuales permiten que se llene y se evacue cada uno de los reactores.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

Finalmente, la línea de vacío está conectada por medio de una manguera de acero inoxidable (con molibdeno ya que da mayor resistencia a la corrosión) grado 316 a una bomba de vacío de paletas rotatorias de dos etapas (Alcatel modelo Pascal 2005 SD) y la cual cuenta con velocidad de bombeo de $3.8 \text{ m}^3/\text{h}$ y una presión total de vacío de $2 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ (Ver Figura 4.3).



Figura 4.2. Medidor de presión, vacío y temperatura en la línea de vacío.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

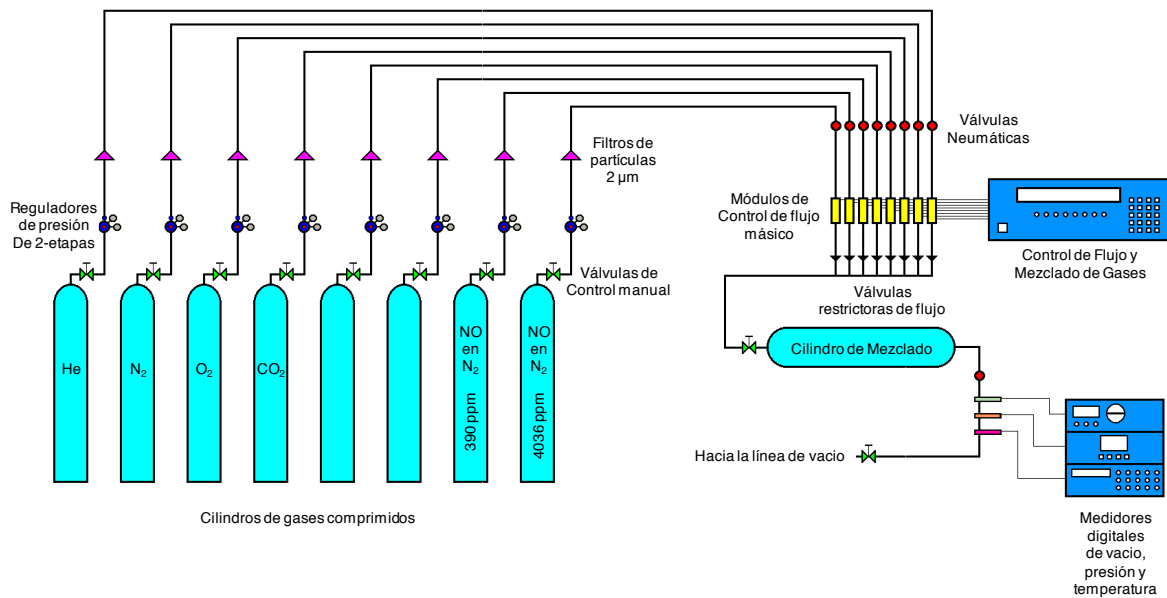


Figura 4.3. Preparación de los gases en la atmósfera simulada del K/Pg. Tomado de Navarro, 2017.

La preparación de la atmósfera tuvo un total de 8 horas. Posteriormente a la preparación de la atmósfera se llevó a cabo el llenado de una bala (Figura 4.4) a 1 bar a temperatura ambiente (21°C) que fue transportada al Laboratorio de Fotofísica y películas delgadas en el Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) de la UNAM.

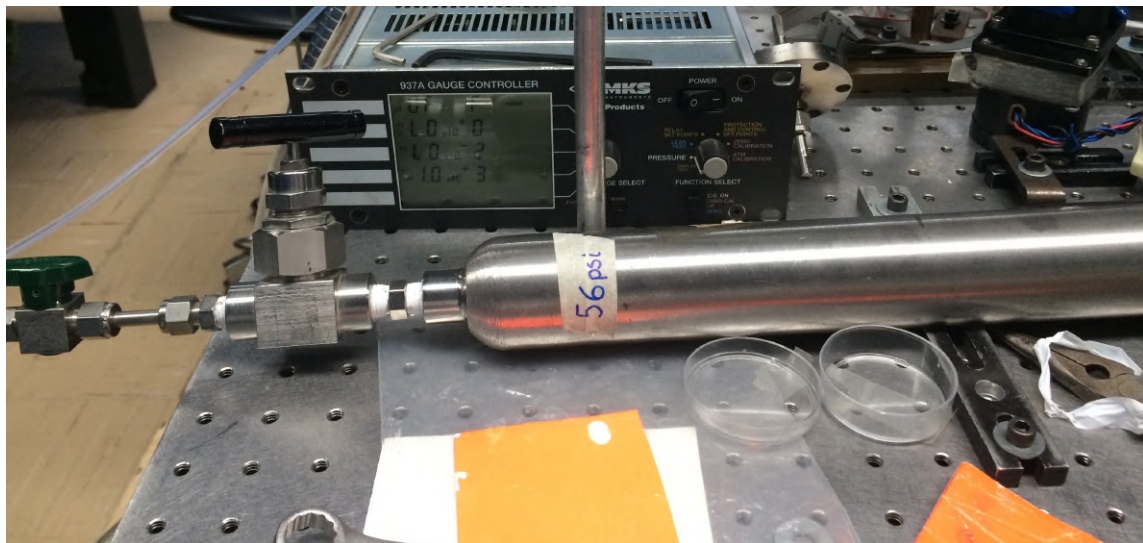


Figura 4.4. Bala llena con la muestra simulada del K/Pg.

4.2.2 Shadowgrafía

Los experimentos con láser se han utilizado ampliamente para simular impactos de bólidos en objetos planetarios para estudiar procesos en la atmósfera (Jones y Lewis, 1987; McKay y Borucki, 1996; Navarro-González *et al.*, 2019; Nna-Mvondo *et al.*, 2011) así como en diferentes objetivos sólidos (Gerasimov *et al.*, 1994, 1995, 1998; Kadono *et al.*, 2002; Kraus *et al.*, 2012; Mukhin *et al.*, 1989; Ohno *et al.*, 2004, 2014; Sasaki *et al.*, 2001; Schultz y Eberhardy, 2015; Sugita *et al.*, 2003a; Sugita *et al.*, 2011). La entropía de la pluma de impacto controla la fase de descompresión del material impactado e influye en la naturaleza química de la pluma (Kuwahara y Sugita, 2015). Los láseres pulsados con una densidad de flujo de $107\text{--}1014\text{ W cm}^{-2}$ producen plumas de ablación con alta entropía correspondiente a las plumas de impacto que chocan a velocidades de $50\text{ a }120\text{ km s}^{-1}$ que son relevantes para cometas de período largo (Kadono *et al.*, 2002; Sugita *et al.*, 2003b, 2011; Ishibashi *et al.*, 2013). Los láseres de onda continua con una densidad de flujo de 104 W cm^{-2} producen columnas de ablación con baja entropía correspondiente a las plumas de impacto que chocan a velocidades de $4\text{ a }20\text{ km s}^{-1}$ que son relevantes para los impactos de asteroides (Hamann *et al.*, 2016a, 2018). Aunque los procesos de impacto natural son muy complejos (Gerasimov *et al.*, 1998), estos estudios demuestran que las plumas de post-impacto inducidas por láser son apropiadas para estudiar la física y la química de los impactos de hipervelocidad en los objetos planetarios.

La evolución espacial de la bola de fuego generada en Chicxulub se investigó por medio de Shadowgrafía, un método óptico que revela uniformidades en un fluido causados por cambios repentinos en la densidad (Settles, 2001). Para la simulación de impacto del asteroide se utilizó el horizonte de 980.13 m correspondiente a la muestra rica en carbonatos y el cuál corresponde al límite K/Pg. Se puede observar su composición mineralógica por un análisis de DRX en la Tabla 3, que corresponde a un 86% de calcita (CaCO_3), 6% cuarzo (SiO_2), 1% halita (NaCl), 1% silvita (KCl) y 6% paligorskita ($(\text{Mg}\cdot\text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$).

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

Tabla 3. Resultados de Difracción de Rayos X para la profundidad de 980.13 m. Adaptado de los resultados obtenidos en el laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Geología de la UNAM.

PROFUNDIDAD	FASES IDENTIFICADAS	SEMICUANT (RIR, %)
980.13 m	Calcita: CaCO_3	86
	Cuarzo: SiO_2	6
	Halita: NaCl	1
	Silvita: KCl	1
	Paligorskita: $(\text{Mg}\cdot\text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	6

El arreglo experimental para la simulación de impacto se explica a continuación. La muestra fue colocada en el portamuestras con un pegamento resistente al calor en una cámara de ablación de acero inoxidable con ventanas de cuarzo óptico (Figura 4.5 A). Cada una de las muestras tenían un tamaño aproximado de $2\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$. La cámara de ablación a su vez estaba conectada a la bala que contenía a la atmósfera simulada del K/Pg (Figura 4.5 B) y a una bomba de vacío para extraer el aire del laboratorio. La roca impactada se rotaba de manera continua con un motor eléctrico para que el plasma fuera generado en la muestra al enfocar un pulso intenso de láser para simular la pluma de impacto. Si no se rotaba se producían cráteres evitando que se generara un plasma en la superficie de la roca.

En la Figura 4.6 se puede observar la simulación de la pluma de impacto generada al enfocar un láser pulsado intenso en la muestra utilizando un láser de Nd-YAG el cual operaba a 1064 nm con un pulso de duración de 7 ns y una energía de 50 mJ por pulso con una tasa de repetición de 10Hz. La cámara de ablación se llenó con la atmósfera simulada del K/Pg con una presión de 1000 mb y los experimentos se llevaron a cabo con una temperatura en el laboratorio de 25°C. El lente enfocado para generar la ablación del láser tenía una longitud focal de 50 mm y la distancia entre el lente y la muestra de aproximadamente 124 mm para producir un tamaño de cráter de ~946 μm de diámetro.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

Para producir la pluma de ablación se utilizó una densidad baja del flujo de láser de $\sim 2.5 \times 10^9$ W cm⁻². La zona de ablación se iluminó de manera perpendicular con un láser de Nd-YAG atenuado y expandido, el cual operó a 532 nm con un pulso de duración de 7 ns. El campo visual que proyectó la sombra fue de aproximadamente 3.5 cm × 1.75 cm. El láser de iluminación permitió el estudio de la evolución temporal de la bola de fuego por Shadowgrafía. Ambos láseres se sincronizaron por medio de un generador de pulso/retraso (Berkeley Nucleonics modelo 575) el cual era disparado por la detección de la luz de ablación por un fotodiodo acoplado a un osciloscopio digital (Modelo Tektronix TDS 5054B) a 500 MHz. Se puede observar en la Figura 4.7 la ablación sobre la muestra al ser irradiado por el láser de Nd-YAG.

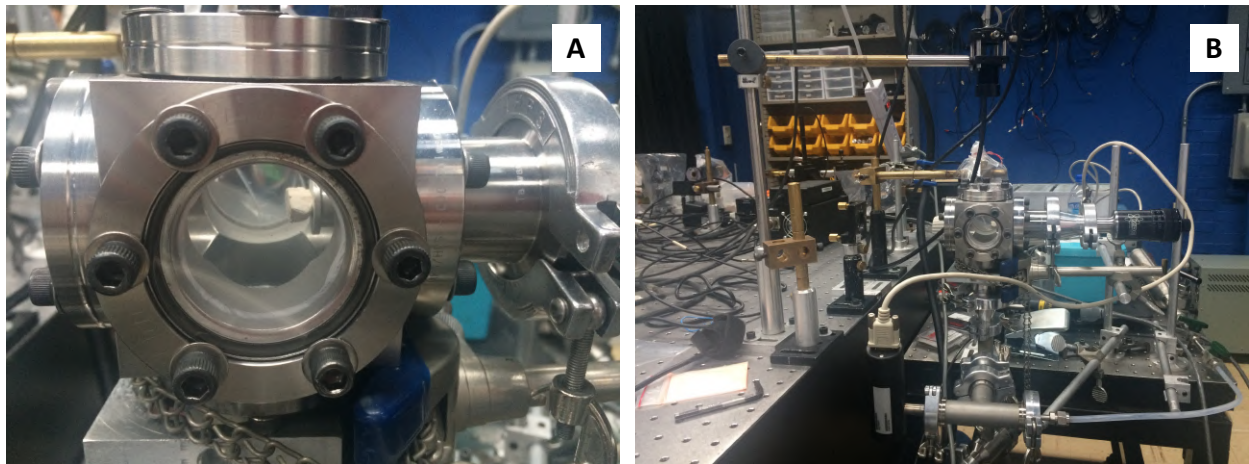


Figura 4.5. Arreglo experimental para Shadowgrafía. A. Cámara de ablación de acero inoxidable con la muestra y B. Cámara de ablación de acero inoxidable conectada a la bomba de vacío y la atmósfera simulada.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

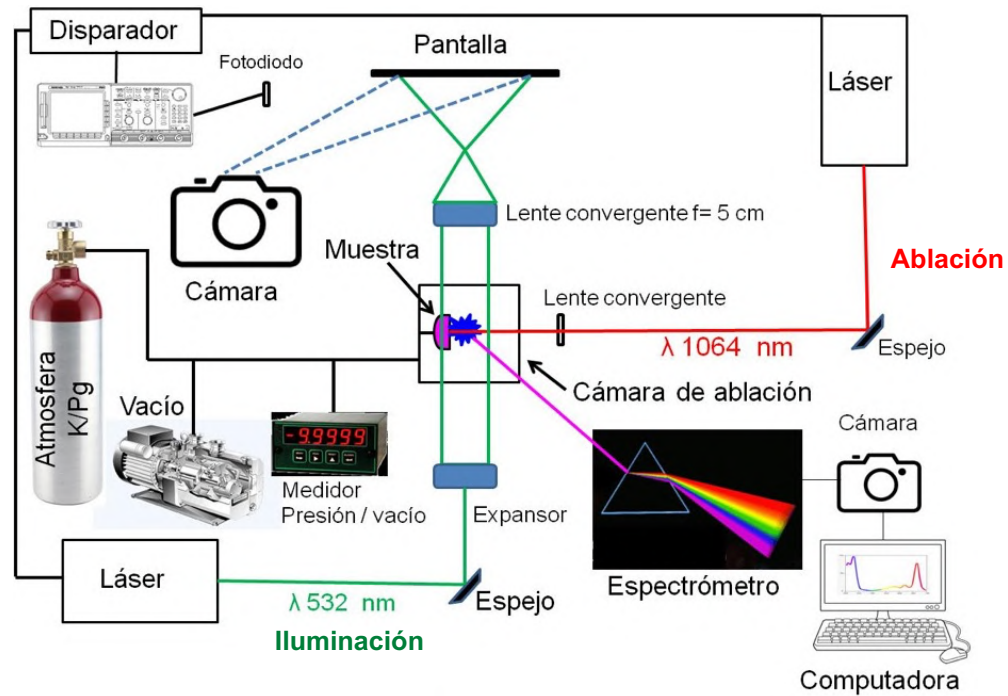


Figura 4.6. Arreglo experimental para obtener Shadowgrafía de un plasma por ablación láser (Obtenido de Navarro, 2017).

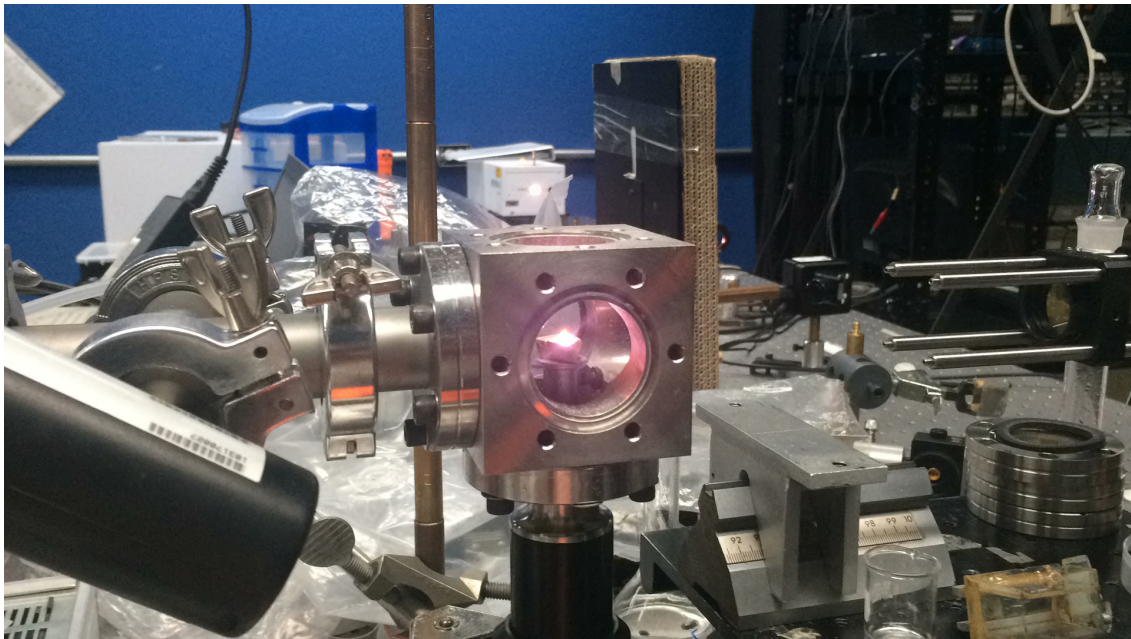


Figura 4.7. Cámara de ablación con la muestra irradiada por el láser de Nd-YAG.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

Durante el experimento de Shadowgrafía se obtienen unas imágenes las cuáles fueron proyectadas en una pantalla por medio de una lente de expansión y se registraron con una cámara digital de Nikon (D70) (Figura 4.8). La ablación se estudió desde 0.5 ns a 500 μ s para llevar a cabo la caracterización de la onda de choque y la dinámica del material que fue eyectado por la pluma de ablación de láser. Se llevó a cabo la técnica de Shadowgrafía para estudiar la evolución en el tiempo de la onda de choque y de la evolución del hongo que se genera en la simulación del impacto en Chicxulub.



Figura 4.8. Medición de las imágenes generadas en la Shadowgrafía.

4.2.3 Espectroscopia de emisión

La medición de la Espectroscopia de emisión se llevó de forma paralela a la Shadowgrafía para estudiar las especies químicas que se generaron por la onda de choque y la evolución del hongo. Durante los análisis de Espectroscopia se utilizó aparte del horizonte de 980.13 m rico en carbonatos a la muestra de 1078.74 m rica en sulfatos.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

En la Tabla 4 se observa su composición por medio de un análisis de DRX, la cual corresponde a 74% anhidrita (CaSO_4), 15% dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) y 11% plagioclasa intermedia ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ a $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).

Tabla 4. Resultados de difracción de rayos x para la profundidad de 1078.74 m. Adaptado de los resultados obtenidos en el laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Geología de la UNAM.

PROFUNDIDAD	FASES IDENTIFICADAS	SEMICUANT (RIR, %)
1078.74 m	Anhidrita: CaSO_4	74
	Dolomita: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	15
	Plagioclasa intermedia: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ a $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	11

La técnica que se utilizó es conocida como espectroscopia de plasma inducido por láser denominada LIBS (Laser Induced Plasma Spectroscopy) en donde el espectro generado por la pluma es particular para cada especie química y su análisis puede generar su composición y abundancia relativa. El arreglo experimental se puede observar en la Figura 4.9 en donde se captura la luz emitida por la pluma de ablación por medio de un sistema colector de lentes la cuál es enviada a un espectrógrafo. El espectrógrafo se encontraba ubicado a 0.5 metros y es de la marca SpectraPro modelo 500i de la compañía Acton Research, con 150 líneas/mm rejilla con un resplandor en 500 nm por medio de un paquete de fibra óptica. A su vez está conectado a un osciloscopio para sincronizar el láser y mandaba una señal para que fueran disparados ambos láseres. Se observaron a los espectros de 215 a 840 nm con una cámara de dispositivo acoplado cargado intensificado (por sus siglas en inglés ICCD) de Princeton Instruments (PIMAX2), el cual se sincronizó con el disparo de ablación. Se registró a la emisión desde 200 ns hasta 2 μm después del inicio de la ablación. En la Figura 4.10 se muestra como se observaban los resultados de los experimentos y eran analizados por la computadora para posteriormente ser identificados.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

Durante el análisis de Espectroscopia para calcular la densidad y temperatura del plasma se utilizó alta resolución espectral de 2400 groves/mm (líneas por milímetro) mientras que para adquirir el espectro fue con una baja resolución espectral de 150 líneas por milímetro. Los espectros se adquirieron utilizando 3 ventanas espectrales de 5 nm de ancho con una resolución de 0.005 nm centrados a 427, 613 y 650 nm. La emisión del espectro se analizó de 0.2 μ s a 4.2 μ s con intervalos de 0.2 μ s con un tiempo de exposición de 200 ns. Los espectros se obtuvieron con un promedio de 10 disparos bajo condiciones experimentales idénticas con una tasa de reposición de 0.2 μ s. La alta resolución espectral se utilizó para ver el ensanchamiento Stark de las líneas de transición y para ver las intensidades relativas de las líneas observadas. El ancho de las líneas fue corregido con el ancho de perfil instrumental de 0.02 nm utilizando una fuente de lámpara de baja presión de mercurio.

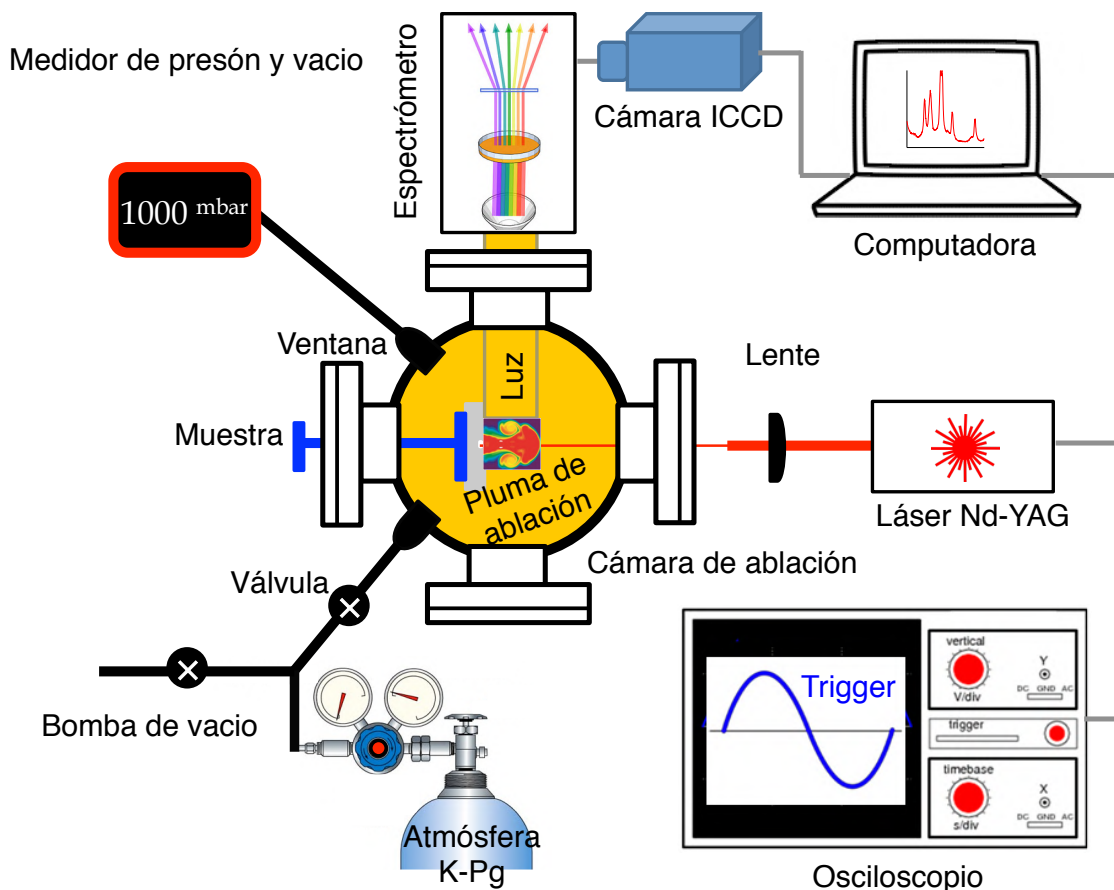


Figura 4.9. Arreglo experimental para espectroscopia de emisión.

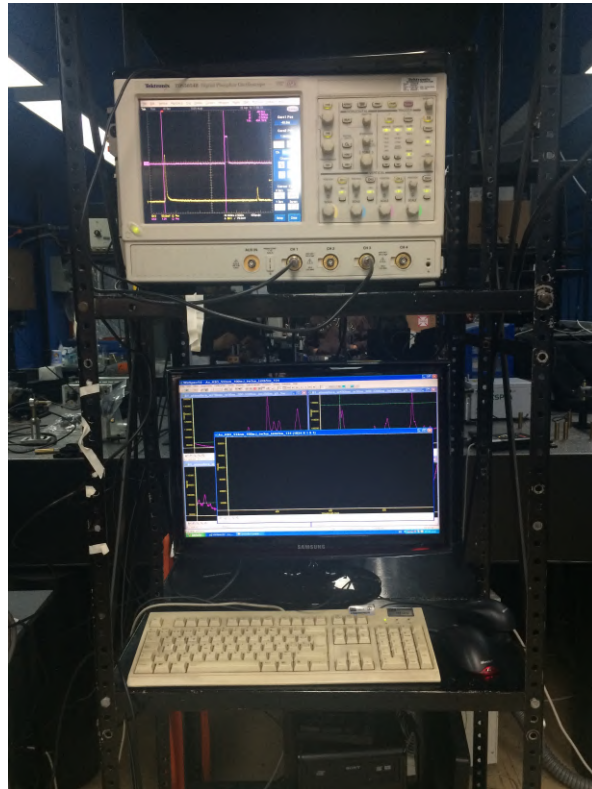


Figura 4.10. Medición de la onda de choque y evolución del hongo por Shadowgrafía y Espectroscopia.

4.2.3.1 Emisión del espectro sintético para la bola de fuego de Chicxulub

Para la simulación por medio de la base de datos de NIST-LIBS se utilizó una interfaz que tiene una base de datos de los espectros de los átomos para las aplicaciones espectroscopia inducida por láser (LIBS), cuya página es la que sigue.

<https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/LIBS/lib-form.html>

En donde es necesario colocar los parámetros que se requieren para llevar a cabo la simulación como la temperatura, densidad de electrones y la composición elemental de la muestra los cuales fueron obtenidos previamente en la fase experimental (Ver Figura 4.11).

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

The screenshot displays the NIST LIBS Database web interface. On the left, there is a form with several input fields: 'Element' (C), 'Percentage' (0.05), 'Element [Remove]' (O), 'Percentage' (27.39), 'Element [Remove]' (N), 'Percentage' (72.56), 'Lower Wavelength' (300), 'Upper Wavelength' (850), 'Wavelengths in' (Vacuum (< 200 nm) Air (200 - 2000 nm) Vacuum (> 2000 nm)), 'Units' (nm), 'Resolution' (1000), 'T_e (eV)' (0.675), and 'N_e (cm⁻³)' (1e17). Below the form are 'Retrieve Data' and 'Reset Input' buttons. On the right, the page title is 'NIST LIBS Database ?' followed by the authors 'A. Kramida, K. Olsen, and Yu.Ralchenko' and their affiliation 'Atomic Spectroscopy Group, Quantum Measurement Division'. A paragraph describes the interface's purpose: 'This interface provides a convenient and straightforward access to the ASD data of relevance to the Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) applications.' Another paragraph explains the calculation methods: 'A user can select an arbitrary number of elements for spectra generation with percentage indicating the fraction (in per cent) of the total atom density. The sum of all percentages should be equal to 100. For a given combination of electron temperature and electron density, the ion populations for the lowest three ions of a particular element are calculated using the Saha ionization equilibrium formulas, and the level populations are calculated according to the Boltzmann distribution function accounting for fractional ion populations and selected abundances of the elements. The final spectra are determined using the level populations and radiative transition probabilities (assuming optically-thin steady-state plasma), and the spectral lines are broadened with the Gauss profile accounting for the chosen line resolution. The interface also allows uploading user's data (e.g., experimentally measured spectra) for comparisons with the calculated results.'

Figura 4.11. Simulación de espectros con la base de datos NIST-LIBS.

Los espectros de emisión sintéticos se generaron utilizando la interfaz NIST para la espectroscopia de descomposición inducida por láser que utiliza la base de datos de espectros atómicos (Kramida *et al.*, 2018). El espectro de emisión del plasma y el grado de ionización para la simulación de la pluma de impacto fueron generados utilizando diferentes sets de temperatura del plasma y de número de densidad de electrones con la interfaz de NIST (Kramida *et al.*, 2018). Los datos requeridos para obtener los espectros son la composición química elemental dada en porcentaje de la densidad atómica total del material que es impactado por la ablación. Se supuso que el diez por ciento del aire se mezclaba con el material impactado para producir la bola de fuego. Los espectros se produjeron considerando una combinación de la temperatura y la densidad electrónica del plasma. En donde la variación de la temperatura puede ser desde 1000-6000 K. La densidad de electrones se determinó experimentalmente en condiciones similares a partir del perfil de ampliación Stark utilizando la línea de calcio neutro a 649.965 nm con espectroscopia de alta resolución (2400 arboledas / mm de rejilla), y se estimó en $\sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a $\sim 1 \mu\text{s}$ (Navarro, 2017; Navarro *et al.*, 2019). Solo las poblaciones de iones para los tres iones más bajos de los elementos presentes en la muestra se calcularon utilizando las fórmulas de equilibrio de ionización Saha de acuerdo con la distribución de Boltzmann.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

Los espectros finales se generaron utilizando las poblaciones de nivel y las probabilidades de transición radiativa (suponiendo un plasma en estado estacionario ópticamente delgado). Las líneas espectrales se ampliaron con el perfil de Gauss considerando una resolución dada (200 a 1000) en el rango espectral investigado experimentalmente de 300 a 850 nm.

4.2.3.2 Simulación del mar somero del Golfo de México

Se utilizó la cámara cúbica de ablación de acero inoxidable a la cual se le agregó una caja de plástico con una solución de agua bidestilada y una solución compuesta por NaCl 0.55 M, la cual simularía la composición marina (Ver Figura 4.12 A); con el objetivo de poder observar las reacciones químicas que se generan al llevar a cabo la irradiación con el láser de Nd-YAG. Durante los experimentos también se utilizaba una micropipeta para ir agregando más agua a la muestra como se puede observar en la Figura 4.12 B.

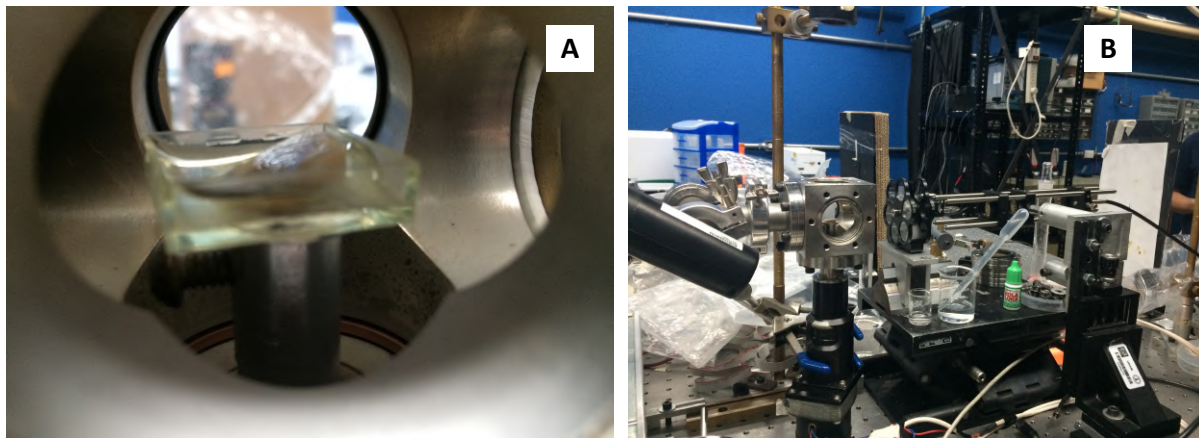


Figura 4.12. Muestra con solución de agua para ser irradiada con el láser de Nd-YAG. A. Muestra en una caja con agua y B. Arreglo experimental de un horizonte sobre el porta muestras.

4.2.4 Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas

Posteriormente a la irradiación de la muestra, los gases fueron analizados por un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas cuyo sistema de separación consistió en un programa de temperatura establecido que se explica a continuación. Primero una isoterma a 50°C por 5 minutos, después una rampa de 10°C por minuto hasta 240°C y finalmente una isoterma a esta temperatura hasta completar un tiempo de análisis total de 30 minutos. El cromatógrafo de gases permitió separar una mezcla compleja de compuestos y así poder identificarlos por medio del detector que corresponde al espectrómetro de masas (Figura 4.13), el cual opera en el modo de impacto electrónico a 70eV con un intervalo espectral de 10 – 150 m/z (Navarro, 2017).



Figura 4.13. Cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas.

4.3 RESULTADOS

A continuación, se muestran los resultados para la simulación del impacto por ablación láser obtenidos en la investigación de doctorado.

4.3.1 Shadowgrafía

4.3.1.1 Propagación de la velocidad de la onda de choque y la pluma de impacto

En la Figura 4.14 podemos observar la sombra, o shadowgramas producidos por la onda de choque y la evolución del hongo en la simulación de impacto del asteroide que impactó en Chicxulub. Se utilizó la muestra correspondiente al horizonte de 980.13 m con un pulso de 50 mJ a 1064 nm en una atmósfera reconstruida del K/Pg compuesta por 0.16% CO₂, 30% O₂, y 69.84% N₂ a 1000 mbar. Los shadowgramas se obtuvieron de 0 (a) a 500 μ s (x). La liberación súbita de energía hacia el material de Yaxcopoil-1 por el láser de Nd-YAG a 1064 nm produce una explosión pequeña pero intensa. Esta explosión está asociada a la ablación del material y la formación del plasma lo que da como resultado un desplazamiento violento de la atmósfera circundante y la producción de la onda de choque. Las primeras imágenes a 0.2 y 0.5 μ s no son diferenciables de 0 μ s debido a que la onda de choque se encuentra por detrás de la roca impactada. Se puede observar como la onda de choque aparece visible a ≥ 1 μ s y desaparece de nuestro campo visual a 20 μ s; mientras que la evolución de la bola de fuego (nube en forma de hongo) se puede observar hasta los 500 μ s. Se distingue una forma hemisférica de la onda de choque. Detrás de la onda de choque, una pluma de impacto del material eyectado de Yaxcopoil-1 empieza a elevarse. Esto corresponde a la bola de fuego de Chicxulub que es visible desde 2 μ s con una forma hemisférica pero que posteriormente se transforma la forma de la nube de hongo a 20 μ s. Esta forma se produce debido a que el aire caliente se hace más ligero, se eleva y se expande. Al elevarse la nube genera una corriente ascendente que se lleva consigo mismo aire de la periferia, formando el precursor de la nube. La forma de la bola de fuego es más compleja y empieza a tomar forma al elevarse más material de la ablación del cráter de impacto.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

A 150 μs la bola de fuego está completamente desarrollada y empieza a escaparse de la zona monitoreada en el laboratorio. La elevación del material eyectado del cráter de impacto sigue siendo visible a 500 μs y desaparece de la zona visible a 1000 μs .

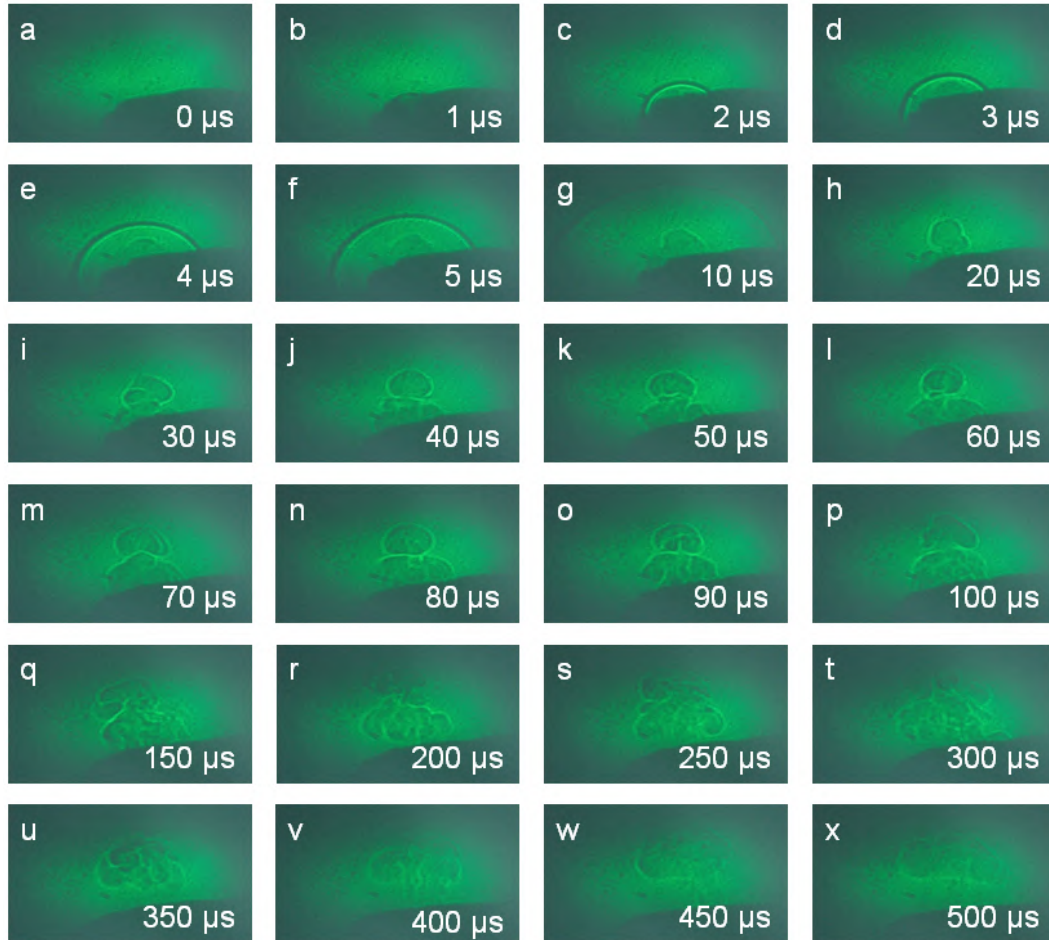


Figura 4.14. Shadowgramas mostrando la onda de choque y la evolución del hongo de la simulación del impacto de un asteroide por ablación láser en sedimentos obtenidos del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 a 980.13 m usando un pulso de 50 mJ a 1064 nm en una atmósfera reconstruida del K/Pg compuesta por 0.16% CO_2 , 30% O_2 , y 69.84% N_2 a 1000 mbar. Los shadowgramas se obtuvieron de 0 (a) hasta 500 μs (x).

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

En los shadowgramas de la Figura 4.14 la liberación repentina de energía que fue entregada a la muestra de Yaxcopoil-1 por el pulso de nanosegundo del láser de Nd-YAG produjo una pequeña pero fuerte explosión. Esta explosión fue generada por la energía del láser sobre la muestra irradiada que está teniendo conducción de calor, derretimiento, evaporación y descomposición eléctrica. Las semillas de electrones generadas por la descomposición eléctrica son absorbidas por la energía del láser por calentamiento inverso bremsstrahlung de la pluma (Kadono *et al.*, 2002; Sugita *et al.*, 2003a). El proceso en general ocasiona un desplazamiento violento de la atmósfera simulada del Cretácico tardío sobre la pluma de impacto de vapor que se está expandiendo y la generación de una onda de impacto clásica de Taylor-Sedov. La pluma de impacto continúa absorbiendo la cola del ancho del pulso del láser mientras la onda de choque se desacopla de la zona de ablación (Thomas *et al.*, 2019). Mientras la pluma se expande supersónicamente, una onda de choque interna se forma en la pluma por el impacto para balancear la velocidad y la alta presión trasera generada por la onda de choque externa. Esta onda de choque interna es reflejada en la parte anterior y posterior dentro de la pluma de impacto hasta que la pluma se expande cada vez más lento (Wen *et al.*, 2007a y 2007b). Las primeras imágenes fueron tomadas a 0.2 y 0.5 μs y fueron indistintas a 0 μs debido a que las ondas de choque estaban escondidas por atrás de la muestra que estaba siendo impactada. Fue hasta a $\geq 1 \mu\text{s}$ que las ondas de choque fueron visibles y para 20 μs había sido propagada fuera del campo de visión. La onda de choque interna y externa tuvieron densidades altas y bajas de los gases que pudieron observarse en los shadowgramas y se observan con colores oscuros (alta) y claros (baja) de inestabilidad del fluido respectivamente. Sus formas eran de una concha semi elíptica. En la Tabla 5 y Figura 4.15 se muestra la propagación de la distancia de la onda de choque con respecto al tiempo. La velocidad de propagación de la onda de choque (V_{sw}) fue calculada en $4.5(\pm 0.1) \text{ km s}^{-1}$.

Es posible estimar el promedio inicial de presión (P_{sw}) y el promedio de temperatura (T_{sw}) por detrás de la onda de choque si consideramos la velocidad de propagación y asumimos una expansión adiabática de una pluma hemisférica (Zeldovich y Raizer, 1966). Las expresiones para resolver P_{sw} y T_{sw} se pueden observar en las ecuaciones 1 y 2:

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

$$P_{sw} = \frac{\rho_0}{\gamma + 1} V_{sw}^2 \quad (\text{Ecuación 1})$$

$$T_{sw} = T_0 \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} \frac{P_{sw}}{P_0} \quad (\text{Ecuación 2})$$

En donde γ es la proporción de calor específico del aire alrededor del Cretácico tardío a temperatura ambiente ($\gamma = 1.4$), y P_0 y T_0 son la presión y temperatura inicial del reactor, respectivamente. P_{sw} y T_{sw} fueron estimados en 103 ± 1 bar y $5.2(\pm 0.2) \times 10^3$ K, respectivamente.

La Tabla 5 y la Figura 4.15 muestran la propagación de la velocidad de la onda de choque en función del tiempo. La velocidad de la propagación de la onda de choque se calculó de $4.5(\pm 0.1)$ km s⁻¹. Esta velocidad es una orden de magnitud más bajo comparado con lo que se produce cuando toda la energía del láser es absorbida solo por aire (Sobral *et al.*, 2000).

Tabla 5. Distancia recorrida en función del tiempo para la onda de choque generada por el impacto de Chicxulub usando la ablación con láser de sedimentos recuperados del pozo Yaxcopoil-1 en 980.13 con un pulso de 50 mJ a 1064 nm en una atmósfera de K/Pg reconstruida compuesta de 0.16% CO₂, 30% de O₂ y 69.84% de N₂ a 1000 mbar.

Tiempo (μs)	Posición de la onda de choque ($\times 10^{-2}$ m)
0	0.0
1	0.4
2	0.8
3	1.2
4	2.1
5	2.5
10	4.4

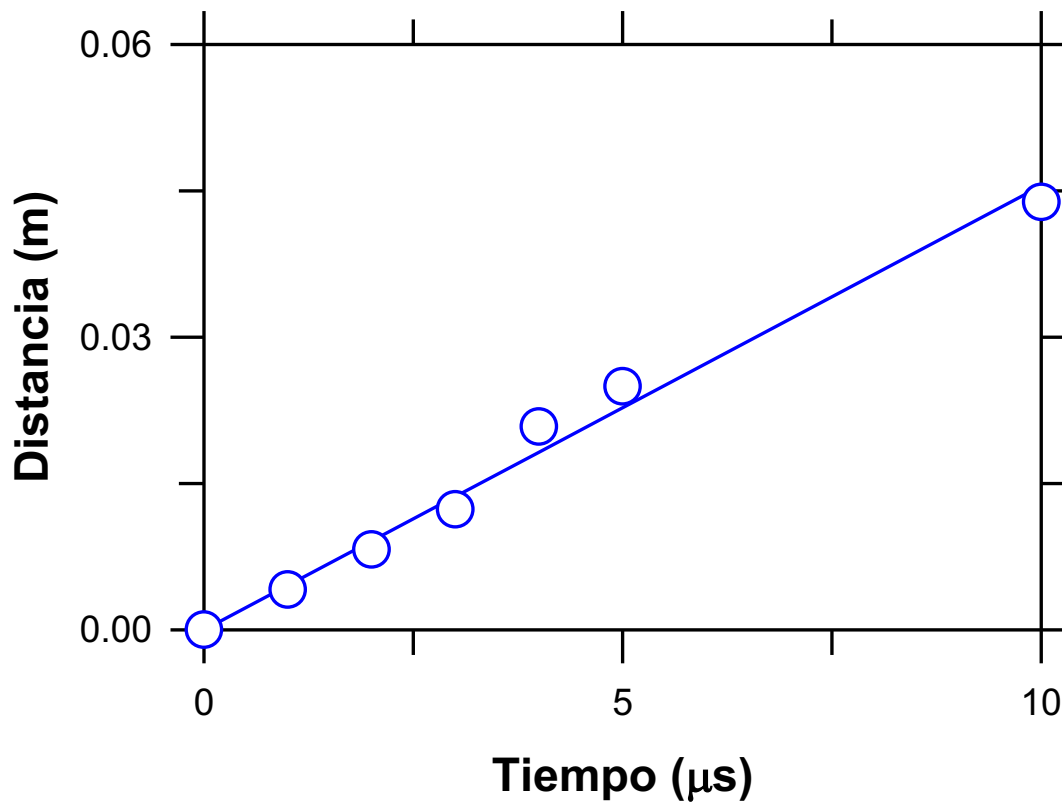


Figura 4.15. Distancia recorrida en función del tiempo para la onda de choque generada por la simulación de impacto de Chicxulub por ablación láser de sedimentos de Yaxcopoil-1 a 980.13 m. Pulso de 50 mJ a 1064 nm en una atmósfera reconstruida para el K/Pg compuesta por 0.16% CO_2 , 30% O_2 , y 69.84% N_2 a 1000 mbar.

La temperatura de la pluma de impacto podría ser más alta que la de la onda de choque si la energía del láser adicional fuera absorbida por la pluma en la cola del ancho del pulso. La expansión de la pluma de impacto simulada de Chicxulub fue fuertemente desacelerada por la formación de la onda de choque (Figura 4.14) y ocurrió por encima de la presión atmosférica. En la Figura 4.14 era visible la onda de choque desde 2 μs con una forma semiesférica, pero se transformó en la típica nube de hongo para los 20 μs . La presencia de ondas de choque delante de la pluma de impacto estuvo confinado en la zona de incursión del aire de alrededor del Cretácico tardío hasta que la presión de la onda externa se equilibrará con la presión de la presión atmosférica de alrededor. La forma de hongo que se generó debido a que el aire caliente se convirtió en boyante, se elevó y se expandió.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

La nube creciente generó una corriente ascendiente llevándose con ella cualquier aire o gas que quedará en los alrededores y formaría el tallo de la nube (Novozhilov, 2003). La forma de la pluma de impacto se convirtió cada vez más compleja conforme más material fluía del cráter generado por el láser. A 150 μs la pluma de impacto estaba totalmente desarrollada y empezó a escaparse de la zona que estaba siendo monitoreada. El ascenso de material eyectado por el cráter de ablación continúa siendo visible a 500 μs y desaparece por completo del campo de visión a 1000 μs . La Tabla 6 y la Figura 4.16 muestran la propagación de la velocidad de la bola de fuego con respecto al tiempo. La bola de fuego se propaga de manera supersónica con una velocidad inicial de $2.3(\pm 0.4) \text{ km s}^{-1}$ ($6.7 \pm 1.2 \text{ Mach}$) pero rápidamente se desacelera de 10 a 20 μs al incorporar aire circundante y se forma la nube. Después de 20 μs la bola de fuego se propaga a una velocidad transónica a $290(\pm 40) \text{ m s}^{-1}$ ($\text{Mach } 0.8 \pm 0.1$).

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

Tabla 6. Distancia recorrida en función del tiempo para la bola de fuego generada por la simulación del impacto de Chicxulub por medio de ablación láser de sedimentos recuperados del pozo Yaxcopoil-1 en 980.13 con un pulso de 50 mJ a 1064 nm en una atmósfera reconstruida de K/Pg compuesta de 0.16% de CO₂, 30% de O₂ y 69.84% de N₂ a 1000 mbar.

Tiempo (μ s)	Posición de bola de fuego ($\times 10^{-2}$ m)
0	0.0
3	0.8
4	0.9
5	1.1
10	1.5
20	2.1
30	2.5
40	2.9
50	2.9
60	3.3
70	3.3
80	3.3
90	3.4
100	3.7
150	3.7
200	4.4

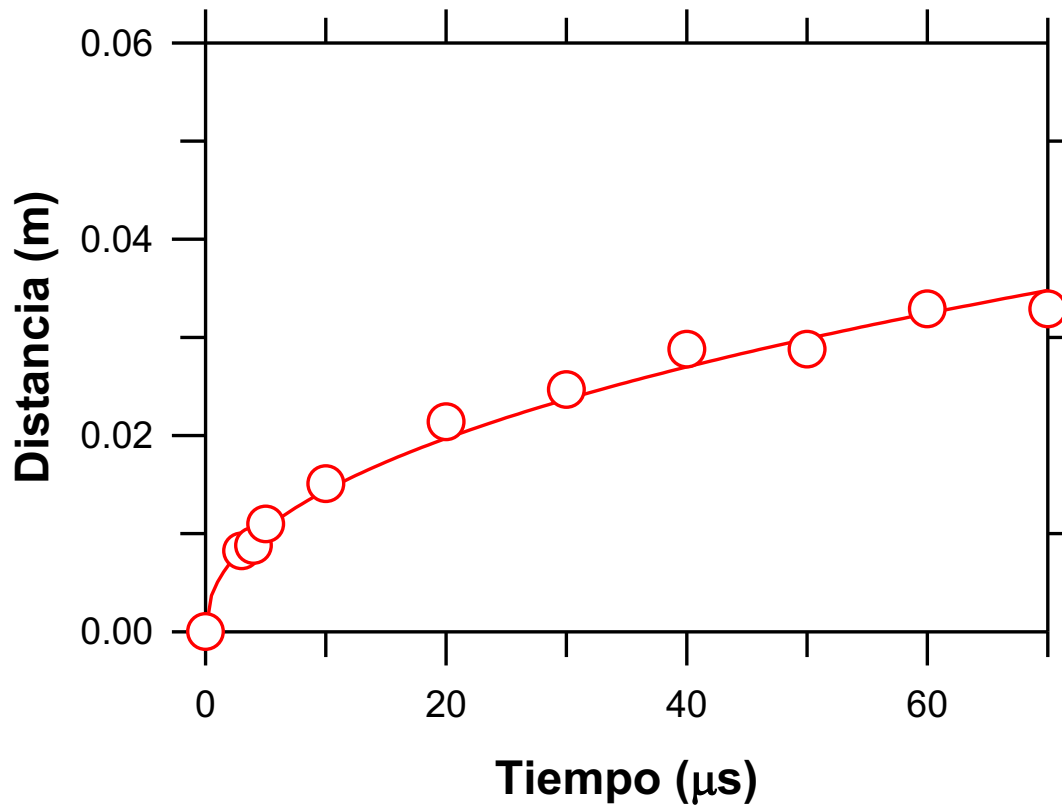


Figura 4.16. Distancia recorrida en función de tiempo de la bola de fuego generada por la simulación de impacto de Chicxulub por medio de ablación láser de sedimentos recuperados del pozo Yaxcopoil-1 en 980.13 con un pulso de 50 mJ a 1064 nm en una atmósfera reconstruida de K/Pg compuesta de 0.16% de CO₂, 30% de O₂ y 69.84% de N₂ a 1000 mbar.

