



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA
CONDENSADA, CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA

TESIS DOCTORAL:

Tenerife como análogo de Marte:
*Caracterización multianalítica (Raman,
DRX, ATR-FTIR, SEM y Mössbauer)*
*de muestras de interés planetario y
astrobiológico*

Presentada por Emmanuel Alexis Lalla
para optar al grado de
Doctor por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:
Fernando Rull Perez
Jesús Medina García
Jesús Martínez Frías

Agradecimientos

El desarrollo de la investigación para obtener ésta tesis doctoral ha sido muy enriquecedor y satisfactorio para mi persona. Este trabajo ha sido el resultado de la interacción que he tenido con mis supervisores, compañeros de trabajo y amigos a lo largo de estos cuatro años. Me siento agradecido de haber tenido como directores de tesis a Fernando Rull, Jesús Medina y Jesús Martínez Frías por su paciencia, inspiración y amistad. Además, me han enseñado a lo largo de estos años el campo de la espectroscopía Raman, la mineralogía y la geología.

Por otro lado me gustaría agradecer a mis compañeros de trabajo y de laboratorio, ya que ellos me han ayudado y enseñado durante mi tesis doctoral, en especial a Urelío, Guille-Guille-Guille, el Granaino, Alex, Gloria, Antonio y Eva Mateo. También me gustaría destacar y agradecer a las personas implicadas con la estancia en Alemania Goestar, Dirk, Cristinia y Mathias.

La colección de muestras fue obtenida gracias a la colaboración y la ayuda de varias instituciones y profesores como el Museo de la Naturaleza y el hombre o el Prof. Jose Antonio Losada de la Universidad de La Laguna.

Considerando que mucha gente no participó en éste proyecto de manera directa, todos ellos han contribuido de alguna manera para llegar a donde me encuentro actualmente. Durante estos años me he cruzado con gente que ha estado en los momentos más difíciles y me han dado el empujón que necesitaba con sus consejos y apoyo moral (Hugo, Rebe, Carol, Ro, Dani, Rico, Chechu y mis compañeros de piso Ruben, Ernesto y David).

Pero lo más importante es el agradecimiento a mis padres Eduardo y Stella Maris y mi hermano Eduardo por su apoyo durante estos 30 años. Tengo una gran suerte de tener una familia como ésta, ya que siempre han estado ahí cuando los necesitaba, transmitiendome el entusiasmo para estudiar y formarme, sin olvidar la educación que he recibido de ellos para la vida.

Emmanuel Lalla

Índice

1.1.	Abstract	1
1.2.	Resumen	6
2.	Capítulo 1 – La mission ExoMars	13
2.1.	Introducción	13
2.2.	RLS (Raman Laser Spectrometer)	18
2.3.	Referencias	20
3.	Capítulo II – Tenerife como posible análogo marciano	23
3.1.	Introducción	23
3.2.	Mineralogía de Marte	24
3.3.	Selección de los lugares de muestreo de Tenerife	27
3.4.	Conclusiones	48
3.5.	Referencias	48
4.	Capítulo III – Instrumentación, análisis y tratamiento de datos	55
4.1.	Espectroscopia Raman	55
4.2.	Espectroscopia Infrarroja	63
4.3.	Difracción de Rayos X	65
4.4.	Microscopia Electrónica	68
4.5.	Tratamiento de espectros obtenidos	70
4.6.	Recolección, catalogación y preparación de las muestras	71
4.7.	Identificación de las especies minerales	73
4.8.	Referencias	77
5.	Capítulo IV – Resultados de análisis Raman, DRX, FTIR-ATR y SEM	79
5.1.	Vulcanismo Histórico (Tenerife, España)	79
5.2.	Lavas almohadilladas de la zona de Anaga (pillow lavas)	106
5.3.	La Caldera de Las Cañadas	119
5.4.	Afloramiento de Los Azulejos (Tenerife, España)	129
5.5.	Afloramiento del MalPaís de Güimar (Tenerife, España)	137
5.6.	Conclusiones	143
5.7.	Referencias	144
6.	Capítulo V – Análisis de espectroscopia Mossbauer de las muestras recogidas en Tenerife (Mossbauer Spectroscopic analysis of the samples from Tenerife)	149
6.1.	Introduction	149
6.2.	The Mossbauer Effect	150
6.3.	Experimental setup for Mossbauer Effect	150
6.4.	Observed parameters in Mossbauer spectroscopy	151
6.5.	MIMOS II	153
6.6.	Results	155
6.6.1.	Historical Eruptions	155
6.6.2.	Anaga Pillow Lavas	158
6.6.3.	Los Azulejos outcrop	163
6.6.4.	The Cañadas Caldera outcrop	165
6.6.5.	Discussion and conclusions	170
6.7.	References	171

7.	Capítulo VI – Aplicaciones astrobiológicas y astrogeológicas sobre muestras de Tenerife (Astrobiological and astrogeological applications on the Tenerife samples)	173
7.1.	Analysis and absorption-interaction of aminoacids on basaltatic mineral surfaces someted to different simulated atmospheres	173
7.1.1.	Simulator Chamber PASC	173
7.1.2.	Experimental setup and procedure	177
7.1.3.	Results and considerations	178
7.1.4.	Conclusions	181
7.1.5.	References	182
7.2.	Raman analysis of basaltic samples from Tenerife Island (Cañadas, Los Azulejos and Las Arenas Volcano) with the Exomars RLS Instrument	183
7.2.1.	Experimental setup	183
7.2.2.	Results	184
7.2.3.	Conclusions	186
7.2.4.	References	187
7.3.	Base de datos de las muestras recogidas	188
8.	Capitulo VII – Conclusiones	195

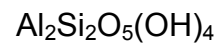
Tabla de especies minerales

Óxidos e hidróxidos	Fórmula química
Magnetita	Fe_3O_4
Hematite	Fe_2O_3
Goethita	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
Anatasa	TiO_2
Rutilo	TiO_2
Cuarzo	SiO_2
Sílice	SiO_2
Ilmenita	FeTiO_3
Carbonatos	
Calcita	CaCO_3
Hidrotalcita	$(\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O}))$
Gregoryita	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})\text{CO}_3$
Sulfatos	
Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Jarosita	$\text{KFe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Melanterita	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Anhidrita	CaSO_4
Fosfatos	
Apatito	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$
Silicatos	
<i>Inosilicatos</i>	
Pironexos	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Na}, \text{Li})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Sc}, \text{Ti})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$
Diópsidos	$\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$
Augita	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$
<i>Anfíboles</i>	
Actinolita	$\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
<i>Nesosilicatos</i>	
Olivinos	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$
Forsterita	Mg_2SiO_4
Monticellita	CaMgSiO_4
<i>Tectosilicatos</i>	
Feldespatos	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{NH}_4)(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$
Anortoclasa	$(\text{Na}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$
Ortoclasa /Microclina	KAlSi_3O_8
Sanidina	$(\text{K}, \text{Na})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$
Anortita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Oligoclasa/Andesina	$(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$
Labradorita	$(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$
<i>Zeolitas</i>	
Phillipsita	$(\text{Ca}, \text{K}, \text{Na})_6(\text{Si}_{10}\text{Al}_6)\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Analcima	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$

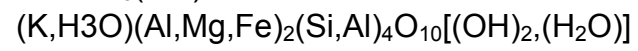
Filosilicatos

Arcillas

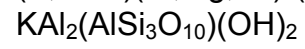
Caolinita



Illita



Moscovita



Abstract

The Aurora program is the ESA's long-term program for planetary exploration mainly focused to Mars. Along the years the program has suffered modifications due to the economical and political situation of the countries which constitute the consortium. However, the ESA ExoMars mission and the analytical laboratory *Drawler* have suffered low modifications. As result, it has become one of the principal objectives of the Aurora Program and it represents a common technological-scientific challenge for the European scientific community.

The ExoMars mission is composed principally by a landing module with an autonomous Rover equipped with an automatic laboratory *Drawler*. The laboratory has the objective to provide the exobiological data as well as its contextual information, while NASA-MER mission and NASA-MSL mission only provide geochemistry data. The search for signs of microbial life - past or present - on the Martian surface and subsurface is not the only objective, since the results are going to improve our knowledge of the past/present geochemistry, water distribution in the past/present, the exploration of the subsurface (2.00 meters) and the hydrothermal alteration process along the Martian surface [1]. In this regard, the mission is related to be the precursor of the future returning mission to Mars in order to obtain samples of the planet. This will allow to the scientific community to get a characterization of the exobiological environment and improve the knowledge of the Martian environment. The understanding of igneous material and their alteration processes related with hydrothermal alteration, subaerial alteration, past-submarine alteration and weathering process are tightly linked with the objectives described above. This will give us information of vulcanological past activity, evolution and the habitability of Mars [2].

One of the instruments inside the analytical laboratory *Drawler* is the RLS (Raman Laser Spectrometer) instrument, being one of the flagship instrumentations due to its capabilities. The Raman Spectroscopy advantages are related in being non-destructive measuring technique and it meets all the aims/objective, geochemical issues and astrobiological issues for the

ExoMars mission [3]. By the vibrational, rotational and other low frequencies Raman scattering of monochromatic light from a laser, we could obtain the direct identification of organic compounds - past and present - and the identification of minerals products as indicator of biological activity. Furthermore, the Raman Spectroscopy is capable to get information of water-related processes by the identification of primary basaltic material and secondary mineral phases produced in different fluid-rock interactions (submarine alteration, subaerial alteration, hydrothermal alteration and weathering processes). Another additional benefit of the use of RLS will be its use for taking tactical decisions during the mission because it can be used as a rapid target evaluation besides it is a highly adaptative and fast technique [4].

The development of the science behind the instrument is of fundamental importance for the future success, such as: appropriate preparation of the prototypes; calibration and definition of grain-size; realistic measurement conditions; and spectroscopic characterizations of samples. These are the reasons why are necessary to test the previous prototypes and analyze different Martian analogue material, terrestrial analogue and different outcrop. This will allow us to obtain ground accurate information of past and present of Mars.

Several analogs have been presented and used along the years, but nowadays it is well known that the geological diversity of Spain is an added value which facilitates the scientific and technological studies. One of the main target points in Spain is the Tenerife Island (Canary Islands) because there exist geophysical and geomorphological features showing remaining emergent volcanoes until completed mass wasted by gravitational collapse and erosion. Not forgetting to mention all the possible extrapolation of fluid-rock interaction to Martian environment. This consideration may be done due to the rock/fluid interaction suffered on the volcanic material (submarine, hydrothermal, meteoritic water and subaerial processes) where the primary igneous material has been transformed to other secondary mineralogy such as iron oxides and clay minerals, etc.

The main goal of the thesis is to create a collection of volcanic samples from the Tenerife Island and its mineral characterization in order to provide a

suitable spectral database related with the different processes (hydrothermal processes, subareal alteration, submarine alteration, meteoritic water and volcanic diffuse emissions). The identification of the mineral species with Raman Spectroscopy is essential for the future interpretation of the data to be received from RLS instrument on ESA-ExoMars mission, especially on the analog geological context. The thesis presents a complete Raman identification of mineral species from different outcrop and its possible analogy with the early Mars. Given the quantity and variety of the sample collection and the selected outcrops, there exist some limitations in order to obtain a complete description of the processes that affect the samples collected. However, the geological context, the mineralogy of the outcrops and the Raman characterization will offer a comprehensive hints and clues for the understanding of the volcanic rock diversity and its alteration processes (hydrothermal, meteoritic water, subareal alteration and submarine alteration) for the early Mars.

In addition, it is necessary to use secondary techniques such as Infrared Spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and Mossbauer Spectroscopy for complementing the Raman results. Moreover, supported by a comparison and a detailed analysis, it can be obtained comprehensive information about the mineralogy and geochemistry of the outcrop considering different selection rules and particles size, vibrational and excitational information. Thus, the results can enforce and maximize the capabilities of the RLS (Raman Laser Spectrometer) on the rover ESA-Exomars mission.

This thesis is organized as follows.

The **Chapter one** presents a detailed explanation of the Rover on the future ExoMars mission considering the *Driller*, the *Drawler* analytical laboratory and the Raman technique, focusing on the Raman Laser Spectrometer.

The **Chapter two** is related to the possibilities about how Tenerife Island can be considered a terrestrial analogue of Mars by the comparison of the mineralogy, the volcanic environment, geochemistry and petrology with Mars. The outcrops have been selected considering the period of eruptions, geochemistry, mineralogy, petrology, the volcanic environment and their possible analogy.

The **Chapter three** consists of a description of all the instrumentation used in the PhD as principal and secondary technique, considering a comparison between the techniques (advantages and disadvantages). Also, it will be discussed the data analysis method, data interpretation and data refinement of each technique.

The **Chapter four** presents all the results obtained during the different fieldtrip along the last four years (2009-2013). The samples have been photographed, catalogued and analyzed using different techniques (in situ and laboratory). The results present all the mineralogy detected of the different basaltic samples, primary and alteration products (secondary material from different processes considering the volcanic environment and outcrop environments).

In the **Chapter five** are detailed the results obtained by Mossbauer Spectroscopy done on the University of Mainz by the MIMOS II instrument similar to the Mossbauer instrument on the NASA-MER mission.

In the **Chapter six** are presented several experiments done along the PhD thesis:

- Analysis and absorption interaction of aminoacids on basaltic mineral surfaces under Martian atmosphere conditions, where a study of the degradation and stability of the organic material exposed has been done. The Martian conditions were achieved by using the Planetary Atmospheric and Surfaces Simulation Chamber (PASC) at the Centro de Astrobiología (CSIC-INTA).
- Automatic measurement using the RLS (Raman Laser Spectrometer) simulator on different samples, the objective of the experiment was the comparison of the automatic Raman measurement and the manned Raman measurement at different laser power in order to obtain information for evaluating the capabilities of the instrument and to study the limitations in the automatic mode.
- The addition of samples in the sample catalog database for terrestrial analog, where it has been described the geological features, the fieldtrip, measurement done, applications, etc.

In the **Chapter Seven** are presented the conclusions of the thesis.

1.1.1. References

- [1] A. Ellery, C. Kolb, H. Lammer, J. Parnell, H. Edwards, L. Richter, M. Patel, J. Romstedt, D. Dickensheets, A. Steele and C. Cockell (2003): Astrobiological instrumentation for Mars – the only way is down. *International Journal of Astrobiology* 1 (4): 365–380. DOI: 10.1017/S1473550403001204.
- [2] D. Barnes, E. Battistelli, R. Bertrand, F. Butera, R. Chatila, A. Del Bianco, C. Draper, A. Ellery, R. Gelmi, F. Ingrand, C. Koeck, S. Lacroix, P. Lamon, C. Lee, P. Magnani, N. Patel, C. Pompei, E. Re, L. Richter, M. Rowe, R. Siegwart, R. Slade, M.F. Smith, G. Terrien, R. Wall, R. Ward, L. Waugh and M. Woods (2006): The ExoMars rover and Pasteur payload Phase A study: an approach to experimental astrobiology. *International Journal of Astrobiology* 5 (3): 221–241. Doi: 10.1017/S1473550406003090.
- [3] F. Rull, S. Maurice, E. Diaz, C. Tato, A. Pacros and RIS Team (2011): The Raman Laser Spectrometer (RLS) on the ExoMars 2018 Rover Mission. 42nd Lunar and Planetary Science Conference, held March 7–11, 2011 at The Woodlands, Texas. LPI Contribution No. 1608, p.2400.
- [4] F. Rull and J. Martínez-Frías (2006): Raman Spectroscopy goes to Mars. *Spectroscopy Europe*, 18, 1.

Resumen

El programa Aurora es un ambicioso programa de la Agencia Espacial Europea (ESA) para la exploración planetaria a largo plazo, principalmente enfocada a Marte. Si bien a lo largo de los años el programa ha sufrido modificaciones como consecuencia de las situaciones políticas y económicas de los países integrantes del consorcio europeo espacial, la misión ExoMars y el laboratorio analítico *Drawler* apenas han experimentado variaciones en el programa original ya que, además de ser uno de los objetivos principales de la Agencia Espacial Europea (ESA) enmarcado en el programa Aurora, representa un reto científico y tecnológico para la comunidad científica europea.

La misión ExoMars (Figura 1) está compuesta principalmente por un orbitador y un Rover-lander (aterrizador) que irá equipado con un laboratorio analítico automático *Drawler*. El objetivo principal del rover es tratar de hallar los primeros indicios de vida en el planeta rojo (presente o pasada) e información sobre su contexto. En comparación con los Rover americanos MER (Mars Exploration Rovers, lanzados en 2003) y la actual misión MSL – Curiosity, la misión europea está más enfocada hacia investigaciones de tipo astrobiológico mientras que las misiones americanas lo han hecho en investigación de carácter geoquímico.

La búsqueda de signos de vida pasados o presentes en la superficie o subsuperficie de Marte no es el único objetivo de la misión, ya que también la instrumentación europea tiene asignada otros objetivos como se detallan [1]:

- Incrementar el conocimiento sobre la geoquímica pasada y presente de Marte.
- La distribución de agua pasada y presente.
- La exploración de la subsuperficie hasta dos metros mediante un taladro perforador.
- Estudiar los procesos de alteración hidrotermal sobre la superficie marciana.

La finalidad última de esta misión es ser el precursor de una misión a Marte con retorno para ser capaces de traer a la Tierra muestras marcianas. De

esta manera, se podrá analizar el entorno de Marte con total detalle e incrementar nuestro conocimiento sobre el planeta rojo.

Es necesario hacer especial énfasis en el entendimiento de los materiales ígneos primarios y sus concernientes procesos de alteración (de carácter hidrotermal, subaéreo, submarino y de meteorización) ya que permitirá entender en profundidad la actividad vulcanológica pasada, la evolución y la habitabilidad de Marte [2].

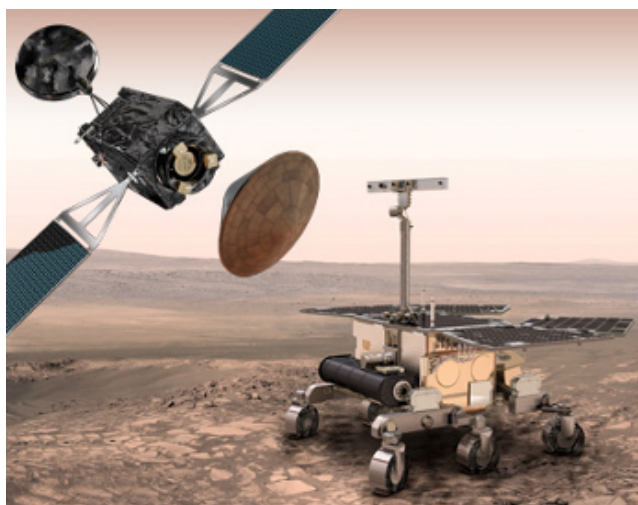


Figura 1. Diseño conceptual de la Misión Exomars en 2018 sobre la superficie de Marte Créditos: ESA.

Dentro del laboratorio analítico *Drawler*, el espectrómetro RLS (Raman Laser Spectrometer) es uno de los principales instrumentos insignia debido a las capacidades de la espectroscopia Raman. Sus ventajas radican en ser una técnica no destructiva capaz de cumplir con todos los objetivos/expectativas que la misión persigue, tanto de carácter geoquímico como astrobiológico [3]. La dispersión Raman permite obtener información rotacional/vibracional de distintas estructuras, tanto orgánicas como inorgánicas y, de esta manera, la consecuente identificación de los compuestos, entre ellos:

- Compuestos orgánicos provenientes de la posible vida pasada o presente y fuentes meteoríticas.
- Compuestos minerales de alteración producidos por alteración biológica.
- Información sobre procesos acuosos en minerales, mediante la identificación de materiales primarios ígneos y la fases minerales secundarias debido a la interacción agua-roca (alteración submarina,

alteración subaérea, alteración hidrotermal y procesos de meteorización).

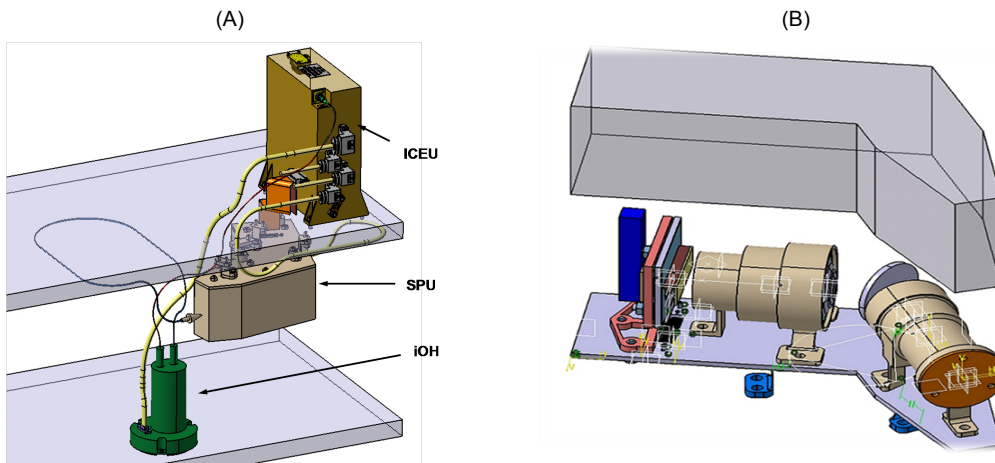


Figura 2. (A) Diseño del espectrómetro dentro del Laboratorio Analítico Drawler. (B) Diseño del espectrómetro. Créditos: ESA e INTA-Centro de Astrobiología.

Por otra parte, el instrumento RLS (Figura 2) jugará un papel importante en la toma de decisiones tácticas durante el desarrollo de la misión, gracias a la capacidad, rapidez y adaptabilidad de la técnica Raman [4].

El desarrollo científico detrás del instrumento es de fundamental importancia para mejorar sus capacidades futuras, en especial la calibración, condiciones espectroscópicas de medida y limitaciones del tamaño de grano. Es necesario, por tanto, comprobar el funcionamiento de los prototipos mediante el análisis de materiales similares obtenidos de varios afloramientos terrestres análogos, tanto in situ como en laboratorio. De hecho, durante las pasadas misiones espaciales, se han usado diversos afloramientos para realizar este tipo de estudios e investigaciones, tales como Rio Tinto o el valle del Jaroso en España. Hay que destacar que España cuenta con una gran diversidad de afloramientos para este fin. Uno de ellos es la isla de Tenerife (Archipiélago Canario) dado que existe una gran variedad geofísica y geomorfológica desde el punto de vista vulcanológico, presentando unos paisajes de carácter ígneos espectaculares (Figura 3). Además, la extrapolación de los procesos de alteración sufridos en los afloramientos ígneos de la isla podrían incrementar el conocimiento de la geología marciana. A lo largo de la historia geológica de Tenerife se pueden observar los siguientes procesos:

- Alteración submarina en la zona del macizo Anaga con la existencia de lavas almohadilladas.
- Alteración meteórica en la zona de la Caldera de Las Cañadas, afloramientos históricos (Volcanismo histórico), zona del MalPaís de Güimar, etc.
- Alteración subaérea e interacción hidrotermal en la zona de Los Azulejos.

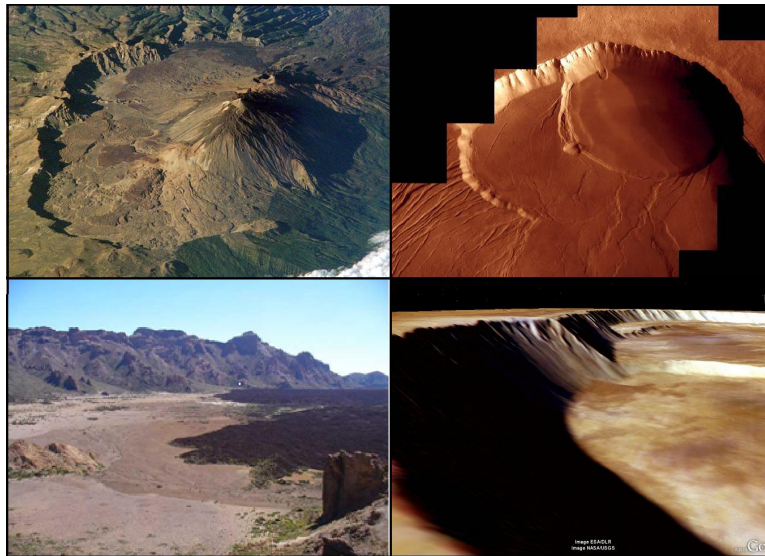


Figura 3. Imagen comparativa de la Caldera de Las Cañadas y el Monte Olimpo en Marte. Creditos: NASA-ESA.