4.3.1.2 Densidad del número de electrones de la onda de impacto y la pluma de impacto

El número de densidad de electrones (N_e) fue determinado por la medición del ensanchamiento de la línea Stark utilizando la línea de Ca a 649.965 nm (Figura 4.17). La medida está relacionada con el ancho completo a la mitad del máximo (full width at half maximum FWHM) del ensanchamiento de la línea Stark que se determina por las contribuciones de ensanchamiento causadas por electrones y por iones; los cuales son normalmente muy pequeños y su efecto puede no ser tomado en cuenta (Salik *et al.*, 2016). Las contribuciones más importantes para el ancho de la línea en plasmas son por Doppler, presión de resonancia y ensanchamiento Stark. Los primeros dos son generalmente débiles en plasmas inducidos por el láser con temperaturas y densidades en el rango de 6000-20000 K y 10^{16} - 10^{18} partículas cm^{-3} , respectivamente (Hannachi *et al.*, 2008). El ensanchamiento por Doppler es mínimo en plasmas generados en condiciones similares al trabajo de doctorado por lo que pueden ser descartados (Alonso-Medina 2014; Cremers y Radziemski 2013; Hafeez *et al.*, 2008). El ensanchamiento por resonancia es proporcional al número de densidad en estado basal y a la fuerza del oscilador de transición. Este ensanchamiento puede ser ignorado debido a que la fuerza del oscilador de transición reportado para la línea de Ca a 649.965 nm es pequeña (0.052 nm) (Kramida *et al.*, 2018). Además, para el ancho de resonancia ha sido calculado para otras líneas de Ca por fuerzas de oscilación más grandes y fueron encontradas a ser despreciable (Hannachi *et al.*, 2008). Por lo tanto, el cálculo se puede reducir a la ecuación 3 (Salik *et al.*, 2016):

$$N_e = \frac{10^{16}}{2\omega} \Delta\lambda_{1/2}, \quad (\text{Ecuación 3})$$

En donde $\Delta\lambda_{1/2}$ es el Lorentziano FWHM, y ω es el impacto electrónico del parámetro de ensanchamiento. La contribución de Stark se obtiene al ajustar la línea con un perfil Lorentziano y restando el ensanchamiento instrumental.

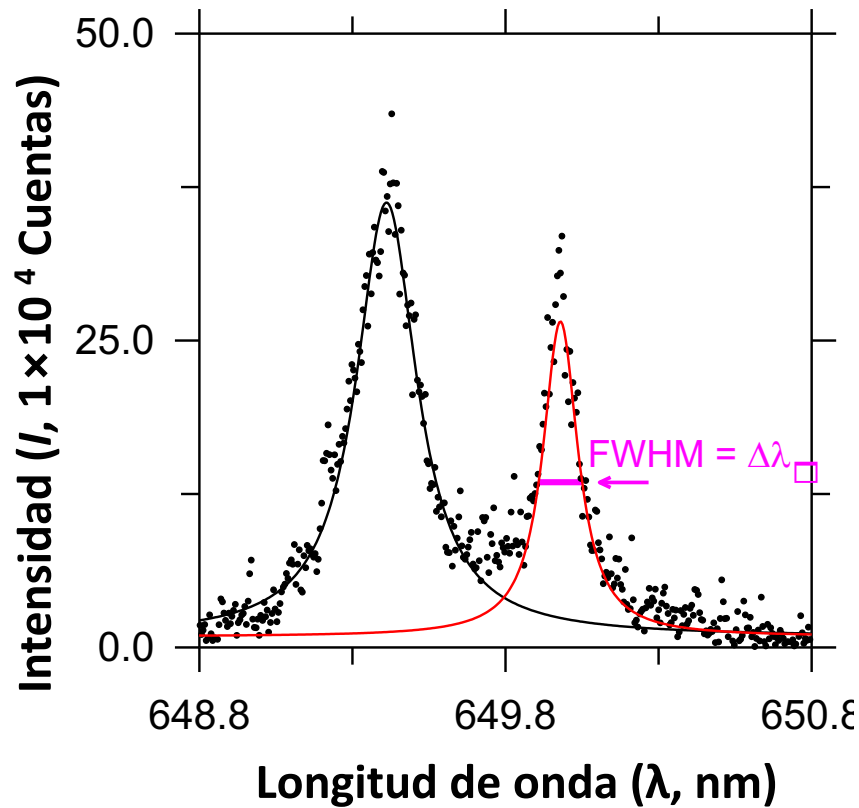


Figura 4.17. Perfil de ensanchamiento Stark para la línea de calcio neutra a 649.96 nm mostrada en rojo a 1 μ s. FWHM es el ancho máximo en el pico máximo en el centro.

Para la línea de calcio neutro a 649.965, ω varía de 4.37×10^{-3} a 4.91×10^{-3} nm para 10000 a 20000 K, respectivamente (Griem, 1974). Se utilizó un valor promedio para derivar la densidad electrónica. La incertidumbre de este cálculo representa un 6%. La Tabla 7 y la Figura 4.18 muestran la densidad de electrones derivada para la pluma en la simulación de Chicxulub. Se estima que fue de $5.9(\pm 0.7) \times 10^{17}$ cm^{-3} a 0.2 μ s al inicio de la simulación con el láser en la muestra de Yaxcopoil-1 y después bajo a $1.5(\pm 0.3) \times 10^{17}$ partículas cm^{-3} a 1 μ s y después lentamente disminuyó a $4.0(\pm 0.2) \times 10^{16}$ partículas cm^{-3} a 4.2 μ s.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

El número de densidad de electrones disminuyó debido a la recombinación entre electrones y iones; la reducción inicial empezó cuando la onda de choque rápidamente se expandió adiabáticamente y después la disminución consistente se llevó a cabo debido a que la pluma de impacto se expandió cuasi-isotérmica hasta mezclarse con el aire circundante.

Tabla 7. Evolución temporal de la temperatura del plasma, densidad electrónica, grado de ionización, presión y luminosidad relativa de la pluma de impacto de la simulación de Chicxulub generada por la ablación láser de sedimentos obtenidos de Yaxcopoil-1 a 980.13 m a 50 mJ de pulso y a 1064 nm en una atmósfera reconstruida para el Cretácico tardío compuesta por 0.16% CO₂, 30% O₂, y 69.84% N₂ a 1000 mbar.

Tiempo (μ s)	Temperatura (10^3 K)	Densidad de electrones (10^{16} cm ⁻³)	($1+1/f$)	Presión (bar)
0.2	18.5 \pm 1.1	59.2 \pm 7.4	2.0	3.1 \pm 0.2
0.4	17.0 \pm 2.4	27.3 \pm 0.6	2.0	1.3 \pm 0.2
0.6	14.0 \pm 0.2	22.2 \pm 0.4	2.0	0.9 \pm 0.03
0.8	12.1 \pm 0.1	19.7 \pm 9.3	2.0	0.7 \pm 0.3
1.0	12.3 \pm 0.1	15.1 \pm 0.3	2.0	0.5 \pm 0.01
1.2	11.2 \pm 0.1	14.2 \pm 0.1	2.0	0.4 \pm 0.01
1.4	11.1 \pm 0.1	8.9 \pm 0.4	2.0	0.3 \pm 0.01
1.6	10.6 \pm 0.1	9.7 \pm 0.4	2.0	0.3 \pm 0.01
1.8	9.6 \pm 0.1	10.2 \pm 1.0	2.1	0.3 \pm 0.03
2.0	10.8 \pm 0.1	6.9 \pm 0.3	2.0	0.2 \pm 0.01
2.2	11.1 \pm 0.1	10.0 \pm 0.4	2.0	0.3 \pm 0.01
2.4	9.3 \pm 0.8	9.0 \pm 0.4	2.1	0.2 \pm 0.03
2.6	10.3 \pm 0.2	5.1 \pm 0.2	2.0	0.1 \pm 0.01
2.8	9.2 \pm 0.1	7.5 \pm 0.3	2.1	0.2 \pm 0.01
3.0	10.2 \pm 0.1	5.6 \pm 0.2	2.0	0.2 \pm 0.01
3.2	9.9 \pm 0.1	6.1 \pm 0.3	2.0	0.2 \pm 0.01
3.4	8.8 \pm 0.1	6.2 \pm 0.3	2.1	0.2 \pm 0.01
3.6	8.0 \pm 0.1	6.5 \pm 0.3	2.3	0.2 \pm 0.01
3.8	9.0 \pm 0.2	5.8 \pm 2.4	2.1	0.2 \pm 0.06
4.0	7.5 \pm 0.1	6.8 \pm 0.3	2.6	0.2 \pm 0.01
4.2	6.9 \pm 0.2	4.0 \pm 0.2	2.8	0.1 \pm 0.01

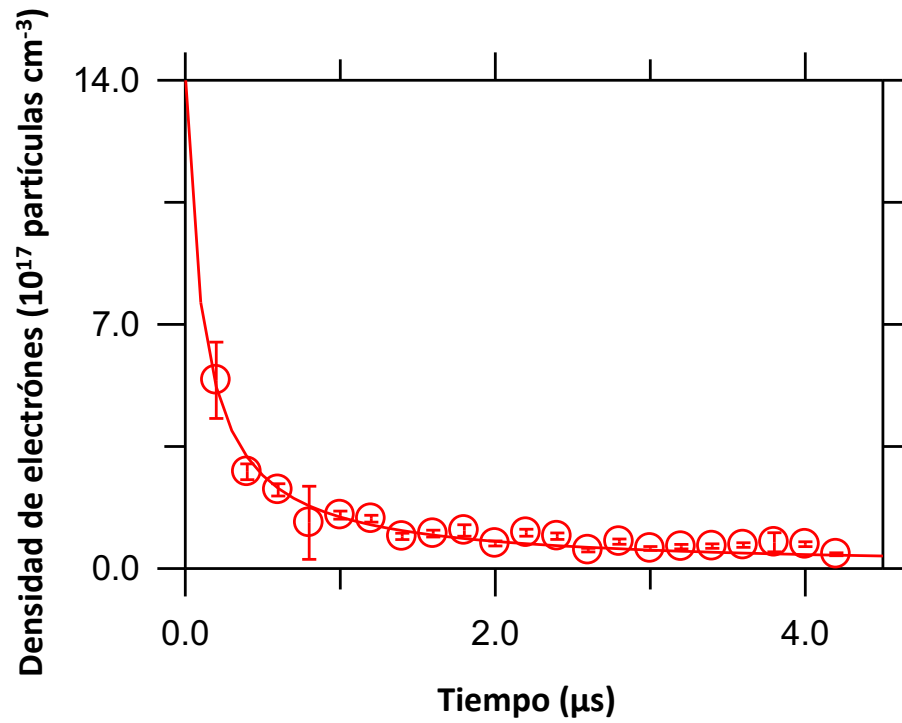


Figura 4.18. Evolución temporal de la densidad de electrones del plasma de una pluma generada en la simulación del impacto de Chicxulub producida por ablación láser a 50 mJ de pulso a 1064 nm en una atmósfera reconstruida para el Cretácico tardío a 1000 mbar.

4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN

A continuación, se menciona como se midieron los valores de temperatura y densidad del plasma utilizando los datos experimentales obtenidos en el laboratorio. De acuerdo con lo mencionado previamente se llevaron a cabo experimentos con una muestra a 980.13 m 99% de CaCO_3 (calcita) y una muestra a 1078.74 m con un 74% de CaSO_4 (anhidrita), provenientes del perfil de sedimentos marinos del cráter de impacto Chicxulub.

4.3.2.1 Temperatura del plasma de la pluma de impacto

La temperatura del plasma (T) fue determinada por el método del diagrama Saha-Boltzmann el cual combina la transición de iones individuales (Ca^+) y calcio neutro (Ca) (Borduchi *et al.*, 2019; Idris *et al.*, 2018; Salik *et al.*, 2016) según la ecuación 4:

$$\ln \left(\frac{I_{ki} \lambda_{ki}}{A_{ki} g_k} \right) = - \frac{1}{kT} E_k + C \quad (\text{Ecuación 4})$$

En donde I_{ki} es la línea de intensidad integrada de la transición en el nivel superior (k) y el nivel inferior (i) en unidades arbitrarias, λ_{ki} es la longitud de onda de transición, A_{ki} es la probabilidad de transición, g_k es el peso estadístico del nivel (k), k es la constante de Boltzmann, E_k es la energía en el nivel superior eV, y C es la constante para varias líneas de emisión para ciertas especies químicas. Una gráfica de $\ln (I_{ki} \lambda_{ki} / A_{ki} g_k)$ versus E_k va a dar una pendiente recta ($-1/kT$) que nos genera la temperatura del plasma.

En este cálculo, se asumió que el plasma estaba distribuido de manera homogénea en el espacio en la medición del tiempo. La Figura 4.19 muestra dos sets de gráficas necesarias para determinar la temperatura del plasma de la pluma del impacto simulado de Chicxulub correspondiendo a 0.4 y 2.0 μs para la parte superior e inferior respectivamente de la gráfica.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

Se seleccionaron 3 ventanas espectrales para el estudio centradas a 390, 427, y 613 nm que se muestran en los paneles a, b y c en la Figura 4.19, respectivamente. Dos picos para Ca^+ y 11 de Ca fueron resueltos en las ventanas espectrales. Los picos se desconvolucionaron utilizando un perfil Lorentziano. Las líneas de emisión se localizan en las siguientes longitudes de onda (nm): Pico 1: 393.37, pico 2: 396.85; pico 3: 422.67, pico 4: 423.13, pico 5: 428.30, pico6: 428.93, pico 7: 430.25, pico 8: 430.77, pico 9: 431.86, pico 10: 610.27, pico 11: 612.22, pico 12: 616.22, y pico 13: 616.93 (Idris *et al.*, 2018; Salik *et al.*, 2016). Las transiciones y parámetros espectroscópicos se utilizaron para determinar la temperatura del plasma y se pueden observar en la Tabla 8. El pico 4 no se utilizó debido a que no se tenían suficientes datos espectroscópicos. Los picos 1 y 2 son líneas de emisión de calcio ionizado una vez, mientras que del 3 al 14 son líneas de emisión para calcio neutro. El panel d es la técnica de Saha-Boltzmann para obtener la temperatura del plasma utilizando las intensidades de las líneas integradas para picos 1 a 3 y 5 a 13 que se puede observar en círculos abiertos. Los triángulos corresponden al pico 1 y 2 de calcio ionizado.

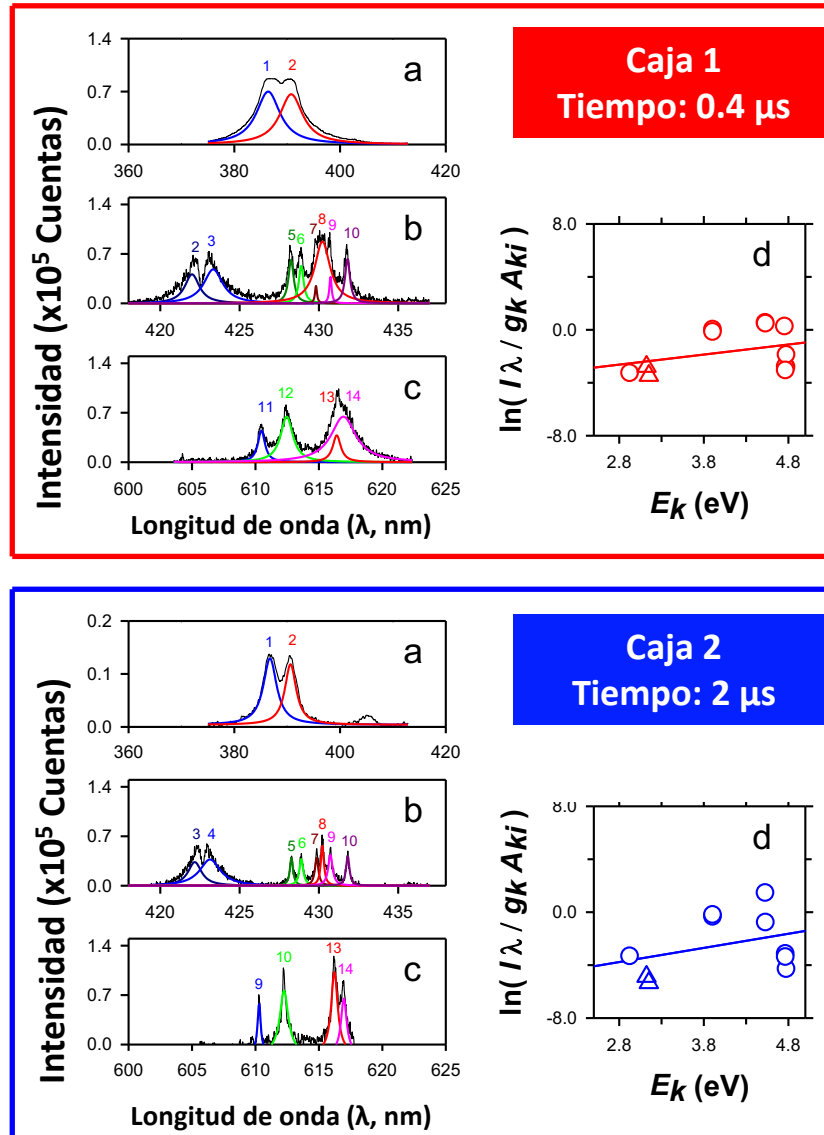


Figura 4.19. Espectro de emisión de la pluma de impacto simulado de Chicxulub en dos intervalos de tiempo: Caja 1 y 2 corresponden a 0.4 y 2 μ s, respectivamente. Las tres ventanas espectrales investigadas están centradas a 390, 427 y 613 nm los cuales corresponden a los paneles a al c, consecutivamente. Las líneas negras muestran las emisiones observadas y las líneas de color los picos deconvolucionados. Los picos 1 y 2 son las líneas de emisión de calcio ionizado mientras que del 3 al 14 corresponden a las líneas de emisión de calcio neutro. El panel d es la gráfica de Saha-Boltzmann para obtener la temperatura del plasma al integrar las intensidades de las líneas de los picos 1 a 3 y 5 a 13 que se observan en círculos abiertos. Los triángulos corresponden al pico 1 y 2 de calcio ionizado.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

Tabla 8. Parámetros espectroscópicos de líneas de un par ionizado (Ca^+) y calcio neutro (Ca) utilizadas para obtener la temperatura electrónica de la pluma de impacto de Chicxulub utilizando la técnica de Boltzmann*.

Pico No.	Longitud de onda nm	Probabilidad de transición $g_k A_{ki} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	Energía $E_k \text{ (eV)}$	
1	393.37	5.88×10^8	$3p^6 4s \rightarrow 3p^6 4p$	3.15
2	396.85	2.80×10^8	$3p^6 4s \rightarrow 3p^6 4p$	3.12
3	422.67	6.54×10^8	$3p^6 4s^2 \rightarrow 3p^6 4s 4p$	2.93
4	423.13			
5	428.30	2.17×10^8	$3p^6 4s 4p \rightarrow 3p^6 4p^2$	4.78
6	428.93	1.80×10^8	$3p^6 4s 4p \rightarrow 3p^6 4p^2$	4.77
7	430.25	6.80×10^8	$3p^6 4s 4p \rightarrow 3p^6 4p^2$	4.78
8	430.77	1.99×10^8	$3p^6 4s 4p \rightarrow 3p^6 4p^2$	4.76
9	431.86	2.20×10^8	$3p^6 4s 4p \rightarrow 3p^6 4p^2$	4.77
10	610.27	2.90×10^7	$3p^6 4s 4p \rightarrow 3p^6 4s 5s$	3.91
11	612.22	8.61×10^7	$3p^6 4s 4p \rightarrow 3p^6 4s 5s$	3.91
12	616.22	1.43×10^8	$3p^6 3s 4s \rightarrow 3p^6 4s 5s$	3.91
13	616.93	9.50×10^7	$3p^6 3s 4s \rightarrow 3p^6 4s 5p$	4.53

* Datos obtenidos de Kramida *et al.* (2018).

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

La Figura 4.20 y la Tabla 8 muestran las temperaturas del plasma estimados durante la simulación de la pluma de impacto de Chicxulub. Las incertidumbres reportadas para la temperatura del plasma se estimaron de la desviación estandar en las pendientes de las gráficas de Saha-Boltzmann. Se estiman en $1.8(\pm 0.1) \times 10^4$ K a $0.2 \mu\text{s}$ derivado de la energía del láser. Mientras la pluma por el impacto sufrió expansión hidrodinámica, la temperatura del gas bajó a $6.9(\pm 0.2) \times 10^3$ K a $4.2 \mu\text{s}$.

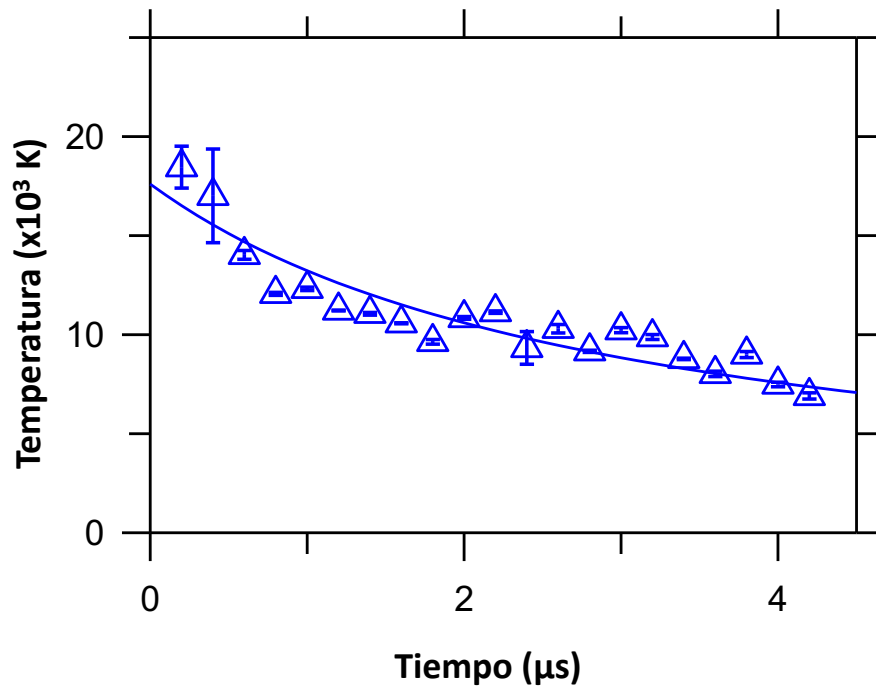


Figura 4.20. Temperatura del plasma para la pluma de impacto utilizando el método de Saha-Boltzmann. La pluma por el impacto se simuló con ablación láser de sedimentos de Yaxcopoil-1 obtenidos a 980.13 m con 50mJ de pulso a 1064 nm en una atmósfera reconstruida para el Cretácico tardío a 1000 mbar.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

La aplicación de la técnica de Boltzmann en líneas de calcio neutro (picos 3, 5-13) resultaron en tendencias incoherentes debido a que el pico 3 corresponde con la línea de resonancia de Ca que es más susceptible a un efecto de auto-absorción. Al eliminarlo de las gráficas de Boltzmann resultó en una subestimación de la temperatura del plasma. Este efecto ha sido documentado en Kurosawa y Sugita (2010) y en Idris y colaboradores (2018). Al incluir a las dos líneas de calcio ionizadas individualmente (picos 1 y 2) en la gráfica de Saha-Boltzmann mejoró la medición de la temperatura ya que aumentó la diferencia en los niveles de energía utilizados.

La temperatura de la onda de choque se estima que es 30% más baja por shadowgrafía que por la emisión de espectroscopia de la pluma de impacto debido a que el vapor de la pluma posiblemente continuó absorbiendo la energía del láser mientras que la onda de choque se desacopló de la zona de ablación. Si consideramos que la temperatura superficial de la Tierra era de 300 K a finales del Cretácico tardío (Alsenz *et al.*, 2013), se estima que la pluma de impacto simulada sería 60 veces más caliente que el aire circundante y que la temperatura bajaría a un equivalente de 20 veces más caliente que el aire circundante. Una vez que la presión de la onda de choque se equilibrara con la presión atmosférica, la pluma se mezclaría con el aire circundante y se enfriaría. El tiempo en el que ocurriría este evento no fue capturado por la espectroscopia de emisión, pero el desarrollo de la nube en forma de hongo a 30 μs (Figura 4.16) sugiere que el aire frío fue introducido por los alrededores formando el tallo de la nube (Novozhilov, 2003).

4.3.2.2 Presión de la pluma de impacto

La presión (P) de la pluma de impacto de Chicxulub se obtuvo por valores experimentales T y N_e utilizando la ecuación de gases ideales y un grado de ionización (f) del plasma dado por las ecuaciones 5 y 6 (Kurosawa y Sugita, 2010):

$$P = N_i k_B T \quad (\text{Ecuación 5})$$

$$N_i = N_n + N_i + N_e \quad (\text{Ecuación 6})$$

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

En donde N_t , N_n , y N_i son el total, neutro, y densidades de las partículas de los iones, respectivamente, y k_B es la constante de Boltzmann. Para este cálculo, se asumió un plasma cuasi-neutro lo que significa que N_i y N_e son casi iguales, según la ecuación 7.

$$N_i \approx N_e \quad (\text{Ecuación 7})$$

Para calcular N_t , fue necesario calcular N_n de f de la pluma de impacto de Chicxulub utilizando la ecuación Saha de la interace NIST considerando los diferentes valores experimentales para T y N_e . Basandonos en el análisis de difracción de rayos X de la roca investigada proveniente del pozo de perforación Yaxcopoil-1, los principales elementos químicos que constituyen la pluma de impacto fueron: aluminio (Al), carbono (C), calcio (Ca), cloro (Cl), hidrogeno (H), magnesio (Mg), oxígeno (O), potasio (K), silicio (Si), sodio (Na), y azufre (S) al igual que nitrógeno (N) atrapado de la atmósfera circundante. Utilizando la interfaz de NIST para espectroscopia de ruptura inducida por el láser, se predicen 4,587 líneas de emisión que contribuyen al espectro de la pluma de impacto de Chicxulub originándose de los siguientes elementos químicos: Al, Al⁺, Al²⁺, C, C⁺, C²⁺, Ca, Ca⁺, Ca²⁺, Cl, Cl⁺, Cl²⁺, H, K, K⁺, K²⁺, Mg, Mg⁺, N, N⁺, N²⁺, Na, Na⁺, Na²⁺, O, O⁺, O²⁺, S, S⁺, S²⁺, Si, Si⁺, y Si²⁺. Los aniones no fueron incluidos debido a que no tienen ningún efecto significativo en la pluma de expansión del plasma (Shabanov *et al.*, 2016).

La Figura 4.23 muestra dos espectros sintéticos para la pluma de impacto calculadas para 1 y 4 μs para 300 a 850 nm; f se calculó utilizando las intensidades de las emisiones de las partículas de todos los iones (N_i), y partículas neutras (N_n) que están presentes en un rango de temperatura T y N_e según la ecuación 8:

$$f = \frac{\sum_z N_i}{\sum_z N_n + \sum_z N_i} \quad (\text{Ecuación 8})$$

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

Las intensidades de las líneas en unidades arbitrarias, fueron generadas principalmente por iones ($N_i=5.9 \times 10^6$) en la pluma de impacto formado a un $1 \mu\text{s}$ (Figura 4.21 a); 99.96% de estas emisiones se debe a Ca^+ ; mientras que las líneas de emisión generadas por partículas neutras fue significativamente más bajo ($N_n=1.4 \times 10^5$) dominado por Ca ($\sim 85.8\%$) y O ($\sim 5.3\%$); f se calculó a 0.98 a $1 \mu\text{s}$. A diferencia, N_i fue 1.2×10^6 y corresponde al 100% de las emisiones de Ca^+ a $4 \mu\text{s}$ (Figura 4.21 b) mientras que N_n fue 6.46×10^5 dominado por Ca ($\sim 96.2\%$), Na ($\sim 1.6\%$), Al (~ 1.1), y Mg (~ 0.7); f se calculó a 0.64 a $4 \mu\text{s}$. Es importante enfatizar que f se calculó con la suma de todas las intensidades de los iones considerando partículas cargadas individualmente, doble y triple, y no por multiplicar la carga con las intensidades iónicas (Kurosawa y Sugita, 2010). La ecuación 5 se puede reescribir en la ecuación 9:

$$P = (1+1/f)N_e k_B T \quad (\text{Ecuación 9})$$

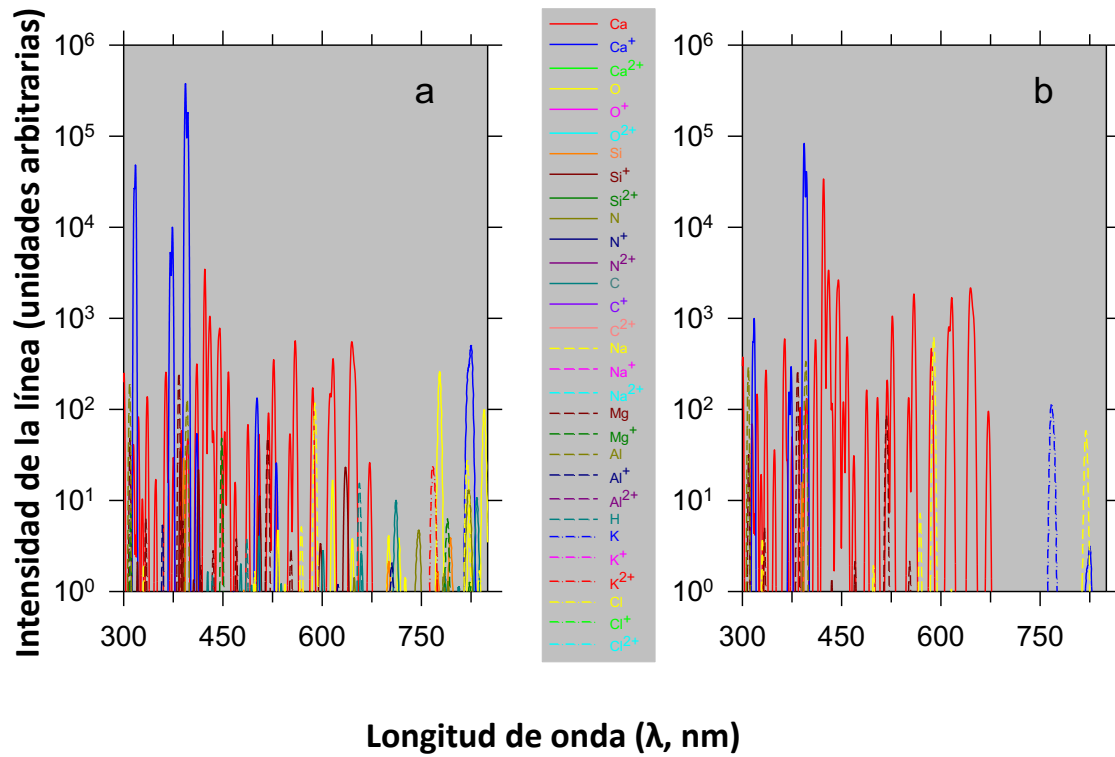


Figura 4.21. Emisión del espectro sintético de la pluma de impacto formada a 1.0 μs usando $T = 12.3(\pm 0.1) \times 10^3$ K y $N_e = 15.1(\pm 0.3) \times 10^{16}$ cm^{-3} (a) y a 4 μs usando $T = 7.5(\pm 0.1) \times 10^3$ K y $N_e = 6.8(\pm 0.3) \times 10^{16}$ cm^{-3} (b) con la siguiente composición elemental: 54.8% O, 14.7% Ca, 14.7% C, 9.5% N, 2.7% Si, 1.5% H, 0.5% Cl, 0.5% Mg, 0.5% Al, 0.3% Na, y 0.2% K. El espectro fue generado de 300 a 850 nm con una resolución de 300 líneas asumiendo una condición de equilibrio termodinámico de Saha-Boltzmann.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

La Figura 4.22 muestra la evolución temporal de la pluma del impacto como función de N_e y T a través de un patrón de presión mostrado en isobaras. Mientras que la pluma de impacto se expande, los parámetros bajan una orden de magnitud en una tendencia consistente con otras plumas de vapor de impacto (Kurosawa y Sugita, 2010).

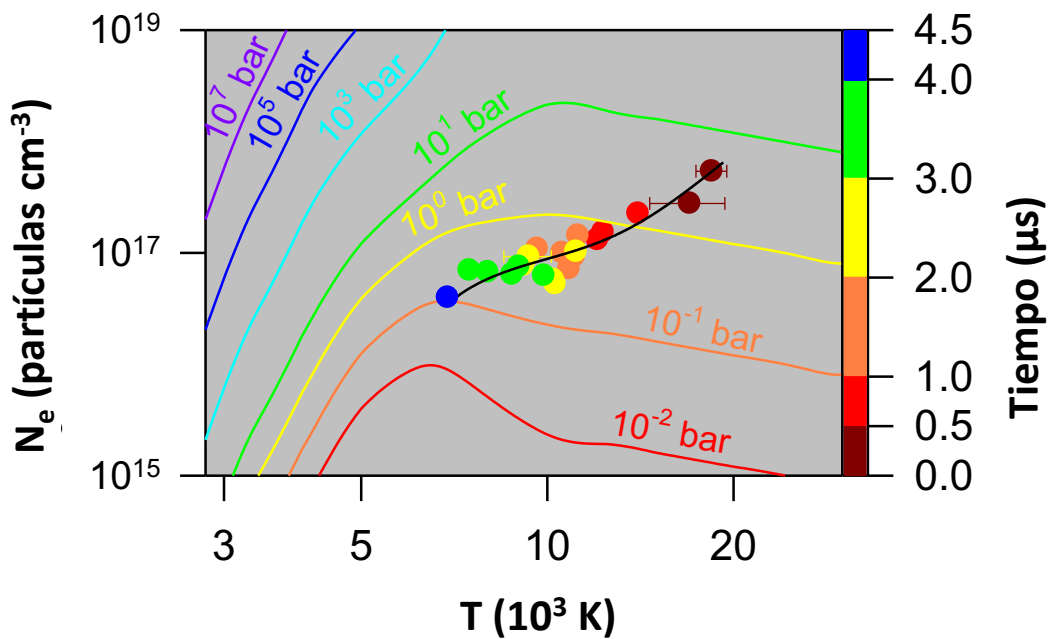


Figura 4.22. Distribución experimental de N_e y T en la simulación de la pluma de impacto como función del tiempo. Las líneas isobáricas fueron generadas utilizando la interfaz NIST para espectroscopia de ruptura inducida por el láser con la siguiente composición elemental: 54.840% O, 14.704% Ca, 14.704% C, 9.503% N, 2.707% Si, 1.498% H, 0.522% Cl, 0.499% Mg, 0.499% Al, 0.293% Na, y 0.231% K.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

Los valores de $1+1/f$, T y P para la evolución de la pluma de impacto están resumidos en la Tabla 7 y sus tendencias se pueden observar en la figura 4.23 como función de tiempo. Esta Figura incluye los valores iniciales para T y P de la pluma de impacto derivado de shadowgrafía (símbolos con color sólido) al igual que a los obtenidos por la emisión de espectroscopia. La temperatura de la onda de choque como se mencionó previamente fue 30% más baja en shadowgrafía que la pluma de impacto derivada de la emisión de espectroscopia debido a que en shadowgrafía posiblemente se desacopló de la zona de ablación y en espectroscopia absorbió más la energía del láser de la cola de la amplitud del láser. La temperatura de la pluma disminuyó exponencialmente con el tiempo de $18.5(\pm 1.1) \times 10^3$ K a $0.2 \mu\text{s}$ a $7.5(\pm 0.1) \times 10^3$ K a $4 \mu\text{s}$. A diferencia, la presión inicial de la pluma de impacto obtenida por shadowgrafía se correlaciona con la baja en presión obtenida con la ecuación de gases ideales de valores de estado y experimentales T y N_e durante la fase de expansión. La presión bajó de 103 ± 1 bar cuando inició la incidencia del plasma de 3.1 ± 0.2 bar a $0.2 \mu\text{s}$ a 0.2 ± 0.01 a $4 \mu\text{s}$. Durante el proceso de enfriamiento temprano, el factor $(1+1/f)$ asociado con la inversa del grado de ionización de la pluma permaneció constante con un valor de 0.2 a $3 \mu\text{s}$ y después rápidamente aumentó de 2.8 a $4.2 \mu\text{s}$ relacionado con la transición de un plasma bajo a uno débil. El incremento del factor $(1+1/f)$ se asocia con el aumento de la presión de la pluma (Figura 4.25) según la ecuación 3.

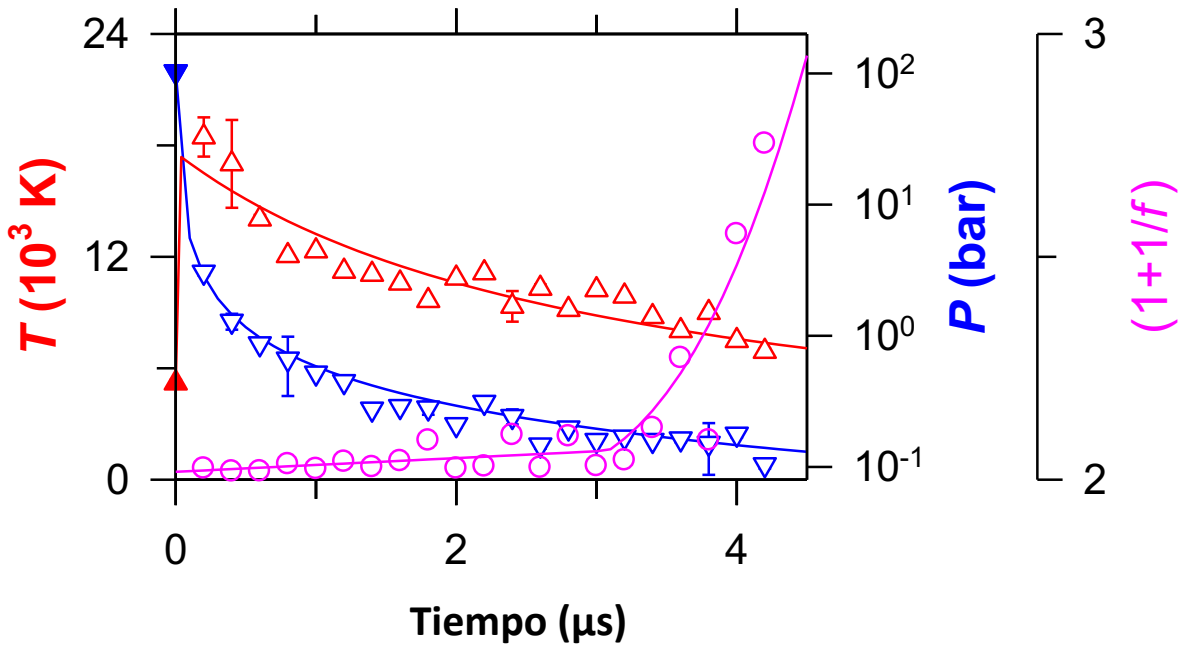


Figura 4.23. Variación de la temperatura del plasma, presión y (1+1/f) en la simulación de la pluma de impacto con respecto al tiempo.

4.3.2.3 Proporción de calor específico de la pluma de impacto de vapor

La presión y la temperatura de un gas ideal durante la expansión adiabática se correlaciona con la ecuación 10 (Kurosawa y Sugita, 2010):

$$P T^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = c \quad (\text{Ecuación 10})$$

En donde c es una constante, y γ es la tasa de calor específico o el parámetro adiabático; $\gamma = C_p/C_v$, en donde C_p es igual a la capacidad de calor a presión constante y C_v es la capacidad de calor a un volumen constante.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

El valor experimental de la tasa de calor específico puede obtenerse de la pendiente de la gráfica log-log de la presión como función de temperatura mostrado en la Figura 4.24. Los datos se agrupan alrededor de una línea recta con un coeficiente de correlación de 0.84, lo que sugiere que la pluma de impacto se expandió de manera adiabática. La proporción de calor específico se calculó en $1.31 \pm 0.03 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ por medio de la exponente de la ley de potencia de datos mostrada en la Figura 4.24. La proporción de calor específico para plumas de vapor se obtiene de modelos que simulan la evolución térmica del plasma con una distribución de electrones Maxwell–Boltzmann (Budtz-Jørgensen *et al.*, 2005; de Avillez *et al.*, 2018). La proporción de calor específico depende de la composición química y puede variar de 1 a $1.67 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ para un gas poliatómico o un gas atómico de la pluma de impacto, respectivamente (Kurosawa y Sugita, 2010; Ohno *et al.*, 2004; Sugita *et al.*, 2003b). La proporción de calor específico se toma a $1.25 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ para la mayoría de los modelos que estudian la expansión de las plumas de vapor de impacto y se asume que es constante durante todo el proceso de expansión (Budtz-Jørgensen *et al.*, 2005). Sin embargo, algunos modelos predicen que la proporción de calor específico puede variar con la temperatura. Por ejemplo, γ es $1.67 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ si la temperatura es $\leq 8 \times 10^3 \text{ K}$ o $\geq 5 \times 10^6 \text{ K}$, o varía de 1.1 a $1.3 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ en un rango de $1.5 \times 10^4 \text{ K}$ a $3.0 \times 10^4 \text{ K}$ para plumas de vapor de impacto compuestas por elementos de números atómicos ≥ 6 (e.g., C, N, O, Ne, Mg, Si, S, y Fe) (de Avillez *et al.*, 2018). Hay pocos datos disponibles en la literatura sobre proporciones de calor específico para plumas de vapor de impacto. Como ejemplo para una pluma producida al impactar con hematita (Fe_2O_3) en donde γ fue de 1.2 de 8×10^3 a $1.5 \times 10^4 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ (Kurosawa y Sugita, 2010). Este valor es parecido (dentro del 10%) y es constante durante todo el proceso de expansión al igual que se encontró en el estudio de los sedimentos de Chicxulub.

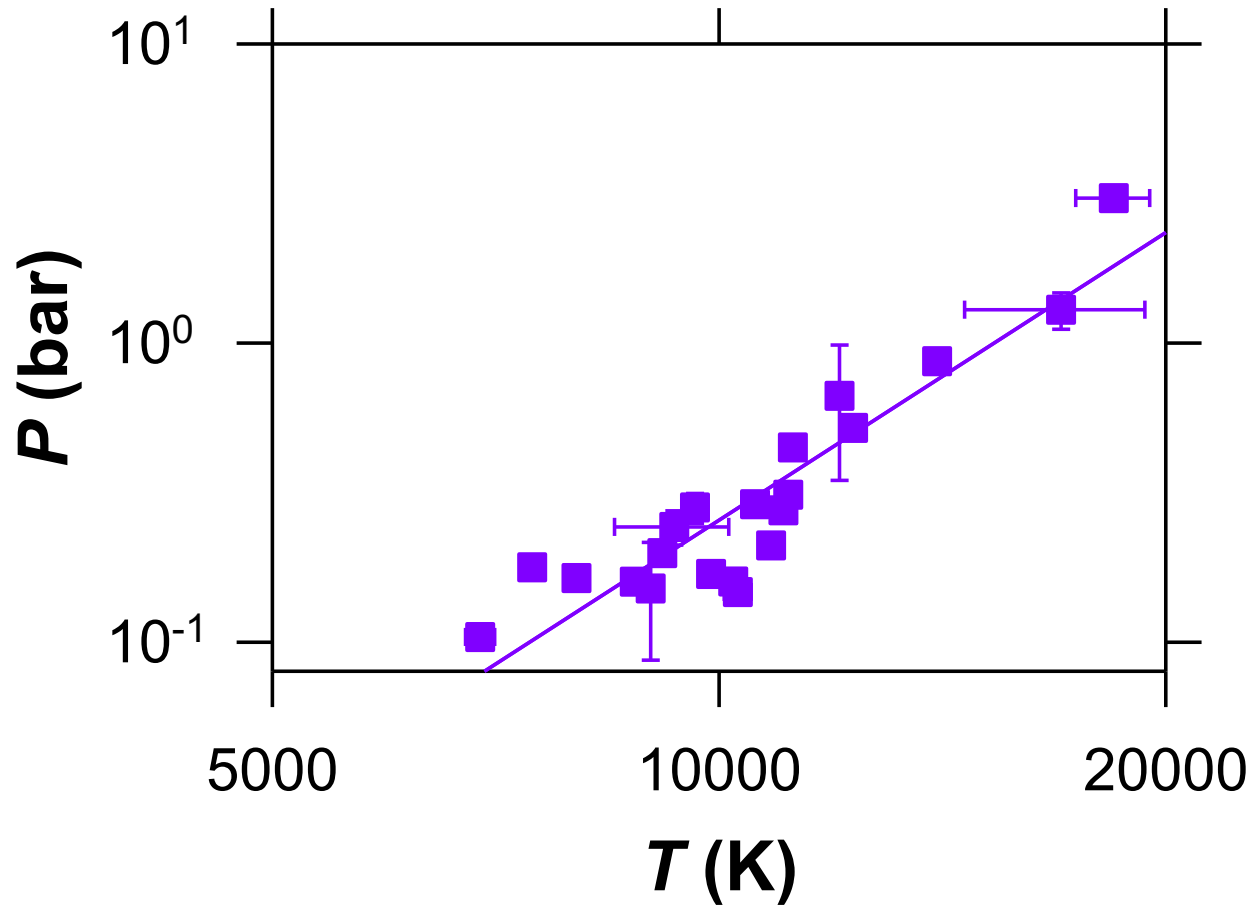


Figura 4.24. Variación de la presión como función de temperatura de la pluma de impacto. La función de la ley de potencia se determinó a $P \propto T^{(3.194 \pm 0.316)}$, y la proporción de calor específico se calculó del exponente a $\gamma = 1.31 \pm 0.3 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$.

4.3.2.4 ESPECTRO DE EMISIÓN DE LA BOLA DE FUEGO DE CHICXULUB

Con base en el análisis de DRX, los principales elementos químicos presentes en las dos capas del pozo investigado de Yaxcopoil-1 incluyen aluminio (Al), carbono (C), calcio (Ca), cloro (Cl), hidrógeno (H), magnesio (Mg), oxígeno (O), potasio (K), silicio (Si), sodio (Na) y azufre (S).

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

Si consideramos que la columna de impacto atrapó gases de la atmósfera circundante, entonces también es necesario agregar nitrógeno (N) a la lista. Los elementos químicos que contribuyen a los espectros de emisión de una bola de fuego dependerán de su abundancia específica, la densidad electrónica y la temperatura de la mezcla de gas caliente. La densidad electrónica utilizada fue de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (Navarro, 2017; Navarro *et al.*, 2019). Las especies químicas esperadas que contribuyan en los espectros de emisión de la bola de fuego Chicxulub son: A, Al⁺, Al²⁺, C, C⁺, C²⁺, Ca, Ca⁺, Ca²⁺, Cl, Cl⁺, Cl²⁺, H, K, K⁺, K²⁺, Mg, Mg⁺, N, N⁺, N²⁺, Na, Na⁺, Na²⁺, O, O⁺, O²⁺, S, S⁺, S²⁺, Si, Si⁺, y Si²⁺.

La Figura 4.25 muestra las intensidades de emisión relativas de las especies químicas esperadas en los espectros en función de la temperatura de 1000 a 45000 K para las capas de carbonato (a) y sulfato (b) investigadas. A temperaturas inferiores a 15000 K, las especies químicas dominantes predichas en los espectros de emisión son: K²⁺, O, Ca y Ca⁺ para las capas impactadas ricas en carbonato o sulfato. A temperaturas superiores a 15000 K, los espectros de emisión incluyen más elementos químicos y se vuelven más complejos. En la longitud de onda investigada (300 - 850 nm), cada elemento tiene decenas a cientos de posibles transiciones que podrían contribuir a los espectros de emisión de la bola de fuego de Chicxulub.

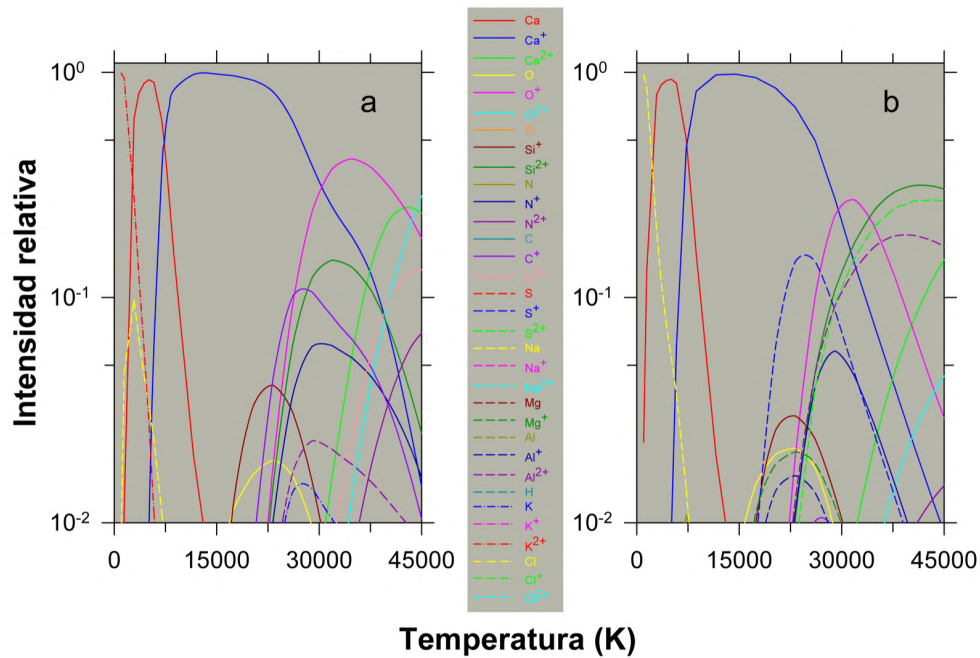


Figura 4.25. Intensidades relativas de emisión para la predicción de especies químicas formadas como función de la temperatura para muestras de carbonatos (a) y sulfatos (b). La composición elemental corresponde a: 54.8% O, 14.7% Ca, 14.7% C, 9.5% N, 2.7% Si, 1.5% H, 0.5% Cl, 0.5% Mg, 0.5% Al, 0.3% Na, y 0.2% K; y b) 60.5% O, 12.2% Ca, 10.5% N, 10.3% S, 1.9% Si, 1.5% Mg, 1.5% C, 1.1% Al, y 0.4% Na. Las líneas de emisión esperadas fueron integradas de 300 a 850 nm con una resolución de 200 líneas asumiendo una condición local de equilibrio termodinámico Saha-Boltzmann y usando una densidad de electrones de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

A continuación, describimos los espectros de emisión de la bola de fuego antes y después del impacto en las capas ricas en carbonatos y sulfatos.

4.3.2.4.1 La bola de fuego antes del impacto

Por medio de un láser pulsado de Nd-YAG se pudieron analizar los espectros de emisión del aire caliente producido durante la entrada del asteroide a la atmósfera antes del impacto en Chicxulub. Para esta simulación no se utilizó ninguna muestra para poder simular a la atmósfera del K/Pg. Este experimento simplifica demasiado el fenómeno real porque es probable que se haya producido una ablación parcial de la superficie del asteroide que condujo a líneas de emisión atómica distintas de las del aire solo (Trigo-Rodríguez *et al.*, 2003; Johnston *et al.*, 2018).

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

Las mediciones espectroscópicas de los rastros de meteoritos a través de la atmósfera muestran principalmente emisiones de N₂, N y O (Jenniskens *et al.*, 2004). No obstante, el experimento se realizó para reconocer las líneas de emisión producidas solo desde el aire y para establecer si también están presentes en los espectros de bola de fuego de Chicxulub. La Figura 4.26 a muestra los espectros de emisión sintética (simulación por NIST-LIBS) de la bola de fuego de la atmósfera simulada del K/Pg de 7000 a 11000 K. Las líneas predichas en los espectros de emisión sintética son para N a 744.2, 746.8, 818.8 y 821.6 nm y para O a 777.7 y 844.6 nm. La Figura 4.26 b muestra los espectros de emisión experimentales de la bola de fuego de aire K/Pg a 1 μ s. El espectro se registró en la región de 300 a 850 nm utilizando cuatro ventanas espectrales centradas en 300, 450, 600 y 750 nm. Todas las líneas N y O están presentes, excepto la línea O a 844.6 nm que no se registró porque la adquisición del espectro terminó a 835.413 nm. Una línea de C a 794.5 nm está presente en el espectro experimental que no se predice en el espectro sintético (Fig. 4.26 a). La intensidad de las líneas N a 744.2 y 821.6 nm con respecto a 746.8 y 818.8 varía con la temperatura de 7000 a 11000 K en la fig. 4.26 a. Esta variación es más pronunciada a 821.6 con respecto a 818.8 nm. Teniendo en cuenta esta relación, se estima que la temperatura de la bola de fuego de aire experimental K/Pg es de aproximadamente 11000 K a 1 μ s.

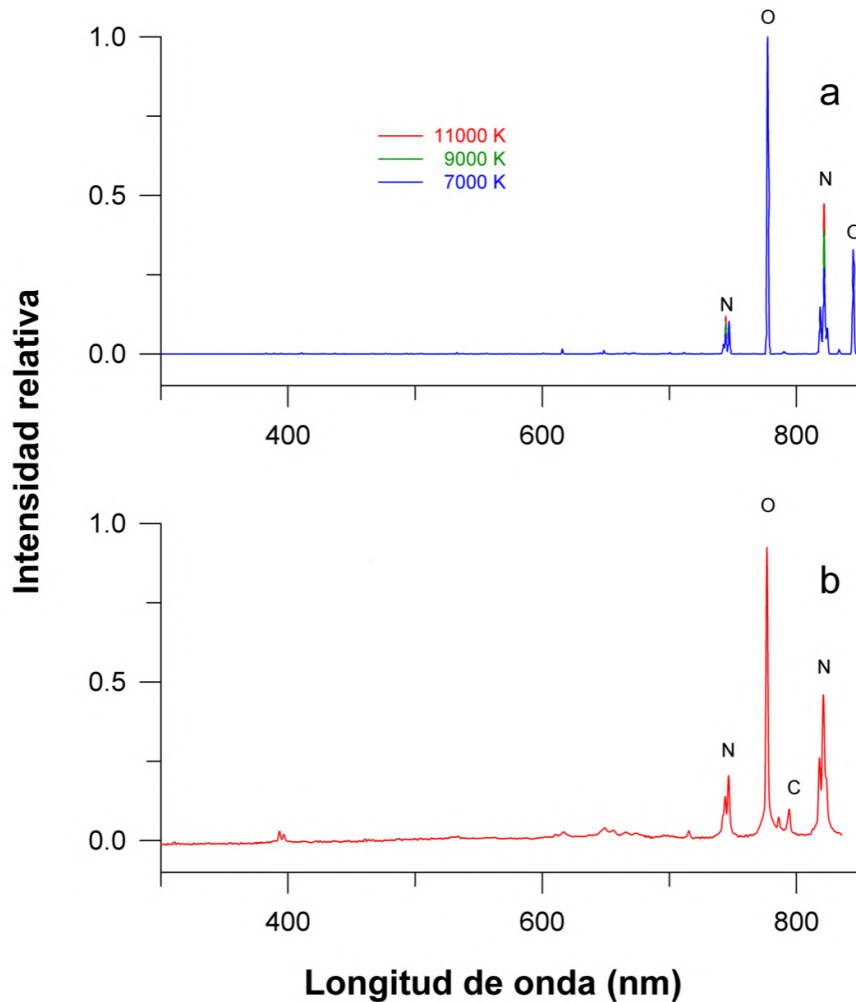


Figura 4.26. Espectro de emisión del plasma en la atmósfera del K/Pg. En la parte a se muestra al espectro sintético con una resolución de 1000 líneas asumiendo una condición local de equilibrio termodinámico Saha-Boltzmann de 7000 a 11000 K y usando una densidad de electrones de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. En la parte b se muestra el espectro producido experimentalmente en el aire después de $1 \mu\text{s}$ de ablación del láser en la atmósfera simulada compuesta por 30 % O_2 , 69.84 N_2 , y 0.16% CO_2 a 1000 mbar.

Los espectros de emisión experimentales obtenidos para el aire de la atmósfera simulada del K/Pg calentado por un láser son similares a los reportados para el aire calentado de la misma forma en la atmósfera actual (Joshi *et al.*, 2011). La principal diferencia se debe a las intensidades de las líneas N y O. Como la concentración de O_2 varía de 5 a 21% en la mezcla de N_2/O_2 , la intensidad de emisión para O a 777.7 nm aumenta mientras que para N a 746.8 nm disminuye (Bak *et al.*, 2016).

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

El espectro de emisión del aire K/Pg calentado por láser también es relevante para el producido por las descargas de rayos al final del Cretácico. Los espectros de los rayos han sido estudiados en detalle (Salanave, 1961; Orville, 1962, 1966, 1968a, b, c; Orville y Henderson, 1984; Weldman *et al.*, 1989; Walker y Christian, 2017, 2019). El espectro de emisión contiene átomos de nitrógeno y oxígeno neutrales, individual y doblemente ionizados. No se detectaron emisiones moleculares. Las concentraciones de las especies individual y doblemente ionizadas disminuyeron mientras que las de las especies neutrales aumentaron con el tiempo. Cuando la intensidad de las líneas individualmente ionizadas disminuyó, las líneas neutras de oxígeno y nitrógeno alcanzaron sus máximos. La especie O a 777.7 nm es la línea más longeva de todas las especies en los espectros.

4.3.2.4.2 Capa rica en carbonatos

La Figura 4.27 a muestra el espectro de emisión para la simulación sintética de la bola de fuego de Chicxulub para la capa rica en carbonato. Se predicen tres líneas principales correspondientes a Ca a 422.7 nm, y Ca⁺ a 393.4 y 396.9 nm, respectivamente. La Figura 4.27 b muestra el espectro de emisión experimental a 1 μ s después de la ablación por láser. Sorprendentemente, la luz emitida contiene significativamente más líneas espectrales de lo esperado, de las cuales se identificaron 70 (Tabla 9) correspondientes a átomos neutros y ionizados de calcio (Ca), magnesio (Mg), oxígeno (O), nitrógeno (N), y silicio (Si). Las asignaciones de las líneas espectrales observadas se llevaron a cabo con el uso de bases de datos de espectros atómicos (Kramida *et al.*, 2018) y moleculares (Pearse y Gaydon, 1976). El espectro de emisión estuvo compuesto principalmente por líneas Ca, Ca⁺, O y N. Se detectaron algunas bandas moleculares que son muy débiles y correspondieron al sistema de banda de color naranja CaO, que son las bandas más intensas producidas por CaO (Pearse y Gaydon, 1976; Plane y Nien, 1991). Otro elemento químico identificado en el espectro fue C.

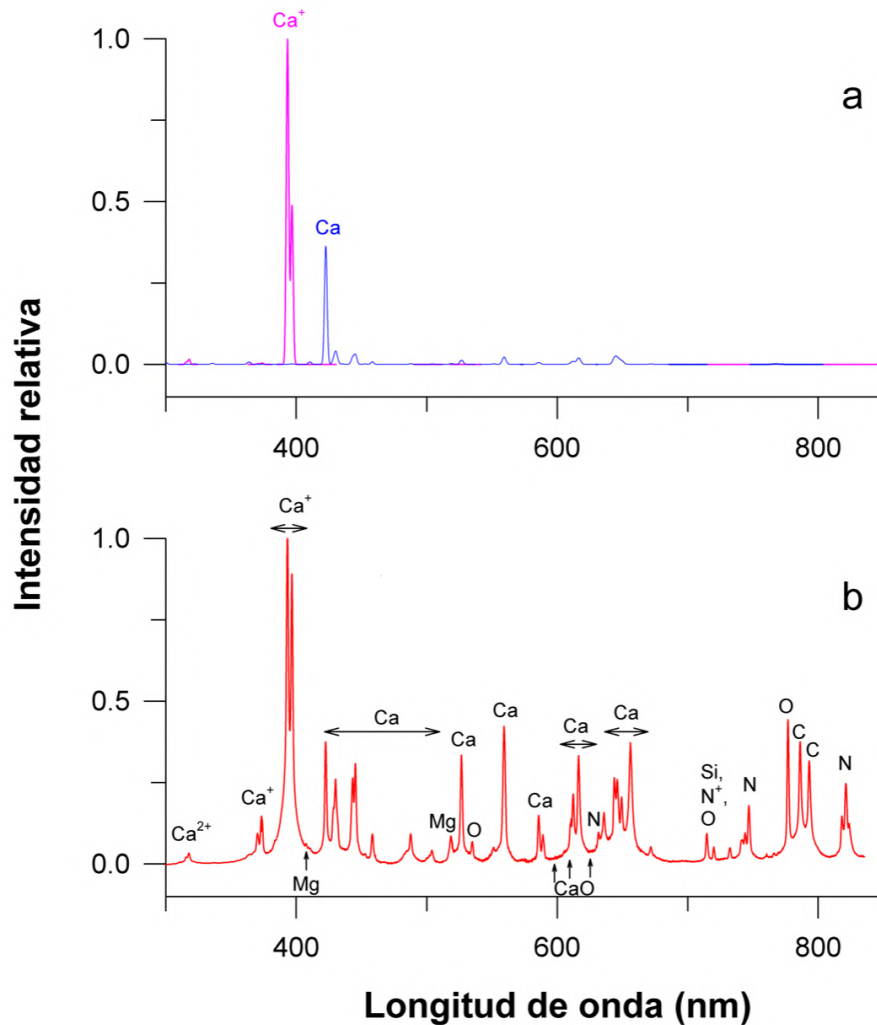


Figura 4.27. Espectro de emisión del plasma de la bola de fuego de Chicxulub para una muestra rica en carbonato. En la parte a se muestra al espectro sintético con una resolución de 600 líneas para una mezcla de 54.8% O, 14.7% Ca, 14.7% C, 9.5% N, 2.7% Si, 1.5% H, 0.5% Cl, 0.5% Mg, 0.5% Al, 0.3% Na, y 0.2% K asumiendo una condición local de equilibrio termodinámico Saha-Boltzmann de ~ 7800 K y usando una densidad de electrones de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. En la parte b se muestra al espectro experimental de la muestra $1 \mu\text{s}$ de ablación del láser en la atmósfera simulada compuesta por 30 % O_2 , 69.84 N_2 , y 0.16% CO_2 a 1000 mbar.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

Tabla 9. Líneas químicas del espectro de emisión de la bola de fuego simulada para Chicxulub usando horizontes ricos en carbonatos y sulfatos.

Longitud de onda (nm)	Especie química	Transición*
315.9	Ca ²⁺	3p ⁶ 4p ² P ^o → 3p ⁶ 4d ² D
317.9	Ca ²⁺	3p ⁶ 4p ² P ^o → 3p ⁶ 4d ² D
336.2	Ca	3p ⁶ 4s4p ³ P ^o → 3p ⁶ 4s6d ³ D
336.8	Ca ²⁺	3s ² 3p ² 4s ¹ P ^o → 3s ² 3p ² 4p ³ D
370.6	Ca ⁺	3p ⁶ 4p ² P ^o → 3p ⁶ 5s ² S
373.7	Ca ⁺	3p ⁶ 4p ² P ^o → 3p ⁶ 5s ² S
383.3	C ⁺	2s ² 2p3s ¹ P ^o → 2s ² 2p7p ¹ P
393.4	Ca ⁺	3p ⁶ 4s ² S → 3p ⁶ 4p ² P ^o
396.9	Ca ⁺	3p ⁶ 4s ² S → 3p ⁶ 4p ² P ^o
407.5	Mg	3s3p ³ P ^o → 3s3d ¹ D
422.0	Ca ⁺	3p ⁶ 5p ² P ^o → 3p ⁶ 8s ² S
422.7	Ca	3p ⁶ 4s ¹ S → 3p ⁶ 4s4p ¹ P ^o
428.3	Ca	3p ⁶ 5p ² P ^o → 3p ⁶ 8s ² S
430.3	Ca	3p ⁶ 4s4p ³ P ^o → 3p ⁶ 4p ² ³ P
443.6	Ca	3p ⁶ 4s4p ¹ P ^o → 3p ⁶ 4s4d ¹ D
445.5	Ca	3p ⁶ 4s4p ¹ P ^o → 3p ⁶ 4s4d ¹ D
452.7	Ca	3p ⁶ 3d4s ¹ D → 3p ⁶ 4snp w ¹ P ^o
458.6	Ca	3p ⁶ 3d4s ³ D → 3p ⁶ 4s4f ³ F ^o
487.8	Ca	3p ⁶ 3d4s ¹ D → 3p ⁶ 4s4f ¹ F ^o
504.2	Ca	3p ⁶ 3d4s ¹ D → 3p ⁶ 4s6p ¹ P ^o
517.3	Mg	3s3p ³ P ^o → 3s4s ³ S
518.9	Ca	3p ⁶ 4s4p ¹ P ^o → 3p ⁶ 4s5d ¹ D
526.4	Mg ⁺	2p ⁶ 4d ² D → 2p ⁶ 7f ² F ^o
527.0	Ca	3p ⁶ 3d4s ³ D → 3p ⁶ 3d4p ³ P ^o
533.1	O	2s ² 2p ³ (4S ^o)3P ³ P ^o → 2s ² 2p ³ (4S ^o)5d ³ D ^o
551.3	Ca	3p ⁶ 4s4p ¹ P ^o → 3p ⁶ 4p ² ¹ S
551.9	Si	3p ² 3p4s ¹ P ^o → 3s ² 3p5p ¹ P
560.3	Ca	3p ⁶ 3d4s ³ D → 3p ⁶ 3d4p ³ D ^o
585.3	Ca	3p ⁶ 4s4p ¹ P ^o → 3p ⁶ 4p ² ¹ D
589.0	N ⁺	2s2p ³ ³ D ^o → 2s2p ³ ³ P ^o
598.3	CaO	Orange system**
609.2	CaO	Orange system**
610.2	O ²⁺	2s ² 2p ² (¹ P ^o)3s ³ P ^o → 2p ⁴ ³ P
610.3	Ca	3p ⁶ 4s4p ³ P ^o → 3p ⁶ 4s5s ³ S
610.3	N	2s ² 2p ² (¹ P)3s ⁴ P → 2s ² 2p ² (¹ D)3s ² D
612.2	Ca	3p ⁶ 4s4p ¹ P ^o → 3p ⁶ 4s5s ³ S
616.4	Ca	3p ⁶ 3d4s ¹ D → 3p ⁶ 4s5p ⁴ P ^o
621.4	O ⁺	2s ² 2p ² (¹ P)4s ⁴ P → 2s2p ³ (¹ S ^o)3s ⁴ S ^o
628.1	CaO	Orange system**
631.6	Si ²⁺	3s5p ¹ P ^o → 3s6s ¹ S
631.9	N ⁺	2s ² 2p3d ³ D ^o → 2s ² 2p4p ³ P
631.9	Mg	3s4s ³ S → 3s6p ³ P ^o
635.8	N ⁺	2s ² 2p3d ³ D ^o → 2s ² 2p4p ³ P
635.8	O ⁺	2s ² 2p ² (¹ P)3d ⁴ P → 2s ² 2p ² (¹ P)4p ² D ^o
641.2	N	2s ² 2p ² (¹ P)3p ⁴ D ^o → 2s ² 2p ² (¹ P)4d ⁴ D
643.9	Ca	3p ⁶ 3d4s ³ D → 3p ⁶ 3d4p ³ F ^o
645.6	Ca	3p ⁶ 3d4s ³ D → 3p ⁶ 3d4p ¹ D ^o
649.4	Ca	3p ⁶ 3d4s ³ D → 3p ⁶ 3d4p ¹ F ^o
657.3	Ca	3p ⁶ 4s ² ¹ S → 3p ⁶ 4s4p ³ P ^o
671.8	Ca	3p ⁶ 3d4s ¹ D → 3p ⁶ 4s5p ¹ P ^o
718.8	N ⁺	2s ² 2p3d ³ P ^o → 2s ² 2p4p ³ D
719.4	Si	s ² 3p4p ³ P → 3s ² 3p6d ³ D ^o
720.2	Ca	No information available
725.1	Si	s ² 3p4p ³ P → 3s ² 3p6d ³ D ^o
725.5	O	2s ² 2p ³ (¹ S ^o)3p ³ P → 2s ² 2p ³ (¹ S ^o)5s ³ S ^o
725.7	N ⁺	2s ² 2p3d ³ P ^o → 2s ² 2p4p ³ D
736.5	O ⁺	2s ² 2p ² (¹ P)3d ⁴ D → 2s ² 2p ² (¹ P)4p ⁴ P ^o
744.2	N	2s ² 2p ² (¹ P)3s ⁴ P → 2s ² 2p ² (¹ P)3p ⁴ S ^o
745.1	N ⁺	2s ² 2p3d ¹ P ^o → 2s ² 2p4p ¹ S
746.8	N	2s ² 2p ² (¹ P)3s ⁴ P → 2s ² 2p ² (¹ P)3p ⁴ S ^o
750.8	N	2s ² 2p ² (¹ P)3p ² D ^o → 2s ² 2p ² (¹ P)5s ² P
772.7	N	2s ² 2p ² (¹ P)4p ² P ^o → 2s ² 2p ² (¹ D)3d ² S
777.7	O	2s ² 2p ³ (¹ S ^o)3s ³ S ^o → 2s ² 2p ³ (¹ S ^o)3p ³ P
786.1	C	2s ² 2p3p ³ P → 2s ² 2p4d ³ P ^o
789.8	N ⁺	2s ² 2p4p ¹ P → 2s ² 2p5s ¹ P ^o
794.5	C	2s2p ³ ³ P ^o → 2s ² 2p(¹ P _{3/2})6f ² [³ / ₂]
818.8	N	2s ² 2p ² (¹ P)3s ⁴ P → 2s ² 2p ² (¹ P)3p ⁴ P ^o
821.6	N	2s ² 2p ² (¹ P)3s ⁴ P → 2s ² 2p ² (¹ P)3p ⁴ P ^o
822.3	N	2s ² 2p ² (¹ P)3s ⁴ P → 2s ² 2p ² (¹ P)3p ⁴ P ^o
822.8	O	2s ² 2p ² (¹ D)3s ² D ^o → 2s ² 2p ² (¹ D)3p ³ D

*Kramida et al. (2018), y Pearse and Gaydon (1976).

**El sistema naranja involucra transiciones de al menos 5 diferentes estados del CaO: ³Δ_i, D¹Δ, c³Σ⁺, ³Σ⁻, ¹Σ⁻. El 35% de estas transiciones se presentan entre 590 and 615 nm, el resto de las 65% entre 615 y 630 nm (Plane y Niem 1991).

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

La presencia de una línea de emisión significativa (~24%) a 821.6 nm correspondiente a N en relación con la emisión de Ca⁺ a 393.4 nm sugiere que el aire K/Pg fue calentado por la bola de fuego ascendente. La disociación del aire en la bola de fuego circundante es uno de varios mecanismos responsables de la producción de óxidos de nitrógeno (NO_x) por el impacto de Chicxulub (Zahnle, 1990). Otra posible región de atrapamiento de aire es la parte de abajo de la nube con forma de hongo (Novozhilov, 2003).

Las intensidades relativas de las líneas Ca⁺ (393.4 nm) y Ca (422.7 nm) varían con la temperatura como se muestra en la Figura 4.27 a. Teniendo en cuenta las proporciones experimentales que se muestran en la Figura 4.27 b, el espectro sintético se generó para coincidir lo más posible con estas intensidades de línea. La temperatura pronosticada para la bola de fuego experimental es ~7800 K. Esta temperatura prevista es aproximadamente 3200 K más baja que una bola de fuego producida al calentar solo aire. Esto implica que aproximadamente el 29% de la energía se consume fundiendo y vaporizando el material incidido por el láser.

Los espectros de emisión de la volatilización inducida por choque de calcita se han reportado previamente utilizando un sistema de flujo abierto a presión reducida (27 mbar) en presencia de argón como gas portador (Kurosawa *et al.*, 2012 b). La calcita natural fue impactada por una pistola de gas con proyectiles de Al₂O₃ o SiO₂ a velocidades que van desde 1.9 a 6.7 km s⁻¹. Los espectros de emisión, adquiridos de 390 a 660 nm, muestran líneas a 393.4 y 396.9 nm correspondientes a Ca⁺, varios picos de 405 a 650 nm que están asociados a Ca y las bandas de emisión en el color naranja relacionadas con CaO. Las líneas de emisión producidas para Ca⁺, Ca y CaO con proyectiles son similares a las reportadas aquí usando la ablación láser. Las principales diferencias son las líneas de emisión de CaO prominentes a bajas velocidades de impacto (1.9 km s⁻¹) mientras que las líneas de emisión de Ca⁺ y Ca dominan a altas velocidades debido a la descarbonización incompleta o completa de la calcita, respectivamente (Kurosawa *et al.*, 2012b). Se producen espectros de emisión similares al impactar dolomita con una pistola de gas (Sugita y Schultz, 1999; Sugita *et al.*, 1998, 2003a).

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

La similitud entre los espectros de emisión de plumas vaporizadas por proyectiles a ~ 7 km s^{-1} y los experimentos con láser proporciona un fuerte respaldo para la validez de las plumas inducidas por láser encontradas experimentalmente.

4.3.2.4.3 Capa rica en sulfatos

La Figura 4.28 a muestra la emisión sintética del espectro para la bola de fuego de Chicxulub en la capa rica en sulfatos. Al igual que en la capa rica en carbonatos descrita anteriormente, también se predicen tres líneas de emisión correspondientes a Ca a 422.7 nm, y Ca^+ a 393.4 y 396.9 nm, respectivamente. A pesar de la diferencia en composición elemental entre las capas de carbonatos y sulfatos, sus espectros sintéticos son similares (Figuras 4.27 a y 4.28 a). En la Figura 4.28 b se observa la emisión del espectro experimental para la capa de sulfato a 1 μs después de la ablación láser. El espectro experimental contiene más líneas de emisión que lo que se predice por NIST-LIBS. En conclusión, las mismas líneas espectrales se producen tanto para las capas de sulfatos y de carbonatos (Figuras 4.27b, 4.28 b y Tabla 9). La principal diferencia es que la línea más importante en la capa de sulfatos es O a 777.7 m mientras que para la capa de carbonato es de Ca^+ a 393.4 nm. La línea de emisión de N a 821.6 nm es más intensa ($\sim 55\%$) en relación con la O a 777.7 nm lo que sugiere que más aire de la atmósfera K/Pg fue calentada por la bola de fuego ascendente en la capa de sulfatos que en la de carbonatos.

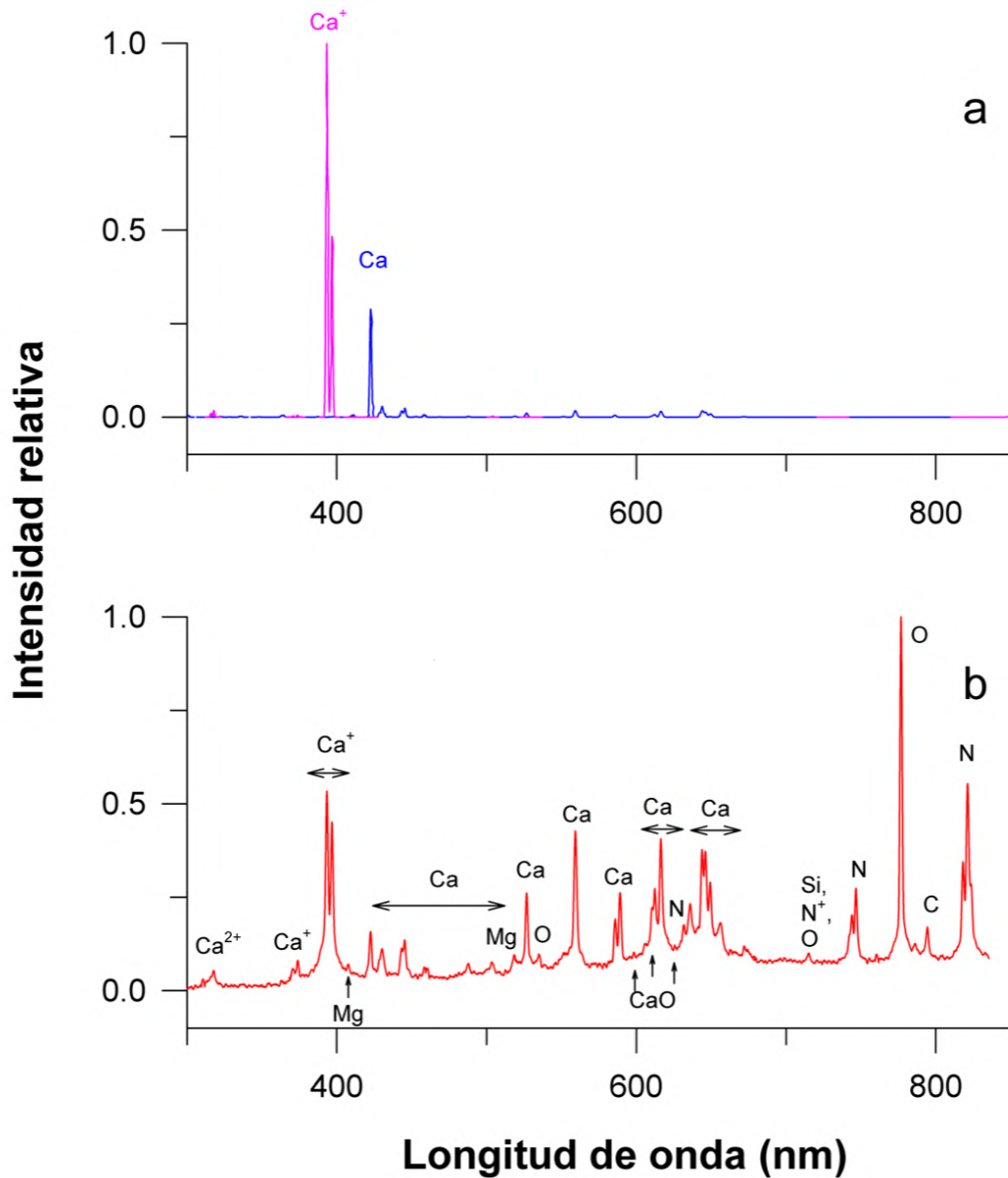


Figura 4.28. Espectro de emisión del plasma de la bola de fuego de Chicxulub para una muestra rica en sulfatos. En la parte a se muestra al espectro sintético con una resolución de 500 líneas para una mezcla de 62.61% O, 25.59% Si, 4.87% Al, 4.04% Na, 1.66% K, 0.55% Ca, 0.25% Mg, 0.20% Fe, 0.11% N, 0.08% Ti, y 0.03% P asumiendo una condición local de equilibrio termodinámico Saha-Boltzmann de ~ 7800 K y usando una densidad de electrones de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. En la parte b se muestra al espectro experimental de la muestra 1 μs de ablación del láser en la atmósfera simulada compuesta por 30 % O_2 , 69.84 N_2 , y 0.16% CO_2 a 1000 mbar.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

Mientras que, para la capa de carbonatos, sus intensidades relativas de Ca^+ (393.4 nm) y Ca (422.7 nm) se mantienen similares, para la capa de sulfatos difiere con la temperatura del plasma como se ve en la Figura 4.28 b. Considerando los valores experimentales mostrados en la Figura 4.28 b, el espectro sintético se generó para que concuerde con las intensidades de las líneas. La temperatura que se predice para la bola de fuego experimental en la capa de sulfatos es de ~8000 K (Figura 4.28 a). La temperatura predicha es 3000 K más baja que la bola de fuego generada al calentar aire solo. Esto implica que un 27% de la energía se consume en derretir y vaporizar al material impactado. Este valor es similar a lo que se predice en la capa de carbonatos.

El espectro de emisión para la volatilización inducida por el láser de las fases minerales de sulfato de calcio (por ejemplo, yeso, basanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), o anhidrita) no había sido investigado previo a este estudio. El único estudio relevante para los espectros de emisión generados por la ablación láser y que se encuentran disponibles comercialmente es de sulfato de calcio ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Ese trabajo se llevó a cabo a presión intermedia (500 mbar) en una atmósfera de argón utilizando una frecuencia cuadripolar de Nd-YAG y generando pulsos a una longitud de onda de 266 nm (Burger y Hermann, 2016). El espectro de emisión, adquirido de 220 a 670 nm, muestra básicamente las mismas líneas observadas experimentalmente en la tesis para Ca^{2+} , Ca^+ y Ca. Las principales diferencias son: 1) La línea dominante para el espectro corresponde a Ca^{2+} a 315.9 y 317.9 nm; 2) Líneas principales de Ca^+ a 370.7, 373.7, 393.4 y 393.9 nm; y 3) La emisión de bandas naranjas relacionadas con CaO no son detectadas. La emisión de bandas más intensas para Ca^{2+} y Ca^+ se debe a una bola de fuego más caliente (~13000 K) generada por el uso de energía de láser con fotones en la región ultravioleta.

4.3.2.4.4 Espectroscopia resuelta en tiempo

La Figura 4.29 muestra una tendencia tridimensional para los espectros de emisión para la capa de carbonatos en la simulación de impacto de Chicxulub en una región de 300 a 850 nm utilizando cuatro ventanas espectrales centradas a 300, 450, 600 y 750 nm. Cada medición se llevó a cabo con una nueva bola de fuego cada 0.2 μs desde 0.2 a 3.2 μs .

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

Se han encontrado cambios en el espectro de emisión ya que el espectro muestra radiación de cuerpo negro a $0.2 \mu\text{s}$, y varias líneas de emisión iónicas aparecen mientras el tiempo avanza hasta alcanzar un máximo y decaer. Un comportamiento similar se puede observar para los espectros de emisión para el aire del K/Pg y en la capa de sulfatos.

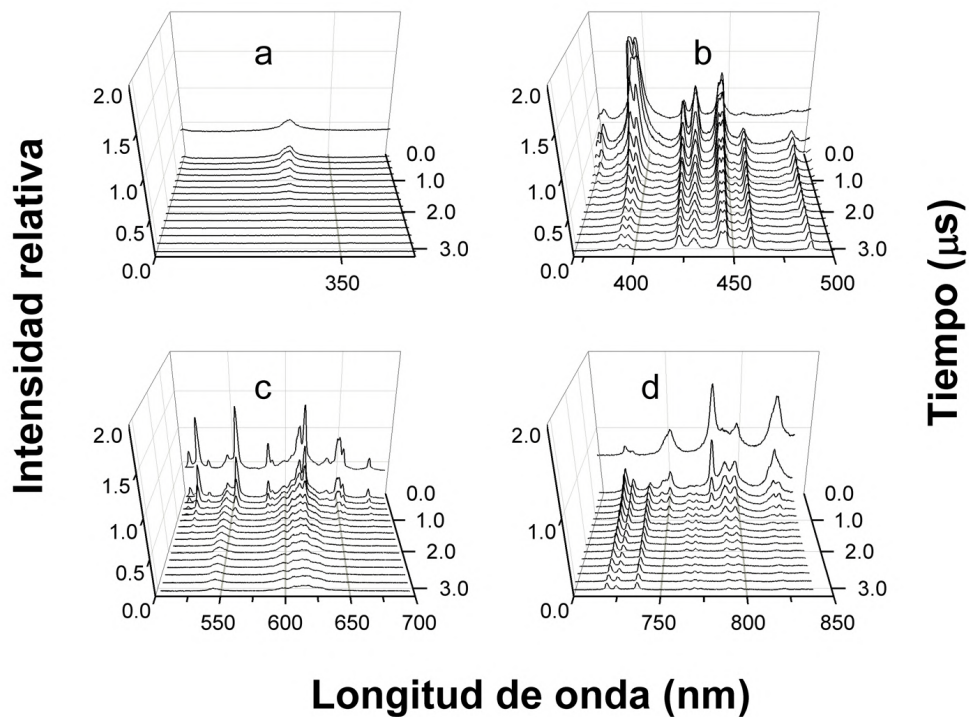


Figura 4.29. Evolución temporal del espectro de emisión del plasma de la pluma de impacto inducida por el láser en la capa rica en carbonatos registrada en la región de 300 a 850 nm usando cuatro ventanas espectrales centradas a 300 (a), 450 (b), 600 (c), y 750 (d) nm.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

La evolución temporal para líneas específicas correspondientes a Ca, Ca⁺, Ca²⁺, O, N, y CaO se muestran en la Figura 4.30 para las bolas de fuego generadas de las capas de carbonatos y sulfatos al igual que en el aire de K/Pg. Debido a que algunos datos se superponen para diferentes especies químicas, y para poder identificar su tendencia, la Figura 4.30 solo muestra las líneas obtenidas de un análisis de regresión no lineal para cada especie. La intensidad de cada línea de emisión atómica varía con la temperatura y el número de átomos presentes en el sistema.

La temperatura del plasma de la pluma no fue investigada a detalle; sin embargo, se conoce que la temperatura máxima alcanzada por el plasma generado por la ablación láser con características similares a las utilizadas en esta investigación es de 10⁴ K y decae rápidamente en μs (Schechter y Bulatov 2006). Especies ionizadas de calcio (Ca²⁺ y Ca⁺) están presentes en intervalos cortos ($\leq 1.5 \mu\text{s}$) mientras que el calcio atómico domina en tiempos más largos. Ca⁺ se produce principalmente a temperaturas $> 5000 \text{ K}$ mientras que Ca a $< 4000 \text{ K}$. (Austin *et al.*, 2012). El oxígeno atómico (O) domina sobre el nitrógeno atómico (N), y predominan más a $\leq 2 \mu\text{s}$. La intensidad de CaO decae rápidamente en menos de 1 μs dando como resultado una mejor señal de Ca y O. No obstante, la intensidad de CaO es baja lo que sugiere que la pluma generada por la ablación láser es altamente disociada (Pearse y Gaydon, 1976).

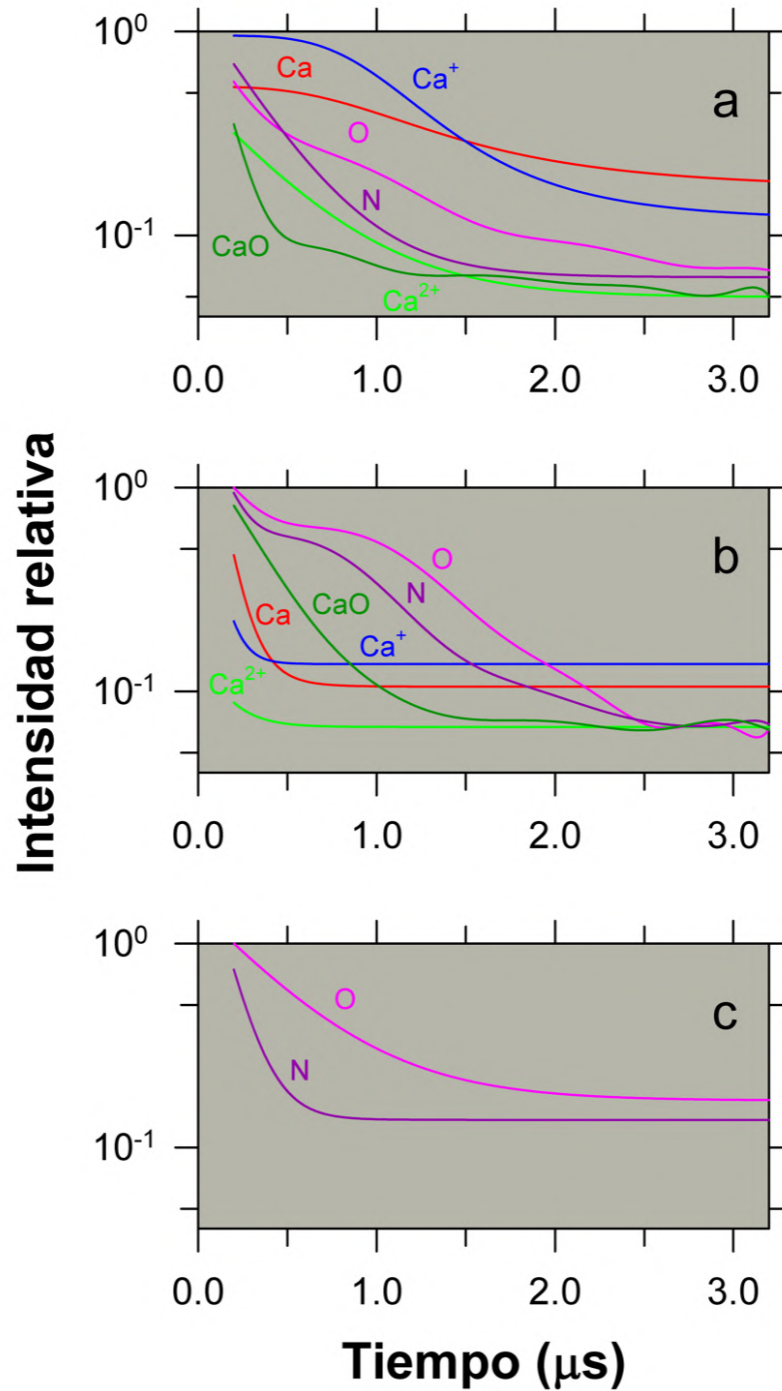


Figura 4.30. Evolución temporal de las principales líneas de emisión observadas en la bola de fuego experimental de Chicxulub para los carbonatos (a) y sulfatos (b) y la atmósfera simulada del K/Pg (c). Ca (422.7 nm), Ca^+ (393.4 nm), Ca^{2+} (393.4 nm), O (777.7 nm), N (822.3 nm), y CaO (628.1 nm).

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

La simulación experimental del impacto de un asteroide se llevó a cabo gracias a la ablación láser de dos sedimentos marinos obtenidos del pozo de perforación de Yaxcopoil-1 del cráter de impacto Chicxulub. La limitación más grande es que a pesar de que se utilizó láser de bajo flujo en densidad ($\sim 2.5 \times 10^9 \text{ W cm}^{-2}$), su entropía de la bola de fuego corresponde a una colisión de $\geq 69 \text{ km s}^{-1}$ (Kadono *et al.*, 2002; Sugita *et al.*, 2003b, d, 2011; Ishibashi *et al.*, 2013). La entropía de la pluma experimental de esta investigación es más alta que la que se produce por un impacto de asteroide a 20 km s^{-1} (Hamann *et al.*, 2016a, 2018).

La comparación entre los espectros de emisión generados por el láser o la termovolatilización inducida por el impacto mostró gran similitud entre la mayoría de las líneas atómicas cuando la colisión de los proyectiles ocurrió a $\geq 7 \text{ km s}^{-1}$, lo que indica la vaporización completa del material, pero una diferencia significativa a velocidades más bajas. Consecuentemente, los espectros de emisión obtenidos por la pluma inducida por un láser son relevantes para un impacto de asteroide en Chicxulub que ocurrió a $\sim 20 \text{ km s}^{-1}$ (Pierazzo *et al.*, 1998). Los horizontes investigados contenían dos de las fases minerales identificadas en la plataforma carbonatada de 3 km de espesor proveniente del Jurásico al Cretácico: caliza y anhidrita. Otras fases minerales presentes en la plataforma corresponden a dolomita, cuarzo, paligorskita y plagioclasa intermedia. A pesar de que la composición elemental y mineral de las capas es completamente diferente, los espectros de emisión de la bola de fuego para ambas son muy similares. Sin embargo, el efecto de la corteza continental no se ha investigado en el espectro de emisión. Los modelos del impacto de Chicxulub sugieren que la plataforma carbonatada y $\leq 1 \text{ km}$ de la corteza continental fue volatilizada y contribuyeron a la composición química de la bola de fuego (Pierazzo *et al.*, 1998). La fusión de la corteza continental por el impacto se estima que llegó a una profundidad de $\sim 30 \text{ km}$ (Artemieva y Morgan, 2009; Morgan *et al.*, 2016; Gulick *et al.*, 2019). La corteza continental es una provincia ígnea con alto contenido de sílice, pero la composición mineral no se conoce a detalle (James, 2013; Hudec y Norton, 2019).

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

El anillo del cráter de Chicxulub se formó durante un levantamiento dinámico de la corteza continental durante la formación del cráter (Morgan *et al.*, 2016; Gulick *et al.*, 2019). El anillo del cráter se investigó en el 2016 durante el Programa de Descubrimiento Oceánico Internacional (IODP, por sus siglas en inglés) y el Programa Internacional de Perforación Continental Científica (ICDP, por sus siglas en inglés) Expedición 364. La exploración del anillo del cráter se llevó a cabo en el Sitio M0077, localizado fuera de la costa en la plataforma de Yucatán en el sur del Golfo de México. Un núcleo de perforación fue recuperado desde 505.70 a 1334.69 mbnm. La parte más baja de la Unidad 4 a 1332.75 mbnm corresponde a la roca derretida por el impacto de la corteza continental (Core 95R-3, 117 cm, Gulick *et al.*, 2017). La litología de la muestra corresponde a granito con la composición química de óxidos totales, en peso porcentual de: 74.9% SiO₂, 12.1% Al₂O₃, 6.1% Na₂O, 3.8% K₂O, 1.5% CaO, 0.7% FeO, 0.5% MgO, 0.3% TiO₂, y 0.1% P₂O₅ (Gulick *et al.*, 2017).

La investigación del espectro de emisión de la bola de fuego generada con una muestra del núcleo 95R-3 del sitio M0077 sería necesaria para entender cual es la contribución de la corteza continental a la bola de fuego de Chicxulub; por lo tanto, estos estudios serían de gran interés en el futuro. Por lo pronto, hay información publicada sobre muestras de rocas graníticas del distrito Hunza, en el área Gilgit de Pakistán que fue investigada por una espectroscopia inducida por un láser (Umar *et al.*, 2018). Los experimentos de ablación se llevaron a cabo con un láser de Nd-YAG Q-switched operando a 532 nm con una densidad de flujo de $\sim 1.3 \times 10^{10}$ W cm⁻² bajo vacío. Debido a la alta energía del flujo del láser, las líneas dominantes en el espectro corresponden a Ca⁺ a 393.4 y 393.9 nm seguido de líneas principales a 315.9 y 317.9 nm. Líneas similares de Ca son emitidas en las muestras llevadas a cabo experimentalmente en la investigación de doctorado, pero con intensidades más bajas junto con líneas de Mg, Mg⁺, Si, Fe, Fe⁺, Na y K. La principal diferencia con los espectros de emisión de carbonato y de sulfato corresponde a que la bola de fuego tuvo una prevalencia mayor de las líneas correspondientes a Ca⁺ y de menor intensidad Ca; esto puede ser explicado por una bola de fuego más caliente por un flujo de densidad más alto del láser que el que se utilizó en la investigación.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

La Figura 4.31 muestra la emisión sintética del espectro para una bola de fuego de granito a ~ 7800 K. Las líneas que se pueden predecir según su relevancia son: Na (589.6), Ca^+ (393.4), Al (396.2, 309.3), Ca^+ (396.9), Na (819.5) y K (766.5, 769.9).

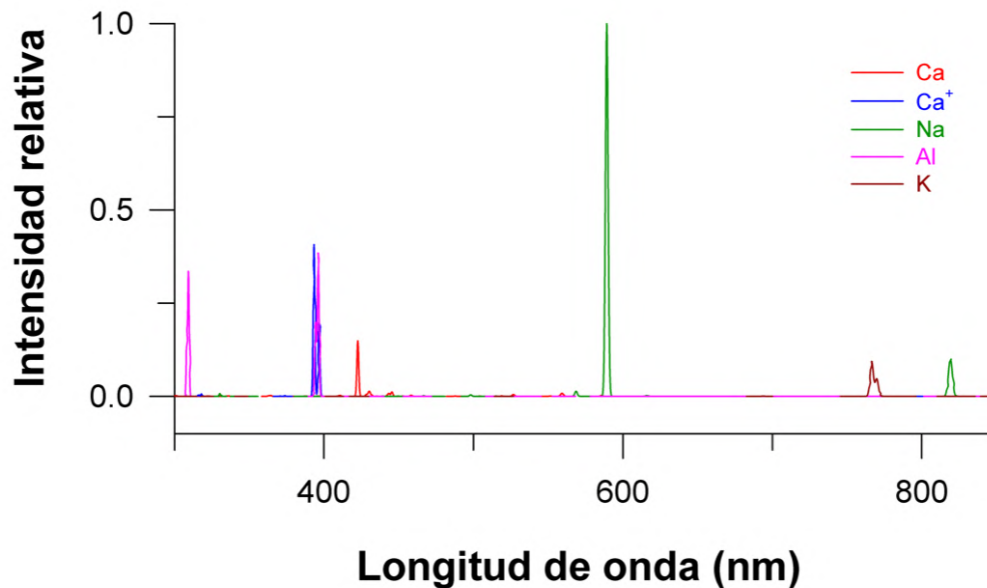


Figura 4.31. Espectro de emisión de plasma sintético para la bola de fuego de Chicxulub en una muestra de granito con una resolución de 500 líneas para una mezcla de 62.61% O, 25.59% Si, 4.87% Al, 4.04% Na, 1.66% K, 0.55% Ca, 0.25% Mg, 0.20% Fe, 0.11% N, 0.08% Ti, y 0.03% P asumiendo una condición de equilibrio termodinámico Saha-Boltzmann a una temperatura de ~ 7800 K y una densidad de electrones de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Un dato interesante es que, sin importar la composición química del horizonte utilizado, la bola de fuego de Chicxulub contenía las líneas de emisión correspondientes a Ca^+ y Ca con un origen principalmente de la volatilización de los sedimentos marinos, y Na, Al, y K de las rocas de basamento. Estos resultados son importantes para comprender la composición fisicoquímica de la bola de fuego de Chicxulub y entender mejor su impacto ambiental. Las mediciones espectroscópicas de la luz emitida por impactos en el Sistema Solar podrían proveer información valiosa en la composición química del impactador o de la zona que fue impactada.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

La probabilidad de que ocurra un impacto del tamaño del asteroide como el de Chicxulub es de una cada 25 millones de años en el interior del Sistema Solar (Lang, 2011); mientras que esta probabilidad aumenta significativamente en la parte externa del Sistema Solar debido a la alta atracción gravitacional y la selección transversal efectiva de los planetas gigantes (Hueso *et al.*, 2018). De hecho, un objeto fue detectado cerca de Júpiter en marzo de 1993, y fue identificado como una cadena de 19 fragmentos separados del cometa D/Shoemaker-Levy 9. Dos meses después de su descubrimiento, se conocía que el cometa era un satélite transitorio de Júpiter que entró en una trayectoria de colisión hacia el planeta en Julio de 1994 (Sitarski, 1995). Esta fue la primera colisión entre dos objetos planetarios importantes que fueron estudiados a detalle. Debido a que la trayectoria de órbita del cometa en el tiempo de impacto ocurrió en el lado extremo del planeta visto desde la Tierra; la nave Galileo pudo observar el impacto de los fragmentos del cometa con sus instrumentos (Carlson *et al.*, 1997). La mayoría de las colisiones resultaron en grandes plumas de la eyecta y que fueron observados por el Telescopio Espacial Hubble (Hammel *et al.*, 1995) y por satélites en la Tierra (Fitzsimmons *et al.*, 1996). Una de las plumas de la eyecta del impacto de un fragmento K no fue más de dos veces brillante como Io en el espectro visible, lo que corresponde a un flujo de $2.5 \times 10^{-10} \text{ W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ (Yanagisawa *et al.*, 1996). La emisión del espectro generado por el impacto del fragmento L se registró por un telescopio en la Tierra (Costa *et al.*, 1997); y el espectro era dominado por líneas metálicas atómicas originarias de átomos neutros de Na, Fe, Ca, y Li (Costa *et al.*, 1997). La detección de estos metales provee pistas de la familia de elementos del litio (alcalinos) y que están presentes en los cometas (Fulle *et al.*, 2013).

4.3.2.5 Simulación del Mar Somero del Golfo de México

Los siguientes espectros fueron obtenidos al agregar una solución de cloruro de sodio o de agua bidestilada a las muestras tanto de carbonatos como de sulfatos y tuvieron que ser analizados con la cámara de acero inoxidable abierta, al igual que con la atmósfera de la Ciudad de México; debido a que el agua salpicaba en las ventanas de la cámara e impedía que se llevara a cabo el plasma en la muestra.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

En la Figura 4.32 se puede observar el espectro de emisión a $1 \mu\text{s}$ del plasma generado por una pluma de impacto inducida al enfocar un láser pulsado sobre una muestra del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 a 1078.74 m de profundidad con alto contenido en sulfato de calcio (74%) en aire de la ciudad de México tratada con una solución de cloruro de sodio (0.55 M). La ventana de arriba es con la muestra húmeda (solo con una gota de solución) y la ventana de abajo mojada ya que estaba bañada en la solución rica en cloruro de sodio. El espectro de emisión del plasma de ablación se sacó a $1 \mu\text{s}$ y el espectro fue registrado en la región de 200 a 845 nm usando cuatro ventanas espectrales centradas a 300 nm, 450 nm, 600 nm y 750 nm correspondientes a las líneas azul, verde, amarillo y rojo, respectivamente. Se puede observar en general como las señales de emisión son más intensas en la ventana de arriba y que conforme se moja la muestra se van atenuando las señales en las regiones utilizadas del espectro.