Los distintos procesos mencionados anteriormente transformaron la mineralogía primaria (olivínica, piroxénica y feldespática) en materiales secundarios como óxidos, oxihidróxidos, arcillas, sulfatos o carbonatos dependiendo del entorno geoquímico.

Realizando un completo análisis mediante la técnica Raman de las distintas zonas, tanto in situ como en el laboratorio, se obtendrán dos objetivos: poder plantear Tenerife como un posible análogo volcánico terrestre para las pruebas de las futuras misiones a Marte y maximizar las capacidades del instrumento y la ciencia que conlleva detrás.

De esta manera, el objetivo de este manuscrito es presentar una colección completa de materiales de carácter ígneo enfatizando su analogía con Marte y su caracterización espectral Raman para crear una base de datos de muestras considerando los diferentes procesos alteracionales sobre las muestras (alteración hidrotermal, alteración subaérea, alteración submarina,

etc.). La identificación Raman de las especies minerales será de importancia para futura interpretación de los datos que serán recibidos del instrumento RLS en la misión ESA-ExoMars, especialmente en el contexto geológico. Los estudios realizados en la tesis presenta una identificación mineralógica y geoquímica, mediante espectroscopía Raman, de las especies minerales de diferentes afloramiento de Tenerife y su posible analogía con Marte. Dada la cantidad de especies minerales y variedad de afloramientos volcánicos existe una limitación con respecto a la descripción detallada de procesos alteracionales que afectan a la colección de muestras obtenidas. Aunque el contexto geológico, la mineralogía y la caracterización Raman ofrecerá una gran cantidad pistas e indicios sobre la diversidad de materiales volcánicos en Marte y sus procesos relacionados, fundamentalmente en la historia temprana de Marte.

Por otro lado, la complementación de los análisis Raman con otras técnicas secundarias, como la espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X, microscopia electrónica y la espectroscopia Mossbauer (siendo técnicas usadas anteriormente en misiones espaciales), son necesarias para incrementar las capacidades del futuro instrumento. De esta manera, mediante un análisis comparativo y detallado, se puede obtener información completa sobre la mineralogía considerando las distintas reglas de selección (tanto de carácter vibracional como excitacional) y tamaño de partícula/grano.

La tesis se estructura en los siguientes capítulos detallados a continuación:

En el **Capítulo 1** se presenta un pequeño resumen de la misión ESA-ExoMars, la instrumentación que conforma el Rover en forma detallada, el laboratorio analítico y el instrumento RLS.

En el **Capítulo 2** se presenta una completa descripción geológica, geoquímica y mineralógica asociada de Tenerife y la justificación como posible análogo terrestre volcánico para Marte: se compara la mineralogía existente en Marte y las diversas zonas seleccionadas en Tenerife.

En el **Capítulo 3** se detallan los métodos de trabajo e instrumentación utilizadas tanto en el campo (in situ) como en la instrumentación de laboratorio, entre ellas, fundamentalmente, la espectroscopia Raman y como

técnicas complementarias la espectroscopia infrarroja y la difracción de rayos X. También, se detalla la forma de interpretación y refinamiento de los datos (corrección de línea base, filtrado, decorrelación de los picos, etc.) teniendo en cuenta cada técnica.

En el **Capítulo 4** se presentan las muestras recogidas, catalogadas, los resultados obtenidos de las distintas zonas mediante las técnicas implementadas tanto en modo de laboratorio como in situ.

En el **Capítulo 5** se presentan los resultados obtenidos con la espectroscopia Mossbauer realizados en la Universidad de Mainz, mediante el simulador de instrumento MIMOSII a bordo de la misión MER (Mars Exploration Rover).

En el **Capítulo 6** se muestran los experimentos que se realizaron con las distintas muestras recogidas, tanto de carácter astrobiológico como instrumental. Los experimentos realizados son los siguientes:

- Estudiar la interacción Biología-Mineralogía. El objetivo es hacer deposiciones de aminoácidos sobre basaltos (matrices piroxénicas y olivínicas) para estudiar la estabilidad y supervivencia del aminoácido sobre los basaltos en los ambientes planetarios (variando los factores de temperatura, radiación ultravioleta y presión mediante cámaras de simulación planetaria).
- La inclusión de las muestras en un catálogo de base de muestras de análogos creado específicamente donde se incluye descripción geológica, expedición, resultados, análisis realizados, aplicaciones, etc.
- Mediciones totalmente automatizadas con el simulador del espectrómetro RLS con el objetivo de comparar las medidas automáticas y las obtenidas mediante el análisis manual y así evaluar las capacidades del instrumento y las limitaciones del modo automático.

En el **Capítulo 7** se presenta un resumen de todas las conclusiones obtenidas individualmente en cada capítulo de la tesis, así como las recomendaciones y posteriores estudios y aplicaciones a seguir en caso de análogos volcánicos.

1.2.1. Referencias

- [1] A. Ellery, C. Kolb, H. Lammer, J. Parnell, H. Edwards, L. Richter, M. Patel, J. Romstedt, D. Dickensheets, A. Steele and C. Cockell (2003): Astrobiological instrumentation for Mars – the only way is down. *International Journal of Astrobiology* 1 (4): 365–380. DOI: 10.1017/S1473550403001204.
- [2] D. Barnes, E. Battistelli, R. Bertrand, F. Butera, R. Chatila, A. Del Bianco, C. Draper, A. Ellery, R. Gelmi, F. Ingrand, C. Koeck, S. Lacroix, P. Lamon, C. Lee, P. Magnani, N. Patel, C. Pompei, E. Re, L. Richter, M. Rowe, R. Siegwart, R. Slade, M.F. Smith, G. Terrien, R. Wall, R. Ward, L. Waugh and M. Woods (2006): The ExoMars rover and Pasteur payload Phase A study: an approach to experimental astrobiology. *International Journal of Astrobiology* 5 (3): 221–241. Doi: 10.1017/S1473550406003090.
- [3] F. Rull, S. Maurice, E. Diaz, C. Tato, A. Pacros and RIS Team (2011): The Raman Laser Spectrometer (RLS) on the ExoMars 2018 Rover Mission. 42nd Lunar and Planetary Science Conference, held March 7–11, 2011 at The Woodlands, Texas. LPI Contribution No. 1608, p.2400.
- [4] F. Rull and J. Martínez –Frías (2006): Raman Spectroscopy goes to Mars. *Spectroscopy Europe*, 18, 1.

2. Capítulo I – La Misión ExoMars

2.1. Introducción

Después del éxito de las misiones de NASA al planeta rojo (Viking, Pathfinder, MER y la actual misión MSL) donde los pequeños geólogos robóticos han adquirido y continúan adquiriendo información sobre Marte, la comunidad científica europea se ha embarcado en el proyecto Aurora siendo ExoMars el *buque insignia* de las futuras misiones planetarias europeas. A lo largo de estos años, los resultados obtenidos han revelado la existencia de afloramientos con minerales hidratados que solo se pueden haber formado en interacción con agua líquida. De esta manera, la Agencia Espacial Europea (ESA) tiene planes para el estudio de Marte en la tercera dimensión, a través de estudios en profundidad con el objetivo de encontrar restos biológicos de vida pasada o presente [1].

Desde el nacimiento de la misión, ExoMars ha sufrido numerosas modificaciones en relación al diseño del Rover, al sistema de aterrizaje y al vehículo de lanzamiento. A pesar de estas modificaciones, debidas a cambios en los planes de cooperación en el consorcio europeo, el Rover sigue en marcha y en desarrollo para el año 2018 en cooperación con la Agencia Espacial y aviación Rusa (FKA) contribuyendo con el sistema de despegue, viaje y aterrizaje [1, 2]. De esta manera, los objetivos científicos planteados por la ESA se siguen manteniendo actualmente y atribuyendo a ExoMars un rol importante en la exploración marciana (Figura 4), ya que será la punta de flecha para futuras misiones de retorno (con muestras marcianas) y posiblemente futuras misiones humanas [2].



Figura 4. Concepto del Rover Exomars 2018. Créditos: ESA.

2.1.1. Objetivos de la misión

Los objetivos científicos de la Misión ExoMars son los siguientes [2, 3]:

- La búsqueda de vida pasada o presente en Marte a través de biomarcadores.
- La caracterización del agua y distribución geoquímica en función de la profundidad a través de estudios en la subsuperficie.
- El estudio del entorno y de los afloramientos en la superficie con el objetivo de caracterizar los futuros problemas para las próximas misiones humanas.
- La investigación de la subsuperficie del planeta y el interior para adquirir una mejor comprensión sobre la evolución y habitabilidad de Marte.
- La preparación para futuras misiones de retorno con muestras marcianas.

Por otra parte, los objetivos tecnológicos que se persiguen son los siguientes:

- El desarrollo tecnológico europeo de misiones a Marte.
- La explotación de la energía solar en Marte.
- El acceso a ambientes subsuperficiales mediante un taladro capaz de recolectar muestras hasta dos metros de profundidad, donde la radiación ultravioleta no produce degradación sobre muestras hidratadas.

2.1.2. Estructura del Rover

Para poder cumplir con los objetivos, el Rover ExoMars irá dotado con:

- Un equipamiento de perforación (*Driller-Aurora*).
- Un sistema panorámico de visión para establecer los objetivos geológicos para futuras caracterizaciones y estudios.
- Un equipamiento de caracterización de los afloramientos.
- Un laboratorio analítico *Drawler*, encargado de estudiar las muestras obtenidas por el sistema *Driller-Aurora* (tanto en la superficie como en la subsuperficie) [4].

El sistema de perforación *Driller-Aurora* está diseñado para alcanzar la subsuperficie hasta un máximo de dos metros de profundidad. Este sistema de

perforación está equipado con un avanzado sistema de espectroscopia infrarroja “Mar_Miss” (Mars Multispectral Imager for Subsurface) integrado en la sección frontal de una cadena de perforación cuyo objetivo es la exploración y el estudio mineralógico in situ durante la perforación por medio de una observación lateral de las paredes a medida que se excava permitiendo establecer las primeras caracterizaciones físicas y químicas de las muestras marcianas en la subsuperficie. El espectrómetro está compuesto de un cabezal óptico que consiste en un prisma de iluminación y otro prisma como sensor protegido por una ventana de zafiro, capaz de funcionar entre -80°C y -130°C [5] (Figura 5).

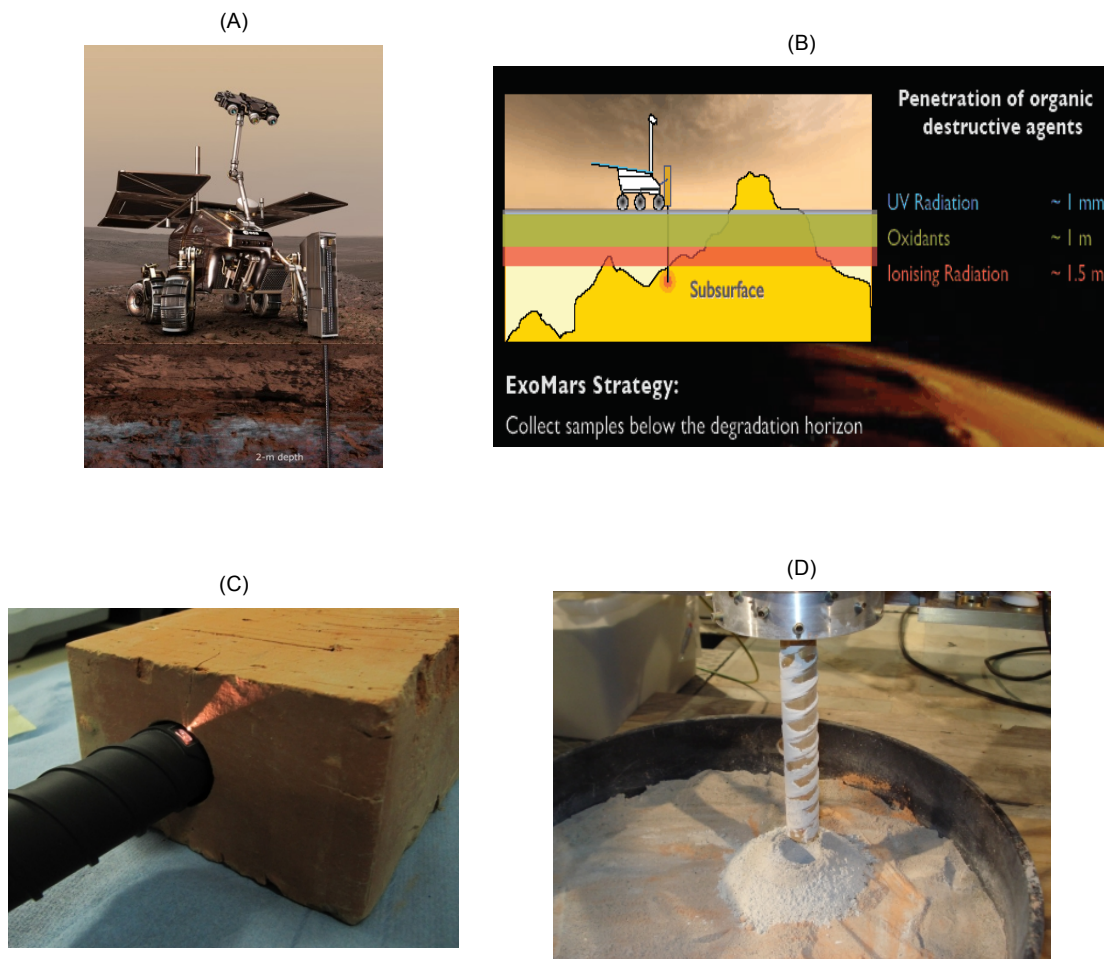


Figura 5. (A) Concepto del Rover ExoMars con el sistema de perforación *Driller*. (B) Esquema de la estrategia del sistema *Driller*. (C) Sistema *Mar_Miss* perforando con el sistema activado. (D) Sistema *Driller* en funcionamiento de pruebas. Créditos: ESA.