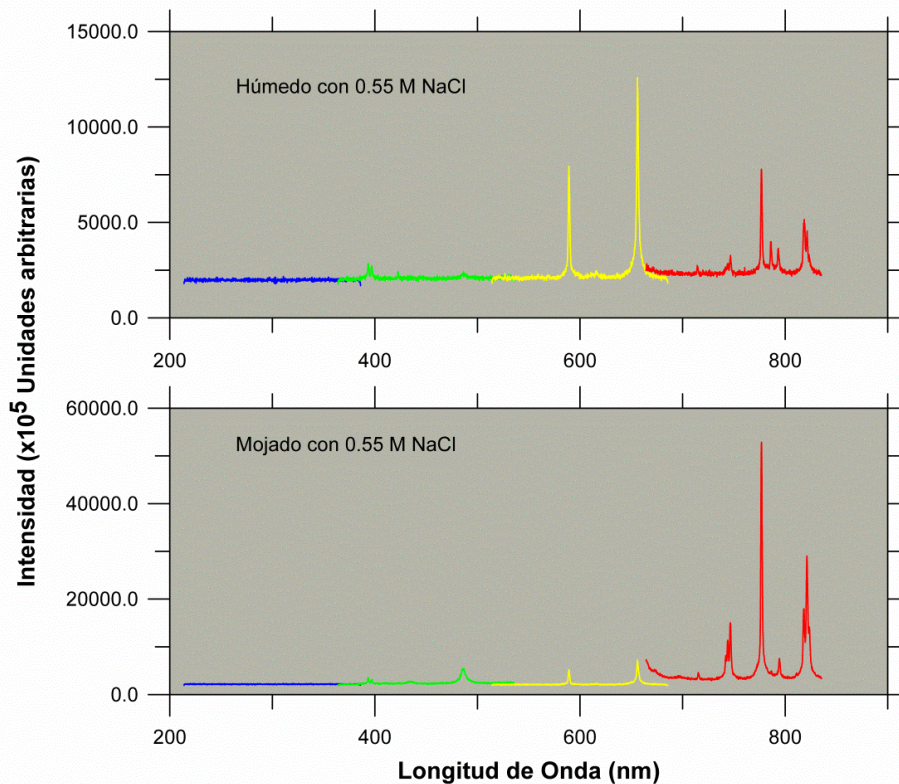


Figura 4.32. Espectro de emisión a $1 \mu\text{s}$ del plasma generado por una pluma de impacto inducida al enfocar un láser pulsado sobre una muestra del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 a 1078.74 m de profundidad con alto contenido en sulfato de calcio (74%) en aire de la ciudad de México tratada con una solución de cloruro de sodio (0.55 M).

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

En la Figura 4.33 se observa el espectro de emisión a 1 μs del plasma generado por una pluma de impacto inducida al enfocar un láser pulsado sobre una muestra del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 a 1078.74 m de profundidad con alto contenido en sulfato de calcio (74%) en aire de la ciudad de México tratada con agua bidestilada. La ventana de arriba es con la muestra húmeda (solo con una gota de solución) y la ventana de abajo mojada ya que estaba bañada en la solución de agua bidestilada. El espectro de emisión del plasma de ablación se sacó a un μs y el espectro fue registrado en la región de 200 a 845 nm usando cuatro ventanas espectrales centradas a 300 nm, 450 nm, 600 nm y 750 nm correspondientes a las líneas azul, verde, amarillo y rojo, respectivamente. Se puede observar en general como las señales de emisión son más intensas en la ventana de arriba y que conforme se moja la muestra se van atenuando las señales en las regiones utilizadas del espectro.

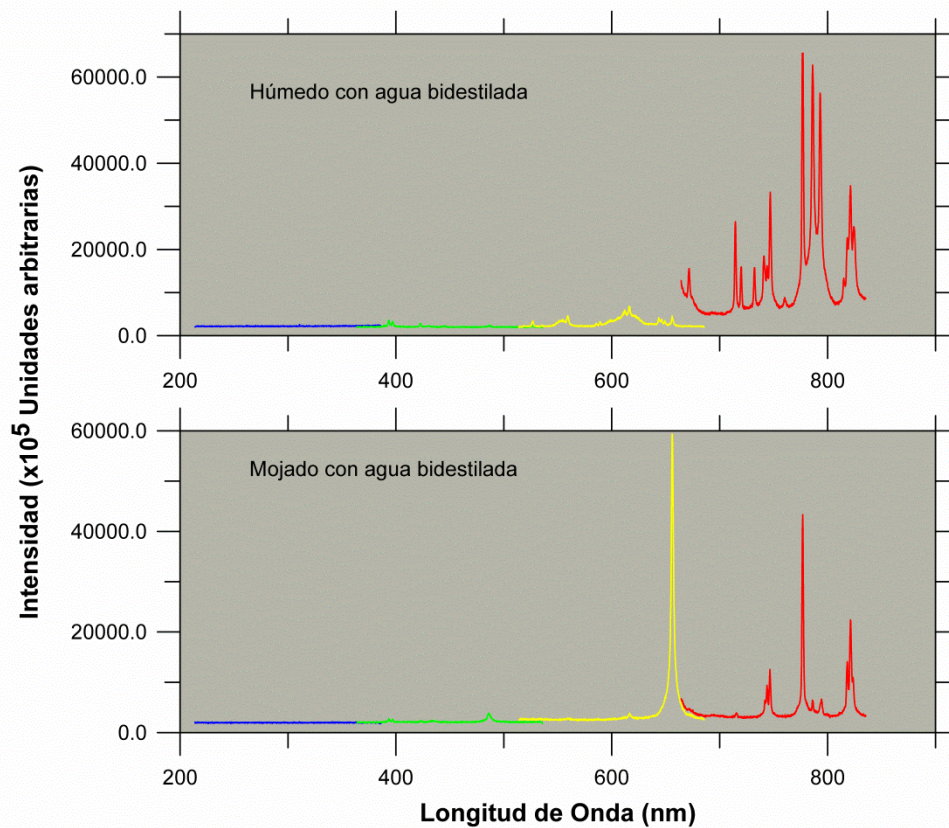


Figura 4.33. Espectro de emisión a 1 μs del plasma generado por una pluma de impacto inducida al enfocar un láser pulsado sobre una muestra del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 a 1078.74 m de profundidad con alto contenido en sulfato de calcio (74%) en aire de la ciudad de México tratada con agua bidestilada.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

En la Figura 4.34 se puede observar el espectro de emisión a $1 \mu\text{s}$ del plasma generado por una pluma de impacto inducida al enfocar un láser pulsado sobre una muestra del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 a 980.13 m de profundidad con alto contenido en carbonato de calcio en una atmósfera de la Ciudad de México tratada con una solución de cloruro de sodio (0.55 M). La ventana de arriba es con la muestra húmeda (solo con una gota de solución) y la ventana de abajo mojada ya que estaba bañada en la solución rica en cloruro de sodio. El espectro de emisión del plasma de ablación se sacó a un μs y el espectro fue registrado en la región de 200 a 845 nm usando cuatro ventanas espectrales centradas a 300 nm, 450 nm, 600 nm y 750 nm correspondientes a las líneas azul, verde, amarillo y rojo, respectivamente. Se puede observar en general como las señales de emisión son más intensas en la ventana de arriba y que conforme se moja la muestra se van atenuando las señales en las regiones utilizadas del espectro. Para esta muestra de carbonatos ya no se decidió utilizar el agua bidestilada ya que la señal era similar.

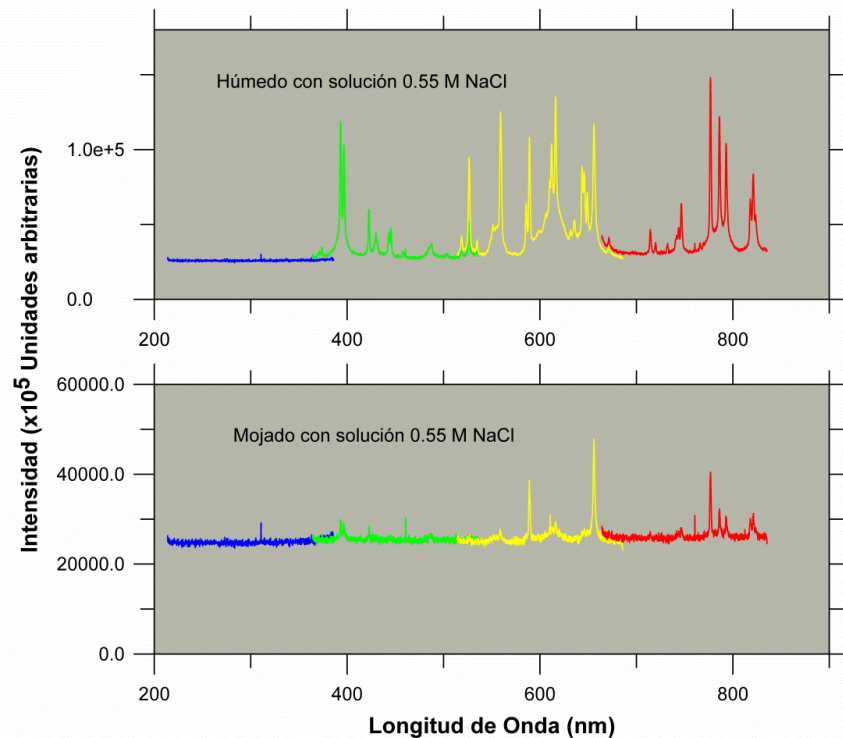


Figura 4.34. Espectro de emisión a $1 \mu\text{s}$ del plasma generado por una pluma de impacto inducida al enfocar un láser pulsado sobre una muestra del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 a 980.13 m de profundidad con alto contenido en carbonato de calcio en una atmósfera de la Ciudad de México tratada con una solución de cloruro de sodio (0.55 M).

4.4 Conclusiones

En esta etapa de la investigación, se simuló el impacto del asteroide al igual que la pluma de impacto al volatilizar los sedimentos marinos carbonatados y ricos en sulfatos del núcleo de perforación de Yaxcopoil-1 en el cráter Chicxulub con un láser de pulso infrarrojo. En la simulación experimental del impacto, se utilizó un láser de Nd-YAG con una longitud de onda de 1064 nm y una energía de pulso de 50 mJ por pulso. El experimento de ablación estuvo bajo una atmósfera simulada del Cretácico tardío compuesta de 0.16 % CO₂, 30% O₂, y 69.84% N₂ a 1000 mbar. Se analizaron dos capas sedimentarias que representan las fases minerales más dominantes de la secuencia del núcleo: los carbonatos y sulfatos. Su composición principal fue de 86% calcita y 74% anhidrita, respectivamente. Las plumas de vapor generadas por el impacto del láser fueron reproducidas en cada capa con la atmósfera simulada del Cretácico/Paleógeno. Los análisis de espectroscopia resuelta en tiempo de las plumas de vapor de impacto se llevaron a cabo con los espectros experimentales y sintéticos.

Las plumas de vapor de impacto tenían temperaturas similares (≥ 7800 K) a 1 μ s y su espectro mostraba emisiones similares. El espectro contenía las siguientes líneas en nm: Ca⁺ (principalmente a 393.4 y 396.9 y menos a 370.6 y 373.7), Ca (422.7, 430.3, 443.6, 445.5, 527.0, 560.3, 616.4, y 657.3), N (746.8 y 821.6), O (777.7), y C (794.5). Las bandas moleculares no eran evidentes lo que indica una vaporización completa del material impactado por el pulso del láser. La contribución del basamento granítico fue examinada utilizando los espectros sintéticos. Las emisiones esperadas según sus intensidades son: Na (589.6), Ca⁺ (393.4), Al (396.2, 309.3), Ca⁺ (396.9), Ca (422.7), Na (819.5) y K (766.5, 769.9). Los resultados sugieren que la emisión corresponde principalmente a Ca⁺ y Ca proveniente de la volatilización de los sedimentos marinos, y el Na, Al y K de las rocas del basamento. La evolución fisicoquímica de la pluma de impacto de Chicxulub se puede obtener por medio de la temperatura y de la densidad de electrones de las líneas de emisión de Ca y Ca⁺. La velocidad de propagación inicial de la onda de choque y la pluma de impacto fue de ~ 4.5 km s⁻¹ y ~ 2.3 km s⁻¹, respectivamente.

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN DEL IMPACTO POR ABLACIÓN LÁSER

La temperatura y la densidad de electrones de la pluma de impacto simulada para Chicxulub fueron determinadas por las líneas de emisión de calcio. La temperatura inicial y la densidad de electrones fueron determinadas a $\sim 1.8(\pm 0.1) \times 10^4$ K y $\sim 5.9(\pm 0.7) \times 10^{17}$ cm⁻³, respectivamente. La pluma se expandió de manera adiabática con un valor de calor específico de 1.31 ± 0.03 J/(g·K). La presión inicial se determinó a ser ~ 103 bar.

SIMULACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL POR LOS SÓLIDOS GENERADOS DURANTE LA ABLACIÓN

En este capítulo se analizan los sólidos que fueron generados durante la simulación del asteroide por medio de ablación láser.

5.1 Introducción

En la investigación sobre la simulación del impacto de Chicxulub se encontró la formación de larnita ($\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$), hatrurita ($\text{Ca}_3\text{O}_5\text{Si}$) y portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) por dos métodos diferentes, el primero fue posterior a la ablación del láser de Nd-YAG y el segundo de manera natural al calentar la muestra original por medio de TGA-DSC-MS (Navarro, 2017). La muestra analizada estaba compuesta por un 86% de calcita (CaCO_3), 6% de cuarzo (SiO_2), 6% de paligorskita ($(\text{Mg-Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$), 1% de halita (NaCl) y 1% de silvita (KCl) (Navarro, 2017). Durante la volatilización de los carbonatos, sulfatos y nitratos de los sedimentos del sitio de impacto se generaron ácidos en la atmósfera que posteriormente fueron disueltos en el océano; los vidrios formados por el impacto pudieron haber tenido un efecto neutralizante. Por lo tanto, sería interesante considerar si el método de neutralización del ácido generado por la volatilización de los sedimentos ricos en carbonatos y sulfatos de Chicxulub pudieron haber ocurrido en el océano, por lo que la extinción marina pudo tener otra causa y no como consecuencia de la acidificación del medio.

El cambio climático que está ocurriendo en la actualidad a nivel global es diferente al cambio climático ocurrido durante el Cretácico/Paleógeno ya que desde la revolución industrial se ha incrementado gradualmente la liberación de gases de efecto invernadero (GEI) como el dióxido de carbono (CO_2) hacia la atmósfera y su posterior disolución hacia el océano;

CAPÍTULO 5. SIMULACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL POR LOS SÓLIDOS GENERADOS DURANTE LA ABLACIÓN

mientras que el del K/Pg corresponde a una serie de eventos que llevaron al calentamiento de la Tierra después del impacto del asteroide. En cuanto a Chicxulub el cambio fue de una manera más súbita, por lo que es necesario que tengamos un mayor conocimiento sobre los efectos que se tuvo en el medio ambiente. Para poder reducir la concentración de CO₂ en el océano hay una propuesta de mitigación del cambio climático en donde se pretende llevar a cabo un secuestro de CO₂ inyectando una solución hacia formaciones geológicas, como los acuíferos salinos (Soong *et al.*, 2002). También se ha propuesto utilizar portlandita para poder secuestrar el CO₂ hacia los sedimentos (González y Ilyina, 2016); por lo que sería interesante determinar si en el pasado la portlandita que pudo haber sido emitida durante el impacto de Chicxulub, tuvo un efecto neutralizante sobre los ácidos generados hacia el ambiente.

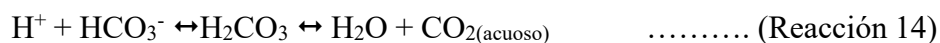
La formación de minerales como la larnita, hatrurita y portlandita en la alta atmósfera pudo ayudar a la formación del evento conocido como invierno nuclear, después del impacto de Chicxulub. Posteriormente, éstos minerales pudieron haber sido transportados al océano, en donde la disolución de la larnita y hatrurita pudieron tener un efecto neutralizante sobre los ácidos generados después del impacto, como el ácido carbónico, ácido sulfúrico y ácido nítrico. En cuanto a la portlandita, pudo haber conducido a una rápida basificación del océano lo que provocaría un secuestro de los carbonatos en el medio, lo que generaría una disminución del dióxido de carbono que está disuelto en el océano.

5.2 Métodos

Para esta parte de la investigación se volvieron a utilizar análisis térmicos por medio de TGA-DSC-MS, cuya metodología se explica a detalle en el capítulo 3 tanto para la caracterización del núcleo como para los análisis por DRX. A continuación, se muestran una serie de reacciones sobre el secuestro de los carbonatos en los océanos causado por la basificación de la portlandita y causando la posible extinción de los calcificadores.

CAPÍTULO 5. SIMULACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL POR LOS SÓLIDOS GENERADOS DURANTE LA ABLACIÓN

En el medio acuoso (océano) caería portlandita de la atmósfera proveniente del impacto de Chicxulub conduciendo a su disociación generando iones de calcio e hidróxilos (Reacción 11). El calcio reacciona con los carbonatos provocando su precipitación y así secuestrando al carbonato en el océano (Reacción 12). Al precipitarse el carbonato, el equilibrio (bicarbonato – carbonato) se modifica provocando la formación de carbonato y protones (Reacción 13). Los protones tienen un efecto inverso en el equilibrio provocando la destrucción del bicarbonato a CO₂ (Reacción 14). El efecto neto sería que la precipitación de carbonatos conduce a una disminución de CO₂ en el océano (Reacción 15).



CAPÍTULO 5. SIMULACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL POR LOS SÓLIDOS GENERADOS DURANTE LA ABLACIÓN

5.3 RESULTADOS

Después de haber llevado a cabo el análisis de TGA-DSC-MS y de la ablación láser en los reactores de vidrio Pyrex se decidió analizar el material que fue calentado por los diferentes métodos por DRX. En la Figura 5.1 podemos observar 4 difractogramas, el primero corresponde a la muestra original mientras que el segundo corresponde a la muestra a una temperatura de 900°C, el tercero corresponde a la muestra a un calentamiento de 1200°C y finalmente el cuarto por ablación láser.

En el primer difractograma podemos ver que la muestra original tiene una composición rica en calcita (CaCO_3) mostrada con asteriscos rojos en donde podemos observar varios picos causados por los ángulos de difracción generados por la calcita.

En el segundo difractograma se observa el resultado del calentamiento de la muestra original con una temperatura final a 900°C en donde hubo una formación de nuevos picos de difracción correspondientes a la Portlandita (Ca(OH)_2) observados en asteriscos verdes; posterior al calentamiento ya no se encontró calcita en este experimento.

Para el tercer difractograma se llegó a un calentamiento final de 1200°C en donde los picos de difracción corresponden a la formación de larnita ($\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$) observados en asteriscos azules y hatrurita ($\text{Ca}_3\text{O}_5\text{Si}$) en asteriscos rosas.

Finalmente, para el cuarto difractograma se puede observar a la muestra original, la cual se sometió a una ablación láser, en donde se formaron los mismos minerales que corresponden a larnita y hatrurita por los dos métodos, ablación y por la técnica de TGA-DSC-MS.

**CAPÍTULO 5. SIMULACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL POR LOS SÓLIDOS
GENERADOS DURANTE LA ABLACIÓN**

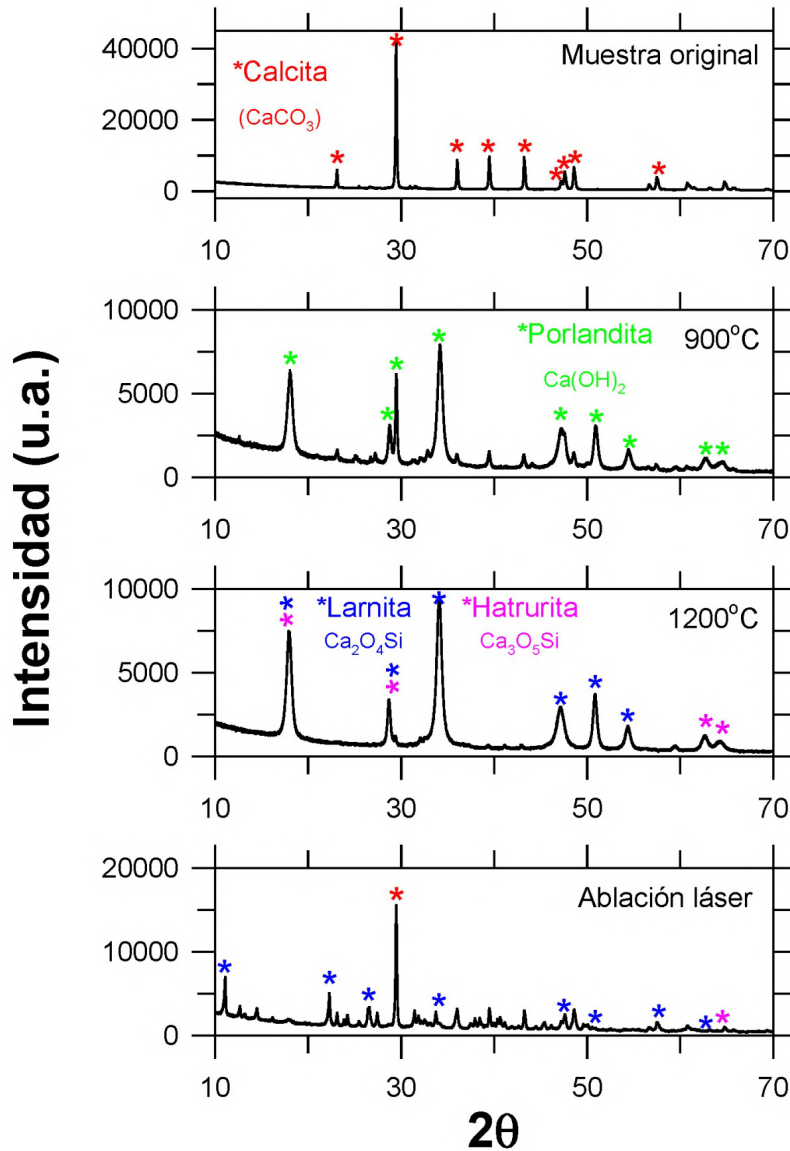


Figura 5.1. Difractogramas de una muestra del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 a 980.13 m sin tratar (muestra original) y sometida un calentamiento lento (20°C/min) en un horno de TGA bajo una atmósfera de nitrógeno a 900°C y 1200°C, y un calentamiento súbito por ablación láser en una atmósfera simulada compuesta por 30% O₂, 69.84 N₂, y 0.16% CO₂ a 1000 mbar. Los compuestos generados fueron: calcita (CaCO₃) mostrada con asteriscos (*) en color rojo, Portlandita (Ca(OH)₂) mostrado en asteriscos (*) en color verde, larnita (Ca₂O₄Si) mostrado con asteriscos (*) en color azul y hatrurita (Ca₃O₅Si) mostrado con asteriscos (*) en color rosa. Tomado de Navarro, 2017.

CAPÍTULO 5. SIMULACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL POR LOS SÓLIDOS GENERADOS DURANTE LA ABLACIÓN

En la Figura 5.2 podemos observar un diagrama correspondiente al proceso térmico que se obtuvo por la técnica de TGA-DSC-MS al igual que el proceso obtenido por la ablación láser de Nd-YAG, comparando los procesos químicos que se llevaron a cabo por los diferentes tratamientos.

La composición de la muestra a 980.13 m por DRX es de 86% de carbonatos por calcita (CaCO_3), 6% de sílice en cuarzo (SiO_2), 1% de cloruro en (NaCl), 1% silvita (KCl) y 6% paligorskita ($(\text{Mg}\cdot\text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$), como se puede ver en la tabla 3.

Al principio partimos de CaCO_3 y SiO_2 los cuales están presentes en la muestra original en donde van a ser analizados por TGA-DSC-MS (arriba) y por ablación láser (abajo). Al comenzar a calentar las muestras al llegar a una temperatura de 900°C hay una liberación de CO_2 , al seguir calentando se forma cal (CaO) y SiO_2 , posiblemente al abrirse el horno para la toma de la muestra se absorbió humedad lo que generó portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Al continuar el calentamiento hasta 1400°C , la cal reacciona con el cuarzo formando larnita y hatrurita. Se puede observar que por medio de la ablación láser finalmente se llega también a la formación de la larnita y la hatrurita. Por medio de dos técnicas diferentes, el TGA-DSC-MS de calentamiento lento y la ablación láser de calentamiento rápido se llegó a la misma formación de minerales.

CAPÍTULO 5. SIMULACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL POR LOS SÓLIDOS GENERADOS DURANTE LA ABLACIÓN

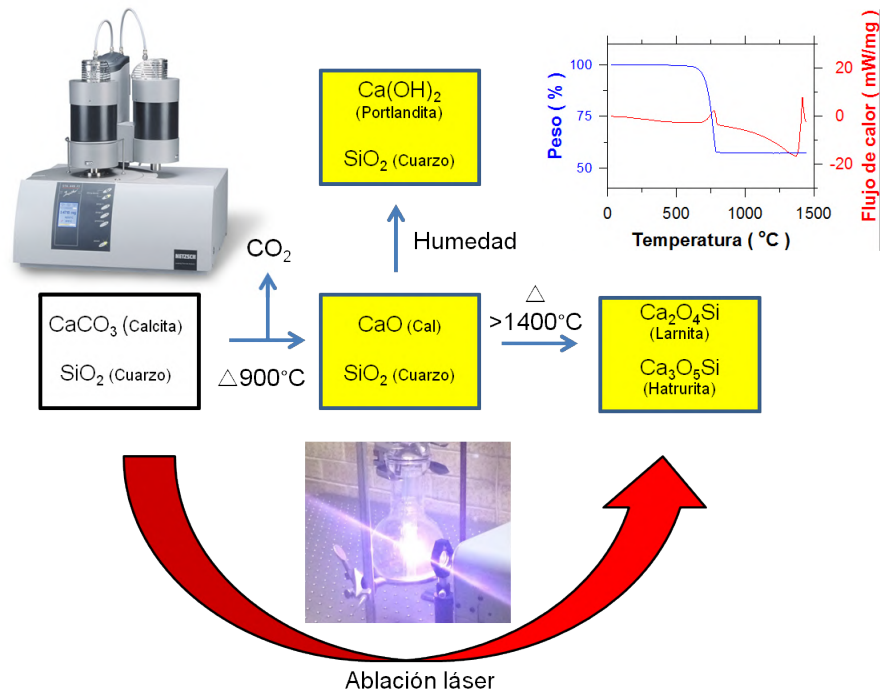


Figura 5.2. Transformación térmica de los minerales presentes en una muestra del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 a 980.13 m mediante un calentamiento lento ($20^\circ\text{C}/\text{min}$) en un horno de TGA bajo una atmósfera de nitrógeno y un calentamiento súbito por ablación láser en una atmósfera simulada compuesta por 30% O_2 , 69.84 N_2 , y 0.16% CO_2 a 1000 mbar. Tomado de Navarro, 2017.

Para hacer la simulación del impacto ambiental por los sólidos que fueron generados durante la ablación láser y por los resultados de TGA, se utilizaron muestras comerciales, correspondientes a larnita, portlandita y hatrurita en las Figuras 5.3, 5.4 y 5.5, respectivamente.

CAPÍTULO 5. SIMULACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL POR LOS SÓLIDOS GENERADOS DURANTE LA ABLACIÓN



Figura 5.3. Foto de la muestra de larnita.



Figura 5.4. Foto de la muestra de portlandita.

**CAPÍTULO 5. SIMULACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL POR LOS SÓLIDOS
GENERADOS DURANTE LA ABLACIÓN**



Figura 5.5. Foto de la muestra de hatrurita.

**CAPÍTULO 5. SIMULACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL POR LOS SÓLIDOS
GENERADOS DURANTE LA ABLACIÓN**

A continuación, en la Tabla 10 se muestran las fases identificadas para la muestra de Portlandita, Larnita y Hatrurita. Para portlandita se encontró: 15.2 de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 20.8 de calcita (CaCO_3), 13.1 de magnesita ($\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$) y 50.9 de taumasita ($\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Para larnita se encontró: 75.8 de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 10.2 de Ettringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), 11.3 de larnita (Ca_2SiO_4) y 2.7 de Chlormayenita ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$). Finalmente, para hatrurita se encontró: 42.2 de calcita (CaCO_3), 49.9 de ettringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), 7.1 de hatrurita (Ca_3SiO_5) y 0.8 de taumasita ($\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

Tabla 10. Fases identificadas en muestras de Portlandita, Larnita y Hatrurita.

MUESTRA	FASES IDENTIFICADAS	SEMICUANT (RIR, %)
Portlandita	Portlandita: $\text{Ca}(\text{OH})_2$	15.2
	Calcita: CaCO_3	20.8
	Magnesita: $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$	13.1
	Taumasita: $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	50.9
Larnita (Chlormayenita)	Portlandita: $\text{Ca}(\text{OH})_2$	75.8
	Ettringita: $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	10.2
	Larnita: Ca_2SiO_4	11.3
	Chlormayenita: $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$	2.7
Hatrurita	Calcita: CaCO_3	42.2
	Ettringita: $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	49.9
	Hatrurita: Ca_3SiO_5	7.1
	Taumasita: $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0.8

CAPÍTULO 5. SIMULACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL POR LOS SÓLIDOS GENERADOS DURANTE LA ABLACIÓN

La Figura 5.6 muestra el difractograma de la muestra de portlandita con un 15.2 de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 20.8 de calcita (CaCO_3), 13.1 de magnesita ($\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$) y 50.9 de taumasita ($\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). La Figura 5.7 se observa el difractograma de larnita con un 75.8 de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 10.2 de Ettringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), 11.3 de larnita (Ca_2SiO_4) y 2.7 de Chlormayenita ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{C}_{12}$). Finalmente, en la Figura 5.8 se observa el difractograma para hatrurita con un 42.2 de calcita (CaCO_3), 49.9 de ettringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), 7.1 de hatrurita (Ca_3SiO_5) y 0.8 de taumasita ($\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

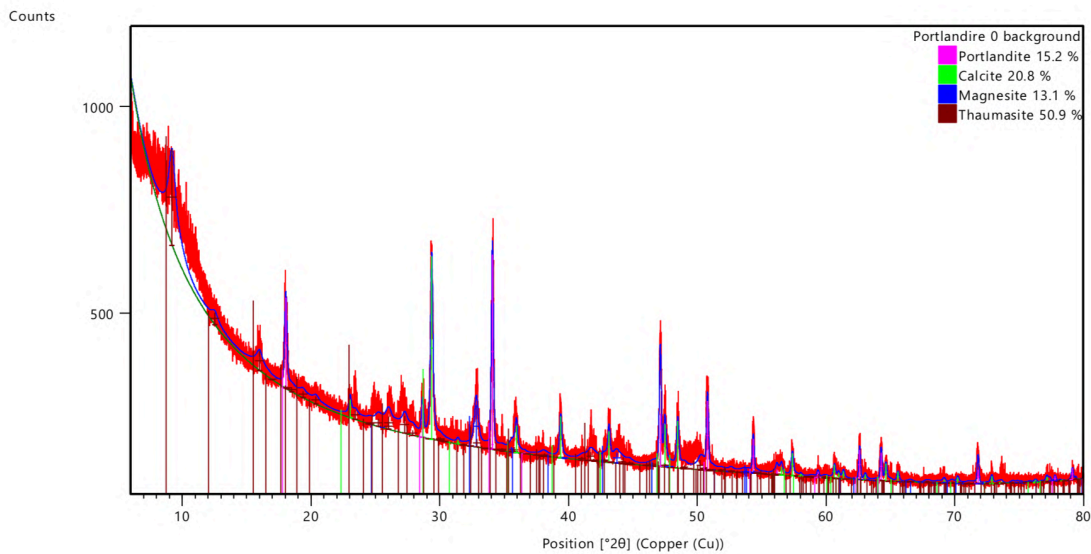


Figura 5.6. Difractograma de la muestra de Portlandita.

CAPÍTULO 5. SIMULACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL POR LOS SÓLIDOS GENERADOS DURANTE LA ABLACIÓN

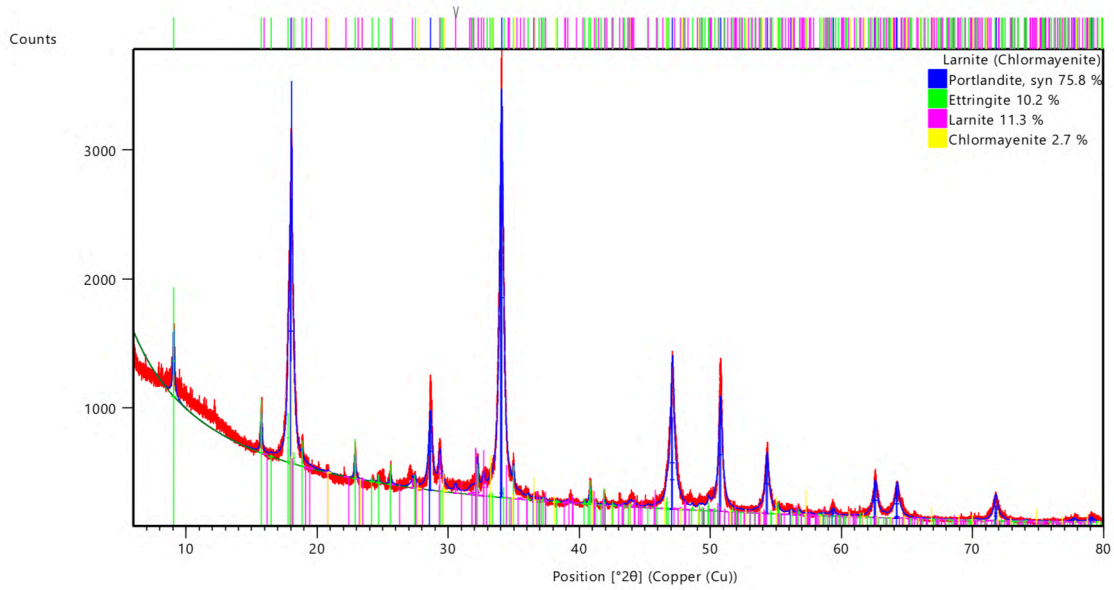


Figura 5.7. Difractograma de la muestra de Larnita.

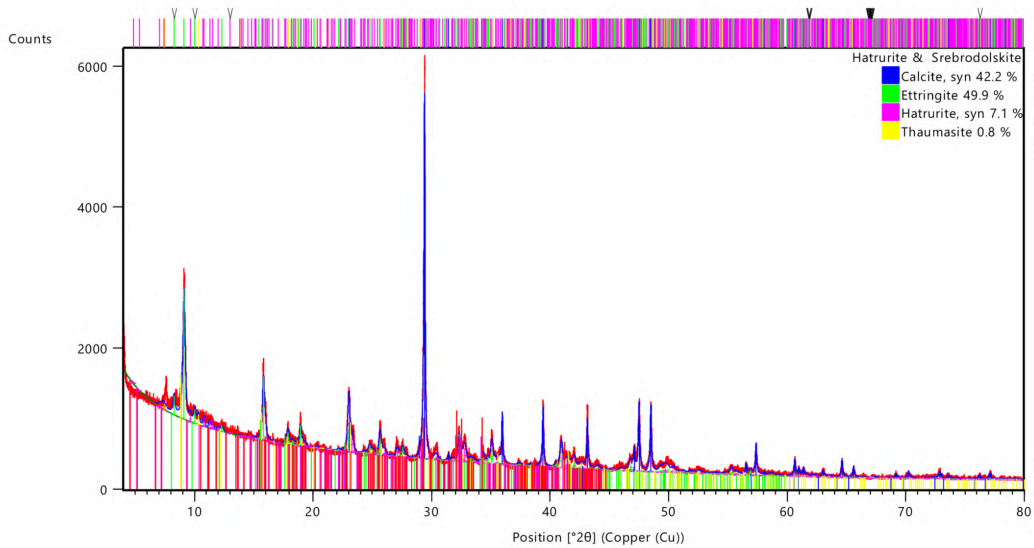


Figura 5.8 Difractograma de hatrurita.

CAPÍTULO 5. SIMULACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL POR LOS SÓLIDOS GENERADOS DURANTE LA ABLACIÓN

Se hizo una estimación del porcentaje de larnita y hatrurita, partiendo de que el rendimiento máximo del silicio presente en la silica fue de 6% para la muestra a 980.13 m y tuvo una transformación total en larnita o hatrurita (Navarro, 2017), que corresponde a las siguientes ecuaciones:

Larnita:

$$\text{Rendimiento Ca}_2\text{O}_4\text{Si} \left(\frac{\text{g}}{\text{kg}} \right) = \left(\% \text{SiO}_2 \times \frac{1000 \text{ g}}{100\%} \right) \times \frac{\text{PM Ca}_2\text{O}_4\text{Si}}{\text{PM SiO}_2} \quad (\text{Ecuación 11})$$

$$\text{Rendimiento Ca}_2\text{O}_4\text{Si} \left(\frac{\text{g}}{\text{kg}} \right) = \left(6\% \times \frac{1000 \text{ g}}{100\%} \right) \times \frac{174.24 \text{ g mol}^{-1}}{60.08 \text{ g mol}^{-1}} \quad (\text{Ecuación 12})$$

$$\text{Rendimiento Ca}_2\text{O}_4\text{Si} = 174.0 \text{ g kg}^{-1} \quad (\text{Ecuación 13})$$

Hatrurita:

$$\text{Rendimiento Ca}_3\text{O}_5\text{Si} \left(\frac{\text{g}}{\text{kg}} \right) = \left(\% \text{SiO}_2 \times \frac{1000 \text{ g}}{100\%} \right) \times \frac{\text{PM Ca}_3\text{O}_5\text{Si}}{\text{PM SiO}_2} \quad (\text{Ecuación 14})$$

$$\text{Rendimiento Ca}_3\text{O}_5\text{Si} \left(\frac{\text{g}}{\text{kg}} \right) = \left(6\% \times \frac{1000 \text{ g}}{100\%} \right) \times \frac{228.32 \text{ g mol}^{-1}}{60.08 \text{ g mol}^{-1}} \quad (\text{Ecuación 15})$$

$$\text{Rendimiento Ca}_3\text{O}_5\text{Si} = 228.01 \text{ g kg}^{-1} \quad (\text{Ecuación 16})$$

donde PM es el peso molecular; $\text{PM SiO}_2 = 60.08 \text{ g mol}^{-1}$; $\text{PM Ca}_2\text{O}_4\text{Si} = 174.24 \text{ g mol}^{-1}$; y $\text{PM Ca}_3\text{O}_5\text{Si} = 228.32 \text{ g mol}^{-1}$.

CAPÍTULO 5. SIMULACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL POR LOS SÓLIDOS GENERADOS DURANTE LA ABLACIÓN

En los cálculos el rendimiento de larnita o hatrurita fue de 174 o 228.01 g kg⁻¹, respectivamente.

La portlandita (Ca(OH)₂), fue otro producto final de DRX y TGA-DSC-MS en donde su rendimiento se calculó en 832.7 g Kg⁻¹ al considerar que la calcita en su totalidad se convierte en portlandita y restando la contribución de larnita, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \text{Rendimiento Ca(OH)}_2 \left(\frac{\text{g}}{\text{kg}} \right) &= \left(\% \text{CaCO}_3 \times \frac{1000 \text{ g}}{100\%} - \frac{\text{g Ca}_2\text{O}_4\text{Si} \times \text{PM CaCO}_3}{\text{PM Ca}_2\text{O}_4\text{Si}} \right) \\ &\times \frac{\text{PM Ca(OH)}_2}{\text{PM CaCO}_3} \quad (\text{Ecuación 17}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Rendimiento Ca(OH)}_2 \left(\frac{\text{g}}{\text{kg}} \right) &= \left(92\% \times \frac{1000 \text{ g}}{100\%} - \frac{203.0 \text{ g} \times 100.09 \text{ g mol}^{-1}}{172.24 \text{ g mol}^{-1}} \right) \\ &\times \frac{74.09 \text{ g mol}^{-1}}{100.09 \text{ g mol}^{-1}} \quad (\text{Ecuación 18}) \end{aligned}$$

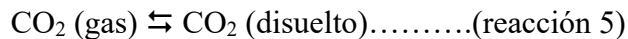
$$\text{Rendimiento Ca(OH)}_2 = 832.7 \text{ g kg}^{-1} \quad (\text{Ecuación 19})$$

donde PM CaCO₃= 100.09 g mol⁻¹; y PM Ca(OH)₂= 74.09 g mol⁻¹.

CAPÍTULO 5. SIMULACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL POR LOS SÓLIDOS GENERADOS DURANTE LA ABLACIÓN

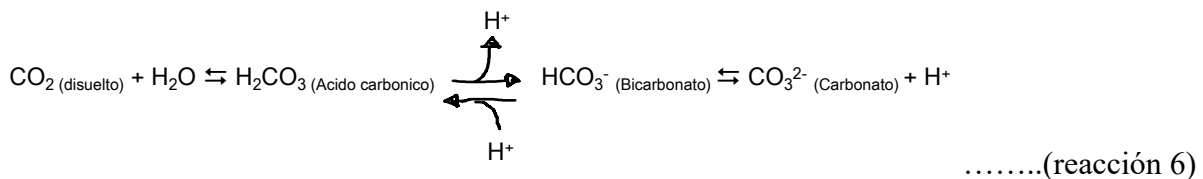
El papel de los océanos en un intercambio global de CO₂ es clave para entender variaciones climáticas en el pasado y para conocer como podría cambiar en el futuro (Bradley, 2015). El sistema de carbonatos está conformado por 3 bombas encargadas de la regulación química, física y biológica del océano: 1) La bomba de solubilidad, 2) la bomba biológica (orgánica) y 3) la bomba de carbonato (alcalinidad) (Cameron *et al.*, 2005).

La bomba de solubilidad en el agua de mar ocurre cuando el ρCO₂ atmosférico es más alto que el ρCO₂ de la superficie oceánica; por lo tanto, el CO₂ se difunde a través de la frontera entre el aire y el océano hacia el agua de mar por medio de la reacción 5 (Field y Raupach, 2004).

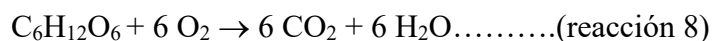
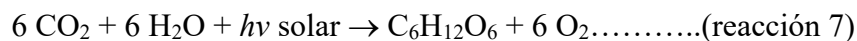


El CO₂ disuelto tiene alta solubilidad en el agua de mar ya que reacciona con ella formando ácido carbónico y sus productos de disociación, como son el bicarbonato y carbonato (Newton y Bottrell, 2007); en un proceso que da como resultado una transferencia neta de carbono inorgánico disuelto hacia el océano, que se puede observar por medio de la reacción 6 (Ridgwell y Zeebe, 2005; Sarmiento y Gruber 2006).

La solubilidad de CO₂ en agua de mar aumenta con su presión parcial y disminuye al aumentar la temperatura y la salinidad (inversamente proporcionales) (Newton y Bottrell, 2007).

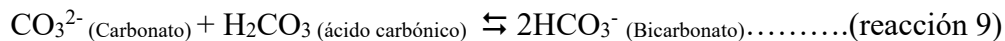


La bomba biológica consiste en dos reacciones: la fotosíntesis (reacción 7) y la respiración (reacción 8).

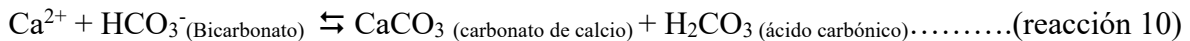


CAPÍTULO 5. SIMULACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL POR LOS SÓLIDOS GENERADOS DURANTE LA ABLACIÓN

El balance neto entre fotosíntesis y respiración sería cero, pero un aumento en la temperatura al igual que los niveles de ρCO_2 atmosféricos hacen que las tasas de ambos procesos aumenten (Galbraith *et al.*, 2015; Henehan *et al.*, 2019). El gradiente de la superficie al fondo crea un enriquecimiento de carbono ligero y la oxidación de la atmósfera debido a las diferencias de solubilidad por temperatura y de ρCO_2 de la atmósfera (Henehan *et al.*, 2019). El carbono inorgánico que no fue utilizado en la bomba biológica es incorporado por la bomba de carbonatos manteniendo un equilibrio en los océanos (Boudreau *et al.*, 2018). El CO_2 acuoso, ácido carbónico, iones bicarbonato y ion carbonato corresponden al carbono inorgánico disuelto, el cual es desplazado por todo el océano por medio de la circulación termohalina que facilita la capacidad de almacenarlo en el océano (Boudreau *et al.*, 2018). Sin embargo, un aumento de temperatura desplaza a la reacción 6 hacia la derecha aumentando la concentración de carbonatos. El exceso de carbonatos es eliminado por una nueva vía que, junto con el ácido carbónico, forma más bicarbonato conforme a la reacción 9 (Ridgwell y Zeebe, 2005; Sarmiento y Gruber 2006):



Este aumento de bicarbonato en el océano y la presencia de los iones de Ca disueltos provenientes del intemperismo terrestre, conducen a la formación de carbonato de calcio (CaCO_3) y ácido carbónico, conforme a la reacción 10 (Ridgwell y Zeebe, 2005; Sarmiento y Gruber 2006; Alegret y Thomas, 2013):



La precipitación de carbonatos lleva a un aumento de ρCO_2 en el océano que se difunde a la atmósfera; alternamente, la disolución de CaCO_3 disminuye ρCO_2 y las concentraciones de CO_2 atmosférico (Ridgwell y Zeebe, 2005). Si el CaCO_3 precipita o se disuelve depende de la estabilidad de la estructura del cristal relacionado a concentraciones ambientales de iones de Ca y carbonato por el estado de saturación Ω (o tasa de solubilidad) (Ridgwell y Zeebe, 2005).

CAPÍTULO 5. SIMULACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL POR LOS SÓLIDOS GENERADOS DURANTE LA ABLACIÓN

Las reacciones entre los minerales de carbonatos y el agua de mar son la base para un amortiguamiento heterogéneo conocido como la compensación de carbonatos (Boudreau *et al.*, 2018). La solubilidad de CaCO_3 disminuye con el aumento de temperatura provocando que la reacción 6 se desplace a la derecha.

Durante el K/Pg disminuyó la cantidad de iones CO_3^{2-} para los organismos que secretan carbonato (conchas y testas de foraminíferos planctónicos y bentónicos) y causó una saturación de carbonatos afectando al equilibrio (Linzmeier *et al.*, 2019). El factor que tiene más impacto en el CO_2 es la bomba biológica, seguido por la bomba de solubilidad y finalmente, con la bomba de carbonatos (Cameron *et al.*, 2005).

Cuando impactó el asteroide en la Tierra generó un aumento instantáneo en la zona provocando un efecto en cadena en los 3 procesos de las bombas en el océano. Posterior al impacto en la superficie oceánica provocó una formación más alta de ácido carbónico (junto con los ácidos generados por los sulfatos), una disminución en el pH de 0.5 del agua causando una acidificación oceánica (Alegret *et al.*, 2012; Hönlisch *et al.*, 2012; Tyrrell *et al.*, 2015; Henehan *et al.*, 2019), se elevó la profundidad de la lisoclina, en donde la calcita está insaturada y la profundidad a la cual el suministro de calcita iguala la tasa de disolución (profundidad de compensación de calcita) y una disminución en la concentración de oxígeno disuelto lo que lleva a una estratificación oceánica (Newton y Bottrell, 2007; Gruber, 2011; Linzmeier *et al.*, 2019).

El aumento de la temperatura del océano provoca que el equilibrio de la reacción 5 (sensible a la temperatura) se desplace a la izquierda haciendo al CO_2 menos soluble en el agua de mar; por lo tanto, se libera CO_2 de la superficie oceánica y su concentración atmosférica aumenta generando un calentamiento por el efecto invernadero (Archer *et al.*, 2004).

CAPÍTULO 5. SIMULACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL POR LOS SÓLIDOS GENERADOS DURANTE LA ABLACIÓN

La concentración de ácido carbónico disuelto en el agua de mar es $\sim 1.2 \times 10^{-3}$ g CO₂ / kg agua de mar (Sarmiento y Gruber, 2006). Considerando que el volumen del océano actual es de $\sim 1.3 \times 10^{21}$ kg (Sarmiento y Gruber, 2006), la concentración que se pudo escapar a la atmósfera por el desgasamiento rápido por el aumento de temperatura sería de ~ 1560 Gt, tomando en cuenta que el equilibrio del ácido carbónico en la reacción 6 solo se desplazará a la izquierda este valor es mayor que el generado por el impacto de 425 Gt de CO₂ liberadas por la volatilización de los carbonatos (Artemieva *et al.*, 2017), por lo que su efecto sería sustancial en el efecto invernadero. Sin embargo, en este cálculo no se tomó en cuenta que el ácido carbónico también se desplaza al mismo tiempo en la reacción 6 hacia la derecha provocando un aumento en la concentración de carbonatos, la cual aumenta la precipitación de estos hacia el fondo oceánico, secuestrando a los carbonatos hacia el fondo. Así mismo, se consideró un mezclado instantáneo de las aguas entre la superficie y el fondo oceánico, lo cual no ocurre normalmente en todo el océano.

El calentamiento del océano no está confinado solo a la superficie, sino que afecta en las primeras capas del océano, causando un incremento en la estabilidad estática, inhibiendo el movimiento vertical y el mezclado de nutrientes a las capas más altas del océano (Joshi *et al.*, 2017). La respuesta al calentamiento en los trópicos y subtropicos se confina a los primeros 100 m del océano mientras que en latitudes medias en el norte y regiones subpolares en el sur el calentamiento penetra hasta 200 m de profundidad (Joshi *et al.*, 2017). Tomando la profundidad promedio de los océanos de ~ 3688 m, y considerando que el ácido carbónico de los primeros 150 m se pudo escapar, se reduciría la emisión de CO₂ a la atmósfera a ~ 63.5 Gt siendo un valor sustancial, pero representa el $\sim 15\%$ de la emisión por Chicxulub. La magnitud del desgasamiento de carbono inorgánico disuelto en el océano por un aumento súbito de temperatura no ha sido considerada en estudios del K/Pg, y es un tema que debería cuantificarse ya que podría ser importante. La eliminación en el sistema de la liberación instantánea de CO₂ hacia la atmósfera típicamente requiere ~ 100 -200 Ka, seguido del intemperismo de silicatos (Zeebe y Zachos, 2013).

CAPÍTULO 5. SIMULACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL POR LOS SÓLIDOS GENERADOS DURANTE LA ABLACIÓN

El aumento abrupto en la temperatura del océano también puede causar la liberación catastrófica de carbono orgánico fosilizado en forma de clatratos, los cuales pueden estar conformados por metano (CH₄), ácido sulfhídrico (H₂S), CO₂ y otros hidrocarburos (Day y Maslin, 2005). Los clatratos pueden ser emitidos debido a una pérdida del equilibrio entre la profundidad/presión/temperatura; generando un calentamiento en la atmósfera por el CH₄ y su producto de oxidación del CO₂ (Archer *et al.*, 2004). El calentamiento en la atmósfera afecta al océano en las capas superficiales y el piso oceánico; lo que llevaría a más calentamiento por la liberación en un ciclo de clatratos (Archer *et al.*, 2004; Day y Maslin, 2005). Esto sería similar a lo que ocurrió en el hipertermal del Paleoceno-Eoceno (PETM ~56Ma) en donde la liberación de clatratos llevó a un calentamiento global y a la extinción de los foraminíferos bentónicos y las comunidades macrobentónicas como los corales (Day y Maslin, 2005; Hönlisch *et al.*, 2012). Para el caso del K/Pg los clatratos pudieron haber sido liberados por las perturbaciones de ondas sísmicas generadas por el impacto y la formación del cráter y se estima que pudieron haber inyectado a la atmósfera 300-1300 Gt de metano (Day y Maslin, 2005).

CAPÍTULO 5. SIMULACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL POR LOS SÓLIDOS GENERADOS DURANTE LA ABLACIÓN

5.4 Conclusiones

Los sólidos generados durante la ablación del láser fueron larnita ($\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$), hatrurita ($\text{Ca}_3\text{O}_5\text{Si}$) y portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Estos minerales pudieron haber contribuido en el evento del invierno nuclear en la alta atmósfera después del impacto del asteroide en Chicxulub. Al ser transportados hacia el océano tanto la larnita como la hatrurita se disolvieron afectando el proceso de neutralización en los ácidos que se generaron en el impacto. La portlandita generó una rápida basificación del océano secuestrando a los carbonatos del medio lo que redujo al dióxido de carbono disuelto.

MODELACIÓN TEÓRICA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

En este capítulo se mostrarán los resultados sobre la modelación teórica que incluye un modelo hidrodinámico y un modelo termoquímico en equilibrio termodinámico.

6.1 Introducción

La modelación teórica ayuda a obtener conocimiento y la reproducción abstracta de la investigación científica (Reyes-Piña y Bringas-Linares, 2006). La modelación teórica puede investigar el efecto individual de cualquier variable en el modelo; puede simular las condiciones que no se pueden alcanzar en el laboratorio, al igual que pueden hacer predicciones que posteriormente pueden ser validadas de manera experimental.

6.2 Métodos

A continuación, se explican los métodos utilizados para el modelo hidrodinámico, así como para el modelo termoquímico.

6.2.1 Modelo hidrodinámico

Para el modelo hidrodinámico se utilizó el código KIMYA con un módulo químico compuesto de un sistema de reacciones químicas en donde se puede simular las mismas condiciones experimentales con el objetivo de observar si cambian los componentes dependiendo de las condiciones físicas. El código KIMYA busca resolver el sistema de ecuaciones diferenciales describiendo el comportamiento temporal de la red química al igual que fue diseñado para poder incorporar una red extensa de reacciones químicas en simulaciones hidrodinámicas multidimensionales (Castellanos-Ramírez *et al.*, 2018). El propósito es comparar los cálculos hidrodinámicos y químicos con los resultados obtenidos en los experimentos de laboratorio del capítulo 4.

La cinética química tiene aplicaciones en varias áreas como la química atmosférica, área planetaria y la astrofísica. Para poder conocer la evolución en el tiempo de un sistema químico va a ser necesario determinar que agentes y productos van a participar al igual que las reacciones químicas más importantes. Las ecuaciones resultantes van a estar integradas en el tiempo junto con las ecuaciones que van a describir su evolución en el tiempo del fluido reactivo (Castellanos-Ramírez *et al.*, 2018). En esta investigación se busca simular el impacto del asteroide por medio de un gas dinámico con ecuaciones en 3D que van a estar acopladas con la red química por medio de la ecuación de estado y términos de ganancia o pérdida de energía.

CAPÍTULO 6. MODELACIÓN TEÓRICA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

6.2.1.1 Simulación numérica

El programa hidrodinámico que se utilizó en esta parte de la investigación estuvo definido por un sistema en 3D de ecuaciones que se muestran en la ecuación 20 :

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial G}{\partial y} + \frac{\partial H}{\partial z} = S \quad (\text{Ecuación 20})$$

En donde:

U = es la matriz de propiedades conservadas

F = flujo cartesiano en x

G = flujo cartesiano en y

H = flujo cartesiano en z

S = contiene a los términos fuente y sumideros

De la ecuación 21 a la 25 se muestran los parámetros utilizados en el modelo hidrodinámico.

$$U = [\rho, \rho v_x, \rho v_y, \rho v_z, E] \quad (\text{Ecuación 21})$$

$$F = [\rho v_x, P + \rho v_x^2, \rho v_x v_y, \rho v_x v_z, v_x(E + P)] \quad (\text{Ecuación 22})$$

$$G = [\rho v_y, \rho v_x v_y, P + \rho v_y^2, \rho v_y v_z, v_y(E + P)] \quad (\text{Ecuación 23})$$

$$H = [\rho v_z, \rho v_x v_z, \rho v_y v_z, P + \rho v_z^2, v_z(E + P)] \quad (\text{Ecuación 24})$$

$$S = [0, 0, 0, 0, G - L] \quad (\text{Ecuación 25})$$

En donde:

ρ = densidad

v_x = velocidad en x

v_y = velocidad en y

v_z = velocidad en z

P = presión

E = energía

G = calentamiento

CAPÍTULO 6. MODELACIÓN TEÓRICA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

L = enfriamiento de la celda

Al código KIMYA se le anexó una malla adaptativa Walixce-3D como un código que resuelve problemas hidrodinámicos en computo paralelo utilizando una malla adaptativa (Esquivel *et al.*, 2010).

En la modelación se tomaron en cuenta tres zonas:

- Primera zona: Medio gaseoso alrededor de la roca correspondiente a Chicxulub con una temperatura y presión ambiente, y una composición química de 0.16% CO₂, 30% O₂ y 69.84% en N₂. La presión atmosférica fue de 1 bar el equivalente a una densidad de partículas de $n = 2.78 \times 10^{16}$ partículas /cm³ a 298 K.
- Segunda zona: Corresponde al flujo de gas inyectado durante la sublimación del carbonato de calcio (CaCO₃) con una composición de 50% CO y 50% átomos de oxígeno (O) con una densidad $n = 1.48 \times 10^{22}$ partículas /cm³ a una temperatura de 10000 K.
- Tercera zona: Corresponde a una capa de carbonato de calcio la cual conforma al cráter con un diámetro de 946 nm.

La medición del cráter se llevó a cabo con una película fotográfica con un enfoque en el láser que se utilizó durante los experimentos de shadowgrafía y espectroscopia (Figura 6.1 A). En la Figura 6.2 B se muestran 3 cráteres cuya formación fue por diferentes pulsos al ser enfocados con distancias diferentes a la roca mientras que la flecha corresponde al diámetro de 946 μm cuyo valor fue utilizado en toda la simulación.

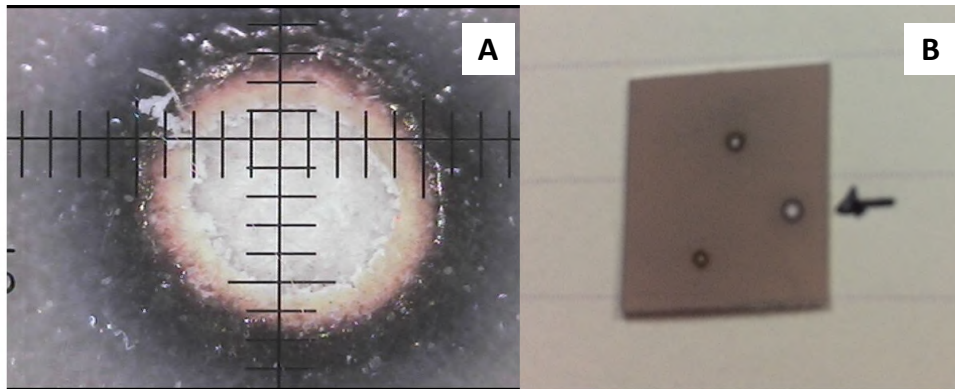


Figura 6.1. Papel fotográfico utilizado para medir el diámetro del pulso en la parte A con un zoom del cráter en el papel, el lado derecho B muestra 3 disparos con diferentes diámetros.

La modelación de la química generada en el impacto se llevó a cabo gracias a un sistema de 39 reacciones químicas con especies correspondientes a: nitrógeno atómico (N), oxígeno atómico (O), N_2 , NO, dióxido de nitrógeno (NO_2), O_2 , nitratos (NO_3), óxido nitroso (N_2O), ozono (O_3), CO_2 y CO. En la figura 6.2 podemos observar algunas de las reacciones químicas utilizadas en el modelo (parte A) y del lado derecho la malla 3D del código paralelizado Walixce utilizado para estudiar la evolución del plasma de ablación (parte B). Para cada celda de la cuadrícula se resolvió densidad, velocidad en eje X y Y, presión, al igual que la concentración de cada especie química con los tiempos empleados en la modelación.

Las propiedades físicas de un fluido en movimiento se obtienen cuando se resuelven las ecuaciones de conservación de la masa, momento y de la energía. Mientras que el estado hidrodinámico de un gas se define por 5 variables: las tres componentes espaciales de la velocidad (V_x , V_y y V_z), la densidad y la presión. Cuando se ha resuelto las ecuaciones de conservación, se puede conocer la distribución y dependencia temporal de cada una de las variables termodinámicas. Finalmente, la ecuación de estado es la última para caracterizar el estado de un fluido.

CAPÍTULO 6. MODELACIÓN TEÓRICA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

No.	Reaccion	α	γ [kJ]
1	$N + N + M \rightarrow N_2 + M$	2.6×10^{-23}	-3.7
2	$N + O + M \rightarrow NO + M$	2.6×10^{-23}	-3.1
3	$N_2 + M \rightarrow N + N + M$	8.5×10^{-4}	1102.2
4	$N_2 + e \rightarrow N + N + e$	8.1×10^{-12}	0.
5	$NO + M \rightarrow N + O + M$	3.1×10^{-9}	628.5
6	$NO + N \rightarrow N_2 + O$	3.2×10^{-11}	1.4
7	$NO + O \rightarrow N + O_2$	1.2×10^{-11}	169.7
8	$NO + O + M \rightarrow NO_2 + M$	7.0×10^{-33}	-5.7
9	$NO + NO + O_2 \rightarrow NO_2 + NO_2$	3.3×10^{-26}	-4.4
10	$NO + O_2 + M \rightarrow NO_2 + M$	5.7×10^{-41}	1.8
11	$NO + NO \rightarrow N_2 + O_2$	2.5×10^{-11}	254.9
12	$NO + NO \rightarrow N_2O + O$	4.5×10^{-12}	267.7
13	$NO + O_2 \rightarrow NO_2 + O_2$	2.3×10^{-12}	11.7
14	$NO_2 + M \rightarrow NO + O + M$	1.2×10^{-12}	117.3
15	$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$	5.8×10^{-12}	0.7
16	$NO_2 + O + M \rightarrow NO_3 + M$	1.7×10^{-33}	-8.7
17	$NO_2 + N \rightarrow N_2O + O$	5.8×10^{-12}	-1.8
18	$NO_2 + O_2 \rightarrow NO_3 + O_2$	3.2×10^{-13}	22.1
19	$NO_2 + NO_2 \rightarrow NO + NO + O_2$	2.7×10^{-12}	109.3
20	$NO_2 + NO_2 \rightarrow NO_3 + NO$	5.7×10^{-12}	96.4
21	$NO_2 + M \rightarrow NO + O_2 + M$	4.5×10^{-13}	17.6
22	$NO_2 + O \rightarrow NO_2 + O_2$	1.0×10^{-11}	0.
23	$NO_2 + NO \rightarrow NO_3 + NO_2$	4.8×10^{-12}	-3.6
24	$NO_2 + NO_2 \rightarrow NO + NO_2 + O_2$	1.5×10^{-13}	13.3
25	$N_2O + M \rightarrow N_2 + O + M$	3.5×10^{-10}	220.6
26	$N_2O + O \rightarrow N_2 + O_2$	2.6×10^{-10}	118.8
27	$N_2O + O \rightarrow NO + NO$	1.4×10^{-10}	114.4
28	$N_2O + NO \rightarrow N_2 + NO_2$	3.6×10^{-10}	211.5
29	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	1.7×10^{-34}	-6.0
30	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	9.2×10^{-36}	-4.3
31	$O_2 + M \rightarrow O + O + M$	5.0×10^{-7}	498.0
33	$O_2 + e \rightarrow O + O + e$	4.3×10^{-11}	0.
34	$O_2 + N \rightarrow NO + O$	1.5×10^{-10}	63.1
34	$O_2 + M \rightarrow O_2 + O + M$	1.2×10^{-9}	96.5
35	$O_2 + O \rightarrow O_2 + O_2$	1.2×10^{-11}	17.6
36	$O_2 + N \rightarrow NO + O_2$	5.7×10^{-11}	0.
37	$CO_2 \rightarrow CO + O$	1.3×10^{-9}	-424
38	$CO + O \rightarrow CO_2$	1.7×10^{-23}	-12.5
39	$CO_2 + N \rightarrow NO + CO$	3.2×10^{-13}	-1710.

Figura 6.2. Reacciones químicas utilizadas en el modelo hidrodinámico (izquierda parte A) y parte B malla 3D Walixce paralelizado.

6.2.1.2 Límites y proyecciones

Para poder encontrar los límites de las interacciones del gas con la muestra (roca) se considera una colisión elástica entre el gas y el sólido hacia el cráter y la superficie sólida. La energía del láser es de 50 mJ por pulso en donde el material impactado por el haz del láser es sublimado y el movimiento de este material puede ser calculado por medio de ecuaciones estándares de dinámica de gases. El objetivo principal es determinar cuanta energía fue inyectada por el láser y cuanta fue transformada en energía térmica y posteriormente observar su evolución en la onda de choque. Se generaron 4 simulaciones numéricas en donde la energía térmica de la inyección del volumen iba cambiando. La Tabla 11 muestra las condiciones iniciales para la simulación, n_a es la densidad numérica, T_a es la temperatura del medio en el ambiente, n_0 es la densidad numérica y T_0 la temperatura del gas sublimado. La densidad del medio en el ambiente fue calculada considerando un gas ideal a 300 K y con presión atmosférica.

CAPÍTULO 6. MODELACIÓN TEÓRICA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

La densidad del gas sublimado se obtuvo al utilizar la masa total eyectada y el volumen del cráter del experimento en el laboratorio del capítulo 4.

Tabla 11. Condiciones físicas iniciales en la simulación numérica

Modelo	Medio Ambiente		Roca calentada	
	n_a (cm^{-3})	T_a (K)	n_0 (cm^{-3})	T_0 (K)
M1	2.78×10^{19}	300	1.48×10^{22}	20000
M2	2.78×10^{19}	300	1.48×10^{22}	25000
M3	2.78×10^{19}	300	1.48×10^{22}	30000
M4	2.78×10^{19}	300	1.48×10^{22}	40000
M5	2.78×10^{12}	300	1.48×10^{22}	40000

6.2.2 Modelo termoquímico

Se utilizó un programa de computadora FactSage para modelo termoquímico; en donde se calcularon cuales fueron las especies químicas en equilibrio termodinámico a diferentes temperaturas. FactSage es una base de datos en termodinámica química a nivel mundial que empezó en el año 2001 con información de bases de datos, cálculos y módulos de manipulación de varias sustancias de soluciones de metales, líquidos y sólidos (Ver Figura 6.3). Se pueden calcular las condiciones para fases múltiple y multicomponentes en equilibrio. Para este análisis se utilizó una variación de temperatura de 1000 K a 6000 K y una presión a 1000 mb. El software genera predicciones de los equilibrios termodinámicos para multicomponentes y que puede ser utilizado para simular varios procesos. El programa calculó cuales serían las condiciones de equilibrio multifase y multicomponente para los elementos y minerales por medio de la minimización de la energía de Gibbs. Se introdujo en el programa la composición química obtenida por el análisis de DRX mencionado en el capítulo 3 de la caracterización del núcleo para la muestra de 980.13 m rica en carbonatos, para poder predecir cuales serían las composiciones químicas que estaban en equilibrio termodinámico.

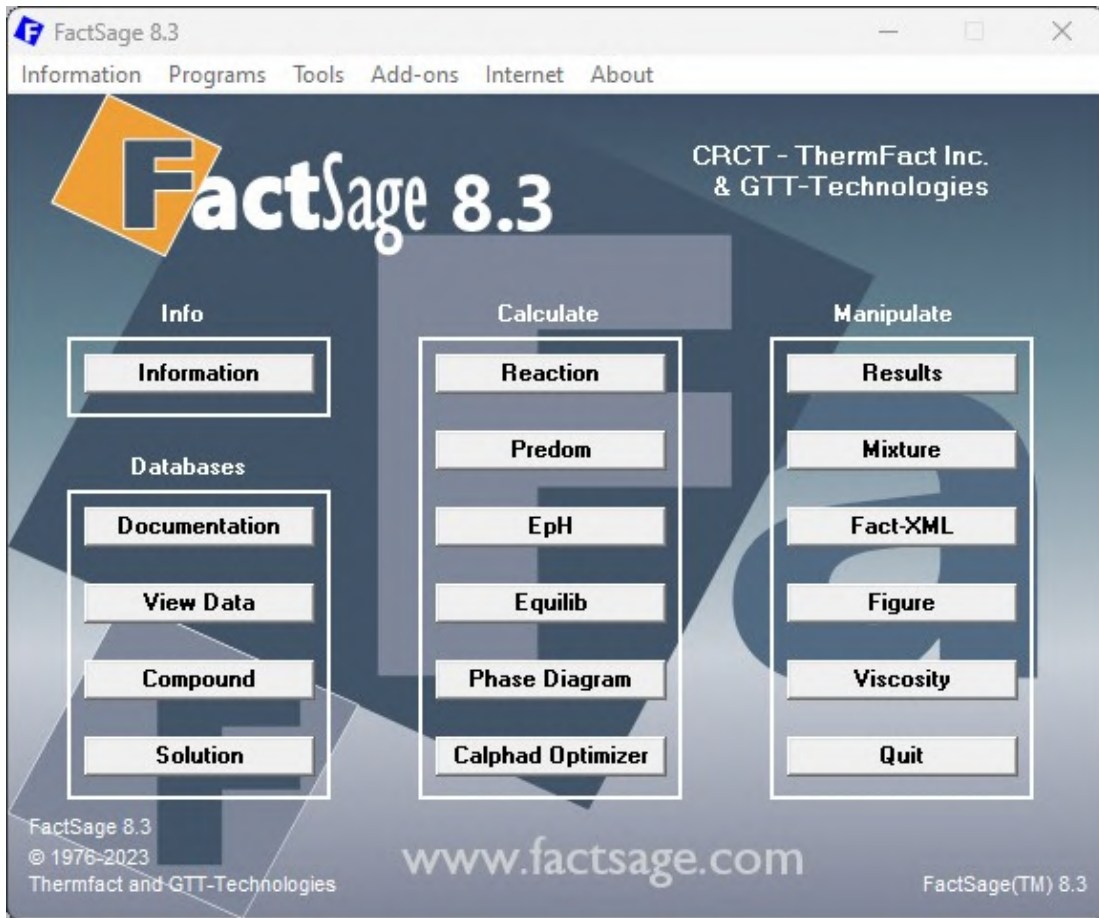


Figura 6.3. Programa Factsage.

6.3 RESULTADOS

6.3.1 Resultados Modelo hidrodinámico

En las Figuras 6.4, 6.5 y 6.6 podemos observar la formación de la onda de choque, así como la evolución de la nube en forma de hongo para las fotografías obtenidas durante los experimentos detallados en el capítulo 4 utilizando un contraste. Corresponden al tiempo que va de 0 a 500 μ s.

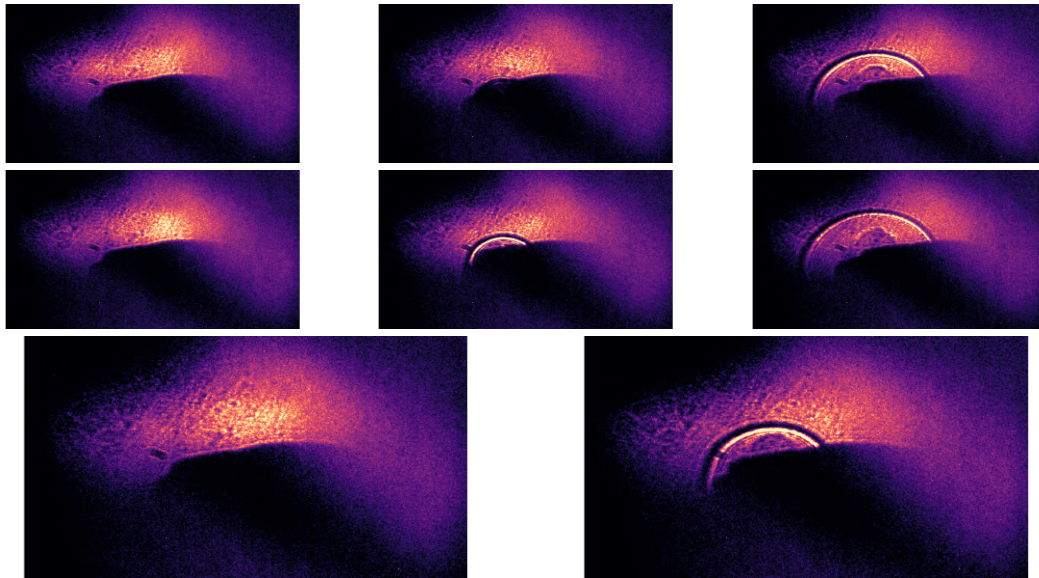


Figura 6.4. Shadowgramas mostrando la onda de choque y la evolución del hongo de la simulación del impacto de un asteroide por ablación láser en sedimentos obtenidos del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 a 980.13 m con contraste para el tiempo de 0 a 20 μ s.

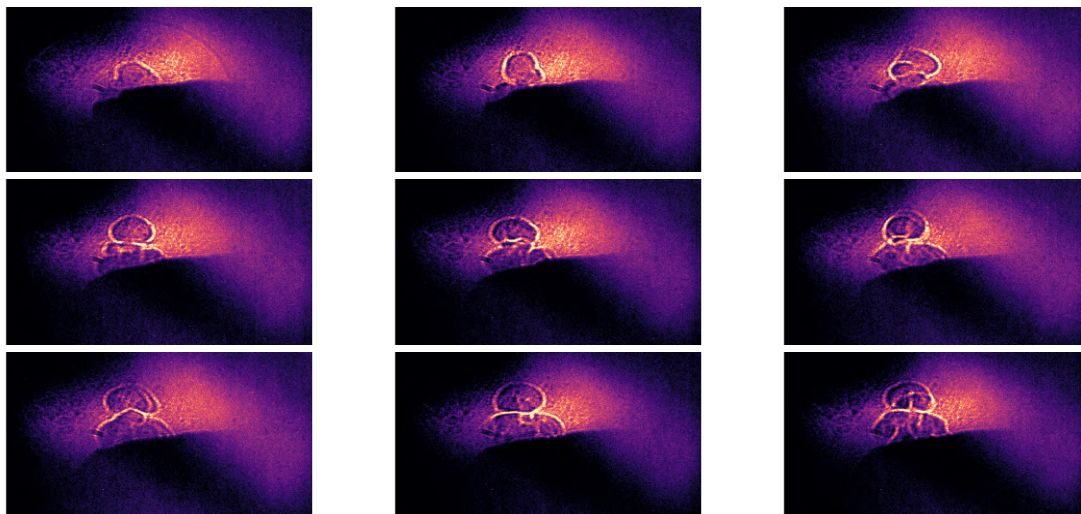


Figura 6.5. Shadowgramas mostrando la onda de choque y la evolución del hongo de la simulación del impacto de un asteroide por ablación láser en sedimentos obtenidos del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 a 980.13 m con contraste para el tiempo de 30 a 100 μ s..

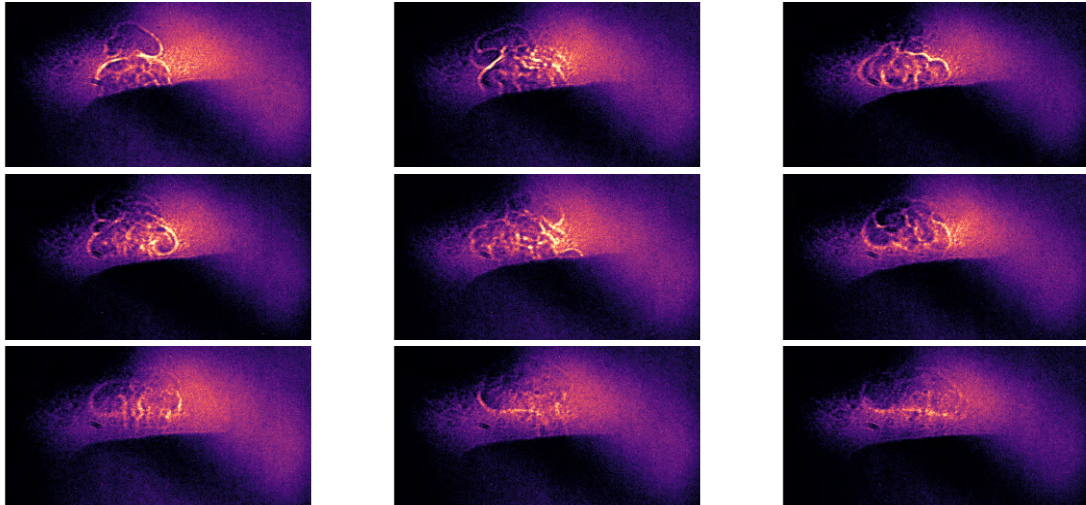


Figura 6.6. Shadowgramas mostrando la onda de choque y la evolución del hongo de la simulación del impacto de un asteroide por ablación láser en sedimentos obtenidos del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 a 980.13 m con contraste para el tiempo de 150 a 500 μ s.

CAPÍTULO 6. MODELACIÓN TEÓRICA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

Como se mencionó previamente, el modelo hidrodinámico utilizado corresponde a dos dimensiones unidas con un módulo que se basa en un modelo químico con varias especies químicas. Al tener la ablación frontal del láser se genera una onda de choque con un componente altamente esférico en donde la volatilización de ese material que es incidido por el láser va a salir de todos los puntos en el cráter emitiendo energía del centro del cráter hacia el medio, como se puede ver en la Figura 6.7.

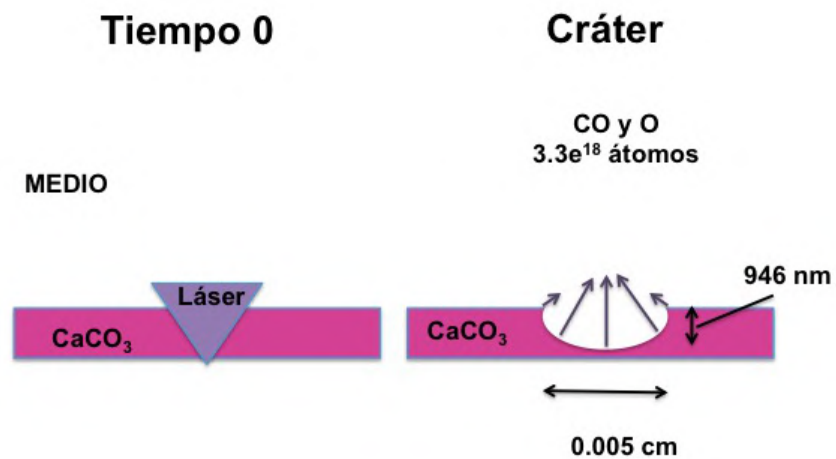


Figura 6.7. Conceptualización del depósito de energía proveniente del láser en el experimento de ablación utilizado en el código hidrodinámico con la energía proveniente de todos los puntos en el cráter.

CAPÍTULO 6. MODELACIÓN TEÓRICA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

La Figura 6.8 muestra una comparación de los datos en el laboratorio por Shadowgrafía del lado izquierdo y del lado derecho la evolución de la pluma de impacto bajo una presión atmosférica de 1 bar. Se puede observar una muy buena correlación de los datos en cuanto a la forma de la pluma de impacto.

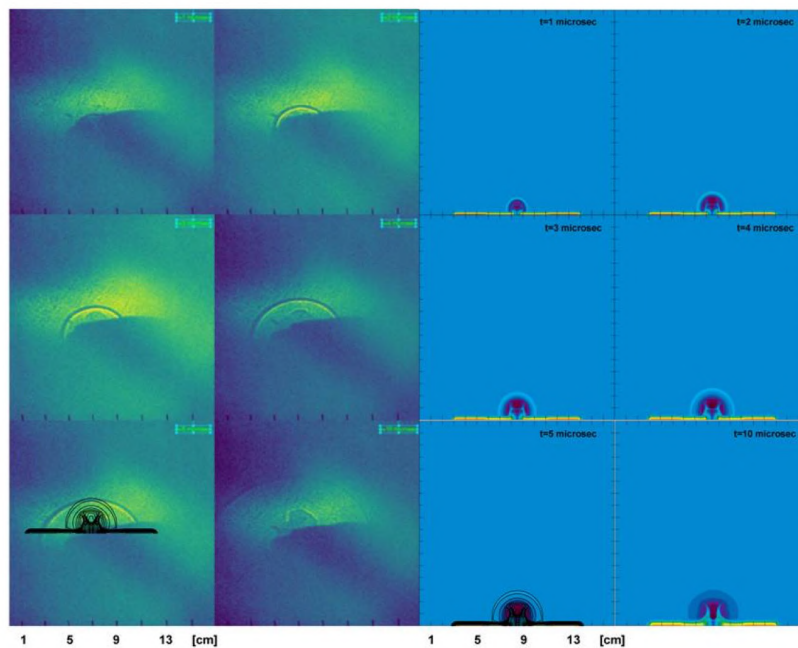


Figura 6.8. Evolución temporal de la pluma de impacto. Experimental del lado izquierdo y modelaje hidrodinámico del lado derecho.

La Figura 6.9 muestra la variación de la temperatura en la pluma de impacto de Chicxulub considerando la presencia o ausencia de una atmósfera circundante. La evolución del material eyectado es muy diferente al que se puede observar experimentalmente con una atmósfera, debido a que carece de la onda de choque; tiene una forma diferente tipo globo mientras que experimentalmente tiene forma de hongo. En ambos casos la inyección de la energía por el láser fue la misma cantidad. Sin embargo, en ausencia de atmósfera la temperatura de la nube aumenta ya que calienta al poco gas con el que interactúa y lo comprime. La temperatura a la que lo calienta está relacionada con la velocidad con la que se mueve la onda de choque ($\text{Temp} \sim \text{velocidad}^2$).

CAPÍTULO 6. MODELACIÓN TEÓRICA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

Es decir, entre más rápido se mueva la onda de choque mucha más temperatura alcanzará el gas con el que interactúa porque no encuentra resistencia con el medio ambiente (baja densidad) y la temperatura del gas chocado es más alta porque la onda de choque se está acelerando al encontrarse con un vacío y el gas no es capaz de frenar rápidamente. Por el contrario, al tener una atmósfera, se produce una disminución de la temperatura por enfriamiento adiabático ya que la velocidad de la onda de choque frena mucho más rápido y el gas atrás de la onda de choque es mucho menos caliente y se enfría más rápido y el medio denso ayuda a frenar el gas.

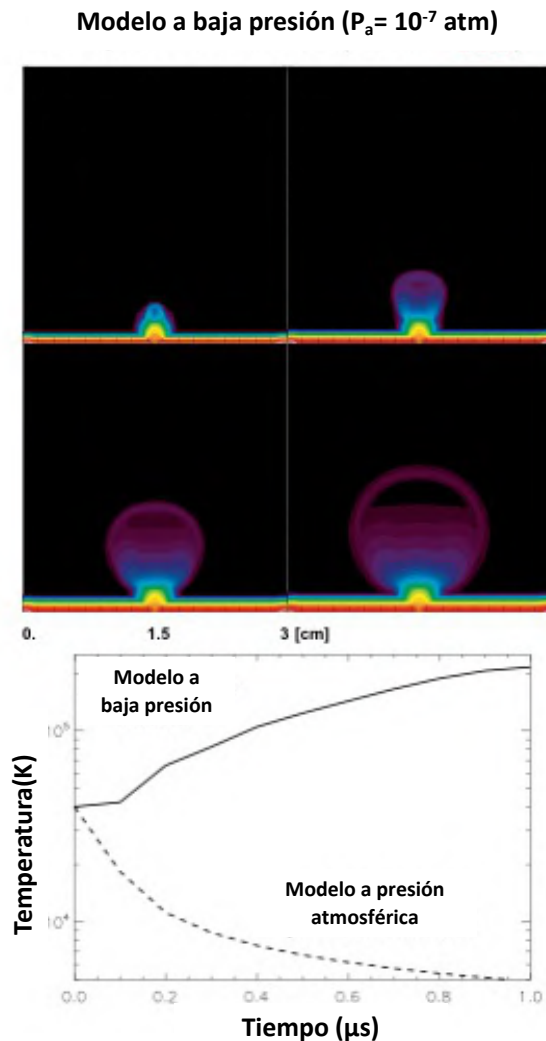


Figura 6.9. Evolución de la pluma de impacto en presencia y ausencia de una atmósfera.

CAPÍTULO 6. MODELACIÓN TEÓRICA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

El fluido en el que se trabajó en la investigación es supersónico debido a que tiene una velocidad mayor a la velocidad del sonido. El número de Mach es el número de veces que la velocidad de un fluido es mayor o menor que la velocidad del sonido; si $M > 1$ es supersónico y si $M = 1$ es sónico. En los experimentos del capítulo 4, se obtuvo que se genera una onda de choque como producto de la compresión de la atmósfera que se encuentra alrededor del K/Pg, y se propaga a $4.5 (\pm 0.1) \text{ km s}^{-1}$. Por detrás de la onda de choque, se eyecta material de la pluma de impacto a $2.3 (\pm 0.4) \text{ km s}^{-1}$ (Mach 6.7 ± 1.2) y después de $20 \mu\text{s}$ la bola de fuego tiene una velocidad subsónica de $290 (\pm 40) \text{ m s}^{-1}$ (Mach 0.8 ± 0.1). La temperatura inicial de la bola de fuego corresponde a $1.8 (\pm 0.1) \times 10^4 \text{ K}$ (18000 K) a $0.2 \mu\text{s}$ y baja a $12.3 (\pm 0.2) \times 10^3 \text{ K}$ (12300 K) a $1 \mu\text{s}$ y finalmente de $6.9 (\pm 0.2) \times 10^3 \text{ K}$ (6900 K) a $4.2 \mu\text{s}$. La densidad de electrones inicial fue de $5.9 (\pm 0.7) \times 10^{17}$ partículas cm^{-3} a $0.2 \mu\text{s}$ bajando a $4.0 (\pm 0.2) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ a $4.2 \mu\text{s}$. La presión bajó de $103 \pm 1 \text{ bar}$ en la ignición del plasma a $0.1 \pm 0.01 \text{ bar}$ a $4.2 \mu\text{s}$. La pluma se expandió de manera adiabática con una proporción de calor específico de $1.31 \pm 0.03 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$.

El movimiento supersónico de un fluido en cierto medio produce discontinuidades entre la superficie del fluido que se mueve con velocidad supersónica y el medio donde se propaga, o sea que se encuentran grandes diferencias entre el medio y las propiedades termodinámicas del fluido supersónico. Todo movimiento supersónico genera ondas de choque, la formación de la onda de choque es un tipo de discontinuidad en donde se comprime, calienta y se acelera el material barrido. Una onda de choque es el resultado de un movimiento supersónico que puede ser generado por un alto gradiente de presión entre dos medios o una gran cantidad de energía contenida en un volumen pequeño, como pasó en los experimentos de Chicxulub. Cuando las ondas de choque se mueven, interaccionan con el medio cambiando el estado termodinámico del gas. En la Figura 6.10 se puede observar la evolución del radio de la onda de choque en función del tiempo. Los símbolos son los datos de Shadowgrafía experimentales y las líneas son las predicciones considerando diferentes temperaturas iniciales de la explosión; en azul 20000 K, en verde 25000 K, en rosa 30000 K y en rojo 40000 K. A tiempos bajos el modelo en color azul es el que concuerda con los datos experimentales mientras que cuando el tiempo aumenta concuerda más con el modelo en color rojo conforme se expande el radio a través del tiempo.

CAPÍTULO 6. MODELACIÓN TEÓRICA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

Podemos observar que hay una buena correlación entre el modelo M1 con una temperatura promedio de 20000 K con los valores experimentales. El gas se mueve con la misma velocidad que el choque.

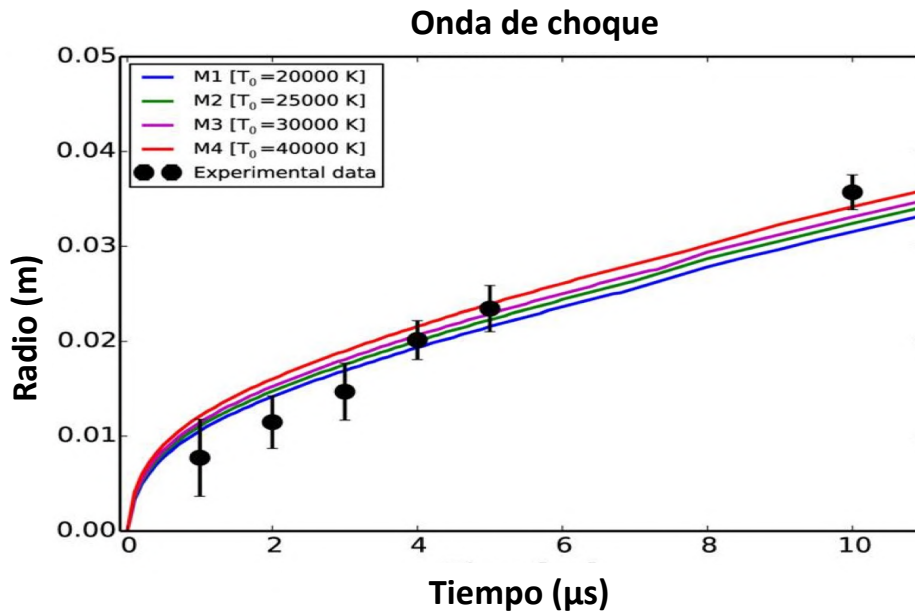


Figura 6.10. Evolución del radio de la onda de choque por modelo hidrodinámico.

La Figura 6.11 muestra la variación de la temperatura en función del tiempo. Los símbolos son los valores experimentales utilizando las líneas de calcio. Las líneas de colores son las predicciones de la temperatura del gas calculadas por el modelo hidrodinámico; en donde el azul tiene una temperatura de 20000 K, en verde 25000 K, en rosa 30000 K y en rojo 40000 K. Se puede ver un decaimiento exponencial de la temperatura conforme transcurre el tiempo. Existe mucha dispersión en los datos que el modelo se puede ajustar con una temperatura inicial entre 20000-40000 K. Recordando que la temperatura inicial de la bola de fuego corresponde a 18000 K a 0.2 μs y baja a 12300 K a 1 μs y finalmente de 6900 K a 4.2 μs.

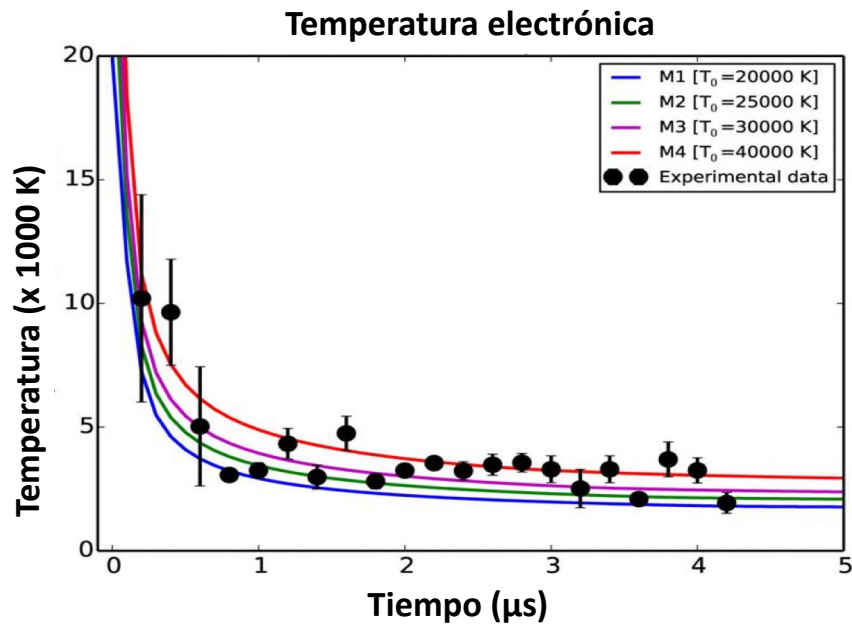


Figura 6.11. Evolución de la temperatura electrónica por modelo hidrodinámico.

La Figura 6.12 muestra los resultados del modelo hidrodinámico para el perfil de densidad en función del tiempo a $t= 0, 0.0135, 0.0180, 0.027, 0.0405, 0.054, 0.0675$ y $0.081 \mu s$. Mientras que la Figura 6.13 muestra la densidad en función del tiempo, pero a $t= 0.0, 0.0045, 0.009, 0.018, 0.027, 0.036, 0.045$ y $0.081 \mu s$. En el capítulo 4, en los resultados experimentales se obtuvo que la densidad de electrones inicial fue de $5.9 (\pm 0.7) \times 10^{17}$ partículas cm^{-3} a $0.2 \mu s$ bajando a $4.0 (\pm 0.2) \times 10^{16} cm^3$ a $4.2 \mu s$; el salto de la densidad depende de la velocidad.

CAPÍTULO 6. MODELACIÓN TEÓRICA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

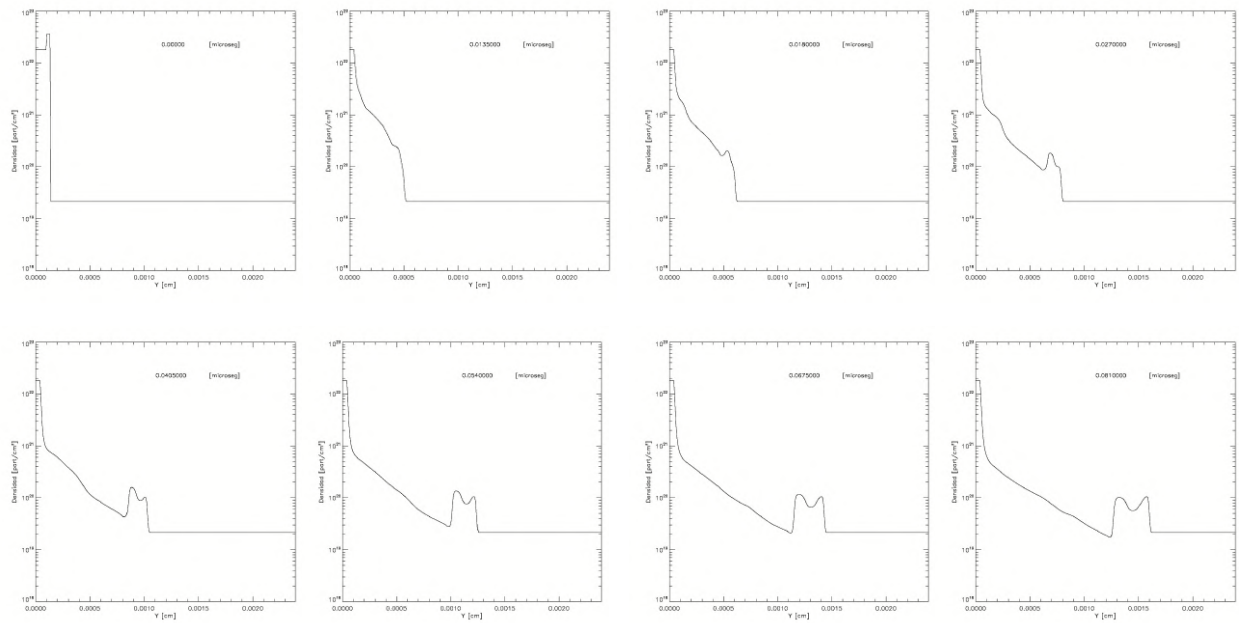


Figura 6.12. Modelo hidrodinámico de la simulación experimental del impacto de Chicxulub con un láser pulsado. Perfil de densidad en función del tiempo, $t = 0, 0.0135, 0.0180, 0.027, 0.0405, 0.054, 0.0675$ y $0.081 \mu s$.

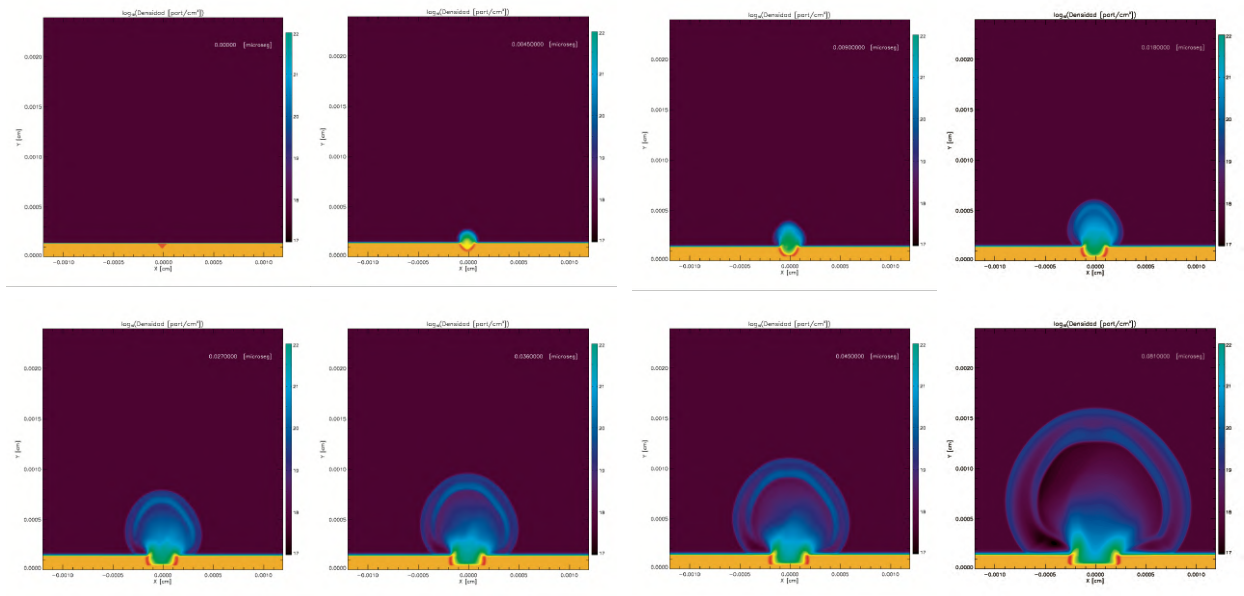


Figura 6.13. Modelo hidrodinámico de la simulación experimental del impacto de Chicxulub con un láser pulsado. Perfil en X, Y de densidad en función del tiempo, $t = 0.0, 0.0045, 0.009, 0.018, 0.027, 0.036, 0.045$ y $0.081 \mu s$.

CAPÍTULO 6. MODELACIÓN TEÓRICA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

La Figura 6.14 muestra los resultados del modelo hidrodinámico para la simulación experimental del perfil de temperatura en función del tiempo, $t = 0.00405, 0.0135, 0.027, 0.0405, 0.0585, 0.072, 0.0765$ y $0.081 \mu\text{s}$. La Figura 6.15 muestra los resultados del modelo hidrodinámico para el perfil en X, Y de temperatura en función del tiempo, $t = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8, 0.11, 0.13, 0.16$ y $0.18 \mu\text{s}$.

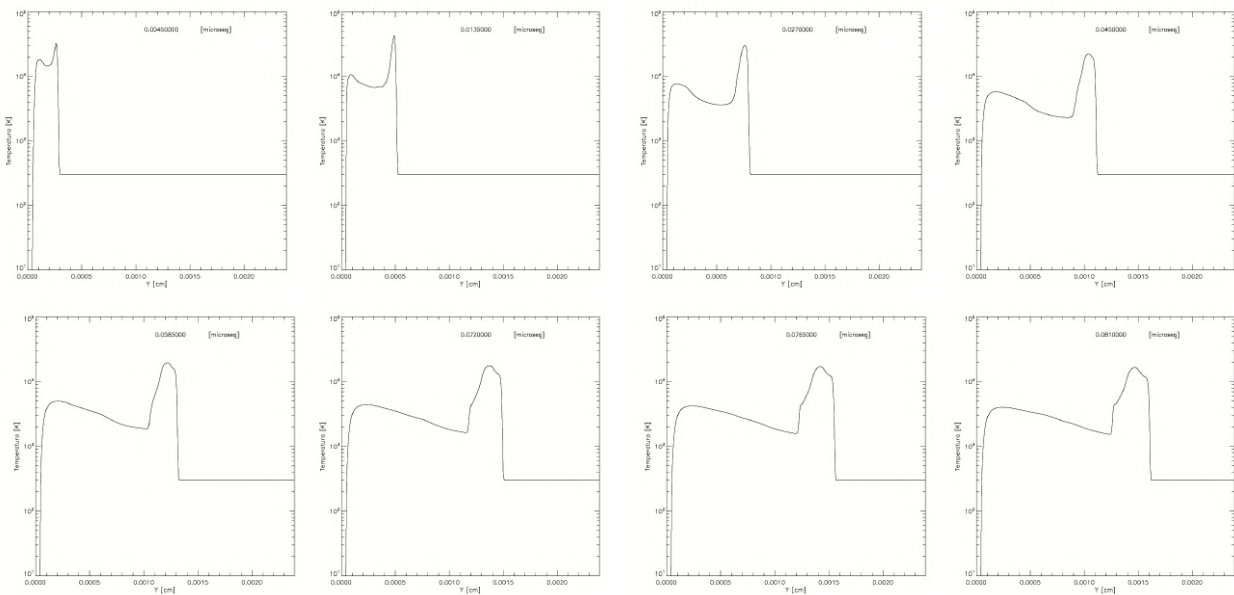


Figura 6.14. Modelo hidrodinámico de la simulación experimental del impacto de Chicxulub con un láser pulsado. Perfil de temperatura en función del tiempo, $t = 0.00405, 0.0135, 0.027, 0.0405, 0.0585, 0.072, 0.0765$ y $0.081 \mu\text{s}$.