Una vez terminado el proceso, las muestras son recolectadas y descargadas en un sistema contenedor para ser transportadas al laboratorio analítico *Drawler*. Posteriormente, son distribuidas y procesadas por los instrumentales científicos.

El sistema panorámico de visión está compuesto por: El sistema PanCam (Panoramic Camera System) y el espectrómetro infrarrojos ISEM (Infrared Spectrometer for ExoMars) cuyo objetivo es estudiar la mineralogía de la superficie marciana de los afloramientos seleccionados y crear un mapeo digital estereoscópico de la superficie de Marte. PanCam está localizado en la cabeza del Rover y consta de un sistema de cámaras estereoscópicas multiespectrales panorámicas y una cámara de alta resolución para obtener imágenes en color. Por otra parte, ISEM contribuirá a la selección de las muestras de la superficie para el análisis mediante el laboratorio analítico *Drawler* y trabajará conjuntamente con PanCam para las decisiones tácticas de análisis [2, 6]. Por último, se emplea WisDom (Water Ice and Subsurface Deposit Observation on Mars), este radar encargado de obtener información a través de reflexión para identificar futuras zonas con agua hasta 2-3 metros de profundidad para las futuras prospecciones con el perforador *Driller*. Además, el consorcio ruso proveerá con un sistema de sensor de neutrones (ADRON) capaz de detectar agua y minerales hidratados hasta un metro de profundidad, trabajando de forma combinada con WisDom [2, 7] como se enseña en la Figura 6.

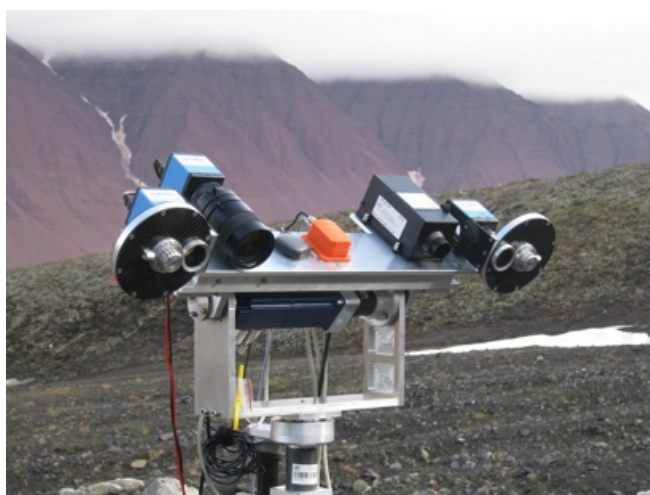


Figura 6. Prototipo de PanCam en Svalbard. Creditos: ESA.

El equipo CLUPI (Close Up-Imager) es el sistema encargado de identificar y analizar los entornos geológicos para hallar restos de agua pasada o presente superficialmente en los afloramientos. CLUPI está compuesto por una cámara de alta resolución para estudiar imágenes del material rocoso superficial y del material obtenido de las perforaciones (Figura 7). Con su uso se podran obtener imágenes de micro-texturas y la posible morfología de los biomarcadores en los afloramientos antes de ser analizados en el laboratorio analítico [2, 8].

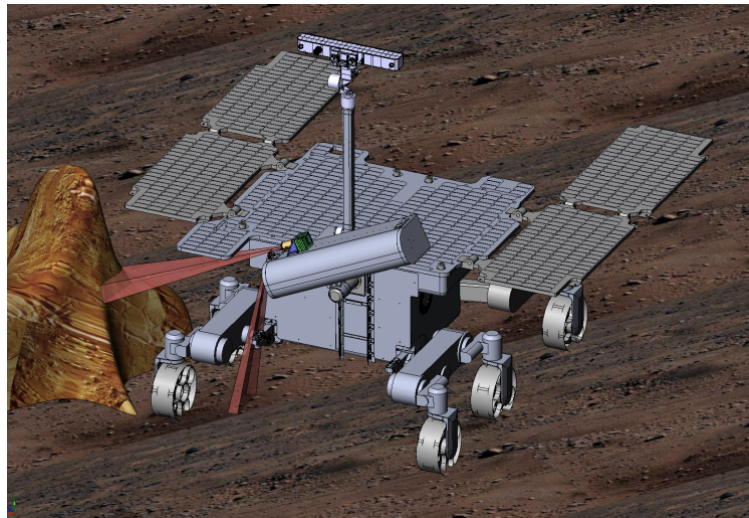


Figura 7. Esquema conceptual del sistema CLUPI en Marte. Créditos: ESA.

El laboratorio analítico *Drawler* se encarga de estudiar las muestras obtenidas a través del perforador *Driller*. El equipamiento consta de los siguiente componentes:

- MicroOmega-IR (Infrared imaging Spectrometer), responsable de la caracterización mineralógica de las muestras molidas ya que es capaz de obtener información sobre la composición sobre ciertos minerales que pueden revelar los procesos geológicos, climatológicos y medioambientales pasados y presentes de Marte. Además, el sistema es capaz de detectar la presencia de carbón y agua (pasada o presente) [2].
- MOMA (Mars Organics Molecule Analyzer), es un sistema desarrollado para estudiar y analizar biomarcadores de la vida pasada y presente de Marte, proporciona la posibilidad de detección de sistemas

biológicos. Está compuesto de un cromatógrafo de gases y un espectrómetro de Masas [2].

2.2. RLS (Raman Laser Spectrometer)

El instrumento Raman Laser Spectrometer (Figura 8) ha sido elegido como uno de los que formará parte del laboratorio analítico [2, 9], especialmente por las siguientes consideraciones:

- Es una técnica no destructiva capaz de analizar micro-estructuras, tanto orgánicas como inorgánicas, proporcionando una manera de detectar trazas de vida o biomarcadores.
- Permite el análisis de fases minerales y alteraciones mineralógicas de distinta índole como alteración submarina y alteración subaérea. Mediante la espectroscopia Raman se puede obtener la identificación mineralógica del material ígneo, metamórfico y sedimentario tanto superficial como subsuperficial.
- La capacidad tecnológica de miniaturización mediante la cual no necesita gran cantidad de energía para su funcionamiento.
- La técnica Raman no necesita ningún tipo de preparación y mediante el uso de tecnología óptica, como las fibras, se puede separar la instrumentación de la zona de medición.

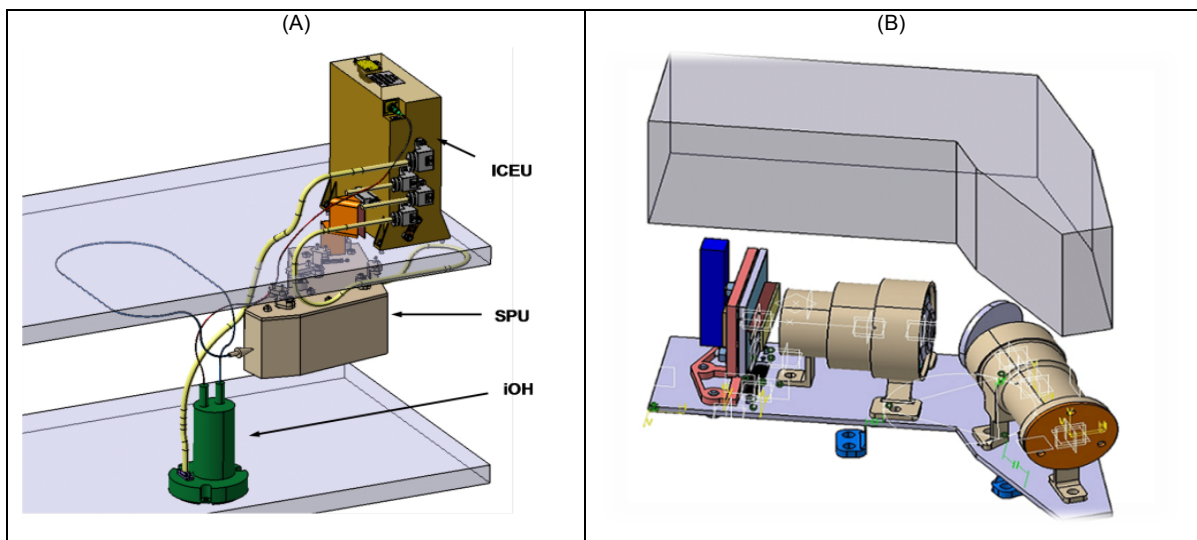


Figura 8. (A) Diseño del espectrómetro dentro del laboratorio analítico *Drawler*. (B) Diseño del espectrómetro. Créditos: ESA e INTA-Centro de Astrobiología.

Por todas estas características, la técnica Raman es una de las mejores soluciones que ha escogido la Agencia Espacial Europea a la hora de

construir instrumentación para la investigación planetaria. Hoy en día, el instrumento se encuentra en fase C de diseño, habiéndose establecido varios prototipos y probado varios sistemas de pruebas. Aunque la mayor parte del prototipo se ha diseñado en el Instituto Nacional de Técnica Aero-espacial, paralelamente se ha desarrollado en la Unidad Asociada UVa-CSIC al Centro de Astrobiología, un simulador del sistema RLS (Raman Laser Spectrometer) (Figura 9) imitando el método de trabajo dentro del laboratorio analítico para establecer los siguientes objetivos:

- Consolidación del método de trabajo del instrumento (niveles de irradiancia, autofocus y algoritmos de procesamiento).
- Incremento de las capacidades de la técnica Raman sobre objetivos geológicos (material análogo, análisis en polvo, etc.).
- Un refinamiento en la coordinación de trabajo con los otros instrumentos del consorcio tanto en las decisiones tácticas como en el modo automático de trabajo.

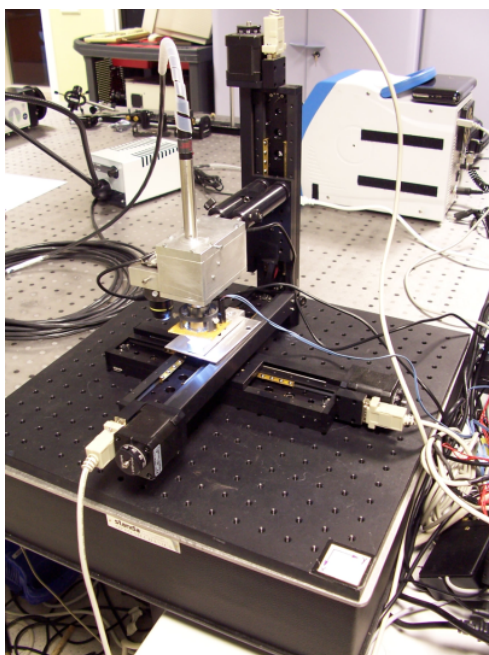


Figura 9. Simulador del sistema RLS desarrollado en la Unidad Asociada. Créditos: Unidad Asociada Uva-CSIC.

El instrumental cuenta con las siguientes características:

- Una fuente de excitación laser de 533 nm, capaz de proveer 400 medidas individuales por ciclo.

- La potencia de irradiancia sobre la muestra es 0.6-1.2 kW/cm² (el límite superior se encuentra en discusión considerando las muestras termolábiles y el daño térmico que pueden recibir las especies que se busque analizar).
- El rango espectral se halla entre 150 a 3800 cm⁻¹, de manera que se pueden obtener las vibraciones fundamentales de materiales basálticos, oxyhidróxidos, compuestos orgánicos, compuestos acuosos, agua e hidroxilos.
- La resolución espectral se encuentra en 6 cm⁻¹ por debajo de la región de 2000 cm⁻¹ y 8 cm⁻¹ para la región superior hasta el límite en 3800 cm⁻¹.
- El tamaño de spot será de 50 µm para asegurar su compatibilidad con todas las herramientas del consorcio.

Además, el sistema trabajará en dos modos de operación distintos dependiendo de la situación: (1) para decisiones tácticas, el sistema RLS realizará escaneos rápidos y análisis preliminares, (2) para análisis estándar, un modo automático preconfigurado [9].

2.3. Referencias

- [1] J. L. Vago, M. Coradini, ExoMars and EREP Teams (2012): Concepts and Approaches for Mars Exploration. LPI, Houston TX (USA)
- [2] Página Oficial de la ESA: <http://exploration.esa.int/science-e/www/area/index.cfm>.
- [3] J. Vago (2006): ExoMars: Searching for Life on the Red Planet. ESA bulletin 126.
- [4] M. Roe (2008): ExoMars Rover Vehicle. European Industrial Day TAS-I Turin, 2008.
- [5] Exomars Driller System. www.selex-es.com.
- [6] C. R. Cousinsa, M. Gunnc, B. J. Prossere, D. P. Barnes, I. A. Crawford, A. D. Griffiths, L. E. Davis, A. J. Coates (2012): Selecting the geology filter wavelengths for the ExoMars Panoramic Camera instrument. Planetary and Space Science Volume 71, Issue 1, Pages 80–100.

[7] V. Ciarletti, D. Plettemeier, S. M. Clifford, P. Cais, A. Herique, W. Kofman, S.E. Hamran, and the WISDOM team (2012): Wisdom a gpr for the exomars rover mission. International Workshop on Instrumentation for Planetary Mission 1126.

[8] J.L.Josset, F. Westall, B.A. Hofmann; J.G. Spray, C. Cockell, S. Kempe, A.D. Griffiths, A. Coradini, L. Colangeli, D. Koschny, D. Pullan, K. Föllmi, L. Diamond, M. Josset, E. Javaux and F. Esposito (2011): CLUPI, a high-performance imaging system on the rover of the 2018 mission to discover biofabrics on Mars. EPSC-DPS Joint Meeting 2011, October in Nantes, France.

[9] Página del Instrumento Raman ExoMars, INTA: <http://auditore.cab.inta-csic.es/rls/>.

3. Capitulo II – Tenerife como posible análogo marciano

3.1. Introducción

Un análogo terrestre se define como “un afloramiento o ambiente en más de un sitio en la Tierra que presenta condiciones geológicas o medioambientales similares a las halladas en otros cuerpos extraterrestres como Marte o la Luna”. Principalmente, estos ambientes son estudiados para obtener una predicción de las capacidades y una interpretación de datos obtenidos de los laboratorios robóticos, sondas, satélites, etc. De esta forma, mediante la optimización de las opciones en los instrumentos y sus parámetros operacionales en análogos terrestres, se puede maximizar nuestras probabilidades de éxito en las misiones planetarias.

Para el caso concreto de Marte, es necesario buscar zonas que posean procesos similares al planeta rojo y entre ellos los más importantes son:

- Procesos que modifican y forman la superficie en ambientes áridos y zonas polares (procesos eólicos, periglaciares, evaporíticos, alterativos por meteorización, etc.).
- Procesos volcánicos y glaciares (explosivos, efusivos, hidrotermales).
- Procesos tectónicos.
- Procesos magmáticos y procesos de formación de rocas, impactos y radiación.

En cuanto a los procesos volcánicos, donde se incluyen erupciones efusivas, explosivas, alteraciones hidrotermales, ash-fall (formaciones de Lapilli), lodo volcánico y lahares, etc., un gran número de sitios han sido usados como análogos. Entre ellos Hawai ha sido escogido con mayor frecuencia e interés por los científicos que estudian Marte, especialmente para:

- El estudio de las erupciones ocurridas y los emplazamientos de lava en Marte.
- El análisis de las estructuras basálticas como calderas, rifts, y procesos de meteorización.
- Comprobación de los Rovers e instrumentación.

Aunque no son el único sitio de carácter volcánico, las Islas Canarias poseen ciertas ventajas sobre las Islas Hawaianas, observándose afloramientos con más de 20 Ma en comparación con Hawaii que presenta 6 Ma. Esto es debido a que las zonas más antiguas de Hawaii permanecen sumergidas mientras que la masa basáltica canaria permanece siempre visible debido a la generación catastrófica de las islas en las etapas tempranas. Además, las Islas Canarias no son los prototipos volcánicos de punto caliente para algunos autores y esto podría repercutir en la evolución magmática del archipiélago. En las islas, especialmente en la isla de Tenerife, se pueden apreciar magmas alcalinos bien diferenciados en la mayoría de la masa basáltica, así como material ígneo toleítico y lavas muy bien diferenciadas (fonolitas y traquitas) en la zona central de la isla. Además, la pobreza de la vegetación en comparación con Hawaii provoca poca alteración del material volcánico debido a la actividad biogénica.

3.2. Mineralogía de Marte

En Marte se ha detectado una gran familia de especies minerales tanto de tipo volcánico primario como materiales de alteración. Los minerales no son solamente de tipo primario, sino también originados por diferentes procesos ocurridos en la superficie como cráteres de impacto, alteración hidrotermal, etc. Las medidas han sido obtenidas a través de los orbitadores (Mariner 9, Viking Orbiters, Phobos 2, Mars Global Surveyor, Mars Odyssey y MSL) y de los *landers* (Viking Landers 1 y 2, Mars Pathfinder y Mars Exploration Rover Mer), así como con los estudios petrológicos, mineralógicos, químicos e isotópicos de los meteoritos marcianos SNC (Shergotittas-Nakhlitas-Chassignitas). Por último, se destacan las medidas realizadas sobre materiales análogos que han resultado ser especialmente muy buenos modelos para interpretar los resultados obtenidos por los orbitadores y *landers* [1].

Todas las familias de especies minerales que se detallan a continuación han sufrido alteraciones en función del ambiente geodinámico que se encuentran en la superficie de Marte. Generalmente, las tres hipótesis sobre los procesos de alteración son las siguientes: alteración hídrica y procesos

evaporíticos, hidrotermalismo, procesos de alteración atmosférica y subaérea [2].

Los procesos de alteración hídrica están relacionados con los descubrimientos de los materiales sedimentarios en Meridiani Planum y los depósitos de sulfato detectados por la Mars Express [3, 4]. Se supone que los procesos relacionados con sulfatos se deben a la alteración ácida y su deposición generada por la evaporación del agua.

Los procesos de hidrotermalismo se fundamentan a través de las especies minerales detectadas en los meteoritos SNC, de ciertos afloramientos detectados en Marte (lavas almohadilladas y hialoclastitas) y de la composición del regolito íntimamente relacionado con la actividad volcánica marciana [5, 6, 7]. Los procesos hidrotermales se han dado a lo largo de todas las eras geológicas en Marte en casi toda su superficie, pero especialmente en sus 1000 millones de años de evolución.

Por último, en la literatura relacionada [3, 5] hay indicios de que los procesos de alteración subaérea y atmosférica son los responsables de crear la formación de las propiedades recientes del regolito teniendo en cuenta la atmósfera e hidrósfera [7].

Los silicatos primarios existentes en Marte poseen una composición basáltica de tipo andesítica, según indican los resultados obtenidos a través de orbitadores y landers [2]. La mayor proporción de minerales observados en Marte se corresponden a olivinos, piroxenos y plagioclasas, aunque también se ha detectado la existencia de minerales de tipo feldespático (lo cual marca una diferenciación magmática en los materiales ígneos). Los olivinos se encuentran en gran cantidad en varias zonas de Marte, como por ejemplo en el cráter Gusev. Con respecto a los piroxenos se han detectado del tipo clinopiroxenos con alto contenido de Ca (HCP) y ortopiroxenos con bajo contenido de Ca (LCP) particularmente en la zona de Noachian Age [4]. También se ha detectado una gran cantidad de basalto alterado, contribuyendo a un enriquecimiento en la familia de los filosilicatos. Así mismo, hay que tener en cuenta la existencia de zeolitas [8], las cuales se podrían considerar como posibles reservorios de agua en la superficie de Marte [9].

En el caso de los filosilicatos, se encuentran las arcillas (como serpentina o caolinita) y talcos, los cuales son las fases que más típicamente resultan de las alteraciones de los silicatos primarios debido a la presencia de agua. Los filosilicatos que se esperan encontrar en Marte son aquéllos con altas concentraciones de Fe como minesotaita (producto de la fayalita o la greenalita) pertenecientes al grupo de la serpentina [2]. También se ha sugerido que otros minerales arcillosos del grupo de la esmectita como la nontronita y montmorillonita se podrían encontrar presentes en la superficie de Marte (basándonos en los distintos análogos terrestres estudiados hasta el momento) [10]. El espectrómetro infrarrojo OMEGA de la Mars Express ha detectado señales que podrían estar producidas por este tipo de arcillas en la zona sur de Nochian Crust, entre ellas la nontronita (rica en Fe), saponita (rica en Mg) y la montmorillonita (rica en Al). Este hecho nos hace suponer la existencia de condiciones climáticas muy específicas con una gran abundancia de agua líquida (permitiendo la existencia de kaolinita), incluso superior a la requerida para la formación de sulfatos [11].

Los óxidos, generalmente propuestos en la superficie de Marte, son debidos a la coloración del planeta y también se pueden encontrar usualmente en las zonas de alteración en la Tierra. La mayor cantidad de fases identificadas son variantes de la hematite (desde la variedad microcristalina roja a la variedad gris), goethita y magnetita. En las últimas misiones, una de las mayores innovaciones de las misiones MER era la espectroscopia Mössbauer (MIMOS - Miniaturised Mossbauer Spectrometer) que es capaz de identificar las distintas fases de hierro [12], en donde se ha podido detectar la presencia de diferentes nanofases teniendo en cuenta el punto de vista magnético, como así también sulfatos con contenido Fe^{3+} , aunque también se han propuesto varios óxidos como feroxihita.

Los sulfuros y los sulfatos son un hecho clave en la evolución mineralógica de la superficie de Marte. La gran concentración de sulfuros es causada por la presencia de sulfatos resultado de la alteración de los materiales primarios de origen basáltico. Los resultados a través del instrumento (mini-TES y Mossbauer) demuestran la existencia de carbonatos y sulfatos de hierro hidratados como la copiapita, rozenita o szomolnokita en los afloramientos de Meridianni Planum [12, 13]. La mayor cantidad de especie mineral en la

familia de los sulfatos identificados se corresponde a la jarosita, yeso y sulfatos de magnesio, además de algunos casos puntuales de sulfatos de calcio [14]. En la literatura se barajan varias hipótesis sobre el origen de los mismos, siendo la más aceptada la del carácter volcánico como fuente de los mismos debido al SO₂ emitido por los volcanes [15].

Los carbonatos al igual que los sulfuros y sulfatos son muy importantes a la hora de su consideración con respecto a la evolución de la superficie de Marte. Los carbonatos representan los testigos más antiguos de la interacción entre la atmósfera, hidrosfera y la litosfera; éstos podrían haberse generado debido a la intensa actividad volcánica que emite una gran cantidad de gas a la atmósfera induciendo un efecto invernadero y no permitiendo la existencia de agua líquida en la superficie por largos períodos de tiempo [16]. El Rover MER Spirit parece que ha sido capaz de detectar trazas de carbonatos (<5%) en el regolito marciano en la zona del cráter Gusev aunque podrían ser atribuibles a ciertos sulfatos de hierro. El hallazgo de carbonatos Ca-Mg-Fe en los meteoritos ALH84001 y la existencia de siderita en los meteoritos SNC (relacionados con una paragénesis evaporítica) refuerzan las consideraciones sobre la existencia de los mismos en Marte [5, 17].

3.3. Selección de los lugares de muestreo de Tenerife

Considerando la mineralogía de Marte hallada hasta el momento, se seleccionaron diferentes zonas de Tenerife teniendo en cuenta las distintas eras geológicas de las Islas y la mineralogía así como la geodinámica y geofísica del sitio (Figura 10 y 11).