CAPÍTULO 6. MODELACIÓN TEÓRICA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

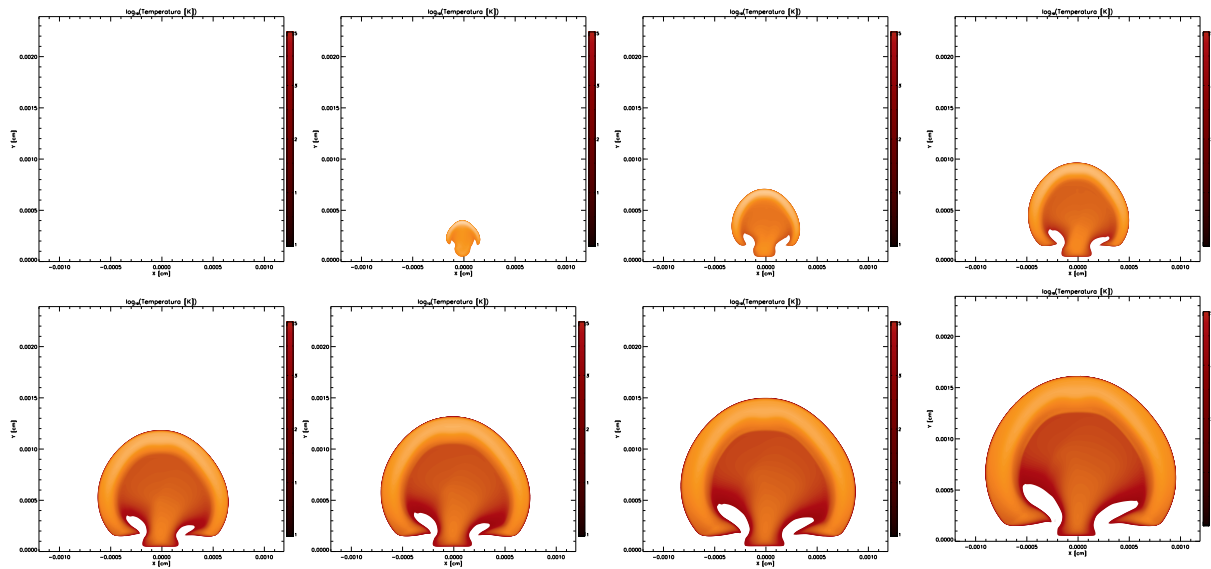


Figura 6.15. Modelo hidrodinámico de la simulación experimental del impacto de Chicxulub con un láser pulsado. Perfil en X, Y de temperatura en función del tiempo, $t = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8, 0.11, 0.13, 0.16$ y $0.18 \mu\text{s}$.

Los electrones en un átomo se encuentran a diferentes niveles electrónicos, pero si no hay interacciones permanecen en el estado base. Por procesos tanto internos como por colisiones de los átomos con partículas libres van a cambiar de niveles de energía ya que las colisiones de partículas libres con iones y electrones van a excitar a los electrones (pasan de un nivel j a un nivel k de mayor energía). Para el cambio de nivel se requiere que los electrones de los átomos ganen energía suficiente para saltar de un nivel a otro. Por otra parte, si la energía que ganan los electrones es igual o mayor a la energía de ionización, los electrones van a liberarse del átomo, los átomos por lo tanto se ionizan. Para los procesos de excitación y de ionización se requiere energía para que los electrones cambien a niveles de energía más altos, en donde a estos niveles los electrones pueden perder energía produciendo radiación y enfriando el gas donde se encuentran.

CAPÍTULO 6. MODELACIÓN TEÓRICA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

La temperatura es clave en procesos de desexcitación y recombinación, ya que si la temperatura es $<10^4$ K es poco probable debido que pocos átomos están excitados o ionizados, pero si la T es $>10^4$ K, los electrones de algunos átomos si están ionizados, se recombinan otros electrones y según la energía radian y enfrían al gas; con una fase de expansión libre, fase Sedov (adiabática) y fase de enfriamiento radiativo. En la expansión libre el material que es eyectado se va a mover con una velocidad terminal la cual corresponde a la energía cinética producida por el impacto. La velocidad supersónica de la eyecta produce una onda de choque principal la cual comprime, calienta y acelera el gas, en donde la energía térmica se incrementa y la energía cinética del gas eyectado cae rápidamente. Conforme se va expandiendo, la presión por atrás de la discontinuidad forma una onda de choque de reversa la cual equilibra las presiones a ambos lados. Tanto el cociente en la fase Sedov de la energía térmica como la energía cinética permanecen constantes; al terminar la fase Sedov la velocidad del choque es pequeña a comparación de su velocidad inicial y la pérdida de energía por enfriamiento radiativo es alta. La fase radiativa es isotérmica y es conocida como Snowplow o de conservación del momento.

6.3.2 Resultados Modelo Termoquímico

La formación de especies químicas en fase gaseosa, líquida y sólida en la pluma de vaporización del impacto de Chicxulub fue calculada usando un programa de equilibrio químico termodinámico, como se puede observar en la Figura 6.16 (Bale *et al.*, 2002). Las predicciones se pueden realizar solamente en el rango de temperatura de 2000-6000°C. Se muestran las especies químicas en equilibrio considerando solamente como especies iniciales 88.4 % CaCO₃, 9.8% SiO₂, y 1.8% Al₂O₃.

Las especies principales se encontraron entre 4000 – 600 K y fueron: O (rojo), CO (verde claro), Ca (rojo), dióxido de silicio (SiO en amarillo), Si (verde claro) y cal (CaO gas en color azul). Entre 4000 – 2000 K la concentración fue mayor para CO₂ (rosa), CO (verde), O₂ (azul), CaO_{líquido} (amarillo mostaza), CaO_{sólido} (morado) y la formación de larnita pudo ser observada en azul marino. Para temperaturas por abajo de 2000 K los principales componentes fueron CO₂ (rosa), CO (verde claro), O₂ (azul), CaO (azul) y hatrurita (azul marino).

CAPÍTULO 6. MODELACIÓN TEÓRICA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

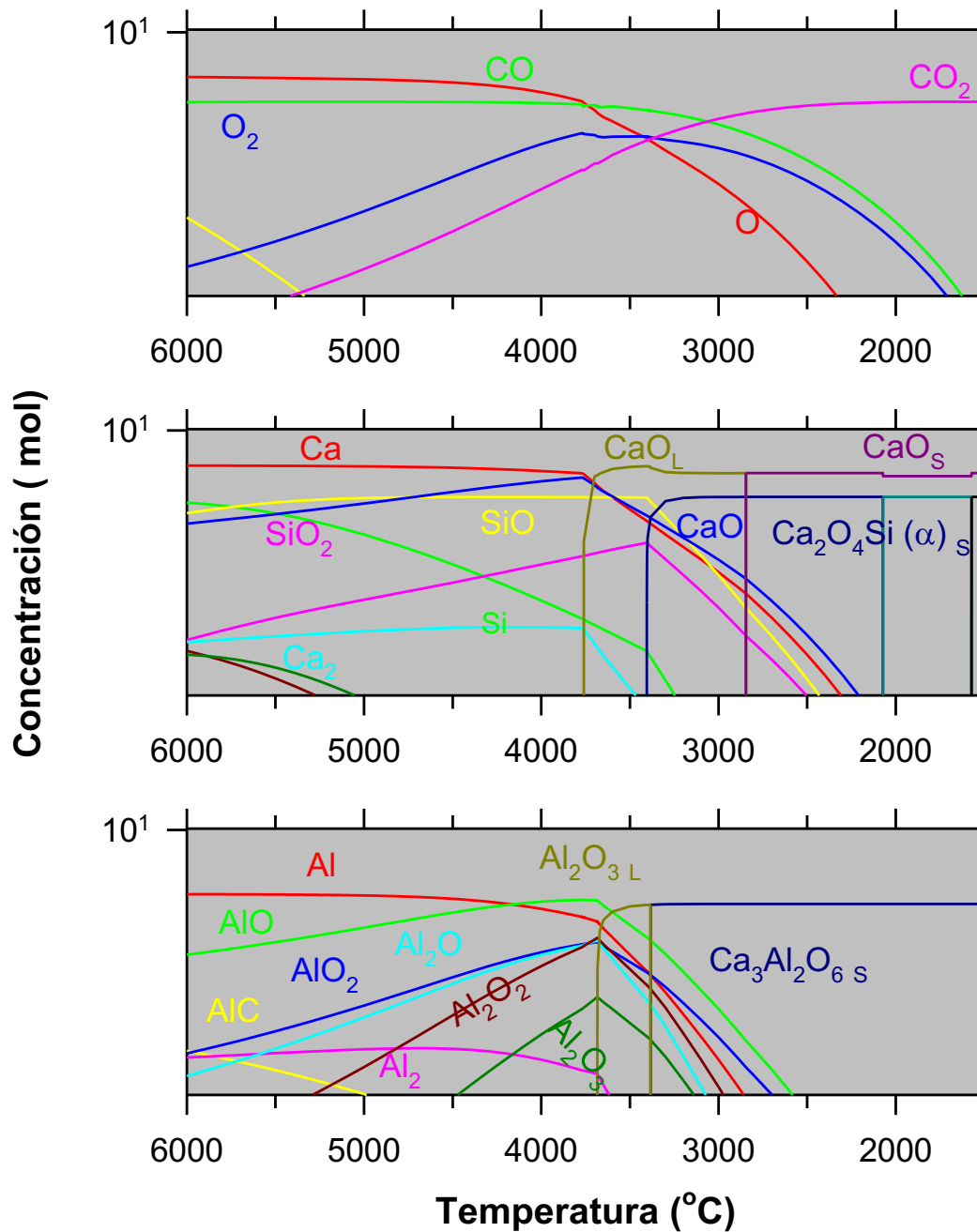


Figura 6.16. Modelo termoquímico de especies químicas esperadas durante el enfriamiento de la pluma de impacto de Chicxulub tomando la composición molar de la capa de 980.13 m: 88.4 % $CaCO_3$, 9.8% SiO_2 , y 1.8% Al_2O_3 .

CAPÍTULO 6. MODELACIÓN TEÓRICA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

6.4 Conclusiones

En la modelación teórica, se utilizó un modelo termoquímico para obtener que especies se encuentran en equilibrio termodinámico. Las especies que se observaron principalmente entre 4000 – 6000 K fueron: O, CO, Ca, SiO, Si y CaO gas. A 4000 – 2000 K se observa una mayor concentración de CO₂, CO, O₂, CaO_{líquido}, CaO_{sólido} y se observó la formación de larnita. La composición para una temperatura por encima de 2000 K fue de CO₂, CO, O₂, CaO y hatrurita.

Los parámetros físicos que se obtuvieron en este estudio de una muestra proveniente del núcleo de perforación de Yaxcopoil-1 pueden ser utilizados para predecir la evolución de las especies químicas y las fases de minerales que se originaron en la pluma de impacto en Chicxulub. Estos modelos pueden ayudar a escalar del laboratorio a las condiciones planetarias, utilizando condiciones termodinámicas para entender mejor los efectos químicos del impacto en la atmósfera y la biósfera. El código hidrodinámico con un módulo químico para modelar el impacto de Chicxulub presentó resultados similares a los datos experimentales.

INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS E IMPLICACIONES

A continuación, se mencionan las implicaciones que tienen los resultados sobre esta investigación para el impacto de Chicxulub.

7.1 Introducción

La extinción del K/Pg fue uno de los eventos más devastadores del Fanerozoico en donde se extinguió globalmente el ~40% de los géneros y un 47% de los géneros de invertebrados marinos (Bambach *et al.*, 2006). La extinción fue desencadenada por el impacto de un meteorito en Chicxulub en la península de Yucatán, México hace 66 Ma (Álvarez *et al.*, 1980). La probabilidad de que un impacto de un bólido de 10 km caiga en la Tierra es de $\sim 10^7$ - 10^8 años (Toon *et al.*, 1997).

Posterior al impacto del asteroide en Chicxulub se ha encontrado que ocurrieron dos fenómenos antagónicos conocidos como el invierno nuclear y la fase de calentamiento global. La emisión de GEI, polvo, hollín a la atmósfera provocaron que aproximadamente el 80% de la luz solar fue bloqueada durante el primer año y en años posteriores se incidía solo el 50% de la luz (Pope *et al.*, 1997). A lo largo de algunos años hasta varias décadas la temperatura se redujo aproximadamente hasta 10°C (Vellekoop *et al.*, 2014). Finalmente, el polvo que fue inyectado a la atmósfera se fue depositando gradualmente, llevando a un aumento de la temperatura atmosférica al poder incidir los rayos solares en la superficie de nuevo. En cuanto a varios de los compuestos encontrados durante esta investigación fueron clave en los diferentes fenómenos del invierno nuclear y el calentamiento posterior al impacto. El descubrimiento del cráter Chicxulub aumentó la habilidad de analizar los efectos ambientales provocados por el impacto del asteroide en el límite K/Pg debido a que la localización geográfica del sitio de impacto, así como las rocas volatilizadas ricas en carbonatos (>70%) y anhidritas (27%) tienen efectos importantes en las secuelas ambientales (Kring, 2007; Schulte *et al.*, 2010; Gulick *et al.*, 2019).

7.2 Integración de los resultados

En esta sección se mencionarán la integración de los resultados obtenidos durante la investigación en la parte experimental y teórica, además de los eventos que ocurrieron después del impacto del asteroide en la Tierra y las implicaciones de la investigación.

7.2.1 Caracterización del núcleo

En el capítulo 3 se analizaron un total de 92 muestras durante la caracterización del núcleo en el capítulo 3 abarcando de 599.5 a 1500.01m y con una variación en profundidad de 10 m entre cada una. Se utilizaron las técnicas de Pirólisis-CG-MS, DRX, TGA-DSC-MS y FRX; a continuación se mencionan los resultados en cada sección.

o Pirólisis-CG-MS

Entre los principales compuestos obtenidos por esta técnica se encuentran el monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxido nítrico (NO), dióxido de azufre (SO₂), sulfuro de carbonilo (COS), disulfuro de carbono (CS₂), etano (C₂H₆), eteno (C₂H₄) y otros hidrocarburos alifáticos entre ellos C₃ y C₆; y aromáticos como benceno (C₆H₆) y tolueno (CH₃-C₆H₅). Finalmente, se detectó por primera vez la presencia de compuestos organoazufrados como el tiofeno (C₄H₄S), en especial tiofeno, 2 metil tiofeno y 3 metil tiofeno.

o DRX

Se encontraron principalmente minerales de carbonatos en las muestras de Yaxcopoil-1 que estuvieron dominados principalmente por calcita (CaCO₃), dolomita (CaMg(CO₃)₂) y se encontraron pequeñas cantidades (1 %) de siderita (FeCO₃).

CAPÍTULO 7. INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS E IMPLICACIONES

También se determinaron minerales de sílice (SiO_2) como cuarzo y cristobalita. En cuanto a los aluminosilicatos las fases más comunes fueron plagioclasa intermedia ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ a $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), feldespato potásico ($(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$), arcillas, (silicatos hidratados de alumina cuya fórmula general es $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); los cuales pueden ser de tipo esmectita, kaolinita, micaltita, vermiculita, paligorskita, zeolita y epidota ($\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$). Para los sulfatos se encontraron dos fases, el yeso ($\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y la anhidrita (CaSO_4). En cuanto a cloruros presentes en los horizontes sólo se detectó halita (NaCl). Finalmente, se presentaron fases de hierro que estuvieron compuestas por hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), siderita (FeCO_3) y piritita (FeS_2). Las muestras en general siguen siendo principalmente compuestas por carbonatos.

Por medio de análisis de DRX el horizonte de carbonatos estaba compuesto por las siguientes fases minerales: 86% de calcita (CaCO_3), 6% cuarzo (SiO_2), 6% paligorskita ($(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$), 1% halita (NaCl), y 1% silvita (KCl). Por medio de análisis de DRX el horizonte rico en sulfatos contenía: 74% de anhidrita, 15% dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$), y 11% plagioclasa intermedia ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) dentro del grupo de los feldespatos.

o TGA-DSC-MS

Los gases liberados por la volatilización térmica (TGA a 1450°C) por kilogramo de muestra bajo condiciones no adiabáticas fueron para la capa rica en carbonatos: 375.0 ± 30.1 g de CO_2 , 1.2 ± 0.3 g de SO_2 , 1.5 ± 0.3 g de HCl , y 1.3 ± 0.5 g de NO .

Los gases producidos por volatilización (TGA a 1450°C) no adiabática por kilogramo de muestra fueron para la capa rica en sulfatos: 348.2 ± 32.0 g de SO_2 , 71.6 ± 5.7 g de CO_2 , 5.7 ± 0.6 g de HCl , y 1.4 ± 0.01 g de NO . Ambas capas contenían otras fases minerales menores, como la dolomita, silicatos, filosilicatos y haluros.

o FRX

La abundancia de carbonato de calcio fue mayor para la muestra a 980.13 m la cual se seleccionó para el resto de los experimentos para la investigación de Chicxulub.

7.2.2 Simulación del impacto por ablación láser

En el capítulo 4 se obtuvieron los shadowgramas producidos por la onda de choque y la evolución del hongo en la simulación de impacto del asteroide que impactó en Chicxulub. Se utilizó la muestra correspondiente al horizonte de 980.13 m con un pulso de 50 mJ a 1064 nm en una atmósfera reconstruida del K/Pg compuesta por 0.16% CO₂, 30% O₂, y 69.84% N₂ a 1000 mbar. Los shadowgramas se obtuvieron de 0 a 500 μ s, la onda de choque aparece en el campo visible a ≥ 1 μ s y desaparece de nuestro campo visual a 20 μ s; mientras que la evolución de la bola de fuego (nube en forma de hongo) se puede observar hasta los 500 μ s. La absorción de la energía del láser infrarrojo en el material de Yaxcopoil-1 da como resultado una explosión pequeña pero potente, la cual se asocia a la ablación de los sedimentos. Se genera una onda de choque como producto de la compresión de la atmósfera que se encuentra alrededor del K/Pg, y se propaga a 4.5 (± 0.1) km s⁻¹. Por detrás de la onda de choque, se eyecta material de la pluma de impacto a 2.3 (± 0.4) km s⁻¹.

La nube de gases calientes generados por la descomposición del material que sufrió la ablación se convierte más ligera, se eleva y se expande. Mientras la nube se eleva, se mezcla con el aire que se encuentra en la periferia formando a la nube previa a la formación de la bola de fuego en forma de hongo.

Conforme más material se eleva después de la ablación del cráter, la forma de la bola de fuego se convierte más compleja, debido a que se empieza a desacelerar al arrastrar al aire circundante con una velocidad subsónica de 290 (± 40) m s⁻¹ después de 20 μ s.

CAPÍTULO 7. INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS E IMPLICACIONES

La temperatura inicial de la bola de fuego corresponde a $1.8 (\pm 0.1) \times 10^4$ K a $0.2 \mu\text{s}$ y baja a $12.3 (\pm 0.2) \times 10^3$ K a $1 \mu\text{s}$, y finalmente de $6.9 (\pm 0.2) \times 10^3$ K a $4.2 \mu\text{s}$. La densidad de electrones inicial fue de $5.9 (\pm 0.7) \times 10^{17}$ partículas cm^{-3} a $0.2 \mu\text{s}$ bajando a $4.0 (\pm 0.2) \times 10^{16}$ cm^{-3} a $4.2 \mu\text{s}$.

La presión de la pluma de impacto fue calculada por shadowgrafía y el grado de ionización por la pluma. La presión bajó de 103 ± 1 bar en la ignición del plasma a 0.1 ± 0.01 bar a $4.2 \mu\text{s}$. La pluma se expandió de manera adiabática con una proporción de calor específico de 1.31 ± 0.03 J/(g·K).

En total se analizaron 3 tipos de bola de fuego: 1) Bola de fuego antes del impacto; 2) Bola de fuego producida en una capa rica en carbonatos y 3) Bola de fuego producida en una capa rica en sulfatos. La luz emitida por los tres tipos de bola de fuego fue inducida al enfocar un láser de Nd-YAG en presencia o ausencia de las dos capas minerales, y fueron analizadas en la región espectral de 300 a 850 nm en una ventana de tiempo de 0.2 a 3.2 μs . La bola de fuego antes del impacto mostró las siguientes líneas de emisión para la simulación sintética y el espectro experimental: N a 744.2, 746.8, 818.8, y 821.6 nm y O a 777.7 y 844.6 nm. La emisión sintética de la bola de fuego de Chicxulub para las capas ricas en carbonato o sulfato contenían una línea de Ca a 427 nm y dos líneas de Ca^+ a 393.4 y 396.9 nm. En contraste, en los espectros experimentales se encontraron más líneas espectrales de las cuales 70 fueron identificadas.

Las principales líneas en nm corresponden a: Ca^+ (principalmente a 393.4 y 396.9 y disminuye en orden de relevancia a 370.6 y 373.7), Ca (422.7, 430.3, 443.6, 445.5, 527.0, 560.3, 616.4, y 657.3), N (746.8 y 821.6), O (777.7) y C (794.5). La presencia de las líneas de N en el espectro de emisión para la bola de fuego de carbonato y sulfato indica que el aire del K/Pg fue calentado por el frente de choque del impacto al elevarse la bola de fuego del sitio de impacto. La ausencia de las bandas moleculares para el CaO sugiere una vaporización completa del material impactado por el calentamiento inducido por láser. Sin embargo, líneas de emisión similares se han observado en plumas producidas al impactar proyectiles de Al_2O_3 o SiO_2 en fases de carbonato a $\sim 7 \text{ km s}^{-1}$.

CAPÍTULO 7. INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS E IMPLICACIONES

La principal diferencia es la presencia de bandas de emisión del CaO en color naranja a 615 nm las cuales indican vaporización completa. Por lo tanto, la volatilización inducida por láser puede proveer información importante sobre las especies químicas formadas en impactos de asteroides.

La contribución del material del basamento a la luz emitida por la bola de fuego no se realizó experimentalmente. La emisión del espectro se hizo sintéticamente para la bola de fuego formada por la volatilización de las rocas del basamento con una composición similar a la sección más baja del anillo del cráter en el sitio M0077 en Chicxulub.

Las principales líneas de emisión según sus intensidades corresponden a: Na (589.6), Ca⁺ (393.4), Al (396.2, 309.3), Ca⁺ (396.9), Na (819.5) y K (766.5, 769.9). Los resultados sugieren que la bola de fuego contenía líneas de emisión correspondientes a Ca⁺ y Ca provenientes principalmente de la volatilización de los sedimentos marinos y el Na, Al, y K de las rocas de basamento. Estos resultados son importantes para delimitar las condiciones fisicoquímicas de la evolución de la bola de fuego de Chicxulub y entender mejor su impacto ambiental; por lo que sería interesante en el futuro llevar a cabo un análisis con el granito proveniente de Chicxulub.

En la simulación del mar somero del Golfo de México se observa que el espectro de sulfato no es muy diferente al de carbonato de calcio, y en ambos las líneas principales corresponden a calcio. Cuando se agregaron tanto una solución de cloruro de sodio como de agua bidestilada se encontró que la señal era atenuada en las regiones espectrales; por lo que no permitía que se observara bien al espectro de emisión.

7.2.3 Simulación del impacto ambiental por los sólidos generados durante la ablación

En el capítulo 5 se analizó la formación de minerales como larnita, hatrurita y portlandita en la alta atmósfera las cuales pudieron contribuir a la formación del evento conocido como invierno nuclear, después al impacto de Chicxulub.

CAPÍTULO 7. INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS E IMPLICACIONES

Posteriormente, éstos minerales pudieron haber sido transportados al océano, en donde la disolución de larnita y hatrurita podría tener un efecto neutralizante sobre los ácidos generados después del impacto, como el ácido carbónico, ácido sulfúrico y ácido nítrico.

En cuanto a portlandita, pudo haber conducido a una rápida basificación del océano, lo que provocaría un secuestro de los carbonatos en el medio, lo que generaría una disminución del dióxido de carbono que está disuelto en el océano.

7.2.4 Modelación teórica de las condiciones experimentales

En la modelación teórica en el capítulo 6, se utilizó un modelo termoquímico para obtener las especies que se encuentran en equilibrio termodinámico. Las especies que se observaron principalmente entre 4000 – 6000 K fueron: O, CO, Ca, SiO, Si y CaO gas. A 4000 – 2000 K se observó una mayor concentración de CO₂, CO, O₂, CaO_{líquido}, CaO_{sólido} y la formación de larnita. La composición para una temperatura por encima de 2000 K fue de CO₂, CO, O₂, CaO y hatrurita. También se utilizó un código hidrodinámico con un módulo químico para modelar el impacto de Chicxulub en donde los resultados fueron similares con los datos experimentales.

7.3 Implicaciones

La colisión de un asteroide de ~ 12 km de diámetro (Morgan *et al.*, 1997) provocó la transformación de la energía cinética a calor generando la liberación de la onda de choque (explosión). La onda de choque durante la modelación teórica de la investigación de doctorado fue generada por la velocidad supersónica de la eyecta al comprimir, calentar y acelerar el gas generado durante la ablación por el láser y se generó como producto de la compresión de la atmósfera que se encuentra alrededor y se propagó inicialmente a $4.5 (\pm 0.1)$ km s⁻¹. Por detrás de la onda de choque, se liberó material de la pluma de impacto a $2.3 (\pm 0.4)$ km s⁻¹. Posteriormente, la nube de gases que fueron calentados por el impacto se elevó mezclándose con el aire formando la bola de fuego en forma de hongo convirtiéndose en más compleja al desacelerarse con el aire circundante para tener una velocidad subsónica de $290 (\pm 40)$ m s⁻¹ después de 20 μ s. En la simulación la onda de choque apareció en el campo visible a ≥ 1 μ s y desapareció de nuestro campo visual a 20 μ s; mientras que la evolución de la bola de fuego (nube en forma de hongo) se puede observar hasta los 500 μ s.

La temperatura inicial de la bola de fuego correspondió a $1.8 (\pm 0.1) \times 10^4$ K a 0.2 μ s, bajando a $12.3 (\pm 0.2) \times 10^3$ K a 1 μ s, para finalmente quedar en $6.9 (\pm 0.2) \times 10^3$ K a 4.2 μ s. La densidad de electrones inicial fue de $5.9 (\pm 0.7) \times 10^{17}$ partículas cm⁻³ a 0.2 μ s bajando a $4.0 (\pm 0.2) \times 10^{16}$ cm³ a 4.2 μ s. La presión de la pluma de impacto fue calculada por shadowgrafía y el grado de ionización por la pluma. La presión bajó de 103 ± 1 bar en la ignición del plasma a 0.1 ± 0.01 bar a 4.2 μ s. La pluma se expandió de manera adiabática con una proporción de calor específico de 1.31 ± 0.03 J/(g·K).

Durante el impacto se generaron masas de aire, una fragmentación de las rocas impactadas (esférulas de microcristitas, cuarzo impactado, espinelas ricas en níquel, cristales), la formación del cráter (~ 180 -200 km), así como la fusión y vaporización del material circundante, incluyendo al mar somero del Golfo de México (Hough *et al.*, 1998; Bralower, 2002; Gallala *et al.*, 2009; Schulte *et al.*, 2010; Glikson y Groves, 2016; Gulick *et al.*, 2019).

CAPÍTULO 7. INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS E IMPLICACIONES

El asteroide cayó de forma oblicua provocando la eyecta concentrada en particulados hacia afuera con dirección al Pacífico del Norte, Atlántico Norte y océano de Tetis, provocando que los efectos sean mayores en el hemisferio Norte a diferencia del Sur (Jiang *et al.*, 2010). La caída en forma oblicua se tomó en cuenta durante la simulación teórica debido a que la eyecta sale en todas direcciones en el sistema lo que nos llevó a utilizar un modelo en 3D para que al volatilizar el material en la simulación incidiera hacia todos los puntos del cráter.

Posteriormente, la eyecta generó un pulso infrarrojo leve debido a calentamiento de fricción al reingresar a la atmósfera que pudo haber durado 10 minutos generando una onda de calor que irradió por toda la superficie circundante al sitio (Morgan *et al.*, 2013; Robertson *et al.*, 2013, MacLeod *et al.*, 2018). Las superficies continentales y marinas fueron enterradas por la eyecta generada por el impacto. Durante los experimentos del doctorado se analizaron 3 tipos de bola de fuego, antes del impacto, bola de fuego rica en carbonatos y una bola de fuego rica en sulfatos; antes del impacto se encontró N y O, mientras que la capa rica en carbonato o sulfato contenían una línea de Ca y dos líneas de Ca⁺. Se encontró Ca⁺, Ca, N, O y C, lo que podría indicar la composición general de la eyecta de Chicxulub con composición de la atmósfera inicial del K/Pg compuesta por 0.16% CO₂, 30% O₂, y 69.84% N₂ (Navarro, 2017). En la investigación de doctorado se encontró que las líneas de emisión en la espectroscopia de los horizontes de carbonato y de sulfato corresponden a Ca⁺ y Ca con un origen principalmente de la volatilización de los sedimentos marinos, y Na, Al, y K de las rocas del basamento.

A unos minutos del impacto la roca basal levantada por el centro colapsó hacia el exterior, lo que llevó a la formación del anillo de pico cubierto por roca fundida (Gulick *et al.*, 2019). Posteriormente, en cuestión de minutos, se depositaron brechas de impacto, suevitas y clastos hasta formarse una capa de ~80m de espesor en la parte interior del cráter (Gulick *et al.*, 2019).

CAPÍTULO 7. INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS E IMPLICACIONES

El impacto del asteroide provocó algunos efectos regionales como la propagación de ondas sísmicas, terremotos (>11 grados), el colapso alrededor de la plataforma continental de Yucatán, tsunamis (>1000 km) en toda la zona costera y la formación de fallas (Kring, 2007; Prauss, 2009; Schulte *et al.*, 2010; Tyrrell *et al.*, 2015; Henehan *et al.*, 2019). Se ha estimado que, a unas horas del impacto, el tsunami generado por la onda de choque depositó material proveniente de la planicie mexicana a ~800 km del impacto, y transportó una grava enriquecida de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) con fragmentos de carbón (Gulick *et al.*, 2019). El volumen del depósito fue de $\sim 1.98 \times 10^5 \text{ km}^3$, haciéndolo el evento de depósito más grande en el mundo; en donde el flujo por gravedad de los sedimentos fue el principal mecanismo de transporte resultado de la energía sísmica y de los tsunamis por el impacto (Sanford *et al.*, 2016).

Después de decenas de minutos, el anillo de pico se cubrió de ~40m de brechas de impacto, suevitas y clastos generados con las corrientes generadas por el colapso de la cavidad rellena de agua del mar somero. Después de una hora, el resurgimiento se depositó en la cima del anillo de pico con un espesor de 10 m de una capa de suevita con un aumento en partículas redondas. A unas horas, se acabó de formar el depósito generando una capa de 80m de espesor en el cráter (Gulick *et al.*, 2019). Esta capa de espesor forma parte del núcleo de perforación de Yaxcopoil-1 en el cual se recuperó un total de 1100 m de horizontes en donde las rocas correspondientes al Cretácico están a una profundidad de 894 a 1511 m (Urrutia-Fucugauchi *et al.*, 2004b).

El evento de impacto del asteroide en Chicxulub provocó un desplazamiento geológico de rocas y sedimentos intenso en toda la superficie de la Tierra durante el Fanerozoico (Kring, 2016). Los efectos regionales y globales del evento de impacto en Chicxulub alteraron el estado físico del ambiente por periodos >1000 años (Kring, 2007).

El impacto a nivel local generó ondas de choque, olas marinas, destrucción de corales, enterramiento de piso marino por la eyecta del impacto y por deslaves de sedimentos; al igual que tsunamis por todo el Golfo de México, Caribe y el Atlántico de más de 100 - 300 m de altura provocando rompimiento de sedimentos del piso oceánico (Matsui *et al.*, 2002).

CAPÍTULO 7. INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS E IMPLICACIONES

El impacto del bólido causó terremotos y un pulso de calor intenso lo que llevó a incendios globales teniendo un impacto en organismos terrestres (Robertson *et al.*, 2004). Posterior al impacto del asteroide se generó un calentamiento súbito por la combustión generada por la pluma de impacto y por la eyecta incandescente reingresada cuya radiación térmica provocó incendios en todo el mundo; como evidencia de la combustión se encuentran grandes cantidades de materia orgánica (reservorios de hidrocarburos y la biomasa) con la presencia de microesférulas, carbón (fusinita) e hidrocarburos aromáticos policíclicos en procesos pirolíticos como el benzopireno en el cráter Chicxulub así como en varias localidades en el mundo (Kring, 2007; Morgan *et al.*, 2013; Bardeen *et al.*, 2017; Vellekoop *et al.*, 2018). En la investigación de doctorado durante el calentamiento por pirólisis se encontraron algunos hidrocarburos como el etano, eteno y otros hidrocarburos alifáticos como C₃ y C₆, y aromáticos como benceno y tolueno.

Los incendios provocaron estrés por el calor severo y la muerte de especies a miles de km lejos del sitio de impacto en cuestión de minutos a días (Glikson y Groves, 2016). De la combustión de la materia orgánica se pudo haber liberado 1000 Gt de CO₂ hacia la atmósfera (Vellekoop *et al.*, 2018) debido a que la extensión de los bosques llegaba hasta los polos (Tyrrell *et al.*, 2015).

En total el impacto del asteroide en Chicxulub provocó una liberación rápida >10 años de CO₂, lo que provocó un aumento en las concentraciones de CO₂ atmosféricas al inicio del Paleoceno, provocando un aumento en el ρCO_2 atmosférico, lo que resultó en un calentamiento global rápido (Artemieva y Morgan, 2017; Vellekoop *et al.*, 2018; MacLeod *et al.*, 2018). La perturbación de los ciclos biogeoquímicos como el del carbono por los incendios forestales fue muy importante debido a que los bosques contienen el 80% del carbono disponible (Dixon *et al.*, 1994). Los mecanismos que llevaron al colapso del ecosistema a nivel global y la extinción masiva entre los más destacados corresponden a incendios globales generados por la eyecta al ser calentada y posteriormente reinyectada a la atmósfera terrestre generando una radiación térmica.

CAPÍTULO 7. INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS E IMPLICACIONES

El estado inicial de la bola de fuego fue seguido por un invierno nuclear global causado por las partículas de polvo y otros aerosoles que bloquearon la luz solar, resultando en un enfriamiento de 6°C de la temperatura superficial del océano. Después siguió un enfriamiento a corto plazo y la oscuridad global (invierno nuclear) provocados por la liberación de polvo, hollín y azufre a la atmósfera asociada al colapso de la productividad primaria (Navarro, 2017). El invierno nuclear duró varios meses a décadas y tuvo influencia en la productividad marina y terrestre, lo que llevó a una sopa de nutrientes acumulados y la formación de agua profunda estable y fría (Galeotti *et al.*, 2004).

Las grandes cantidades de CO₂ por la volatilización de los sedimentos llevó a un calentamiento intenso global por el efecto invernadero después del invierno nuclear persistiendo por miles de años (Kawaragi *et al.*, 2009). Posteriormente ocurrió un calentamiento a largo plazo por la liberación de cantidades masivas de CO₂ lo que provocó cambios en el pCO₂ atmosférico, la formación de lluvia ácida provocando una acidificación oceánica súbita, al igual que un envenenamiento por metales pesados en los años subsecuentes (Jiang *et al.*, 2010; Ribeiro *et al.*, 2011; Kring, 2007; Morgan *et al.*, 2013; Galbraith *et al.*, 2015; Artemieva *et al.*, 2017; Henehan *et al.*, 2019).

Los gases liberados por la volatilización térmica en la investigación de doctorado (TGA a 1450°C) por kilogramo de muestra bajo condiciones no adiabáticas fueron: 375.0 ± 30.1 g de CO₂ por kilogramo de muestra en la muestra rica de carbonatos y un valor de 71.6 ± 5.7 g de CO₂ por kilogramo de muestra para el horizonte de sulfatos; contenía otras fases minerales menores, como la dolomita, silicatos, filosilicatos y haluros. Se ha estimado que la liberación de CO₂ proveniente de las rocas carbonatadas por el impacto causó un calentamiento global de 1 - 2°C (Pope *et al.*, 1997 y Pierazzo *et al.*, 1998). Según Kawaragi (2009) al incluir la liberación de CO el calentamiento pudo haber sido de 2 - 5 °C al ser un gas de efecto invernadero más potente que el CO₂ y haber tenido un efecto prolongado posterior al impacto. En el ambiente acuático, el CO afectó debido a su alta toxicidad y podría haber sido destruido a CO₂ o CH₄ en el océano lo que provocaría aún más calentamiento en los océanos (Conrad *et al.*, 1982).

CAPÍTULO 7. INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS E IMPLICACIONES

El invierno nuclear y el calentamiento global provocaron la liberación de gases de efecto invernadero (GEI) entre ellos al CO y CO₂. En la caracterización del núcleo se encontró la formación de varios GEI como el CO el cual es tóxico debido a que causa una hipoxia celular al bloquear el sitio de unión del oxígeno, al igual que es soluble en el agua. La emisión de CO pudo haber sido muy importante en la extinción masiva hace 66 millones de años. En la investigación se observó un cociente de CO/CO₂ = 0.5; en donde por cada 0.5 moléculas de CO corresponden a una molécula de CO₂. Se ha encontrado en la literatura durante la volatilización de la calcita inducida por impactos de bala a una presión de 18 GPa (giga pascales) una producción de CO/CO₂ es de ~ 6 (Boslough *et al.*, 1972).

A una presión por debajo de 40 GPa el cociente puede variar de 0.3 a 2 y de un valor de presión entre 40-100 GPa puede ser de $\sim 2.0 \pm 0.4$ para ondas de choque de impacto (Kawaragi *et al.*, 2009), valores que son consistentes con la investigación (Navarro, 2017). La presión inicial en los experimentos fue de 103 ± 1 bar en la ignición del plasma y llegó a bajar hasta 0.1 ± 0.01 bar a 4.2 μ s. Comparando a los resultados de Kawaragi (2009) el valor estuvo entre 30 y 40 GPa para la presión; sin embargo, en nuestra investigación fue de 0.0103 GPa.

Durante la modelación sobre el impacto de Chicxulub se ha encontrado que la atmósfera se calienta por el evento de impacto cuando el asteroide penetra la atmósfera generando una expansión de una pluma que va a estar rica en vapor en el sitio en donde impactó, lo que va a liberar una alta cantidad de sedimentos y gases (Zahnle, 1990). En el impacto de Chicxulub se liberó una gran cantidad de óxidos de nitrógeno (NO_x) con una producción de $\sim 1 \times 10^{14}$ moles de NO_x; y $\sim 1 \times 10^{15}$ moles de ácido nítrico (HNO₃) (Zahnle, 1990), al igual que se liberó $\sim 3 \times 10^{15}$ moles de HNO₃ por los incendios forestales con una lluvia que cayó de meses a años (Crutzen, 1987). Al haber anhidrita (CaSO₄) en las rocas ocurrió la vaporización de dióxido de azufre (SO₂) inyectado a la atmósfera generando aerosoles de sulfatos y cayendo finalmente en forma de lluvia ácida rica en azufre (Kring, 2007). Los volátiles de azufre y nitrógeno fueron inyectados hacia la atmósfera, lo que llevó a una lluvia ácida y a una acidificación del océano (D'Hondt *et al.*, 1994).

CAPÍTULO 7. INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS E IMPLICACIONES

Una acidificación oceánica súbita puede tener implicaciones prolongadas en el sistema global de la Tierra (Henehan *et al.*, 2019). La volatilización de SO₂ y la producción de NO_x por el impacto formarían ácido sulfúrico y ácido nítrico, que destruirían el balance de carbonatos en los primeros 100 m de la superficie oceánica reduciendo el pH (D'Hondt *et al.*, 1994).

Al combinar la lluvia ácida nítrica y sulfúrica no acidificaría a los océanos en su totalidad (D'Hondt *et al.*, 1994), pero en la parte somera de los cuerpos acuáticos como en estuarios si hubiera tenido un efecto al igual que generaría una lixiviación en los suelos (Bailey *et al.*, 2005). Las especies NO_x, HNO₃, CaSO₄ y SO₂ son muy reactivas por lo que tienen una disolución súbita en el agua ya sea en la formación de lluvia ácida o en aerosoles, por lo que sus cambios en concentraciones no son tan conocidas. En la investigación de doctorado los gases producidos por volatilización (TGA a 1450°C) no adiabática por kilogramo de muestra fueron para la capa rica en sulfatos de 348.2 ± 32.0 g de SO₂, 71.6 ± 5.7 g de CO₂, 5.7 ± 0.6 g de HCl, y 1.4 ± 0.01 g de NO; contenía otras fases minerales menores, como la dolomita, silicatos, filosilicatos y haluros.

Estudios experimentales sugieren que la volatilización de la anhidrita proveniente de los sedimentos lleva a la formación de trióxido de azufre (SO₃), el cual se disuelve en el agua y es removido de la atmósfera por lluvia (Ohno *et al.*, 2014). Por lo tanto, el efecto del bloqueo en la luz solar causado por aerosoles de ácido sulfúrico sería limitada (Ohno *et al.*, 2014). En una modelación sobre el invierno nuclear se encontró que el efecto pudo haber sido neutralizado por calentamiento global derivado del vapor de agua, el cual hubiera llevado a un efecto invernadero (Joshi *et al.*, 2017). El azufre y el vapor de agua inyectados hacia la estratosfera por el impacto tuvieron un impacto mayor en el clima que el CO₂ de los carbonatos (Pierazzo *et al.*, 1998; Bell, 2016). El tiempo de residencia de gases como el CO₂ puede ser de décadas, mientras que el del polvo y los aerosoles del sulfato de meses a años provocando una variación en el calentamiento de $\sim 1 - 1.5$ °C (Pierazzo *et al.*, 1998) hasta 7.5°C (Beerling *et al.*, 2002).

CAPÍTULO 7. INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS E IMPLICACIONES

Algunos otros GEI importantes corresponden al vapor de agua, CO₂ y CH₄. El vapor de agua es significativo en el balance energético del calor de la Tierra y fue liberado en grandes cantidades al chocar el asteroide con el océano somero del Golfo de México. En general, la cantidad de vapor de agua en la tropósfera no varía significativamente a través del tiempo siempre y cuando la temperatura se mantenga estable. Sin embargo, si hay un forzamiento externo por el efecto de otro GEI en la tropósfera (por ejemplo, un aumento en temperatura por el CO₂), causa un aumento en la concentración del vapor del agua y esto conduce a una retroalimentación. El aire caliente puede mantener la humedad absoluta elevada y la temperatura cálida tiende a aumentar las tasas de evaporación, llevando a una mayor concentración de vapor de agua atmosférico. El aumento de vapor de agua conduce a un incremento en la temperatura al atrapar el calor adicional provocando un aumento en la formación de nubes, las cuales atrapan el calor proveniente de la superficie terrestre (en la parte de abajo) y a su vez reflejan en la parte alta de las nubes a la luz solar (albedo).

Durante el impacto del asteroide, las concentraciones altas de vapor de agua estratosférico causaron una fuerza radiativa de +20 W m⁻² (de onda corta) provocando un forzamiento positivo, generando un cambio climático rápido y un aumento en la estratificación oceánica superficial, así como alteraciones en los ecosistemas en la parte superficial del océano (Joshi *et al.*, 2017). A pesar de que el vapor de agua tiene un corto tiempo de residencia en la atmósfera, se ha estimado que 10-300 ppm de vapor de agua estratosférico pueden quedarse por varios años en la estratósfera posterior al impacto de un bólido (Emiliani *et al.*, 1981; Toon *et al.*, 1997; Pierazzo *et al.*, 2010). Mientras que, a diferencia del vapor de agua, el CO₂ y CH₄ son GEI de largo tiempo de residencia y las emisiones de CO₂, CH₄ son los que calientan a la atmósfera. El CO₂ se mantiene en la atmósfera por 100 años y el CH₄ una docena de años antes de descomponerse en CO₂ y vapor de agua (Seinfeld y Pandis, 1998). Estos gases al ser forzantes radiativos producen un calentamiento sostenible, que lleva a una retroalimentación de vapor de agua.

CAPÍTULO 7. INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS E IMPLICACIONES

Dado que el vapor de agua es el GEI más importante, su presencia en la estratósfera habría jugado un papel importante en el clima y circulación de la atmósfera. Así mismo, habría contribuido en la destrucción de la capa de ozono. Por otro lado, la formación de nubes estratosféricas de hielo habría reflejado la radiación solar y provocado un enfriamiento de la tropósfera (Soden *et al.*, 2002). Eventualmente, la coagulación de las partículas de hielo y su sedimentación rápida de la estratósfera a la tropósfera conduciría a su eliminación en la atmósfera por lluvia (Guo *et al.*, 2004). La producción de aerosoles de sulfato habría ocurrido por las reacciones de dióxido de azufre (SO₂) y trióxido de azufre (SO₃), estos aerosoles son muy estables pudiendo permanecer muchos meses en la estratósfera (Rollins *et al.*, 2017). Los aerosoles de sulfato en la estratósfera aumentan el albedo planetario por dispersión de la luz provocando una menor penetración de la radiación solar conduciendo a un enfriamiento (Tilmes y Mills, 2014). De acuerdo con modelos, se estima que la profundidad óptica de la nube de aerosoles por sulfatos habría tenido un valor de 450 nm, lo cual atenuaría significativamente la radiación solar (Toon *et al.*, 2016). Dado que el SO₃ es altamente reactivo, se predice que el tiempo de residencia de los sulfatos en la atmósfera sería corta (meses) (Ohno *et al.*, 2014).

Otro gas importante en el forzamiento radiativo sería el CO₂, cuya concentración es de ~407 ppm en la atmósfera actual y una tendencia de forzamiento radiativo positivo de 1.7 Wm⁻² (Etminan *et al.*, 2016). En el K/Pg el CO₂ fue de gran importancia debido a que sus niveles elevados en la atmósfera produjeron un incremento en la absorción infrarroja proveniente de la radiación de la superficie terrestre; esto condujo a un incremento en la absorción de longitud de onda larga por el vapor de agua como resultado de las emisiones infrarrojo de la superficie terrestre y de la atmósfera (Bradley, 2015). Al aumentar la temperatura de la tropósfera por el efecto invernadero se incrementa la temperatura de las capas superiores del océano, disminuye la solubilidad de CO₂ contribuyendo al escape del CO₂ oceánico a la atmósfera, reforzando la tendencia a aumentar la temperatura (Bradley, 2015).

CAPÍTULO 7. INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS E IMPLICACIONES

Posteriormente, en el forzamiento climático seguiría a nivel de importancia CH₄ con una concentración actual de 1875 ppb y un forzamiento radiativo de 0.97 Wm⁻²; es la molécula orgánica predominante en la tropósfera actual y es de alto impacto al ser 30 veces más potente que el CO₂ al absorber la radiación infrarroja de onda corta (Seinfeld y Pandis, 1998).

Durante el K/Pg el CH₄ debió de haber sido relevante al ser formado por la desintegración por la liberación de clatratos. Finalmente, un gas que también pudo haber sido relevante durante el impacto del asteroide corresponde al óxido nitroso (N₂O) el cual tiene una concentración en la atmósfera actual de 331 ppb, una baja concentración y tiene un forzamiento de 0.17 Wm⁻² (Etminan *et al.*, 2016).

Durante el K/Pg el efecto del N₂O fue relevante ya que esta relacionado su forzamiento con el del CO₂ (Etminan *et al.*, 2016), a diferencia del vapor de agua que es un GEI que no puede forzar cambios por si solo en el clima debido a su corto tiempo de vida atmosférico; sin embargo, las concentraciones de vapor de agua responden y amplían los cambios de temperatura; por lo que la combinación de GEI como el CO₂, CH₄ y el N₂O son importantes para definir si el forzamiento será positivo (calentar) o negativo (enfriar). Si las concentraciones de GEI disminuyen el planeta se enfriaría y la retroalimentación del vapor de agua funcionaría de manera contraria debido a que bajaría la temperatura llevando a una menor concentración de vapor de agua enfriando más la Tierra.

El CO₂ liberado en el impacto es el GEI más importante ya que causó uno de los cambios climáticos más importantes en los últimos 100 Ma por el efecto invernadero (Schulte *et al.*, 2010; Vellekoop *et al.*, 2018). En el experimento del láser en el que se obtuvo la liberación de monóxido de carbono (CO) al estar presente en la atmósfera puede aumentar la abundancia de CH₄ y O₃ troposférico por reacciones fotoquímicas en la tropósfera, posiblemente favoreciendo el calentamiento posterior al invierno nuclear (Kawaragi *et al.*, 2009). La producción de óxidos de azufre tendría un papel muy importante en la formación de aerosoles en la estratósfera y los cuales podrían contribuir al invierno nuclear.

CAPÍTULO 7. INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS E IMPLICACIONES

Durante el impacto, también hubo una liberación de halógenos como cloro (Cl), bromo (Br), y flúor (F), los cuales pudieron tener un papel en la destrucción de la capa de ozono (Kring, 2007). El Cl y Br destruyen al ozono y son producidos por la termovolatilización de los sedimentos y de la biomasa (Kring, 1999). Se ha estimado que se liberó Cl del océano hacia la estratósfera que al igual que la liberación de NO_x provocaron una ruptura en la capa de ozono. Al inicio el polvo, hollín y los NO_x pudieron haber absorbido la radiación ultravioleta mientras que los aerosoles de sulfato pudieron haber esparcido a la radiación (Kring, 2007).

En cuanto a la liberación de partículas de larnita (β -Ca₂SiO₄) y hatrurita (Ca(OH)₂), generadas por la simulación láser del evento de Chicxulub, pudieron haber jugado un papel muy importante en la fase del invierno nuclear, debido a que la duración del enfriamiento pudo haber dependido del tamaño de las partículas formadas por el impacto. Si fueron muy pequeñas (<1 μ m), su efecto habría sido muy importante en el bloqueo de la radiación solar y el enfriamiento de la superficie del planeta y su tiempo de residencia en la atmósfera habría sido de meses a años; no obstante, si su tamaño fue mayor (>1 μ m), la eficiencia para bloquear la radiación solar habría sido menor y su tiempo de residencia habría sido corto, durando unas semanas en el invierno nuclear (Maruoka y Koeberl, 2003). Estas partículas absorbieron la radiación solar provocando un calentamiento en la atmósfera alta. Las partículas grandes (>100 μ m) alcanzaron temperaturas de >500°C que al llegar a la superficie pudieron haber provocado incendios forestales generando hollín, que habría contribuido a la magnitud de invierno nuclear (Morgan *et al.*, 2013). Eventualmente, estos minerales al llegar a la superficie jugaron un papel neutralizante en aguas epicontinentales del ácido sulfúrico y nítrico presente en la lluvia ácida (Maruoka y Koeberl, 2003; Ohno *et al.*, 2014).

CAPÍTULO 7. INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS E IMPLICACIONES

La abundancia del calcio tanto atómico como ionizado generado por la descomposición de anhídritas y carbonatos puede ser importante ya que durante el impacto del asteroide la volatilización de los sedimentos en Chicxulub liberó más iones de calcio hacia la atmósfera en la eyecta, incrementando la capa de calcio en la mesósfera en donde se ioniza (Granier *et al.*, 1989). Al caer el calcio destruye al ozono en la estratósfera pudiendo participar en las reacciones químicas que condujeron a una pérdida en la capa de ozono.

Se han estudiado varias tendencias climáticas relacionadas con periodos cíclicos de la Tierra en el registro geológico (Zachos *et al.*, 2001). La rotación de la Tierra alrededor del Sol no sigue siempre una órbita circular debido a los efectos gravitacionales de Júpiter y Saturno provocando una órbita ligeramente elíptica. Este cambio conduce a que la radiación solar incidente sobre la Tierra sea mayor en el verano y menor en el invierno en la órbita excéntrica con respecto a la circular (Barnet *et al.*, 2018). La excentricidad de la órbita de la Tierra varía cada 100000 años y recientemente se ha encontrado que fue más excéntrica precisamente después del K/Pg provocando un aumento adicional de temperatura en la superficie de la Tierra al pasar más cerca del Sol (Barnet *et al.*, 2018).

7.4 Conclusiones

El impacto de los asteroides ocasiona desde una devastación local, regional y global hasta una contribución potencial para una extinción masiva (Alvarez *et al.*, 1980, Joshi *et al.*, 2017). Los factores son el calentamiento por impacto lo que genera incendios forestales, la liberación de polvo, aerosoles y GEI a la atmósfera provocando destrucción de ozono en la atmósfera y posteriormente un invierno nuclear generando la oscuridad global; al igual que la producción de lluvia ácida generando cambios en el ciclo del carbono y productividad primaria, lo que al final provoca un calentamiento posterior de la atmósfera y la Tierra y una acidificación súbita del océano.

CONCLUSIONES

Durante la etapa de caracterización del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 por medio de la técnica de Pirólisis-CG-MS se encontró la presencia de dióxido y monóxido de carbono en la muestra rica en carbonatos. El monóxido de carbono es un compuesto muy interesante ya que es tóxico para los organismos aeróbicos y puede tener un efecto adverso en el ambiente. También se encontraron nuevos compuestos organoazufrados como el sulfuro de carbonilo y disulfuro de carbono que son potencialmente generadores de aerosoles azufrados por su descomposición con la luz ultravioleta y cuyo efecto es importante en la estratosfera. Por esta técnica de pirólisis se determinaron niveles de dióxido de azufre que no se habían encontrado previamente por DRX y TGA-DSC-MS, cumpliendo así el objetivo de analizar la presencia de especies azufradas en mayor cantidad en el núcleo. También se encontró la presencia de compuestos como el dióxido de azufre, eteno y compuestos hidrocarburos alifáticos y aromáticos en Yaxcopoil-1. En los resultados de pirólisis también se encontraron nuevas especies químicas como los tiofenos, que pueden ser de gran interés como proxies paleoclimáticos. Los compuestos encontrados en el cráter de Chicxulub corresponden al tiofeno, 2 metil tiofeno y 3 metil tiofeno.

El espectro de emisión para la bola de fuego del impacto de Chicxulub ha sido reproducido por primera vez en el laboratorio utilizando sedimentos del Cretácico recuperados del núcleo de perforación Yaxcopoil-1 en una atmósfera simulada del K/Pg compuesta por 0.16% CO₂, 30% O₂ y 69.84% N₂. Los sedimentos que se seleccionaron de la zona de impacto corresponden a la capa rica en carbonatos a 980.13 m y una capa rica en sulfatos a 1078.74 m.

Por medio de análisis de DRX el horizonte de carbonatos estaba compuesto por las siguientes fases minerales: 86% de calcita (CaCO_3), 6% cuarzo (SiO_2), 6% paligorskita ($(\text{Mg}\cdot\text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$), 1% halita (NaCl), y 1% silvita (KCl). Los gases liberados por la volatilización térmica (TGA a 1450°C) por kilogramo de muestra bajo condiciones no adiabáticas fueron: 375.0 ± 30.1 g de CO_2 , 1.2 ± 0.3 g de SO_2 , 1.5 ± 0.3 g de HCl , y 1.3 ± 0.5 g de NO . Por medio de análisis de DRX el horizonte rico en sulfatos contenía: 74% de anhidrita, 15% dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$), y 11% plagioclasa intermedia ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) dentro del grupo de los feldespatos. Los gases producidos por volatilización (TGA a 1450°C) no adiabáticamente por kilogramo de muestra fueron: 348.2 ± 32.0 g de SO_2 , 71.6 ± 5.7 g de CO_2 , 5.7 ± 0.6 g de HCl , y 1.4 ± 0.01 g de NO . Ambas capas contenían otras fases minerales menores, como la dolomita, silicatos, filosilicatos y haluros.

La absorción de la energía del láser infrarrojo en el material de Yaxcopoil-1 da como resultado una explosión pequeña pero potente la cual se asocia a la ablación de los sedimentos. Se genera una onda de choque como producto de la compresión de la atmósfera que se encuentra alrededor del K/Pg, y se propaga a $4.5 (\pm 0.1)$ km s^{-1} . Por detrás de la onda de choque, se eyecta material de la pluma de impacto a $2.3 (\pm 0.4)$ km s^{-1} .

La nube de gases calientes generados por la descomposición del material que sufrió la ablación se convierte más ligera, se eleva y se expande. Mientras la nube se eleva, se mezcla con el aire que se encuentra en la periferia formando a la nube previa a la formación de la bola de fuego en forma de hongo. Conforme más material se eleva después de la ablación del cráter, la forma de la bola de fuego se convierte más compleja, debido a que se empieza a desacelerar al arrastrar al aire circundante con una velocidad subsónica de $290 (\pm 40)$ m s^{-1} después de $20 \mu\text{s}$. La temperatura inicial de la bola de fuego corresponde a $1.8 (\pm 0.1) \times 10^4$ K a $0.2 \mu\text{s}$ y baja a $12.3 (\pm 0.2) \times 10^3$ K a $1 \mu\text{s}$ y finalmente de $6.9 (\pm 0.2) \times 10^3$ K a $4.2 \mu\text{s}$. La densidad de electrones inicial fue de $5.9 (\pm 0.7) \times 10^{17}$ partículas cm^{-3} a $0.2 \mu\text{s}$ bajando a $4.0 (\pm 0.2) \times 10^{16}$ cm^{-3} a $4.2 \mu\text{s}$.

La presión de la pluma de impacto fue calculada por shadowgrafía y el grado de ionización por la pluma. La presión bajó de 103 ± 1 bar en la ignición del plasma a 0.1 ± 0.01 bar a $4.2 \mu\text{s}$. La pluma se expandió de manera adiabática con una proporción de calor específico de 1.31 ± 0.03 J/(g·K). Se pudieron obtener los parámetros de la pluma de impacto con una muestra de la litología de Chicxulub y se utilizaron las líneas de emisión de calcio para obtener los parámetros físicos de temperatura y densidad de electrones por medio de un láser de Nd-YAG, por lo que se cumplió la hipótesis.

Los resultados proporcionan restricciones a la naturaleza física de los principales componentes químicos de la bola de fuego Chicxulub. Se ha predicho que aproximadamente el 12% del material de la muestra alcanzaría velocidades de escape y sería expulsado del planeta (Kring y Durda, 2002). Sin embargo, la mayor parte del óxido de calcio gaseoso producido por la descomposición térmica del carbonato de calcio se licuaría a <4060 K y se solidificaría a <3160 K. Esto implica que una gran parte del material expulsado se acumularía como líquido produciendo incendios globales (Morgan *et al.*, 2013). El resto del material expulsado se asentaría lentamente como polvo bloqueando la radiación solar entrante y causando enfriamiento global (Vellekoop *et al.*, 2016).

En total se analizaron 3 tipos de bola de fuego: 1) Bola de fuego antes del impacto; 2) Bola de fuego producida en una capa rica en carbonatos y 3) Bola de fuego producida en una capa rica en sulfato. La luz emitida por los tres tipos de bola de fuego fue inducida al enfocar un láser de Nd-YAG en presencia o ausencia de las dos capas minerales, y fueron analizadas en la región espectral de 300 a 850 nm en una ventana de tiempo de 0.2 a $3.2 \mu\text{s}$. La bola de fuego antes del impacto mostró las siguientes líneas de emisión para tanto la simulación sintética, así como en el espectro experimental: N a 744.2, 746.8, 818.8, y 821.6 nm y O a 777.7 y 844.6 nm.

La emisión sintética de la bola de fuego de Chicxulub para las capas ricas en carbonato o sulfato contenían una línea de Ca a 427 nm y dos líneas de Ca⁺ a 393.4 y 396.9 nm. En contraste, en los espectros experimentales se encontraron más líneas espectrales de las cuales 70 fueron identificadas. Las principales líneas en nm corresponden a: Ca⁺ (principalmente a 393.4 y 396.9 y disminuye en orden de relevancia a 370.6 y 373.7), Ca (422.7, 430.3, 443.6, 445.5, 527.0, 560.3, 616.4, y 657.3), N (746.8 y 821.6), O (777.7) y C (794.5).

La presencia de las líneas de N en el espectro de emisión para la bola de fuego de carbonato y sulfato indica que el aire del K/Pg fue calentado por el frente de choque del impacto al elevarse la bola de fuego en el sitio. La ausencia de las bandas moleculares para el CaO sugiere una vaporización completa del material impactado por el calentamiento inducido por láser.

Sin embargo, líneas de emisión similares se han observado en plumas producidas por impactar proyectiles de Al₂O₃ o SiO₂ en fases de carbonato a ~7 km s⁻¹. La principal diferencia es la presencia de bandas de emisión en la banda de color naranja relacionadas al CaO, las cuales indican vaporización completa. Por lo tanto, la volatilización inducida por láser puede proveer información importante sobre las especies químicas formadas en impactos de asteroides.

La contribución del material del basamento a la luz emitida por la bola de fuego no se realizó experimentalmente. La emisión del espectro se hizo sintéticamente para la bola de fuego formada por la volatilización de las rocas del basamento con una composición similar a la sección más baja del anillo del cráter en el sitio M0077 en Chicxulub. Las principales líneas de emisión según sus intensidades corresponden a: Na (589.6), Ca⁺ (393.4), Al (396.2, 309.3), Ca⁺ (396.9), Na (819.5) y K (766.5, 769.9). Los resultados sugieren que la bola de fuego contenía líneas de emisión correspondientes a Ca⁺ y Ca provenientes principalmente de la volatilización de los sedimentos marinos y el Na, Al, y K de las rocas de basamento.

Estos resultados son importantes para delimitar las condiciones fisicoquímicas de la evolución de la bola de fuego de Chicxulub y entender mejor su impacto ambiental; por lo que sería interesante en el futuro llevar a cabo un análisis con el granito proveniente de Chicxulub.

En la simulación del mar somero del Golfo de México se observa que el espectro de sulfato no es muy diferente al de carbonato de calcio, y en ambos las líneas principales corresponden a calcio. Cuando se agregaron tanto una solución de cloruro de sodio como de agua bidestilada se encontró que la señal era atenuada en las regiones espectrales, por lo que no permitía que se observara bien al espectro de emisión.

Los sólidos generados durante la ablación del láser fueron larnita ($\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$), hatrurita ($\text{Ca}_3\text{O}_5\text{Si}$) y portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Estos minerales pudieron haber contribuido en el evento del invierno nuclear en la alta atmósfera después del impacto del asteroide en Chicxulub. Al ser transportados hacia el océano tanto la larnita como la hatrurita se disolvieron afectando el proceso de neutralización en los ácidos que se generaron en el impacto. La portlandita generó una rápida basificación del océano secuestrando a los carbonatos del medio lo que redujo al dióxido de carbono disuelto.

En la modelación teórica, se utilizó un modelo termoquímico para obtener que especies se encuentran en equilibrio termodinámico. Las especies que se observaron principalmente entre 4000 – 6000 K fueron: O, CO, Ca, SiO, Si y CaO gas. A 4000 – 2000 K se observa una mayor concentración de CO_2 , CO, O_2 , $\text{CaO}_{\text{líquido}}$, $\text{CaO}_{\text{sólido}}$ y se observó la formación de larnita. La composición para una temperatura por encima de 2000 K fue de CO_2 , CO, O_2 , CaO y hatrurita.

También se utilizó un código hidrodinámico con un módulo químico para modelar el impacto de Chicxulub en donde los resultados fueron similares con los datos experimentales.

PERSPECTIVAS

1. Incluir valores sobre especies químicas azufradas como el SO₂ y el HCl en el modelo hidrodinámico para observar si estos productos pudieran tener un efecto en el ambiente.
2. Utilizar un modelo biogeoquímico para analizar si la hatrurita, larnita y portlandita pueden tener un efecto de neutralización y de alcalinización en un modelo biogeoquímico.
3. Estudiar con mayor detalle a los tiofenos generados en el cráter de impacto Chicxulub así como su posible relación con el cráter de impacto Gale en Marte.
4. Analizar los hidrocarburos que se encontraron durante la caracterización del núcleo para observar su impacto ambiental.
5. Utilizar el modelo hidrodinámico con módulo químico para continuar el análisis sobre el efecto que tuvo la onda de choque y la nube generada después del impacto en Chicxulub.

REFERENCIAS

- Alcocer, J. (2007) El agua epicontinental de México. *Ciencia*, 54 (3), 26-35.
- Alegret, L., et al. (2012) End-Cretaceous marine mass extinction not caused by productivity collapse. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 109: 728-732.
- Alegret, L. y Thomas, E. (2013) Benthic foraminifera across the Cretaceous/Paleogene boundary in the Southern Ocean (ODP Site 690): Diversity, food and carbonate saturation. *Marine Micropaleontology*, 105, 40-51.
- Alonso-Medina, A., (2014) Application of laser-induced plasma spectroscopy to the measurement of transition probabilities of Ca I. *J. Spectrosc. Dyn.* 4, 15.
- Alsenz, H., Regnery, J., Ashckenazi-Polivoda, S., Meilijson, A., Ron-Yankovich, L., Abramovich, S., Illner, P., Almogi-Labin, A., Feinstein, S., Berner, Z., & Püttmann, W. (2013). Sea surface temperature record of a Late Cretaceous tropical Southern Tethys upwelling system. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 392, 350-358. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.09.013>.
- Álvarez, L. W., W. Álvarez, F. Asaro y H. V. Michel. (1980) Extraterrestrial cause for the Cretaceous–Tertiary extinction, *Science*, 208 (4448), pp.1095-1108.
- Andrews, J. E., Tandon, S. K., & Dennis, P. F. (1995) Concentration of carbon dioxide in the Late Cretaceous atmosphere. *Journal of the Geological Society*, 152, 1-3. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.152.1.0001>.
- Archer, D. et al. (2004) The importance of ocean temperature to global biogeochemistry. *Earth and Planetary Science Letters*, 222, 333-348.
- Arenillas, I., Arz, J.A., Grajales-Nishimura, J.M., Melendez, A. y Rojas-Consuegra, R., (2016) The Chicxulub impact is synchronous with the planktonic foraminifera mass extinction at the Cretaceous/Paleogene boundary: new evidence from the Moncada Section Cuba. *Geologica Acta* 14(1).
- Artemieva, N., y Morgan, J. (2009) Modeling the formation of the K–Pg boundary layer. *Icarus* 201: 768–780.
- Artemieva, N., Morgan, J., y Expedition 364 Science Party. (2017) Quantifying the release of climate-active gases by large meteorite impacts with a case study of Chicxulub. *Geophysical Research Letters* 44:10,180–10,188.
- Austin D. E., Shen, A. H., Beauchamp, J. L., y Ahrens, T. J. (2012) Time-of-flight mass spectrometry of mineral volatilization: Toward direct composition analysis of shocked mineral vapor. *Review of Scientific Instruments* 83:044502.
- Baez-Miranda, J.C. (2010) Evaluación y análisis de núcleos de perforación en la plataforma carbonatada de Yucatán. Tesis obtenida de: <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/1273/Tesis.pdf?sequence=1>
- Bailey, J.V., Cohen, A.S. y Kring, D.A. (2005) Lacustrine fossil preservation in acidic environments: implications of experimental and field studies for the Cretaceous-Paleogene boundary acid rain trauma. *Palaios* 20, 376-389.
- Bak, M.S., McGann, B., Carter, C., Do, H. (2016) Determinants of laser-induced breakdown spectra in N₂–O₂ mixtures, *J. Phys. D: Applied Physics* 49, 125202.
- Baker, S. J., Hesselbo, S. P., Lenton, T. M., Duarte, L. V. & Belcher, C. M. (2017) Charcoal evidence that rising atmospheric oxygen terminated Early Jurassic ocean anoxia. *Nature Communications*, 8, 15018. <https://doi.org/10.1130/abs/2016AM-282670>.

- Bale, C.W., Bélisle, E., Chartrand, P., Deckerov, 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>.
- Bambach, R. K. (2006) Phanerozoic biodiversity mass extinctions. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 34:127–155.
- Barclay, R. S., & Wing, S. L. (2016) Improving the Ginkgo CO₂ barometer: Implications for the early Cenozoic atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 439, 158–171. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.01.012>.
- Bardeen, C.G., Garcia, R.R., Toon, O.B. y Conley, A.J. (2017) On transient climate change at the Cretaceous-Paleogene boundary due to atmospheric soot injections. *Proceedings of the National Academy of Science*. 114, E7415-E7424.
- Barnett, J.S.K. *et al.* (2018) A new high-resolution chronology for the late Maastrichtian warming event: Establishing robust temporal links with the onset of Deccan volcanism. *Geology* 46: 147-150.
- Beerling, D. J., Lomax, B.H., Royer, D.L., Upchurch, Jr., G.R., Kump, L.R. (2002) An atmospheric pCO₂ reconstruction across the Cretaceous-Tertiary boundary from leaf megafossils, *PNAS* 99, 7836–7840.
- Belcher, C. M., Yearsley, J. M., Hadden, R. M., McElwain, J. C., & Rein, G. 2010. Baseline intrinsic flammability of Earth’s ecosystems estimated from paleoatmospheric oxygen over the past 350 million years. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107, 22448–22453. <https://doi.org/10.1073/pnas.1011974107>.
- Bell, M.S. (2016) CO₂ release due to impact devolatilization of carbonate: Results of shock experiments. *Meteoritics Planetary Science* 51, 619–646, doi: 10.1111/maps.12613.
- Berner, R.A, y Landis, G.P. (1988) Gas Bubbles in Fossil Amber as Possible Indicators of the Major Gas Composition of Ancient Air. *Science* 239, 1406-1409.
- Berner, R. A. (2006) GEOCARBSULF: A combined model for Phanerozoic atmospheric O₂ and CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 5653–5664. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.11.032>.
- Black, B.A. y Gibson, S.A. (2019) Deep carbon and the life cycle of large igneous provinces. *Elements*, 15,319-324.
- Bohor, B.F., Foord, E.E., Modreski, P.J., Triplehorn, D.M. (1984) Mineralogic evidence for an impact event at the Cretaceous-tertiary boundary. *Science* **224**, 867-869.
- Bond, W.J., & Scott, A. C. (2010) Fire and the spread of flowering plants in the Cretaceous. *New Phytologist*, 188, 1137–1150. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2010.03418.x>.
- Borduchi, L.C.L., Milori, D.M.B.P., Villas-Boas, P., (2019) One-point calibration of Saha-Boltzmann plot to improve accuracy and precision of quantitative analysis using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta B* 160, 105692. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.105692>.
- Borucki, W.J., McKay, C.P., Jebens, D., Lakkaraju, H.S., Vanajakshi, C.T., (1996) Spectral irradiance measurements of simulated lightning in planetary atmospheres. *Icarus* 123, 336–344. <https://doi.org/10.1006/icar.1996.0162>.
- Boslough, M.B., Ahrens, T.J., Vizgirda, J., Becker, R.H., Epstein, S. (1982) Shock-induced devolatilization of calcite. *Earth and Planetary Science Letters* 61, 166-170.
- Boudreau, B.P., Middelburg, J.J. y Luo, Y. (2018) The role of calcification in carbonate compensation. *Nature Geoscience*, 11, 984PP.
- Bradley, R.S. (2015) *Paleoclimatology: Reconstructing climates of the quaternary*. Academic press. Third edition. 675pp.

- Bralower, T.J., Silva, I.P. y Malone, M.J. (2002) New evidence for abrupt climate change in the Cretaceous and Paleogene: An ocean Drilling Program expedition to Shatsky Rise, northwest Pacific. *Geological Society of America*, 4-10.
- Broadley, S. L., y Plane, J. M. C. (2010) A kinetic study of reactions of calcium-containing molecules with O and H atoms: implications for calcium chemistry in the upper atmosphere. *Physical Chemistry Chemical Physics* 12:9094-9106.
- Brugger, J., Feulner, G., Petri, S. (2017) Baby, it is cold outside. Climate model simulations of the effects of the asteroid impact at the end of the Cretaceous. *Geophysical Research Letters* 44:419-427.
- Brusatte, S. L., Butler R. J., Barrett, P. M., Carrano, M. T., Evans, D. C., Lloyd, G. T., Mannion, P. D., Norell, M. A., Peppe, D. J., Upchurch, P., Williamson, T. E. (2015) The extinction of the dinosaurs. *Biological Reviews* 90:628–642.
- Budtz-Jørgensen, C.V., Mond, M.M., Doggett, B., Lunney, J.G., (2005) Model for laser ablation plume expansion in gas. *J. Phys. D* 38, 1892–1898. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/12/007>.
- Burger, M., y Hermann, J. (2016) Stark broadening measurements in plasmas produced by laser ablation of hydrogen containing compounds. *Spectrochimica Acta Part B* 122:118–126.
- Cai, S., Xiong, W., Wang, F., Tao, Y., Ming, X., Sun, X., y Zeng, X. (2019) Expansion property of plasma plume for laser ablation of materials. *Journal of Alloys and Compounds*. 773: 1075-1088.
- Cameron, D.R., Lenton, T.M., Ridgwell, A.J., Shepherd, J.G., Marsh, R. y Yool, A. (2005) A factorial analysis of the marine carbon cycle and ocean circulation controls on atmospheric CO₂. *Global Biogeochemical Cycles*, 19, GB4027.
- Castellanos-Ramírez, A., Rodríguez-González, A., Rivera-Ortíz, P. R., Raga, A. C., Navarro-González, R., & Esquivel, A. (2018). KIMYA, a code for solving chemical reaction networks in astrophysics. *Revista Mexicana de Astronomía y Astrofísica*, 54, 409-422.
- Carlson, R. W., Drossart, P., Encrenaz, T., Weissman, J. Hui, P.R., Segura, M. (1997) Temperature, Size, and Energy of the Shoemaker–Levy 9 G-Impact Fireball. *Icarus* 128:251-274.
- Chen, G., Tyburczy, J. A., Ahrens, T. J. (1994) Shock-induced devolatilization of calcium sulfate and implications for K-T extinctions. *Earth and Planetary Science Letters* 128:615-628.
- Cirisan, M., Jouvard, J. M., Lavisse L., Hallo L., Oltra, R., (2011) Laser plasma plume structure and dynamics in the ambient air: The early stage of expansion. *J. Appl. Phys.*109, 103301. <https://doi.org/10.1063/1.3581076>.
- Collins, G.S., Morgan, J., Barton, P., Christeson, G.L., Gulick, S., Urrutia, J., Warner, M., Wunneman, K. (2008) Dynamic modeling suggests terrace zone asymmetry in the Chicxulub crater is caused by target heterogeneity. *Earth and Planetary Science letters*. 270, 221-230.
- Comisión Internacional de Estratigrafía (2023) Obtenido de: <http://www.stratigraphy.org/index.php/ics-chart-timescale>
- Conrad, R., Seiler, W., Bunse, G., Giehl, H (1982) Carbon monoxide in seawater (Atlantic Ocean), *J. Geophys. Res. - Oceans* 87(C11), 8839–8852.
- Costa, R. D. D., de Freitas-Pacheco, J. A., Singh, P. D., de Almeida, A. A., y Codina-Landaberry, S. J. (1997) Atomic Emission Lines in the Spectrum Observed after the Impact between the L-Fragment of Comet D/Shoemaker-Levy 9 and Jupiter. *The Astrophysical Journal* 485:380-382.
- Cremers, D.A., Radziemski, L.J., (2013) *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. on Wiley & Sons, Ltd., Hoboken. <https://doi.org/10.1002/9781118567371>.
- Criado, J. M., González, M., Mátlek, J., y Ortega A., (1995) The effect of the CO₂ pressure on the thermal

decomposition kinetics of calcium carbonate. *Thermochimica Acta* 254:121-127.

- Crutzen, P.J. (1987) Acid rain at the K/T boundary. *Nature* **330**, 108-109.
- Day, S. y Maslin, M. (2005) Linking large impacts, gas hydrates and carbon isotope excursions through widespread sediment liquefaction and continental slope failure: The example of the KT boundary event. Geological Society of America Special paper, 384, 239-258.
- de Avillez, M.A., Anela, G.J., Breitschwerdt, D. (2018) Variability of the adiabatic parameter in monoatomic thermal and non-thermal plasmas. *Astron. Astrophys.* 616, A128. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201832948>.
- D'Hondt, S., Pilson, M.E.Q., Sigurdsson, H., Hanson Jr., A.K. y Carey, S. (1994) Surface water acidification and extinction at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Geology* **22**, 983-986.
- D'Hondt, S. (2005) Consequences of the Cretaceous/Paleogene mass extinction for marine ecosystems. *Annual Review of Ecology, Evolution and Systematics*, 36, 295-317.
- Dixon, R.K., Brown, S., Houghton, R.A., Solomon, A.M., Trexler, M.C. y Wisniewski, J. (1994) Carbon pools and flux of global ecosystems. *Science* **263**, 185-190.
- Ebel, D. S., y Grossman, L. (2005) Spinel-bearing spherules condensed from the Chicxulub impact-vapor plume. *Geology* 33:293–296.
- Eigenbrode, J.L., Summons, R.E., Steele, A., Freissinet, C., Millan, M., Navarro-González, R., Sutter, B., McAdam, A.C., Franz, H.B., Glvain, D.P., Archer Jr, P.D., Mahaffy, P.R., Conrad, P.G., Hurowitz, J.A., Grotzinger, J.P., Gupta, S., Ming, D.W., Sumner, D.Y., Szopa, C., Malespin, C., Buch, A. y Coll, P. (2018) Organic matter preserved in 3-billion-year-old mudstones at Gale crater, Mars. *Science* 360, 1096-1101.
- Elbra, T. y Pesonen, L.J. (2011) Physical properties of the Yaxcopoil-1 deep drill core, Chicxulub impact structure, Mexico. *Meteoritics and Planetary Science* 46, 11, 1640-1652.
- Emiliani, C., Kraus, E.B. y Shoemaker, E.M. (1981) Sudden death at the end of the Mesozoic. *Earth and Planetary Science Letters*, 55, 317-334.
- Escobar-Sanchez, J.E. y Urrutia-Fucugauchi, J. (2010) Chicxulub crater post impact hydrothermal activity – evidence from Paleocene carbonates in the Santa Elena borehole. *Geofísica internacional* 49, 97-106.
- Esmerey-Senlet, S. *et al.* (2015) Evidence for reduced export productivity following Cretaceous/Paleogene mass extinction. *Paleoceanography*, 30, 718-738.
- Esquivel, A., Raga, A. C., Cantó, J., Rodríguez-González, A., López-Cámara, D., Velázquez, P. F., & De Colle, F. (2010). A model of Mira's cometary head/tail entering the Local Bubble. *The Astrophysical Journal*, 725(2), 1466.
- Etminan, M., Myhre, G., Highwood, E.J. y Shine, K.P. (2016) Radiative forcing of carbon dioxide, methane and nitrous oxide: A significant revision of the methane radiative forcing. *Geophysical Research Letters*, 43, 12614-12623.
- Feng, Y.J., Blackburn, D.C., Liang, D., Hillis, D.M., Wake, D.B., Cannatella, D.C. y Zhang, P. (2017) Phylogenetics reveals rapid, simultaneous diversification of three major clades of Gondwanan frogs at the Cretaceous-Paleogene boundary. *Proceedings of the National Academy of Science*. E5864-E5870.
- Field, C.B. y Raupach, M.R. (2004) *The Global Carbon Cycle*. Island press. Scope 62. 519pp.
- Fitzsimmons, A., Andrews, P. J., Catchpole, R., Little, J.E., Walton, N., y Williams, I.P. (1996) Optical imaging of the impact plume on Jupiter from fragment L of comet D Shoemaker-Levy 9. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 278: 781-786.
- Fletcher, B. J., Brentnall, S. J., Anderson, C. W., Berner, R.A., & Beerling, D. J. (2007) Atmospheric carbon dioxide linked with Mesozoic and early Cenozoic climate change. *Nature Geoscience*, 1, 43-48.

<https://doi.org/10.1038/ngeo.2007.29>.

- Freissinet, C., Glavin, D.P., Mahaffy, P.R., Miller, K.E., Eigenbrode, J.L., Summons, R.E., Brunner, A.E., Buch, A., Szopa, C., Archer Jr, P.D., Franz, H.B., Atreya, S.K., Brincherhoff, W.B., Cabane, M., Coll, P., Conrad, P.G., Des Marais, D.J., Dworkin, J.P., Fairén, A.G., François, P., Grotzinger, J.P., Kashyap, S., Ten Kate, I.L., Leshin, L.A., Malespin, C.A., Martin, M.G., Martin-Torres, F.J., McAdam, A.C., Ming, D.W., Navarro-González, R., Pavlov, A.A., Prats, B.D., Squyres, S.W., Steele, A., Stern, J.A., Sumner, D.Y., Sutter, B., Zorzano, M.P. Y MSL Science Team (2015) Organic molecules in the Sheepbed Mudstone, Gale crater, Mars. *J. Geophys. Res. Planets* 120, 495–514.
- Földvári, M. (2011) Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. Hungary: Geological Institute of Hungary. 180 p.
- Fulle, M., Molaro, P., Buzzi, L., y Valisa, P. (2013) Potassium detection and lithium depletion in comets C/2011 L4 (Panstarrs) AND C/1965 S1 (Ikeya-Seki). *The Astrophysical Journal Letters* 771:L21.
- Futuyma, D.J. (2009) Evolution. Second Edition. Sinauer Associates. 633pp.
- Galbraith, E. D., Kwon, E.Y., Bianchi, D., Hain, M.P. y Sarmiento, J.L. (2015) The impact of atmospheric pCO₂ on carbon isotope ratios of the atmosphere and ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 29: 307-324.
- Gallala, N. *et al.* (2009) Catastrophic mass extinctions and assemblage evolution in planktic foraminifera across the Cretaceous/Paleogene (K/Pg) boundary at Bidart (SW France). *Marine Micropaleontology*, 72, 196-209.
- Galeotti, S., Brinkhuis, H. y Huber, M. (2004) Records of post-Cretaceous-Tertiary boundary millennial-scale cooling from the western Thethys: A smoking gun for the impact-winter hypothesis? *Geological Society of America*, 32, 6, 529-532.
- Gerasimov, M. V., Dikov, Y. P., Yakovlev, O. I., Wlotzka, F. (1994) High-Temperature Vaporization of Gypsum and Anhydrites: Experimental Results. *Lunar and Planetary Science Conference XXV*, 413-414.
- Gerasimov, M. V., Dikov, Y. P., Yakovlev, O. I., Wlotzka, F. (1995) High Temperature Vaporization of Quartz-Calcite-Anhydrite/Gypsum Targets in Relation to Chicxulub Impact. *Lunar and Planetary Science Conference XXVI*, 451-452.
- Gerasimov, M. V., Ivanov, B. A., Yakovlev, O. I., y Dikov, Y. P. (1998) Physics and Chemistry of impacts. *Earth, Moon and Planets* 80: 209-259.
- Ghosh, P., Bhattacharya, S. K., & Jani, R. A. (1995) Palaeoclimate and palaeovegetation in central India during the Upper Cretaceous based on stable isotope composition of the palaeosol carbonates. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 114, 285-296. [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(94\)00082-J](https://doi.org/10.1016/0031-0182(94)00082-J).
- Glikson, A.Y. y Groves, C. (2016) Chapter 2: Phanerozoic life and mass extinctions of species. *Climate, Fire and Human evolution, modern approaches in solid Earth*. 45-67pp.
- GOOGLE EARTH (2024) Obtenido de: <https://earth.google.com/web/search/Chicxulub+crater,+Yucatan,+Mexico/@20.66139025,-92.64333418,-219.64248575a,2587321.11562461d,35y,0h,0t,0r/data=CigiJgokCaYYz9c1szVAEWu2BXettzXAGZHCaSjqdhfAicMnh35QbVvA>
- González, M. F. y T. Ilyina (2016), Impacts of artificial ocean alkalization on the carbon cycle and climate in Earth system simulations, *Geophys. Res. Lett.*, 43, 6493–6502, doi:10.1002/2016GL068576.
- Granier, C., Jegou, J.P. y Megie, G. (1989) Atomic and ionic calcium in the Earth's upper atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 94, D7, 9917-9924.
- Griem, H.R. (1974) Spectral line broadening by plasmas. Academic Press, New York.

- Gruber, N. (2011) Warming up, turning sour, losing breath: ocean biogeochemistry under global change. *Philosophical Transactions of The Royal Society*. 369, 1980-1996.
- Gulick, S. P. S., Christeson, G. L., Barton, P. J., Grieve, R. A. F., Morgan, J. V., Urrutia-Fucugauchi, J. (2013) Geophysical characterization of the Chicxulub impact crater. *Reviews of Geophysics* 51:31–52.
- Gulick, S., Morgan, J., Mellett, C. L., Green, S. L., Bralower, T., Chenot, E., Christeson, G., Claeys, P., Cockell, C., Coolen, M. J. L., Ferrière, L., Gebhardt, C., Goto, K., Jones, H., Kring, D., Lofi, J., Lowery, C., Ocampo-Torres, R., Perez-Cruz, L., Pickersgill, A. E., Poelchau, M., Rae, A., Rasmussen, C., Rebolledo-Vieyra, M., Riller, U., Sato, H., Smit, J., Tikoo, S., Tomioka, N., Urrutia-Fucugauchi, J., Whalen, M., Wittmann, A., Yamaguchi, K., Xiao, L., y Zylberman, W. (2017) Site M0077: Lower Peak Ring. *Proceedings, 364 International Ocean Discovery Program*. pp. 1-26.
- Gulick, S. P. S. Bralower, T. J., Ormö, J., Halle, B., Grice, K., Schaefer, B., Lyons, S., Freeman, K. H., Morgan, J. V., Artemieva, N., Kaskes, P., de Graaff, S. J., Whalen, M. T., Collins, G. S., Tikoo, S. M., Verhagen, C., Christeson, G. L., Claeys, P., Coolen, M. J. L., Goderis, S., Goto, K., Grieve, R. A. F., McCall, N., Osinski, G. R., Rae, A. S. P., Riller, U., Smit, J., Vajda, V., Wittmann, A., y the Expedition 364 Scientists. (2019) The first day of the Cenozoic. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 116: 19342–19351.
- Gunasekaran, S., and Anbalagan, G. (2007) Thermal decomposition of natural dolomite. *Bulletin of Materials Science* 30: 339–344.
- Guo, S., Rose, W.I., Bluth, G.J.S., y Watson, I.M. (2004) Particles in the great Pinatubo volcanic cloud of June 1991: The role of ice. *Geochem. Geophys. Geosy.* 5, Q05003.
- Gupta, S. C., Ahrens, T. J., Yang, W. (2001) Shock-induced vaporization of anhydrite and global cooling from the K/T impact. *Earth and Planetary Science Letters*, 188, 399-412. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(01\)00327-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00327-2).
- Hafeez, S., Shaikh, N., Baig, M., (2008) Spectroscopic studies of Ca plasma generated by the fundamental, second, and third harmonics of a Nd: YAG laser. *Laser Part Beams* 26, 41-50. <https://doi.org/10.1017/S0263034608000062>.
- Hamann, C., Luther, R., Ebert, M., Hecht, L., Deutsch, A., Wünnemann, K., Schäffer, S., Osterholz, J., y Lexow, B. (2016a) Correlating laser-generated melts with impact-generated melts: An integrated thermodynamic-petrologic approach. *Geophysical Research Letters* 43:10,602–10,610.
- Hamann C., Stöffler, D., y Reimold, W. U. (2016b) Interaction of aluminum projectiles with quartz sand in impact experiments: Formation of khatyrkite (CuAl₂) and reduction of SiO₂ to Si. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 192:295-317.
- Hamann, C., Bläsing, S., Hecht, L., Schäffer, S., Deutsch, A., Osterholz, L., y Lexow, B. (2018) The reaction of carbonates in contact with laser-generated, superheated silicate melts: Constraining impact metamorphism of carbonate-bearing target rocks. *Meteoritic and Planetary Science* 53:1644–1686.
- Hammel, H. B., Beebe, R. F., Ingersoll, A. P., Orton, G. S., Mills, J. R., Simon, A. A., Chodas, P., Clarke, J. T., De Jong, E., Dowling, T. E., Harrington, J., Huber, L. F., Karkoschka, E., Santori, C. M., Toigo, A., Yeomans, D. y West, R. A.. (1995) HST imaging of atmospheric phenomena created by the impact of comet Shoemaker-Levy-9. *Science* 267:1288-1296.
- Hannachi, R., Cressault, Y., Teulet, P., Gleizes, A., Lakhdar, Z. B., (2008) Calculation of self-absorption coefficients of calcium resonance lines in the case of a CaCl₂–water plasma. *Spectrochim. Acta B* 63, 1054-1059. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.08.010>.
- Hellenbrandt, M. (2004) The Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)—Present and Future. *Crystallography Reviews* 10: 17-22.

- Helmer, M., Plane, J. M. C., y Allen, M. R. (1993) A kinetic investigation of the reaction $\text{Ca} + \text{O}_3$ over the temperature range 213–383 K. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 89:763–769.
- Henehan, M. J., Ridgwell, A., Thomas, E., Zhang, S., Alegret, L., Schmidt, D. N., Rae, J. W. B., Witts, J. D., Landman, N.H., Greene, S. E., Huber, B. T., Super, J. R., Planavsky, N. J., y Hull, P. M. (2019) Rapid ocean acidification and protracted Earth system recovery followed the end-Cretaceous Chicxulub impact. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* (Published online in October 21, 2019).
- Hildebrand, A.R., Penfield, G.T., Kring, D.A., Pilkington, M., Camargo-Zanoguera, A., Jacobsen, S.B., Boynton, W.V. (1991) Chicxulub crater: A possible Cretaceous/Tertiary boundary impact crater on the Yucatan Peninsula, Mexico. *Geology*, 19, 867-871.
- Hönisch, B. et al. (2012) The Geological record of ocean acidification. *Science*, 35, 1058-1063.
- Hough, R.M., Wright, I.P., Sigurdsson, H., Pillinger, C.T. y Gimour, I. (1998) Carbon content and isotopic composition of K/T impact glasses from Haiti. *Geochimica et Cosmochimica*, 62(7),1285-1291.
- Housen, K.R., Schmidt, R.M., Holsapple, K.A., (1983) Crater scaling laws – fundamental forms based on dimensional analysis. *J. Geophys. Res.*, 88, 2485-2499.
- Huang, C., Retallack, G. J., Wang, C., & Huang, Q. 2013. Paleatmospheric pCO_2 fluctuations across the Cretaceous–Tertiary boundary recorded from paleosol carbonates in NE China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 385, 95–105. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.01.005>
- Hudec, M. R., y Norton, I. O. (2019) Upper Jurassic structure and evolution of the Yucatán and Campeche subbasins, southern Gulf of Mexico. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 103:1133–1151.
- Hueso, R., Delcroix, M., Sánchez-Lavega, A., Pedranghelu, S., Kernbauer, G., McKeon, J., Fleckstein, A., Wesley, A., Gómez-Forrellad, J.M., Rojas, J.F., y Juaristi, J. (2018) Small impacts on the giant planet Jupiter. *Astronomy and Astrophysics* 617:A68.
- Hull, P. (2015) Life in the aftermath of mass extinctions. *Current Biology*, 25, 941-952.
- Hull, P.M. *et al.* (2020) On impact and volcanism across the Cretaceous-Paleogene boundary. *Science*, 367, 266-272.
- Idris, N., Usmawanda, T.N., Lahna, K., Ramli, M., (2018) Temperature estimation using Boltzmann plot method of many calcium emission lines in laser plasma produced on river clamshell sample. *J. Phys. Conf. Ser.* 1120, 012098. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1120/1/012098>.
- Ishibashi, K., Ohno, S., Sugita, S., Kadono, T., Matsui, T. (2013) Oxidation of carbon compounds by silica-derived oxygen within impact-induced vapor plumes. *Earth, Planets and Space* 65:811–822.
- Ivany, L.C. y Salawitch, R.J. (1993) Carbon isotopic evidence for biomass burning at the K/T boundary. *Geology*, 21:487-490.
- James, K. H. (2013) Caribbean Geology: Extended and subsided continental crust sharing history with eastern North America, the Gulf of Mexico, the Yucatán basin and Northern South America. *Geoscience Canada* 40:3-8.
- Jenniskens, P., Jehin, E., Cabanac, R. A., Laux, C. O., y Boyd, I. D. (2004) Spectroscopic anatomy of a meteor trail cross section with the European Southern Observatory Very Large Telescope. *Meteoritics and Planetary Science* 39: 609–616.
- Jiang, S. et al. (2010) Geographic controls on nanoplankton extinction across the Cretaceous/Palaeogene boundary. *Nature Geoscience*, 3,280-285.
- Jiang, S. *et al.* (2019) Environmental control on calcareous nanoplankton response to the

Cretaceous/Paleogene mass extinction in the Tethys realm. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 515, 134-142.

- Johnston, C. O., Stern, E. C., y Wheeler, L. F. (2018) Radiative heating of large meteoroids during atmospheric entry. *Icarus* 309:25-44.
- Jones, T. D., y Lewis, J. S. (1987) Estimated impact shock production of N₂ and organic compounds on early Titan. *Icarus* 72: 381-393.
- Joshi, S., El-Rabii, H., Dumitrescu, C., Puzinauskas, P., & Yalin, A. P. (2011). Temperature and Electron Density Measurements of Laser-Induced Plasmas in Air at Elevated Pressures. *Spectroscopy Letters*, 44, 103-112. <https://doi.org/10.1080/00387011003758372>.
- Joshi, M., Von Glasow, R., Smith, R.S., Paxton, C.G.M., Maycock, A.C., Lunt, D.J., Lopston, C. y Markwick, P. (2017) Global warming and ocean stratification: A potential result of large extraterrestrial impacts. *Geophysical Research Letters*. 44, 3841-3848.
- Kadono, T., Sugita, S, Mitani, N. K., Fuyuki, M., Ohno, S., Sekine, Y., y Matsui, T. (2002) Vapor clouds generated by laser ablation and hypervelocity impact. *Geophysical Research Letters* 29:1979.
- Kawaragi, K., Sekine, Y., Kadono, T., Sugita, S., Ohno, S., Ishibashi, K., Kurosawa, K., Matsui, T., Ikeda, S. (2009) Direct measurements of chemical composition of shock-induced gases from calcite: an intense global warming after the Chicxulub impact due to the indirect greenhouse effect of carbon monoxide. *Earth and Planetary Science Letters* 282, 56-64.
- Keller, G., Adatte, T., Stinnesbeck, W., Rebolledo-Vieyra, M., Urrutia-Fucugauchi, J., Kramar, U. y Stuben, D. (2004) Chicxulub impact predates the K-T boundary mass extinction. *Proceedings of the National Academy of Science*. 101 (11), 3753-3758.
- Keller, G., Abramovich, S., Berner, Z. y Adatte, T. (2009) Biotic effects of the Chicxulub impact, K-T catastrophe and sea level change in Texas. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 271,52-68.
- Keller, G., Punekar, J. y Mateo, P. (2016) Upheavals during the Late Maastrichtian: Volcanism, climate and faunal events preceding the end-Cretaceous mass extinction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 441,137-151.
- Kenkmann, T., Wittman, A. y Scherler, D. (2004) Structure and impact indicators of the Cretaceous sequence of the ICDP drill core Yaxcopoil-1, Chicxulub impact crater, Mexico. *Meteorit. Planet. Sci.* 39, 1069–1088.
- Kramida, A., Ralchenko, Y., Reader, J., y NIST ASD Team. (2018) NIST Atomic Spectra Database (version 5.6.1). National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [Sat Jan 20 2018].
- Kraus, R. G., Stewart, S. T., Swift, D. C., Bolme, C. A., Smith, R. F., Hamel, S., Hammel, B. D., Spaulding, D. K., Hicks, D. G., Eggert, J. H., y Collins, G. W. (2012) Shock vaporization of silica and the thermodynamics of planetary impact events. *Journal of Geophysical Research: Planets* 117:E09009.
- Kring, D.A. (1993) The Chicxulub impact event and possible causes of K/T boundary extinctions. In: Boaz, D., Dorman, M. First Annual Symp. Of fossils of Arizona, Mesa Southwest Museum and Southwest Paleontological Society, Mesa, A.Z, pp. 63-79.
- Kring, D.A. (1999). Ozone-depleting Chlorine and Bromine Produced by the Chicxulub Impact Event. *Meteoritics & Planetary Science* 34, A67.
- Kring, D. A., y Durda, D. D. (2002) Trajectories and distribution of material ejected from the Chicxulub impact crater: Implications for postimpact wildfires. *Journal of Geophysical Research: Planets* 107:5062.

- Kring, D.A. (2007) The Chicxulub impact event and its environmental consequences at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 255 4-21.
- Kring, D.A. (2016) Chicxulub Crater, twenty-five years later. *Lunar and planetary information bullet. Issue 144*.
- Kring, D. A., & Durda, D. D. (2002) Trajectories and distribution of material ejected from the Chicxulub impact crater: Implications for postimpact wildfires. *Journal of Geophysical Research: Planets* 107, 5062. <https://doi.org/10.1029/2001JE001532>.
- Koeberl, C. y Henkel, H. (2005) *Impact Tectonics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 552pp.
- Kurosawa, K., Sugita, S., (2010) A pressure measurement method for high-temperature rock vapor plumes using atomic line broadening. *J. Geophys. Res. Planets* 115, E10003. <https://doi.org/10.1029/2010JE003575>.
- Kurosawa, K., Kadono, T., Sugita, S., Shigemori, K., Sakaiya, T., Hironaka, Y., Ozaki, N., Shiroshita, A., Cho, Y., Tachibana, S., Vinci, T., Ohno, S., Kodama, R., y Matsui, T. (2012a) Shock-induced silicate vaporization: The role of electrons. *Journal of Geophysical Research: Planets* 117, E04007.
- Kurosawa, K., Ohno, S., Sugita, S., Mieno, T., Matsui, T., Hasegawa, S. (2012b) The nature of shock-induced calcite (CaCO₃) devolatilization in an open system investigated using a two-stage light gas gun. *Earth Planetary Science Letters* 337–338, 68–76.
- Kurosawa, K., Moriwaki, R., Komatsu, G., Okamoto, T., Sakuma, H., Yabuta, H., y Matsui, T. (2019) Shock vaporization/devolatilization of evaporitic minerals, halite and gypsum, in an open system investigated by a two-stage light gas gun. *Geophysical Research Letters* 46: 7258–7267.
- Kuwahara, H., y Sugita, S. (2015) The molecular composition of impact-generated atmospheres on terrestrial planets during the post-accretion stage. *Icarus* 257:290–301.
- Lang, K. R. (2011) *The Cambridge Guide to the Solar System*, 2nd ed. Cambridge University Press. 502 p.
- Lange, M. A., y Ahrens, T. J. (1986) Shock-induced CO₂ loss from CaCO₃; implications for early planetary atmospheres. *Earth and Planetary Science Letters* 77:409-418.
- Linzmeier, B.J., Jacobson, A.D., Sageman, B.B., Hurtgen, M.T., Ankney, M.E., Petersen, S.V., Tobin, T.S., Kitch, G.D. y Wang, J. (2019) Calcium isotope evidence for environmental variability before and across the Cretaceous-Paleogene mass extinction. *Geology*, 48, 34-38.
- Lunine, J.I. (1999) *Earth: evolution of a habitable world*. Cambridge University Press, Cambridge, U.K. 319pp.
- McLean, D.M. (1985) Deccan Traps mantle degassing in the terminal Cretaceous marine extinctions. *Cretaceous Research*, 6:235-259.
- MacLeod, K.G. *et al.* (2018) Postimpact earliest Paleogene warming shown by fish debris oxygen isotopes (El Kef, Tunisia) *Science*, 360, 1467-1469.
- Matsui, T., Imamura, F., Tajika, E., Nakano, Y., & Fujisawa, Y. (2002). Generation and propagation of a tsunami from the Cretaceous-Tertiary impact event. *SPECIAL PAPERS-GEOLOGICAL SOCIETY OF AMERICA*, 69-78.
- McKay, C. P., y Borucki, W. J. (1997) Organic Synthesis in Experimental Impact Shocks. *Science* 276: 390-392.
- Mahaffy, P. R., Webster, C. R., Cabane, M., Conrad, P. G., Coll, P., Atreya, S. K., Arvey, R., Barciniak, M., Benna, M., Bleacher, L., Brinckerhoff, W. B., Eigenbrode, J. L., Carignan, D., Cascia, M., Chalmers, R. A., Dworkin, J. P., Errigo, T., Everson, P., Franz, H., Farley, R., Feng, S., Frazier, G., Freissinet, C., Glavin, D. P., Harpold, D. N., Hawk, D., Holmes, V., Johnson, C. S., Jones, A., Jordan, P., Kellogg, J.,

Lewis, J., Lyness, E., Malespin, C. A., Martin, D. K., Maurer, J., McAdam, A. C., McLennan, D., Nolan, T. J., Noriega, M., Pavlov, A. A., Prats, B., Raaen, E., Sheinman, O., Sheppard, D., Smith, J., Stern, J. C., Tan, F., Trainer, M., Ming, D. W., Morris, R. V., Jones, J., Gundersen, C., Steele, A., Wray, J., Botta, O., Leshin, L. A., Owen, T., Battel, S., Jakosky, B. M., Manning, H., Squyres, S., Navarro-González, R., McKay, C. P., Raulin, F., Sternberg, R., Buck, A., Sorensen, P., Kline-Schoder, R., Coscia, D., Szopa, C., Teinturier, S., Baffes, C., Feldman, J., Flesch, G., Forouhar, S., Garcia, R., Keymeulen, D., Woodward, S., Block, B. P., Arnett, K., Miller, R., Edmonson, C., Gorevan, S. y Mumm, E. (2012) The Sample Analysis at Mars Investigation and Instrument Suite. *Space Sci. Rev.* 170, 401-478.