Mineralogía de Marte		Mineralogía de Tenerife	
<p>Con Contenido en Hierro</p> <ul style="list-style-type: none"> Goethita Hematite Jarosita Kieresita Maghemita Olivino Piroxeno 	<p>Intereses del Origen y de la alteración en Marte:</p> <ul style="list-style-type: none"> Algunos resultados geológicos revelan una complejidad notable y procesos similares a los ocurridos en la Tierra en el proceso de formación Las diferencias que se generan entre los factores que modifican los productos primarios debido a la erosión, el vulcanismo, hidrotermalismo, etc. 	<p>Con Contenido en Hierro :</p> <ul style="list-style-type: none"> Goethita Hematite Magnetita Olivino Piroxeno 	<p>Intereses del Magmatismo Canario:</p> <ul style="list-style-type: none"> Los montes submarinos y los sedimentos submarinos contienen restos de las rocas volcánicas como productos de alteración El escudo donde sustenta (shield-building) se caracteriza por basalto alcalino y lava traquibasáltica Las variaciones que reciben las rocas con composición traquítica y fonolítica. Rejuvenecimiento de los materiales ígneos
<p>Sin contenido en Hierro</p> <ul style="list-style-type: none"> Plagioclasa Feldespatos Carbonatos Zeolitas (posible) 		<p>Con Contenido en Ti</p> <ul style="list-style-type: none"> Anatasa Rutilo Ilmenita 	

Figura 10. Cuadro comparativo entre la geología y mineralogía de Marte y Tenerife, teniendo en cuenta las familias minerales explicadas.

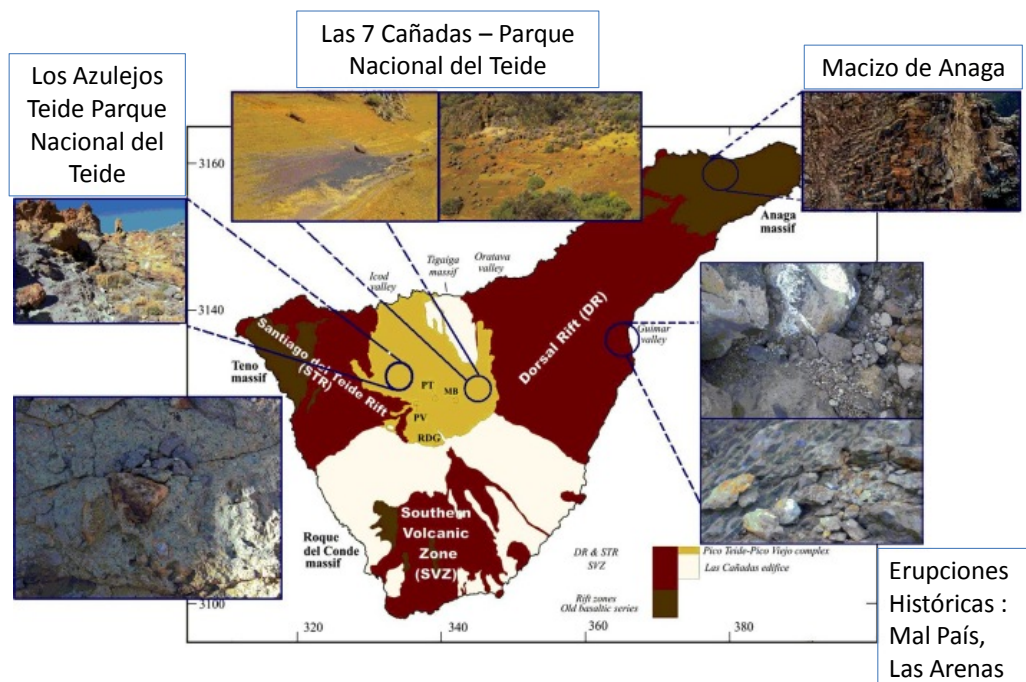


Figura 11. Mapa simplificado de Tenerife con las distintas eras geológicas y erupciones, junto con las zonas elegidas de Tenerife.

3.3.1. Vulcanismo histórico

3.3.1.1. Volcán de las Arenas Negras

El vulcanismo histórico de Tenerife data desde hace aproximadamente 500 años con varias erupciones como la de Fasnía (1704), Garachico (1706), Chahorra (1798) y el Chinyero (1909). La mayoría de estas erupciones se corresponden a lavas basálticas alcalinas con fenocristales de olivinos y augíticos y en algunos casos con traquibasaltos y fonolitas [18]. El volcán de las Arenas Negras entró en erupción el 2 de febrero de 1705 (Figura 12) en el interior de una pequeña caldera a 6 km de las erupciones del volcán de Fasnía y el volcán de Siete Fuentes. Se generó un solo cono de 113 m de altura con una actividad de 54 días y varias coladas. Una de las coladas alcanzó los 9 km a lo largo del valle de Güimar, deteniéndose poco antes de llegar al mar. La erupción se produjo a lo largo de la fractura de dirección N 40°E con 10 km de longitud siendo un tipo de actividad estromboliano y un índice de explosividad VEI no mayor de 2 [19]. Las lavas son de tipo AA y surgieron en su mayor parte desde un salidero entre el cráter y la pared de basaltos antiguos que limita al oeste con la pequeña caldera de Pedro Gil. El espesor medio de las coladas varía entre 8 y 10 m cerca del cráter y de 2 a 3 m para las partes distales de este volcán. Los flujos lávicos están encajados en el valle de Güimar y cubren una superficie de 350.000 m² [20].

Este volcán junto con otros pertenecientes al sistema mismo eruptivo (Fasnía-Siete Fuentes-Las Arenas) tienen una estructura mineralógica y textura similar. Se trata de basaltos porfídicos olivínico-piroxénicos con fenocristales idiomorfos de tamaños milimétricos. Los olivinos son forsterita 60-80% y los clinopironexos en su mayoría augitas. La matriz se basa en plagioclasa, augita, olivinos y opacos de distinto tamaño [20, 21].



Figura 12. Imagen del volcán de las Arenas, Tenerife, Islas Canarias.

3.3.1.2. Lavas Negras/Narices del Teide

Es una de las últimas erupciones ocurridas en la isla, su ubicación está cercana al edificio central de Las Cañadas y posee varios nombres, entre ellos, volcán de Chahorra o Narices del Teide (Figura 13). El volcán se encuentra en un lateral del sistema Teide-Pico Viejo, éste entró en erupción entre el 9 de junio y 8 de septiembre de 1798, formándose nueve bocas que dieron lugar a una colada de materiales negros que se extiende por el sector sur de la caldera. El material ígneo erupcionado es una lava muy fluída con un magma a muy alta temperatura tipo Pahoehoe. Los materiales lávicos de naturaleza félsica presentan un alto grado evolutivo. En su última erupción (1798) se ha hallado una fonolita de textura vitrofídica constituída por numerosos fenocristales idiomorfos de anortosa-anortoclasa que llegan a formar glomérulos, algunos cristales de clinopiroxenos y opacos (óxidos). La matriz basáltica es vítrea muy alcalina con feldespatos también alcalinos [22].



Figura 13. Imagen del volcán Chahorra con la erupción de las Lavas Negras, Tenerife, Islas Canarias.

3.3.1.3. Volcán de las Cuevitas/Boca Cangrejo y volcán del Chinyero

El volcán de las Cuevitas/Boca Cangrejo y el volcán del Chinyero (volcanes de corta duración) se localizan en la dorsal noroeste y entre ambos volcanes hay una distancia que no supera los 2 km.

El volcán de Boca Cangrejo (Figura 14) está compuesto por un cono estromboliano de lapilli-cenizas presentando un alineamiento de las bocas eruptivas y el cráter principal está determinado por la dirección de la pendiente sobre la que se asienta. Las lavas emitidas, de escasa potencia de erupción y muy ramificadas, se derramaron por la ladera. El magma contiene escasos mesocristales de clinopiroxenos augíticos y microcristales de anfíboles con zonas de procesos de oxidación junto a mesocristales de plagioclasas. Todos estos cristales se encuentran incluidos en una matriz hipocristalina vesicular en la que pueden observarse texturas de inmiscibilidad tratándose composicionalmente de una basanita con una diferenciación intermedia con respecto al volcán del Chinyero [22, 23].



Figura 14. Imagen del volcán de Boca Cangrejo, Tenerife, Islas Canarias.

El Chinyero fue uno de los últimos volcanes en entrar en erupción en la isla de Tenerife dentro del municipio de Santiago del Teide el 18 de noviembre de 1909 (Figura 15). Los materiales en este entorno volcánico se corresponden a un material basáltico. También, hay otros materiales más recientes constituidos por conos, lavas y lavas de MalPaís que se establecen en islotes entre los materiales de mayor edad geológica. Con respecto a su petrología se corresponde a un basalto máfico constituido por fenocristales de augita diopsídica con incrustaciones de titanio, cristales de olivinos alotriomorfos y cristales de feldespatos y plagioclasas idiomorfos. Los materiales opacos se presentan de forma puntual sobre una matriz hipocristalina máfica constituida por plagioclasas, olivinos y clinopiroxenos [22].



Figura 15. Imagen del volcán de Chinyero, Tenerife, Islas Canarias.

El volcanismo marciano está dominado por una naturaleza basáltica, lo cual se fundamenta por la infinidad y variedad de observaciones desde el punto de vista geoquímico y mineralógico [24, 25]. Teniendo en cuenta que la mayoría de las rocas identificadas en Marte son de tipo basáltico, con una composición de tipo olivínica, piroxénica y plagioclásica, no se han encontrado evidencias sobre el reciclado del manto para producir materiales ígneos más evolucionados como el granito [26]. Éste es uno de los hechos más importante a la hora de estudiar vulcanismo reciente, porque nos podría dar idea de los procesos ocurridos en la geología marciana primitiva y entender la evolución de materiales ígneos marcianos mediante los tipos de materiales, las proporciones minerales, las composiciones y las texturas.

Por otro lado, es necesario entender otros factores que pueden cambiar la cristalización de los materiales primarios como la alteración hidrotermal [2, 27]; factores que son capaces de producir una alteración de la estructura o cambiarla, generando nuevos productos debido a la interacción con fluidos hidrotermales. Estos procesos en los entornos tinerfeños han sido documentados pero hasta el momento no han sido usados para compararlos con Marte [28, 29]. Un ejemplo a citar serían los resultados de las observaciones obtenidas por satélites y Rovers en el cráter Gusev, donde se muestra una zona rica en olivinos con la existencia de productos de alteración debido a procesos relacionados con agua y meteorización [30].

3.3.2. Lavas Almohadillas del macizo de Anaga

La actividad volcánica submarina es muy importante porque es la actividad volcánica más extendida y más abundante en la superficie de la Tierra. Los afloramientos volcánicos submarinos se pueden observar en una gran variedad de tamaños, formas y composiciones, desde 1 cm hasta 2 km de espesor en la parte superior de la corteza oceánica creada en las dorsales oceánicas o centros de expansión.

Si nos centramos en los volcanes activos ubicados en islas (como por ejemplo los ubicados en Islas Canarias), se identifica que éstos comienzan como pequeños volcanes submarinos en aguas profundas con acumulaciones de lavas submarinas, hialoclastita y rocas intrusivas. En los pequeños centros de expansión, adyacentes a las masas de tierra y donde

los nuevos volcanes comienzan su actividad, el magma se encuentra con gruesas capas de sedimentos saturados de agua comúnmente no consolidados. En esta situación, la mayor parte del magma no puede llegar a la superficie quedando en el fondo del mar extendiéndose lateralmente sobre los sedimentos blandos para formar complejos intrusivos. Curiosamente, estos afloramientos submarinos conservan en determinadas zonas el registro geológico en la tierra debido al resultado de colisiones de placas [31]. En general, las diferentes características y composición de estos flujos de lava son el resultado de un equilibrio entre la refrigeración y composición basáltica, entre ellos, se encuentran las lavas almohadilladas (pillow lavas), flujos lobulados de lava (lobate lava flows) y otros tipos de flujos como los *sheet flow* (Figura 15). Los experimentos indican que las formaciones de lavas almohadilladas suelen crearse cuando hay una baja tasa de efusión de lava y las pendientes de inclinación son muy suaves.