- Marín-Yaseli, I.R., Moreno, M., de la Fuente, J. L., Briones, C. y Ruiz-Bermejo, M. (2018) Experimental conditions affecting the kinetics of aqueous HCN polymerization as revealed by UV-vis spectroscopy. *Spectrochimica Acta A* 191, 389–397.
- Martin, A.M, Richter, K., Treiman, A.H. (2012) Experimental constraints on the destabilization of basalt + calcite + anhydrite at high pressure-high temperature and implications for meteoroid impact modeling. *Earth and Planetary Science Letters* 331:291-304.
- Maruoka, T. y Koeberl, C. (2003) Acid neutralizing scenario after the Cretaceous-Tertiary impact event. *Geology*. 31,4: 489-492.
- Milligan, J.N., Royer, D.L., Franks, P.J., Upchurch, G.R. y McKee, M.L.N. (2019) No evidence for a large atmospheric CO₂ spike across the Cretaceous-Paleogene boundary. *Geophysical Research Letters*, 46, 3642-3472.
- Ming, D.W., Archer Jr., P.D., Glavin D.P., Eigenbrode, J. L., Franz, H. B., Sutter, B., Brunner, A.E., Stern, J.C., McAdam, A.C., Mahaffy, P.R., Cabane, M., Coll, P., Campbell, J.L., Atreya, S.K., Niles, P.B., Bell III, J.F., Bish, D.L., Brinckerhoff, W.B., Buch, A., Conrad, P.G., Des Marais, D.J., Ehlmann, B.L., Fairén, A.G., Farley, K., Flesch, G.J., François, P., Gellert, R., Grant, J.A., Grotzinger, J.P., Gupta, S., Herkenhoff, K.E., Hurowitz, J.A., Leshin, L.A., Lewis, K.W., McLennan, S.M., Miller, K.E., Moersch, J., Morris, R.V., Navarro-González, R., Pavlov, A.A., Perret, G.M., Pradler, I., Squyres, S.W., Summons, R.E., Steele, A., Stolper, E.M., Sumner, D.Y., Szopa, C., Teinturier, S., Trainer, M.G., Treiman, A.H., Vaniman, D.T., Vasavada, A.R., Webster, C.R., Wray, J.J., Yingst, R.A. Y MSL Science Team (2014) Volatile and organic compositions of sedimentary rocks in Yellowknife Bay, Gale crater, Mars. *Science* 343, 1245267.
- Morgan, J.V., Warner, M.R., Brittan, J., Buffler, R., Camargo, A., Christeson, G., Denton, P., Hildebrand, A., Hobbs, R., Macintyre, H., Mackenzie, G., Maguire, P., Marin, L., Nakamura, Y., Pilkington, M., Sharpton, V., Snyder, D., Suarez, G., Trejo, A. (1997) Size and morphology of the Chicxulub impact crater. *Nature* 390, 472-476.
- Morgan, J., Christeson, G., Gulick, S., Grieve, R., Urrutia, J., Barton, P., Rebolledo, M., Melosh, J. (2007) Joint IODP/ICDP Scientific drilling of the Chicxulub impact crater. *Scientific drilling*. 4, 42-44.
- Morgan, J., N. Artemieva., Goldin, T. (2013) Revisiting wildfires at the K-Pg boundary, *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 118:1508–1520.
- Morgan, J. V., Gulick, S. P., Bralower, T., Chenot, E., Christeson, G., Claeys, P., Cockell, C., Collins, G. S., Coolen, M. J. L., Ferrière, L., Gebhardt, C., Goto, K., Jones, H., Kring, D. A., Le Ber, E., Lofi, J., Long, X., Lowery, C., Mellett, C., Ocampo-Torres, R., Osinski, G. R., Perez-Cruz, L., Pickersgill, A., Poelchau, M., Rae, A., Rasmussen, C., Rebolledo-Vieyra, M., Riller, U., Sato, H., Schmitt, D. R., Smit, J., Tikoo, S., Tomioka, N., Urrutia-Fucugauchi, J., Whalen, M. Wittmann, A., Yamaguchi, K. E., Zylberman, W. (2016) The formation of peak rings in large impact craters. *Science* 18:878-882.
- Muller, P.J. y Suess, E. (1979) Productivity, sedimentation-rate, and sedimentary organic-matter in the oceans. *Organic-carbon preservation. Deep-Sea Res. A* 26, 1347-1362.

- Mukhin, L. M., Gerasimov, M. V., y Safonova, E. N. (1989) Origin of precursors of organic molecules during evaporation of meteorites and mafic terrestrial rocks. *Nature* 340:46-48.
- NASA (2024) <https://mars.nasa.gov/resources/25773/rafael-navarro-mountain/>
- Navarro, K.F. (2014) Síntesis de compuestos nitrogenados por relámpagos en una atmósfera de la tierra primitiva rica en metano y su impacto en la evolución química. Tesis Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Navarro, K.F. (2017) Simulación experimental del impacto producido en Chicxulub en el límite cretácico/paleógeno por ablación láser de sedimentos marinos. Tesis Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. Obtenido de TESIUNAM. (<http://132.248.9.195/ptd2017/diciembre/0768683/Index.html>). Ciudad Universitaria, Ciudad de México, Mexico: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Navarro, K. F., Urrutia-Fucugauchi, J., Villagran-Muniz, M., Sánchez-Aké, C., Perez-Cruz, L., y Navarro-González, R. (2020) Emission spectra of a simulated Chicxulub impact-vapor plume at the Cretaceous-Paleogene boundary. *Icarus* 346, 113813.
- Navarro, K. F., Urrutia-Fucugauchi, J., Villagran-Muniz, M., Sánchez-Aké, C., Perez-Cruz, L., y Navarro-González, R. (2021) Physical characterization of a simulated impact-vapor plume using laser ablation of Chicxulub sediments. *Planetary and Space Science* 206, 105311.
- Navarro-González, R., Navarro, K. F., Coll, P., McKay, C. P., Stern, J. C., Sutter, B., Archer Jr., P. D., Buck, A., Cabane, M., Conrad, P. G., Eigenbrode, J. L., Franz, H. B., Freissinet, C., Glavin, D. P., Hogancamp, J. V., McAdam, A. C., Malespin, C. A., Martín-Torres, F. J., Ming, D. W., Morris, R. V., Prats, B., Raulin, F., Rodríguez-Manfredi, J. A., Szopa, C., Zorzano-Mier, M.P., Mahaffy, P. R., Atreya, S., Trainer, M. G. T, y Vasabada, A. R. (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, 94–113.
- Newman, E. S. (1941) Behavior of calcium sulfate at high temperatures. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 27:191-196.
- Newton, R. y Bottrell, S. (2007) Stable isotopes of carbon and Sulphur as indicators of environmental change: past and present. *Journal of the Geological Society, London*. 164, 691-708.
- Nna-Mvondo, D., Khare, B. N., McKay, C. P., Juha, L., Navarro-González, R., y Ruiz-Bermejo, M. (2011) Investigating in laboratory on the impact-induced chemistry and the fate of tholins in Titan surface. *EPSC Abstracts* 6:EPSC-DPS2011-1864.
- Nordt, L., Atchley, S., & Dworkin, S. I. (2002) Paleosol barometer indicates extreme fluctuations in atmospheric CO₂ across the Cretaceous-Tertiary boundary. *Geology*, 30, 703–706. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2002\)030<0703:PBIEFI>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2002)030<0703:PBIEFI>2.0.CO;2).
- Nordt, L., Atchley, S., & Dworkin, S. (2003) Terrestrial Evidence for Two Greenhouse Events in the Latest Cretaceous. *GSA Today*, 13, 4–9. [https://doi.org/10.1130/1052-5173\(2003\)013<4:TEFTGE>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/1052-5173(2003)013<4:TEFTGE>2.0.CO;2).
- Novozhilov, V. (2003) Some aspects of the mathematical modelling of fireballs. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part E. Journal of Process Mechanical Engineering* 217: 103-121.
- Ohno, S., Sugita, S., Kadono, T., Hasegawa, S., Igarashi, G. (2004) Sulfur chemistry in laser-simulated impact vapor clouds: Implications for the K/T impact event. *Earth Planetary Science Letters* 218, 347-361.
- Ohno, S., Kadono, T., Kurosawa, K., Hamura, T., Sakaiya, T., Sugita, S., Shigemori, K., Hironaka, Y., Sano, T., Watari, T., Otani, K., and Matsui, T. (2012) Direct measurement of chemical composition of SO_x in impact vapor using a laser gun. *AIP Conference Proceedings* 1426:851-854.

- Ohno, S., Kadono, T., Kurosawa, K., Hamura, T., Sakaiya, T., Shigemori, K., Hironaka, Y., Sano, T., Watari, T., Otani, K., Matsui, T., Sugita, S. (2014) Production of sulphate-rich vapour during the Chicxulub impact and implications for ocean acidification. *Nature Geoscience* 7, 279–282.
- O'Keefe, J. D., Ahrens, T. J. (1989) Impact production of CO₂ by the Cretaceous/Tertiary extinction bolide and the resultant heating of the Earth. *Nature* 338:247-249.
- Ortiz Alemán, C., Urrutia Fucugauchi, J., Rebolledo Vieyra, A.M. y Delgado Rodríguez, O. (2002) Investigaciones Geofísicas sobre Cráteres de Impacto y el Cráter de Chicxulub (Yucatán, México). México, D.F.: Instituto de Geofísica, UNAM.
- Orville, R. E. (1962) The Spectrum of Lightning. *Science* 135: 739.
- Orville, R. E. (1966) High-Speed, Time-Resolved Spectrum of a Lightning Stroke. *Science* 151:451-452.
- Orville, R. E. (1968a) A High-Speed Time-Resolved Spectroscopic Study of the Lightning Return Stroke: Part I. A Qualitative Analysis. *Journal of the Atmospheric Sciences* 25:827-838.
- Orville, R. E. (1968b) A High-Speed Time-Resolved Spectroscopic Study of the Lightning Return Stroke: Part II. A Quantitative Analysis. *Journal of the Atmospheric Sciences* 25:838-851.
- Orville, R. E. (1968c) A High-Speed Time-Resolved Spectroscopic Study of the Lightning Return Stroke. Part III. A Time-Dependent Model. *Journal of the Atmospheric Sciences* 25:852-856.
- Orville, R. E. and Henderson, R. W. (1984) Absolute Spectral Irradiance Measurements of
- Osinski, G. R., Spray, J. G. (2001) Impact-generated carbonate melts: Evidence from the Haughton structure, Canada. *Earth and Planetary Science Letters* 194:17-29.
- Palandri, A., Gilot, P., y Prado, G. (1993) A kinetic study of the decarbonation of CaCO₃. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 21:119-130.
- Parkos, D., Alexeenko, A., Kulakhmetov, M., Johnson, B.C., Melosh, H.J. (2015) NO_x production and rainout from Chicxulub impact ejecta reentry. *J. Geophys. Res. Planets*, 120, 2152–2168.
- Paull, C. K., Caress, D. W., Gwiazda, R., Urrutia-Fucugauchi, J., Rebolledo-Vieyra, M., Lundsten, E., Anderson, K., Sumner, E. J. (2014) Cretaceous–Paleogene boundary exposed: Campeche Escarpment, Gulf of Mexico. *Marine Geology* 357:392–400.
- Pearce, B.K.D., Ayers, P. W. y Pudritz, R. E. (2019) A consistent reduced network for HCN chemistry in early Earth and Titan atmospheres: Quantum calculations of reaction rate coefficients. *J. Phys. Chem. A* 123, 91861-1873.
- Pearse, R.W.B., Gaydon, A.G., (1976) *The Identification of Molecular Spectra*, 4th ed. Chapman and Hall, London. (407 p).
- Pedersen, T.F. (1983) Increased productivity in the eastern equatorial Pacific during the last glacial maximum (19,000 to 14,000 yr B.P). *Geol.* 11, 16-19.
- Penfield, G.T. y Camargo-Zanoguera, A. (1981) Definition of a major igneous zone in the central Yucatan platform with aeromagnetism and gravity, in: *Technical Program, Abstracts and Bibliographies*, 51st Annual Meeting, p 37, Society Exploration Geophysicists, Tulsa, Oklahoma.
- Petersen, S.V., Dutton, A. y Lohmann, K.C. (2016) End-Cretaceous extinction in Antarctica linked to both Deccan volcanism and meteorite impact via climate change. *Nature communications*. 7,12079.
- Pierazzo, E., Kring, D.A., Melosh, H.J. (1998) Hydrocode simulation of the Chicxulub impact event and the production of climatically active gases. *J. Geophysic. Res.* 103, 28,607-28,625.
- Pierazzo, E., Melosh, H.J., (2000) Understanding oblique impacts from experiments, observations and modeling. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 28, 141-167.

- Pierazzo, E., Garcia, R.R., Kinnison, D.E., Marsh, D.R., Lee-Taylor, J. y Crutzen, P.J. (2010) Ozone perturbation from médium-size asteroid impacts in the ocean. *Earth and Planetary Science letters*. 299,263-272.
- Pievani, T. (2014) The sixth mass extinction: Anthropocene and the human impact on biodiversity. *Rend. Fis. Acc. Lincei* 25: 85-93.
- Plane, J. M. C., and Nien, C. - F. (1991) Measurement of the average emission lifetimes of the A $^1\Sigma^+ - ^1\Sigma^+$ and the Orange Arc Bands of CaO. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 87:677-680.
- Pope, K. O., Baines, K. H., Ocampo, A. C., Ivanov, B. A. (1997) Energy, volatile production, and climatic effects of the Chicxulub Cretaceous/Tertiary impact. *Journal of Geophysical Research: Planets* 102:21645-21664.
- Pope, K. O. (2002) Impact dust not the cause of the Cretaceous-Tertiary mass extinction. *Geology*, 30(2), 99–102. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2002\)030<0099:IDNTCO>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2002)030<0099:IDNTCO>2.0.CO;2).
- Prauss, M.L. (2009) The K/Pg boundary at Brazos-River, Texas, USA-An approach by marine palynology. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 283, 195-215.
- Prescher, C., Langenhorst, F., Hornemann, U., Deutsch, A. (2011) Shock experiments on anhydrite and new constraints on the impact-induced Sox release at the K-Pg boundary. *Meteoritics and Planetary Science*, 46, 1619-1629. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2011.01249.x>.
- Quan, C., Sun, C., Sun, Y., & Sun, G. (2009) High resolution estimates of paleo-CO₂ levels through the Campanian (Late Cretaceous) based on Ginkgo cuticles. *Cretaceous Research*, 30, 424-428. <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2008.08.004>.
- Raga, A. C., Navarro-González, R., & Villagrán-Muniz, M. (2000). A new, 3D adaptative grid code for astrophysical and geochemical gasdynamics. *Revista Mexicana de Astronomía y Astrofísica*, 36, 67-76.
- Raup, D.M. y Sepkoski, J.J.Jr (1982) Mass extinctions in the marine fossil record. *Science* 215: 1501-1503
- Rohais, S., Hamon, Y., Deschamps, R., Beaumont, V., Gasparrini, M., Pillot, D. y Romero-Sarmiento, M.F. (2019) Patterns of organic carbon enrichment in a lacustrine system across the K-T boundary: Insight from a multi-proxy analysis of the Yacoraite Formation, Salta rift basin, Argentina. *International Journal of Coal Geology*, 210, 103208.
- Ramos, E. L. (1975) Geological summary of the Yucatan Peninsula. In A. E. M. Nairn, F. G. Stehli (Eds.), *The Gulf of Mexico and the Caribbean* (pp. 257-282). Boston, MA: Springer.
- Regaudie-de-Gioux, A. y Duarte, C. M. (2012) Temperature dependence of planktonic metabolism in the ocean. *Global Biogeochem. Cycles* 26, GB1015.
- Renne, P. R., Deino, A. L., Hilgen, F. J., Kuiper, K. F., Mark, D. F., Mitchell III, W. S., Morgan, L. E., Mundil, R., Smit, J. (2013) Time scales of critical events around the Cretaceous–Paleogene boundary. *Science* 339:684–687.
- Renne, P.R., Sprain, C.J., Richards, M.A., Self, S., Vanderkluysen, L. y Pande, K. (2015) State shift in Deccan volcanism at the Cretaceous-Paleogene boundary, possibly induced by impact. *Science* 350, 76-78.
- Reyes-Piña, O.L., Bringas-Linares, J.A. (2006) La modelación teórica como método de la investigación científica. *VARONA*, 42, 8-15.
- Ribeiro, S., Berge, T., Lundholm. N., Andersen, T.J., Abrantes, F. y Ellegaard, M. (2011) Phytoplankton growth after a century of dormancy illuminates past resilience to catastrophic darkness. *Nature Communications*. 2:311,1314.
- Richardson, J.E. (2011) Modeling impact ejecta plume evolution: A comparison to laboratory studies. *J. Geophys. Res.*, 116, E1204, doi: 10.1029/2011JE003844.

- Ridgwell, A. y Zeebe, R.E. (2005) The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of the Earth system. *Earth and Planetary Science Letters*. 234, 299-315.
- Rietmeijer, F. J. M., Pun, A., Kimura, Y., y Nuth III, J. A. (2008) A refractory Ca–SiO–H₂–O₂ vapor condensation experiment with implications for calciosilica dust transforming to silicate and carbonate minerals. *Icarus* 195:493–503.
- Robertson, D.S., McKenna, M.C., Toon, O.B., Hope, S. y Lillegraven, J.A. (2004) Survival in the first hours of the Cenozoic. *Geological Society of America Bulletin*. 116, 5/6, 760-768.
- Robertson, D.S., Lewis, W.M., Sheehan, P.M., Toon, O.B. (2013) K-Pg extinction patterns in marine and freshwater environments: The impact Winter model. *Journal of Geophysical research:Biogeosciences* 118, 1006-1014.
- Rohais, S. *et al.* (2019) Patterns of organic carbon enrichment in a lacustrine system across the K-T boundary: Insight from a multi-proxy analysis of the Yacoraite Formation, Salta rift basin, Argentina. *International Journal of Coal Geology*, 210, 103208.
- Rollins, A.W., Thornberry, T.D., Watts, L.A., Yu, P., Rosenlof, K.H., Mills, M., Baumann, E., Giorgetta, F.R., Bui, T.V., Höpfner, M., Walker, K.A., Boone, C., Bernath, P.F., Colarco, P.R., Newman, P.A., Fahey, D.W. y Gao, R.S. (2017) The Role of Sulfur Dioxide in Stratospheric Aerosol Formation Evaluated Using In-Situ Measurements in the Tropical Lower Stratosphere *Geophys. Res. Lett.* 44, 4280–4286.
- Royer, D.L. (2014) Atmospheric CO₂ and O₂ during the Phanerozoic: Tools, Patterns, and Impacts. In H. Holland, K. Turekian (Eds.), *Treatise on Geochemistry*, 2nd ed. (pp. 251-267) Amsterdam: Elsevier.
- Salanave, L. E. (1961) The Optical Spectrum of Lightning. *Science* 134: 1395-1399.
- Salik, M., Hanif, M., Wang, J., Zhang, X.Q. (2016) Laser based diagnostics of slaked lime plasma. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics* 127(4), 1940-1945.
- Sanders, J.P., and Gallagher, P.K. (2002) Kinetic analyses using simultaneous TG/DSC measurements: Part I: decomposition of calcium carbonate in argon. *Thermochimica Acta* 388: 115–128.
- Sanford, J.C., Snedden, J.W. y Gulic, S.P.S. (2016) The Cretaceous-Paleogene boundary deposit in the Gulf of Mexico: Large scale oceanic basin response to the Chicxulub impact. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 121, 1240-1261.
- Sarmiento, J.L. y Gruber, N. (2006) *Ocean biogeochemical dynamics*. Princeton, NJ: Princeton university press. Chapter 8. Carbon cycle, 318- 354pp.
- Sasaki, S., Nakamura, K., Hamabe, Y., Kurahashi, E., y Hiroi, T. (2001) Production of iron nanoparticles by laser irradiation in a simulation of lunar-like space weathering. *Nature* 410: 555-557.
- Schechter, I., y Bulatov, V. (2006) Plasma morphology. In *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, edited by Miziolek, A., Palleschi, V., and Schechter, I. Cambridge: Cambridge University Press. pp. 40-121.
- Schmieder, M., Kring, D. A, and the IODP–ICDP Expedition 364 Science Party (2017) Petrology of target dolerite in the Chicxulub peak ring and a possible source of K/Pg boundary picotite spinel (abstract # 1235). 28th Lunar and Planetary Science Conference.
- Schmitz, B. *et al.* (1988) Iridium, sulfur isotopes and rare earth elements in the Cretaceous-Tertiary boundary clay at Stevns Klint, Denmark. *Geochimica et Cosmochimica*. 52,229-236.
- Schobben, M. *et al.* (2019) Interpreting the Carbon Isotope Record of mass extinctions. *Elements*, 15. 331-337.
- Schoene, B. *et al.* (2019) U-Pb constraints on pulser eruption of the Deccan Traps across the end Cretaceous mass extinction. *Science*, 363, 862-866.

- Schoepfer, S.D., Shen, J., Wei, H.Y., Tyson, R.V., Ingall, E. y Algeo, T.J. (2015) Total organic carbon, organic phosphorus, and biogenic barium fluxes as proxies for paleomarine productivity. *Earth-Sci. Rev.* 149, 23-52 .
- Schulte, P., Alegret, L., Arenillas, I., Arz, J., Barton, P.J., Bown, P.R., Bralower, T.J., Christeson, G.L., Claeys, P., Cockell, C.S., Collins, G.S., Deutsch, A., Goldin, T.J., Goto, K., Grajales-Nishimura, J.M., Grieve, R.A.F., Gulick, S.P.S., Johnson, K.R., Kiessling, W., Koeberl, C., Kring, D.A., Macleod, K.G., Matsui, T., Melosh, J., Montanari, A., Morgan, J.V., Neal, C.R., Nichols, D.J., Norris, R.D., Pierazzo, E., Ravizza, G., Rebolledo-Vieyra, M., Reimold, W.U., Robin, E., Salge, T., Speijer, R.P., Sweet, A.R., Urrutia-Fucugauchi, J., Vajda, V., Whalen, M.T., Willumsen, P.S. (2010) The Chicxulub asteroid impact and mass extinction at the Cretaceous-Paleogene boundary. *Science*. 327., 1214-1218pp.
- Schultz, P. H., y Eberhardy, C. A. (2015) Spectral probing of impact-generated vapor in laboratory experiments. *Icarus*, 248, 448-462. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2014.10.041>.
- Seinfeld, J.H. y Pandis, S.N. (1998) Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. Wiley-Interscience Publication. 1326pp.
- Sepkoski, Jr., J.J. (1986) Phanerozoic overview of mass extinction. In Raup, D.M. Jablonski, D. Patterns and Processes in the History of Life. Springer Verlag, Berlin pp 277-295.
- Settles, G.S. (2001). Shadowgraph Techniques. In G.S. Settles (Ed.) Schlieren and Shadowgraph Techniques. *Experimental Fluid Mechanics* (pp. 143-163). Berlin: Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-56640-0_6.
- Shabanov, S.V., Gornushkin, I. B., (2016) Anions in laser-induced plasmas. *Applied Physics A* 122, 676.
- Sigurdsson, H., Bonté, P., Turpin, L., Chaussidon, M., Metrich, N., Steinberg, M., Pradel, P., y D'Hondt, S. (1991) Geochemical constraints on source region of Cretaceous/Tertiary impact glasses. *Nature* 353:839–842.
- Sitarski, G. (1995) Motion of Comet D/Shoemaker-Levy 9 before the Breakup. *Acta Astronomica* 45:419–428.
- Sobral, H., Villagrán-Muniz, M., Navarro-González, R., Raga, A. C. (2000). Temporal evolution of the shock wave and hot core air in laser induced plasma. *Applied Physics Letters*, 77, 3158-3160. <https://doi.org/10.1063/1.1324986>.
- Soden, B.J., Wetherald, R.T., Stenchikov, G.L., y Robock, A. (2002) Global Cooling After the Eruption of Mount Pinatubo: A Test of Climate Feedback by Water Vapor. *Science* 296, 727-730.
- Soong, Y., Jones, J.R., Hedges, S.W., Harrison, D.K., Knoer, J.P., Baltrus, J.P. Thompson, R.L. (2002) CO₂ sequestration using brines. *Fuel Chemistry Division*, 47(1), 43-44.
- Steinthorsdottir, M., Vajda, V., & Pole, M. (2016) Global trends of pCO₂ across the Cretaceous–Paleogene boundary supported by the first Southern Hemisphere stomatal proxy-based pCO₂ reconstruction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 464, 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.04.033>.
- Steudler, P.A. y Peterson, B.J. (1984) Contribution of gaseous sulphur from salt marshes to the global sulphur cycle. *Nature*, 311, 455-457.
- Stinnesbeck, W., Keller, G., Adatte, T., Harting, M., Stüben, D., Istrate, G. Istrate y Kramar, U. (2004) Yaxcopoil-1 and the Chicxulub impact. *Int. J. Earth Sci.* 93, 1042-1065.
- Sprain, C.J. *et al.* (2018) Calibration of chron C29r: New high precision geochronological and paleomagnetic constraints from the Hell Creek region, Montana. *GSA Bulletin*, 130(9-10), 1615-1644.

- Sugita, S., Schultz, P. H., y Adams, M. A. (1998) Spectroscopic measurements of vapor clouds due to oblique impacts. *Journal of Geophysical Research: Planets* 103: 19,427-19,441.
- Sugita, S., y Schultz, P. H. (1999) Spectroscopic characterization of hypervelocity jetting: Comparison with a standard theory. *Journal of Geophysical Research: Planets* 104:30,825-30,845.
- Sugita, S., Kadono, T., Ohno, S., Hamano, K., Matsui, T., (2003a) Does laser ablation vapor simulate impact vapor? *LPI Contrib.* 1156, 1573.
- Sugita, S., Schultz, P. H., y Hasegawa, S. (2003b) Intensities of atomic lines and molecular bands observed in impact-induced luminescence. *Journal of Geophysical Research: Planets* 108: 5140.
- Sugita, S., y Schultz, P. H. (2003c) Interactions between impact-induced vapor clouds and the ambient atmosphere: 1. Spectroscopic observations using diatomic molecular emission. *Journal of Geophysical Research: Planets* 108: 5051.
- Sugita, S., Kadono, T., Ohno, S., Hamano, K., and Matsui, T. (2003d) Does laser ablation vapor simulate impact vapor? (abstract # 1573). 34th Lunar and Planetary Science Conference. CD-ROM.
- Sugita, S., Kurosawa, K., y Kadono, T. (2011) A semi-analytical on-Hugoniot EOS of condensed matter using a linear UP-US relation. *AIP Conference Proceedings*, 1426, 895-898. <https://doi.org/10.1063/1.3686422>
- Sutter, B., McAdam, A.C., Mahaffy, P.R., Ming, D.W., Edgett, K.S., Rampe, E.B., Eigenbrode, J.L., Franz, H.B., Freissinet, C., Grötzinger, J.P., Steele, A., House, C.H., Archer, P.D., Malespin, C.A., Navarro-González, R., Stern, H.C., Bell, J.F., Calef, F.J., Gellert, R., Glavin D.P., Thompson, L.M. y Yen, A.S. (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, 122, 2574-2609.
- Swift, W. M., Panek, A. F., Smith, G. W., Vogel, G. J., y Jonke, A. A. (1976) Decomposition of Calcium Sulfate: a Review of the Literature. Argonne National Laboratory Report ANL-76-122. Argonne, Illinois. (<https://www.osti.gov/servlets/purl/7224692/>).
- Tarbuck, E.J., Lutgens, E.K. y Tasa, D. (2005) *Ciencias de la Tierra, Una introducción a la geología física*. Pearson Educación, 736pp.
- Tappert, R., McKellar, R. C., Wolfe, A. P., Tappert, M. C., Ortega-Blanco, J., & Muehlenbachs, K. (2013) Stable carbon isotopes of C3 plant resins and ambers record changes in atmospheric oxygen since the Triassic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 121, 240-262. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.07.011>.
- Therrien, C.L. *et al.* (2007) Experimental evaluation of environmental enrichment of sea turtles. *Zoobiology*, 26, 407-416.
- Thomas, J., Joshi, H.C., Kumar, A., Philip, R., (2019) Pulse width dependent dynamics of laser-induced plasma from a Ni thin film. *J. Phys. D* 52, 135201. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaff43>.
- Tilmes S., y Mills M. (2014) Stratospheric Sulfate Aerosols and Planetary Albedo. In: Freedman B. (eds) *Global Environmental Change. Handbook of Global Environmental Pollution*, vol 1. Springer, Dordrecht
- Tobin, T.S. y Ward, P.D. (2015) Carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}$) differences between late Cretaceous ammonites and benthic mollusks from Antarctica. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 428,50-57.
- Toon, O.B. et al. (1997) Environmental perturbations caused by the impacts of asteroids and comets. *Reviews of Geophysics*. 35, 1,41-78.
- Toon, O.B., Bardeen, C. y Garcia, R. (2016) Designing global climate and atmospheric chemistry simulations for 1 and 10 km diameter asteroid impacts using properties of ejecta from the K-Pg impact. *Atmospheric, Chemistry and Physics*.16, 13185-13212.

- Trigo-Rodríguez, J. M., Llorca, J., Borovička, J., y Fabregat, J. (2003) Chemical abundances determined from meteor spectra: I. Ratios of the main chemical elements. *Meteoritics and Planetary Science* 38: 1283–1294.
- Tyrrel, T., Merico, A. y Armstrong McKay, D. (2015) Severity of ocean acidification following the end-Cretaceous asteroid impact. *PNAS*, 112 (21) 6556-6561.
- Umar, Z. A, Ahmed, N., Ahmed, R., Liaqat, U., y Baig, M. A. (2018) Elemental composition analysis of granite rocks using LIBS and LA-TOF-MS. *Applied Optics* 57:4985-4991.
- Urrutia-Fucugauchi, J., Soler, A., Rebolledo-Vieyra, M., Vera, P. (2004 a) Paleomagnetic and rock magnetic study of the Yaxcopoil-1 impact breccia sequence, Chicxulub impact crater, Mexico. *Meteoritics and Planetary Science*, 39 843-856.
- Urrutia-Fucugauchi, J., Morgan, J., Stoffer, D., Claeys, P. (2004 b) The Chicxulub Scientific Drilling Project (CSDP) *Meteoritics and Planetary Science*, 39, 787-790.
- Urrutia-Fucugauchi, J., Chavez-Aguirre, J. M., Pérez-Cruz, L., De la Rosa, J. L. (2008) Impact ejecta and carbonate sequence in the eastern sector of the Chicxulub crater. *Comptes Rendus Geosciences* 340:801–810.
- Urrutia-Fucugauchi, J., Camargo-Zanoguera, A., Pérez-Cruz, L., Pérez-Cruz, G. (2011) The Chicxulub multi-ring impact crater, Yucatan carbonate platform, Gulf of Mexico. *Geofísica Internacional* 50-1: 99-127.
- Urrutia-Fucugauchi, J. y Pérez-Cruz, L. (2015) El cráter de impacto Chicxulub y el límite Cretácico/Paleógeno. *Revista Digital Universitaria*, 16 (6), pp. 15.
- Vajda V., Raine J.I., Hollis C.J., Strong C.P. (2004) Global Effects of the Chicxulub Impact on Terrestrial Vegetation. Review of the Palynological Record from New Zealand Cretaceous/Tertiary Boundary. In: Dypvik H., Burchell M.J., Claeys P. (eds) *Cratering in Marine Environments and on Ice. Impact Studies*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Valverde, J. M., Perejon, A., Medina, S., y Perez-Maqueda, L. A. (2015) Thermal decomposition of dolomite under CO₂: Insights from TGA and in situ XRD analysis. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17:30162-30176.
- Vellekoop, J., Sluijs, A., Smit, J., Schouten, S., Weijers, J.W.H., Sinninghe Damste, J.S., Brinkhuis, H. (2014) Rapid short-term cooling following the Chicxulub impact at the Cretaceous-Paleogene boundary. *PNAS*. 111, 21, 7537-7541.
- Vellekoop, J., Esmeray-Senlet, S., Mille, K. G., Browning, J. V., Sluijs, A., van de Schootbrugge, B., Damsté, J. S., & Brinkhuis, H. (2016). Evidence for Cretaceous-Paleogene boundary bolide "impact winter" conditions from New Jersey, USA. *Geology*, 44, 619-622. <https://doi.org/10.1130/G37961.1>.
- Vellekoop, I., Woelders, L., van Helmond, N.A.G.M., Galeotti, S., Smit, J., Slomp, C.P., Brinkhuis, H., Claeys, P. y Speijer, R.P. (2018) Shelf hypoxia in response to global warming after the Cretaceous-Paleogene boundary impact. *Geol.* 46, 683-686.
- Walker, T. D., y Christian, H. J. (2017) Triggered lightning spectroscopy: Part 1. A qualitative analysis. *Journal of Geophysical Research:Atmospheres* 122: 8000–8011.
- Walker, T. D., y Christian, H. J. (2019) Triggered lightning spectroscopy: 2. A quantitative analysis. *Journal of Geophysical Research:Atmospheres*, 124, 3930–3942.
- Wan, C. B., Wang, D. H., Ping, Z., Cheng, Z., & Em, Q. (2011) Trend of Santonian (Late Cretaceous) atmospheric CO₂ and global mean land surface temperature: Evidence from plant fossils. *Science China Earth Sciences*, 54, 1338-1359. <https://doi.org/10.1007/s11430-011-4267-1>.

- Wang, Y., y Thomson, W. J. (1995) The effect of sample preparation on the thermal decomposition of CaCO₃. *Thermochimica Acta* 255:383-390.
- Ward, W. C., Keller, G., Stinnesbeck, W., Adatte, T. (1995) Yucatan subsurface stratigraphy: Implications and constraints for the Chicxulub impact. *Geology* 23:873-876.
- Weldman, C., Boye, A., y Crowell L. (1989) Lightning spectra in the 850- to 1400-nm near-infrared region. *Journal of Geophysical Research* 94:13,249-13,2575.
- Wen, S.-B., Mao, X., Liu, C., Greif, R., Russo, R., (2007a). Expansion of the laser ablation vapor plume into a background gas. I. Analysis. *J. Appl. Phys.* 101, 023114. <https://doi.org/10.1063/1.2431080>.
- Wen, S.-B., Mao, X., Greif, R., Russo, R.E., (2007b) Laser ablation induced vapor plume expansion into a background gas. II. Experimental analysis *J. Appl. Phys.* 101, 023115. <https://doi.org/10.1063/1.2431085>.
- Wilf, P., y Johnson, K. R. (2004) Land plant extinction at the end of the Cretaceous: a quantitative analysis of the North Dakota megafloral record. *Paleobiology* 30:347-368.
- Winkler, J.K., Karow, W. y Rademacher, P. (2002) Gas-phase pyrolysis of heterocyclic compounds, part 1 and 2: flow pyrolysis and annulation reactions of some sulfur heterocycles: thiophene, benzo[b]thiophene, and dibenzothiophene. A product-oriented study. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 62, 123–141.
- Witts, J.D. *et al.* (2018) The impact of the Cretaceous-Paleogene (K-Pg) mass extinction event on the global sulfur cycle: Evidence from Seymour Island, Antarctica. *Geochimica et Cosmochimica*. 230, 17-45.
- Wohlgemuth, I., Bintakies, E., Kück, J., Conze, R., & Harms, U. (2004). Integrated deep drilling, coring, downhole logging, and data management in the Chicxulub Scientific Drilling Project (CSDP), Mexico. *Meteoritics and Planetary Science*, 39, 791-797. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2004.tb00929.x>
- Wünnemann, K., Nowka, D., Collins, G.S., Ebeshausen, D., Bierhaus, M. (2011) Scaling of impact crater formation on planetary surfaces – insights from numerical modeling. *Proceed. 11th Hypervelocity Impact Symposium*, 1-17.
- Yanagisawa, M., Tanaka, S., Okada, T., y Konno, T. (1996) An upper limit of visible emission from the plume generated by the impact of the K fragment of SL9. *Earth Moon and Planets* 73: 117-124.
- Zachos, J.C. *et al.* (1989) Geochemical evidence for suppression of pelagic marine productivity at the Cretaceous/Tertiary boundary. *Nature* 337: 61-64.
- Zachos, J., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E. y Billups, K. (2001) Trends, Rhythms, and Aberrations in Global Climate 65 Ma to Present *Science*. 292, 686-693.
- Zahnle, K.J., (1990) Atmospheric chemistry by large impacts. *Geological Society of America Special Paper* 247, 271-288. <https://doi.org/10.1130/SPE247-p271>.
- Zahnle, K.J., Schaefer, L. y Fegley, B. (2010) Earth's earliest atmospheres. *Cold Spring Harb Perspect Biol* doi: 10.1101/cshperspect. a004895
- Zeebe, R.E. y Zachos, J.C. (2013) Long-Term legacy of massive carbon input to the Earth system: Anthropocene versus Eocene. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 371, 20120006.
- Zeldovich, Y.B., Raizer, Y.P., (1966) *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*. Academic Press, London.
- Zhang, L., Wang, C., Wignall, P.B., Kluge, T., Wan, X., Wang, W. y Gao, Y. (2018) Deccan volcanism caused coupled pCO₂ and terrestrial temperature rises and pre-impact extinctions in northern China. *The Geological Society of America*, 46,3, 271-274.
- Zhang, I., Hay, W. W., Wang, C. y Gu, X. (2019) The evolution of latitudinal temperature gradients from the latest Cretaceous through the Present. *Earth Science Reviews* 189, 147–158.

LISTADO DE PUBLICACIONES

- Navarro, K.F., Urrutia-Fucugauchi, J., Villagran-Muniz, M., Sánchez-aké, C., Pi-Puig, T., Perez-Cruz, L., y Navarro-González, R.: 2020, Emission spectra of the Chicxulub impact fireball at the Cretaceous–Paleogene boundary. *ICARUS*. 346 (2020) 113813.
- Navarro, K.F, Urrutia-Fucugauchi, J., Villagran-Muniz, M., Sánchez-Aké, C., Pérez-Cruz, L., and Navarro-González, R.: 2021, Physical characterization of a simulated impact-vapor plume using laser ablation of Chicxulub sediments. *Planetary and Space Science*.206 (2021) 105311.



Research Paper

Emission spectra of a simulated Chicxulub impact-vapor plume at the Cretaceous–Paleogene boundary



Karina F. Navarro^{a,b,c,*}, Jaime Urrutia-Fucugauchi^b, Mayo Villagran-Muniz^d, Citlali Sánchez-Aké^d, Teresa Pi-Puig^e, Ligia Pérez-Cruz^b, Rafael Navarro-González^c

^a Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida Ciudad Universitaria 3000, C.P. 04510, Coyoacán, Ciudad de México, Mexico

^b Programa Universitario de Perforaciones en Océanos y Continentes, Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, Coyoacán, Ciudad de México, Mexico

^c Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, Coyoacán, Ciudad de México, Mexico

^d Laboratorio de Fotofísica y Películas Delgadas, Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, Coyoacán, Ciudad de México, Mexico

^e Laboratorio de Difracción de Rayos X and Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, Coyoacán, Ciudad de México, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Asteroids
Impact processes
Chicxulub
Laser-ablation plumes
Spectroscopy

ABSTRACT

A plume of vaporized sediments and basement rocks was ejected to the top of atmosphere when a 10–15 km asteroid impacted on Yucatan in the Southern Gulf of Mexico about 66 million years ago. The Chicxulub impact-vapor plume emitted a flash of light that had clues on the chemistry and degree of vaporization of the target surface material. Here we simulate the asteroid impact by vaporizing marine carbonate sediments cored in the Yaxcopoil-1 borehole in the Chicxulub crater using an intense infrared laser pulse. We investigate two sedimentary layers that represent the most dominant mineral phases of the target sequence: carbonates and sulfates. Their main constituents are 86% calcite and 74% anhydrite, respectively. The laser-induced vapor plumes were produced from each layer in a background simulated late Cretaceous atmosphere (0.16% CO₂, 30% O₂, and 69.84% N₂). Time-resolved spectroscopic analyses from the laser-induced plumes were carried out using experimental and synthetic spectra. The vapor plumes had similar temperatures (≥ 7800 K) at 1 μ s and their spectra showed similar emissions. The spectra contained the following lines in nm: Ca⁺ (mostly at 393.4 and 396.9 with less prominence at 370.6 and 373.7), Ca (422.7, 430.3, 443.6, 445.5, 527.0, 560.3, 616.4, and 657.3), N (746.8 and 821.6), O (777.7), and C (794.5). Molecular bands were not conspicuous which indicated complete vaporization of the target material by the laser pulse. The contribution of the granitic basement was examined using synthetic spectra. The expected emissions according to their intensities are: Na (589.6), Ca⁺ (393.4), Al (396.2, 309.3), Ca⁺ (396.9), Ca (422.7), Na (819.5) and K (766.5, 769.9). The results suggest that the emission corresponded to Ca⁺ and Ca originated mostly from the volatilization of the marine sediments, and Na, Al, and K from the basement rocks. The physico-chemical evolution of the Chicxulub impact-vapor plume could be deduced by deciphering the temperature and electron density from the emission lines of Ca and Ca⁺. These physical parameters can be used in gas dynamic models to predict the fluxes and nature of gases, vapors and mineral phases that were introduced into the atmosphere and better assess their impact to the environment and the biosphere.

1. Introduction

The Cretaceous–Paleogene (K–Pg) boundary mass extinction dated at

about 66 million years ago affected about 40% of the genera and 76% of the species, including dinosaurs, pterosaurs and plants (Wilf and Johnson, 2004; Bambach, 2006; Schulte et al., 2010; Brusatte et al., 2015). In

* Corresponding author at: Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida Ciudad Universitaria 3000, C.P. 04510, Coyoacán, Ciudad de México, Mexico.

E-mail address: karis.navarro@nucleares.unam.mx (K.F. Navarro).

<https://doi.org/10.1016/j.icarus.2020.113813>

Received 12 January 2020; Received in revised form 8 April 2020; Accepted 15 April 2020

Available online 27 April 2020

0019-1035/© 2020 Elsevier Inc. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Planetary and Space Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/pss

Physical characterization of a simulated impact-vapor plume using laser ablation of Chicxulub sediments



Karina F. Navarro^{a,b,c,*}, Jaime Urrutia-Fucugauchi^b, Mayo Villagran-Muniz^d, Citlali Sánchez-Aké^d, Ligia Perez-Cruz^b, Rafael Navarro-González^{c,1}

^a Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Ciudad Universitaria 3000, C.P. 04510, Coyoacán, Ciudad de México, Mexico

^b Programa Universitario de Perforaciones en Océanos y Continentes, Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510, Ciudad de México, Mexico

^c Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad de México, 04510, Mexico

^d Laboratorio de Fotofísica y Películas Delgadas, Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510, Ciudad de México, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Impact-vapor plume
Chicxulub
Yaxcopoil-1 borehole
Laser-ablation
Impact effects

ABSTRACT

An asteroid impacted the Yucatan carbonate platform in the Southern Gulf of Mexico about 66 million years ago. The ejecta and impact-vapor plume introduced massive amounts of gases and dust into the atmosphere causing major global environmental effects that led to the Cretaceous-Paleogene mass extinction. The physical parameters of the Chicxulub impact-vapor plume are not completely known and are important to constrain its evolution and the aftermath of the event. Here we reconstruct the impact-vapor plume by laser ablation of target sediments recovered from the Yaxcopoil-1 borehole in the Chicxulub impact crater. The ablation experiment was performed under a reconstructed late Cretaceous atmosphere composed of 0.16% CO₂, 30% O₂, and 69.84% N₂ at 1000 mbar. The initial propagation velocities of the shockwave and impact-vapor plume were $\sim 4.5 \text{ km s}^{-1}$ and $\sim 2.3 \text{ km s}^{-1}$, respectively. The temperature and electron density of a simulated Chicxulub impact-vapor plume were determined using calcium emission lines. The initial temperature and electron density were estimated to be $\sim 1.8(\pm 0.1) \times 10^4 \text{ K}$ and $\sim 5.9(\pm 0.7) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, respectively. The plume expanded adiabatically with a specific heat ratio of 1.31 ± 0.03 . Its initial pressure was computed to be $\sim 103 \text{ bar}$. These parameters are required in gas dynamic codes to develop chemical models to study the evolution of the simulated impact-vapor plume and predict the fluxes and nature of gases, vapors and mineral phases injected in the atmosphere. Such chemical models will allow scaling from laboratory to planetary conditions to better constrain the chemical effects to the environment and the biosphere by the asteroid impact.

1. Introduction

One of the major mass extinction events in the Earth's history occurred about 66 million years ago marking the Cretaceous-Paleogene (K-Pg) boundary (Renne et al., 2013; Schulte et al., 2010). About 40% of the genera and 76% of the species went extinct in both continental and oceanic regions marking the end of the age of the dinosaurs and a turning point in biological evolution leading to the rise of mammals and birds (Bambach, 2006; Brusatte et al., 2015; Schulte et al., 2010; Wilf and Johnson, 2004).

The leading hypothesis is an asteroid impact (Alvarez et al., 1980; Gulick et al., 2019; Hull et al., 2020; Schulte et al., 2010). Understanding the environmental changes that caused this event continues to be of great scientific interest (Brusatte et al., 2015; Prauss, 2009).

The Chicxulub impact crater is located underneath the Yucatan platform which is rich in Jurassic to Cretaceous carbonate sediments buried up to $\sim 1 \text{ km}$ deep and flooded with a shallow sea (Hildebrand et al., 1991; Lopez Ramos, 1975; Urrutia-Fucugauchi et al., 2011; Paull et al., 2014). Shockwaves generated by hypervelocity impact-induced

* Corresponding author. Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Ciudad Universitaria 3000, C.P. 04510, Coyoacán, Ciudad de México, Mexico.

E-mail address: karis.navarro@nucleares.unam.mx (K.F. Navarro).

¹ Deceased January 28, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.pss.2021.105311>

Received 6 April 2020; Received in revised form 12 April 2021; Accepted 19 July 2021

Available online 28 July 2021

0032-0633/© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

APÉNDICES

El cráter de impacto Chicxulub puede ser estudiado de manera análoga a los cráteres que se han encontrado en varios lugares fuera de la Tierra, como sería en la Luna, así como en Marte. Mientras se estaba llevando a cabo la investigación de doctorado se encontró una relación interesante entre el cráter de impacto Gale en Marte y Chicxulub en la Tierra. A continuación, se menciona un poco más de información al respecto.

Cráter de impacto Gale en Marte

El cráter de impacto Chicxulub tiene muchas similitudes con el cráter Gale en Marte debido a que ambos se formaron por la colisión de un asteroide. Sin embargo; el cráter Gale se formó por un impacto de un asteroide contra Marte hace 3.800-3.600 millones de años, mientras que Chicxulub hace 66 millones de años por el impacto de un asteroide con la Tierra.

El robot Curiosity de la NASA ha estado explorando al cráter Gale en búsqueda de un ambiente habitable capaz de haber sostenido vida microbiana en el pasado. Curiosity aterrizó en Bradbury en el cráter Gale el 6 de agosto de 2012 y desde entonces ha recorrido una distancia total de 31.27 km hasta el Sol 4123 (6 de marzo de 2024). La detección reciente de carbono orgánico marciano in situ por el instrumento SAM a bordo del robot Curiosity ha confirmado un nuevo ciclo de carbono orgánico en otro planeta (Mahaffy *et al.*, 2012, Ming *et al.*, 2014; Freissinet *et al.*, 2015; Sutter *et al.*, 2017 y Eigenbrode *et al.*, 2018), como también abre nuevas oportunidades para correlacionar las condiciones y procesos planetarios entre la Tierra y Marte al basarse en la productividad y preservación de la materia orgánica. En la tierra, la productividad orgánica se refiere a la producción de materia orgánica por medio de procesos abióticos y/o bióticos que pudieron haber promovido la producción de biomasa en ambientes acuáticos. Solo una pequeña parte de los productos orgánicos producidos en la superficie van a ser exportados en el medio sedimentario y ser preservados (Schoepfer *et al.*, 2015). La concentración de compuestos orgánicos en los sedimentos marinos se correlaciona con la productividad orgánica en el medio ambiente acuático (Pedersen, 1983).

APÉNDICES

Por lo tanto, la materia orgánica puede ser utilizada como proxy de la productividad orgánica en una columna estratigráfica para reflejar cambios temporales como resultado de las fluctuaciones en las condiciones ambientales, incluyendo la temperatura de la superficie (Muller y Suess, 1979). La identificación de productividad orgánica en Marte por medio de proxies químicos es bastante compleja debido a que la preservación de los compuestos orgánicos es muy baja en el planeta. El descubrimiento de tiofenos por medio del robot Curiosity en lutitas lacustres provee pistas sobre la productividad orgánica en el paleolago que existió en el cráter Gale. Al haber encontrado tiofenos en los sedimentos del núcleo de perforación de Yaxcopoil-1 en Chicxulub se puede extrapolar los patrones de tiofenos dentro de los sedimentos marinos del cráter Chicxulub con el cráter Gale en Marte.

La presencia de tiofeno como un compuesto orgánico sedimentario común puede dar información sobre la habitabilidad de dos planetas terrestres que evolucionaron con diferentes regímenes climáticos durante sus órbitas alrededor de la misma estrella.

La investigación llevada a cabo para el cráter de impacto Chicxulub y su similitud con Marte fue por medio de una colaboración con el Dr. Rafael Navarro González coinvestigador de la misión Curiosity de la NASA. El Dr. Navarro falleció de COVID-19 mientras se estaba llevando a cabo la investigación, pero se publicarán estos resultados en una revista en su honor. En abril del 2021 la NASA nombró una montaña en el cráter Gale con el nombre de Rafael Navarro en honor al investigador mexicano y a sus grandes logros a la Astrobiología en México y el mundo (Ver Figuras 1 y 2).

APÉNDICES

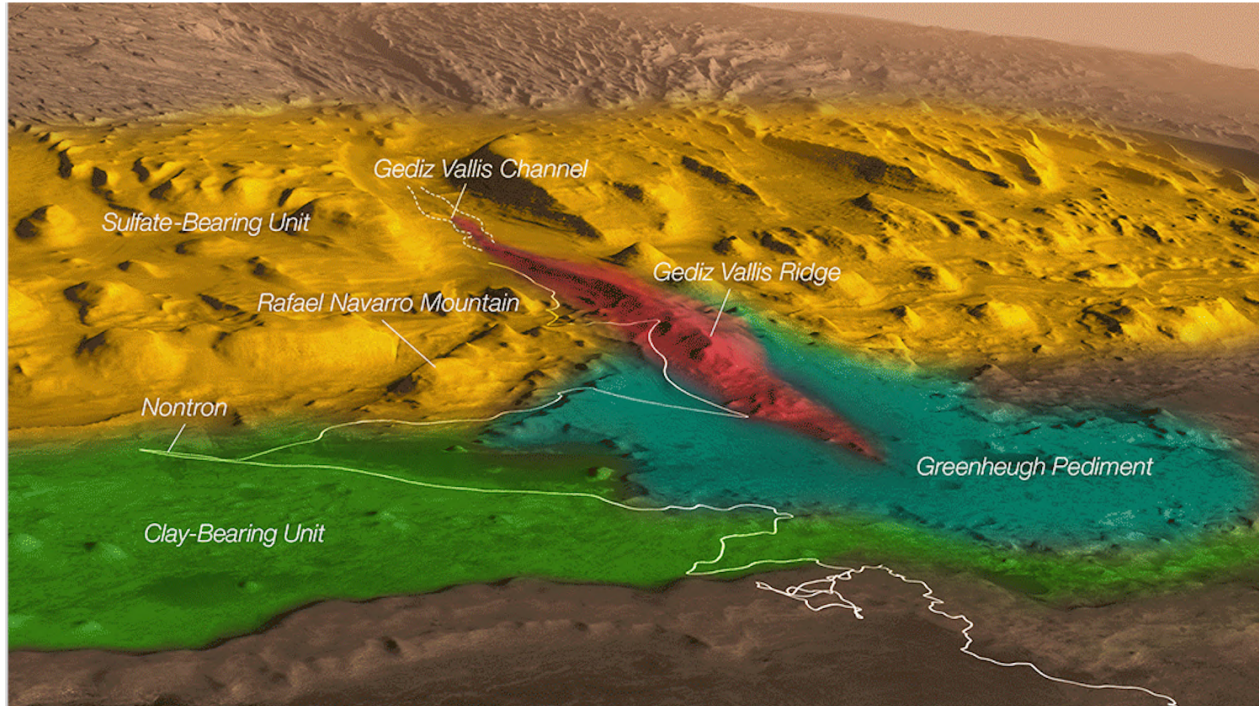


Figura 1. Camino hasta la montaña Rafael Navarro en Marte (Tomado de la NASA,2024).



Figura 2. Montaña Rafael Navarro en el cráter Gale en Marte (Tomado de la NASA, 2024).