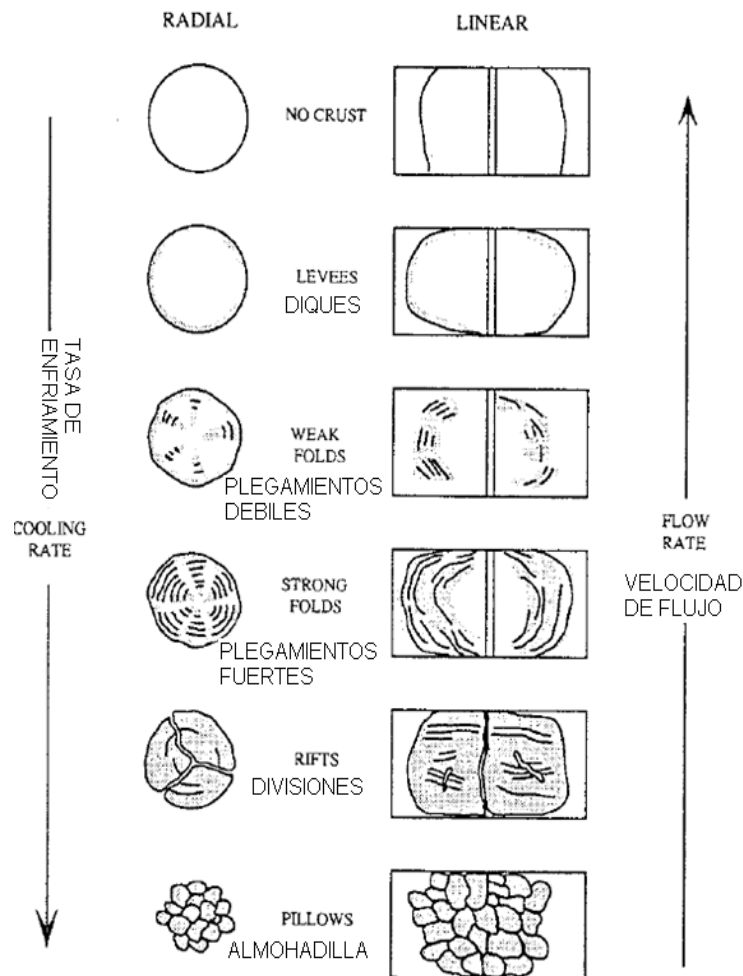


Figura 15. Diagrama esquemático con los efectos de las tasas de enfriamiento y las tasas de afloramiento de lavas, teniendo en cuenta las formas y texturas [32].

Las lavas almohadilladas reciben su nombre debido a su forma aproximadamente esférica o redondeada en forma de almohada. Las superficies vidriosas de estas estructuras no son suaves ya que poseen grietas y ondulaciones. Algo muy curioso de estas estructuras es que la corteza exterior es de forma adyacente a la difusión de las grietas, que actúan como versiones pequeñas de las cordilleras oceánicas.

Como se ha mencionado, estos afloramientos se pueden encontrar en una gran variedad de formas incluyendo forma esférica con estructura de bulbo, aplastadas, alargadas y tubulares, etc. Las lavas almohadilladas constan de tubos interconectados que varían en diámetro de varias decenas de centímetros hasta varios metros con tamaños típicos de los 0.5-1 m [32] con el siguiente mecanismo de crecimiento (Figura 16):

1. Extensión uniforme: la lava inyectada se acomoda sobre la superficie fría formándose entonces una nueva capa.
2. Estiramiento localizado: se forman rupturas de la superficie fría por los cambios térmicos, produciéndose un estiramiento de la capa nueva y creando grietas en el interior.
3. Difusión simétrica: el agrietamiento de la capa fría se produce de forma simétrica. La nueva capa crece entre los bordes de la ruptura de la antigua.
4. Extrusión como pasta de dientes: La lava es expulsada del cuerpo desde el frente, la parte superior o lateral de la anterior lava almohadillada y la nueva capa se desarrolla por la difusión asimétrica.

El interior de las almohadas se enfría más lentamente que la capa exterior de cristal templado siendo por lo tanto, más cristalina. Este proceso de cristalización se produce a bajas velocidades de enfriamiento progresivo hacia el interior resultando una gran variedad de texturas de rocas y cristalinidades en forma radial [33].

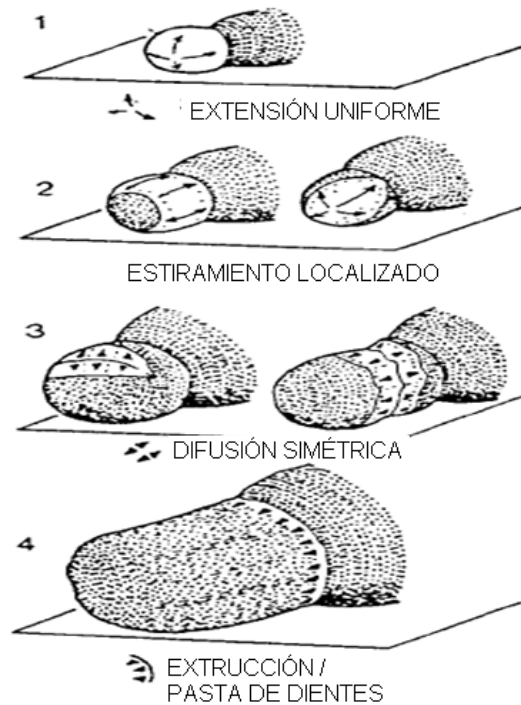


Figura 16. Modelo esquemático del proceso seguido por las lavas almohadillas (pillow lavas) de acuerdo a los cuatro niveles posibles [32].

Desde el punto de vista petrológico las lavas almohadilladas, tanto del fondo marino como de tierra, son de carácter basáltico hacia el andesítico, encontrándose también lavas almohadilladas muy raras con composiciones riolíticas (composición de lava muy fluida) y con una composición ultramáfica que proceden fundamentalmente del Arcaico, aunque no todas (llamadas komatiitas). Este último tipo suele tener una concentración de MgO más alta que los basaltos, además, estas lavas almohadilladas fueron expulsadas a temperaturas muchas más altas obteniéndose una mayor fluidez. La composición de estos materiales magmáticos informan que el manto de la Tierra ha sido más caliente en el pasado que hoy en día.

Con respecto a las alteraciones sufridas se destaca que la mayoría suelen ser de origen hidrotermal debido a la masa de agua que se filtra en los ambientes subaéreos o a través del agua marina en el caso de ambientes submarinos causando la palagonización del vidrio basáltico, basándose en el proceso de hidratación en gran relación con la temperatura [34].

La zona elegida donde se encuentran las lavas almohadillas en Tenerife se localiza en el macizo de Anaga, en el apéndice al noreste de la isla de Tenerife. Este macizo posee extensión aproximada de 13 km de ancho y 26

km de largo con una altura de 1025 m sobre el nivel del mar. Además, el afloramiento cuenta con una incisión de barrancos estrechos de hasta 500 m de profundidad con una tendencia NS a N-NE y S-SE (Figura 17).

La zona de Anaga comenzó a crecer en el Mioceno tardío y terminó en el Plioceno entorno a 3,3 Ma [35]. La evolución petrológica del macizo de Anaga se inició con una actividad basanítica alrededor de las 8 Ma, basalto alcalino alrededor de 5,8 Ma y, una vez más, la actividad basanítica hace 4.2 Ma [36]. Las series de Anaga se caracterizan por dos discordancias [37] entre 7 y 4 Ma de edad [35]. La zona norte está formada por la serie inferior y afloramientos en forma de arco cóncavo en la zona norte con un radio estimado de 10-14 km [35, 37, 38]. Los materiales emitidos son muy fluidos con coladas de espesor muy reducido cuyo resultado es un apilamiento de gran cantidad de coladas. La serie media se encuentra muy erosionada con rocas basálticas y fonolitas que cubren la serie inferior y se inclinan hacia el mar. La serie superior se compone de la nivelación de los flujos de basalto subhorizontales, difiere morfológicamente y es más resistente que las unidades más antiguas. Las tres series están atravesadas por numerosos diques formando enjambres bien definidos con dirección NNO-SSE, E-NE y O-E.



Figura 17. Imagen de la zona de Anaga, Tenerife, Islas Canarias.

Como se ha mencionado antes, Tenerife podría ser una zona de referencia para la investigación de desarrollo tecnológico de misiones para estudios interplanetarios como su implicación astrobiológica [38, 39, 28]. El enfoque del estudio de lavas almohadilladas en esta zona, es doble: astrobiológico y astrogeológico ya que en los últimos análisis se ha indicado que en Marte existen edificios análogos a tuyas terrestres y edificaciones volcánicas subaéreas [40, 41].

De esta manera, las tuyas terrestres están caracterizadas por lavas almohadilladas y hialoclastitas. Básicamente, tanto tobas (tipo de roca ígnea volcánica, ligera, de consistencia porosa, formada por la acumulación de cenizas u otros elementos volcánicos) como brechas (conglomerado de fragmentos angulares de roca de tamaño superior a 2 milímetros unidos por un cemento natural) están compuestas por vidrio basáltico, un material que en las condiciones de baja temperatura y en un ambiente acuoso sufre alteraciones de tipo palagonización [42]. Teniendo en cuenta que la palagonización actúa como sellante preservando los depósitos de hialoclastita y lavas almohadilladas, se puede hacer una analogía como base preliminar para futuras investigaciones planetarias, como es el caso de Marte [43]. En la zona de las regiones de Acidalia, Elysium Planitia, Amzonis Planitia hay indicativos de interacción material ígneo/agua y se presentan varios ejemplos y depósitos con características morfológicas parecidas a los análogos terrestres donde hay material volcánico con lavas almohadilladas/hialoclastite que se propone en el presente capítulo [6, 40, 41]. Aunque los compuestos estudiados aquí no coinciden exactamente con el paisaje marciano, las evidencias de este tipo de volcanismo en Canarias pueden contribuir al estudio de los ambientes volcánicos de Marte de esta índole.

El otro punto de vista, es el de realizar investigaciones astrobiológicas debido a que, últimamente, solo los sedimentos estaban considerados como hábitats para la actividad microbiológica, dejando muchas familias de material volcánico inexplorado. Sin embargo, estudios recientes han demostrado que los vidrios basálticos alterados por interacción hidrotermal son capaces de convertirse en hábitats para la vida, después de la erupción y cuando la

temperatura alcanza un valor de 113°C (siendo ésta la temperatura más tolerable para la vida) [44, 45].

3.3.2. La caldera de Las Cañadas, la llanura de Ucanca y las coladas del Teide

El origen de Las Cañadas en Tenerife es un tema muy debatido debido a que existen varias hipótesis sobre su origen: explosión, colapso de la caldera y deslizamiento de caldera. Entre los trabajos e investigaciones realizadas, el más refutado es el debido al deslizamiento pudiendo ser vertical o lateral. No obstante, actualmente, hay que tener en cuenta que la zona de Las Cañadas es un área activa en el campo de emisión difusa [46], en especial, la emisión de concentraciones de H₂ y CO₂ en la zona de la pared de la caldera y en la zona del Roque García observándose anomalías debido a la distribución de la permeabilidad [47].

La evolución del volcanismo en la zona central de Tenerife se divide en tres episodios principales que se pueden resumir en los siguientes:

1. Un período inicial de fisura volcánica, donde los primeros magmas fueron erupcionados desde el manto directamente a través del fondo oceánico formando el escudo basáltico como base de la isla.
2. El período central de volcanismo donde el magma de carácter basáltico empieza a diferenciarse, formando un complejo central variando su composición de basáltica a fonolítica. Los magmas producidos en esta etapa formaron el edificio de la caldera de Las Cañadas y, posteriormente, el complejo de Pico Viejo. Las erupciones de la zona de Las Cañadas cubren casi toda la parte sur de Tenerife (Bandas Sur) y los sectores del norte (macizo de Tigaiga y valle de la Orotava) de la isla.
3. Por último, la construcción del edificio central mediante la erupción de magma de carácter basáltico a lo largo de las zonas de rift orientados a lo largo de NO-SE, NE-SO y N-S. Estas zonas de rift basálticos están caracterizadas por actividades de tipo estromboliano formando spatens, conos, afloramientos de lava basáltico mediante erupciones efusivas [47] y, posteriormente, las erupciones históricas.

Teniendo en cuenta estos episodios, la estratigrafía de Las Cañadas es muy interesante presentando una gran variedad mineralógica. Por ejemplo, J. Martí [48] ha dividido la caldera en dos zonas: La zona alta y la zona baja.

- La zona baja posee una antigüedad de 2 Ma, está compuesta por lavas fonolíticas y basálticas y una menor cantidad de rocas piroclásticas. Entre ellos, se puede distinguir la zona de los Roques García compuesta principalmente por rocas primarias y reconstruida por rocas volcánicas, como ignimbritas, brecha y megabrecha y en menor medida de lavas fonolíticas.
- La zona alta consiste en tres formaciones: La formación de Ucanca (1.57-1.07 Ma), la formación de Guajara (0.85-0.57 Ma) y la zona de Diego Hernández (0.37-0.18 Ma). La formación de Ucanca está compuesta por lavas fonolíticas, y piroclásticas, mayormente con tobas soldadas (welded-tuffs). La formación de Guajara se conforma por tobas soldadas, y tobas sin soldar (non-welded tuff), rocas piroclásticas y algunas lavas basálticas. Por último, la formación de Diego Hernández compuesta por tobas soldadas rocas piroclásticas, mayormente ignimbritas y lavas basálticas [48].

Petrologicamente, la zona de Las Cañadas posee materiales con carácter félsico muy alcalino y con una gran presencia de texturas vitroporfídica y pilotáxica.

En la Figura 18 se muestra un resumen de las principales estructuras volcánicas con la petrología de cada zona [22]. Como se observa hay indicaciones que apuntan a un tipo fonolítico y se presentan fundamentalmente en los domos, independientemente de sus diferencias temporales y características de emisión. En los edificios más periféricos presentan una diversidad textural más amplia. Por ejemplo, entre ellas vale mencionar las tefrifonolitas constituidas mayoritariamente por fenocristales de plagioclasa intermedia, minerales máficos de tipo augita sódica, opacos y cristales riolíticos de olivinos, aunque hay fonotefritas más evolucionadas con presencia de feldespatos alcalinos (anortoclasa) y minerales máficos como anfíbol, clinopiroxenos y cristales de olivino [49].

LOCALIDAD	MUESTRAS	TEXTURAS								PARAGÉNESIS MINERAL	TAS	FORMACIÓN	
		porfirica	pilotóxica	vitroporfídica	afanítica	microcristalina	hipocristalina	microlítica	hialofítica				vesicular
Mña Blanca - Fase 1	TFC-550	●					●				felds-alc, san, cpx, <bt, ti-mt	FONOLITA	DOMOS - DOMOS COLADA
El Boquerón	TFC-14	●					●	●			felds-alc, san, <cpx-bt, op	FONOLITA	
Mancha Ruana	TFC-523		●				●	●			san, cpx-bt, ti-mt	FONOLITA	
Montaña Majúa	TFC-412	●	●					●	●		felds-alc, san, <cpx-bt, op	FONOLITA	
Montaña de La Cruz	TFC-411	●	●				●				felds-alc, <cpx, ti-mt	TRAQUIFONOLITA	
Abejera Baja	TFC-1			●					●		san, <cpx-bt, <op	FONOLITA	
Abejera Alta	TFC-542		●				●		●		san, <cpx-bt, op	FONOLITA	
Pico Cabras	TFC-35A			●					●		san, felds-alc, <bt-cpx, op	FONOLITA	
Pico Cabras	TFC-35B								●	●	san	FONOLITA	
Hoya del Abrunco	TFC-536				●		●		●		<felds, cpx, <op	TRAQUIFONOLITA	
Montaña de los Conejos	TFC-422		●				●		●		felds-alc, anf-cpx, op	FONOLITA	
Montaña las Lajas	TFC-527			●				●	●		felds-alc, san, cpx-anf, ti-mt	FONOLITA	
Bocas de Doña María	TFC-419	●					●		●		plag, cpx, <ol,ti-mt	TEFRIFONOLITA	PERIFÉRICOS DEL TEIDE
Montaña Negra	TFC-476	●				●			●		felds-alc,cpx, <ol,op	FONOTEFRITA	

Figura 18. Cuadro resumen de las especies minerales de los volcanes de la zona de Las Cañadas [22].



Figura 19. Imagen de las zonas de la caldera de Las Cañadas, Tenerife, Islas Canarias.

La caldera de Las Cañadas no constituye el único ejemplo de formación por colapso de calderas a través de superposición de depresiones ya que este tipo de formación ocurre en muchos ambientes volcánicos extendiéndose a otras islas, áreas continentales y calderas en áreas asociadas a convergencia de placas tectónicas (Figura 19 y Figura 20). Pero hay que tener en cuenta que estos procesos también ocurren en Marte [49] y diversos autores han utilizado la información derivada de los escudos volcánicos terrestres para la investigación en volcanes extraterrestres. Por ejemplo la caldera del Monte Olimpo, con un colapso de 2.5 km que tomó lugar dentro de una caldera con un diámetro de 85x60 km con una elevación de al menos 2 Km. En ella se puede apreciar, mediante observación por satélite, que han tenido lugar 8 etapas en su secuencia evolutiva, siendo un proceso muy lento comparado con los ejemplos terrestres [50]. Aunque este hecho final no guarde relación en escala temporal a otros sistemas volcánicos terrestres sigue presentando similitudes en términos morfológicos, características tectónicas y por los tipos de erupción [51] y ambos pueden extenderse a la caldera tinerfeña.

Por consiguiente, la zona de la caldera de Las Cañadas, es un buen ejemplo porque en su proceso de formación ha sufrido alternativamente procesos de destrucción y construcción donde los procesos constructivos se vieron envueltos con la acumulación de material volcánico mientras que los destructivos se relacionan con colapsos verticales similares a los afloramientos marcianos. Además, hay que incluir los distintos procesos erosivos y de alteración debidos a distintos factores como de emisión difusa de gases, alteración subaérea, alteración hidrotermal, etc. [51].

La zona de Las Cañadas ha sido muy estudiada desde el punto de vista geológico y morfológico, pero todavía no se han realizado estudios y análisis en profundidad desde el punto de vista aplicado para misiones espaciales. Esto nos permitiría validar los instrumentos de los futuros laboratorios miniaturizados y trasladar este tipo de análogo terrestre sometido a una gran diversidad de procesos geológicos y geoquímicos mediante este tipo de nueva instrumentación [43].

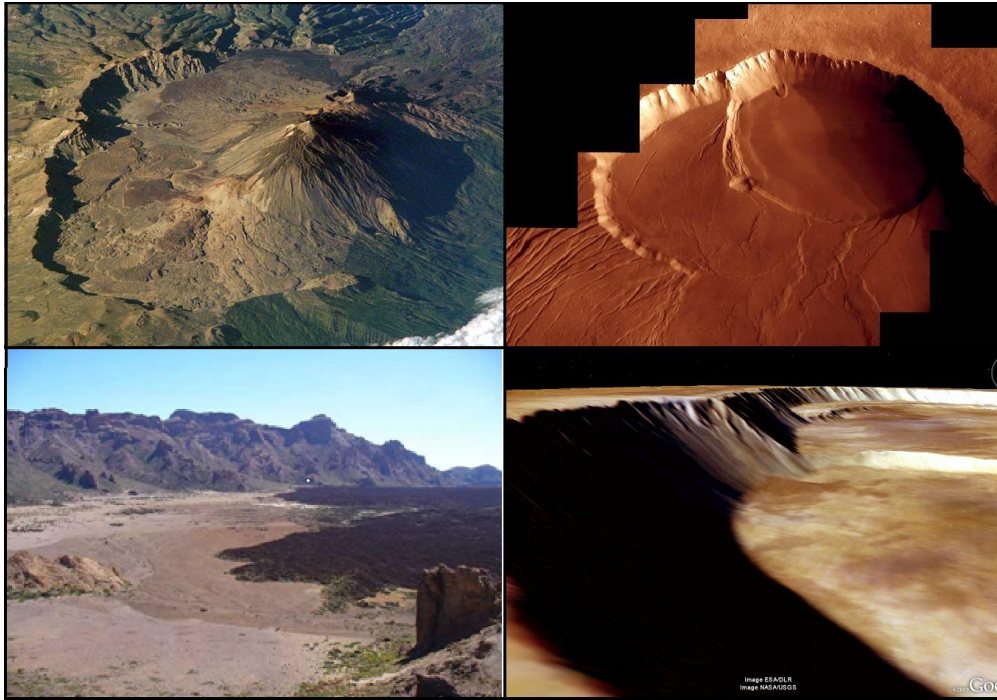


Figura 20. Fotos comparativas entre la estratigrafía de la caldera del Monte Olimpo y la caldera de Las Cañadas. (Créditos: NASA 2000, ESA 2008).

3.3.4. Afloramiento de Los Azulejos

La zona de Los Azulejos es una fosa tectónica de más de un 1 km que posee una tendencia NE-SO y está limitada por la formación de la llanura de Uanca perteneciente a la zona de la estructura de Las Cañadas. Esta formación forma parte de la estructura de la caldera de Las Cañadas, además, está erosionada en el mismo grado que el resto de la caldera y su fase tectónica se encuentra inclinada y se introduce de forma vertical en la formación de Uanca (Figura 21) [47]. Esta zona ha sufrido una fuerte alteración hidrotermal que afecta a la parte baja de la pared de la caldera, en particular, la zona que limita con Los Roques García y la zona de Uanca mostrando (Figura 22) intensos colores azulados, verdes y amarillentos [47]. La coloración azulada se corresponde a la analcima y algunas especies minerales pertenecientes a la familia de la esmectita y al grupo de la illita. La coloración amarillenta se corresponde con estructuras fumarólicas donde se aprecian zonas de circulación de fluidos con especies minerales relacionadas con óxidos de hierro y manganeso. Este tipo de alteración se produjo por medio de fracturas o conductos por donde circulan gases volcánicos y aguas termales que a mayor profundidad están en contacto con rocas calientes o intrusiones magmáticas someras [52].



Figura 21. Fotografía de la zona de Los Azulejos, Las Cañadas, Tenerife, Islas Canarias.

Los procesos alteracionales tipo Azulejos se encuentran en otras zonas como la de Tejeda (Gran Canaria), y, probablemente, comparten el mismo sistema geofísico/geoquímico produciendo una alteración hidrotermal (Figura 23) entre 100 y 250°C de temperatura [53]. Desde el punto de vista mineralógico, algunos autores han estudiado mediante DRX (difracción de rayos X) de muestras de la zona y han hallado la presencia de anortoclasa y sanidina, que, según sus rasgos texturales, se corresponden a una fonolita proveniente del segundo episodio del edificio de Las Cañadas. Aunque se han detectado óxidos de hierro y arcillas correspondientes al grupo illita-clorita-smectita, como se mencionó anteriormente, pero hasta el momento no se ha hecho un estudio en detalle [52].

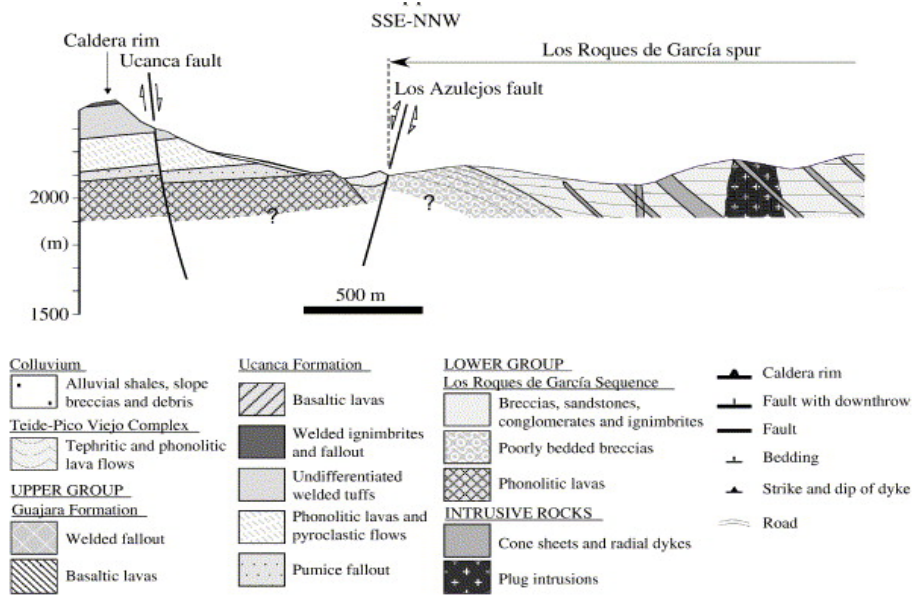


Figura 22. Sección transversal de la formación Cañadas-Ucanca, donde se puede observar la formación de Los Azulejos [45].

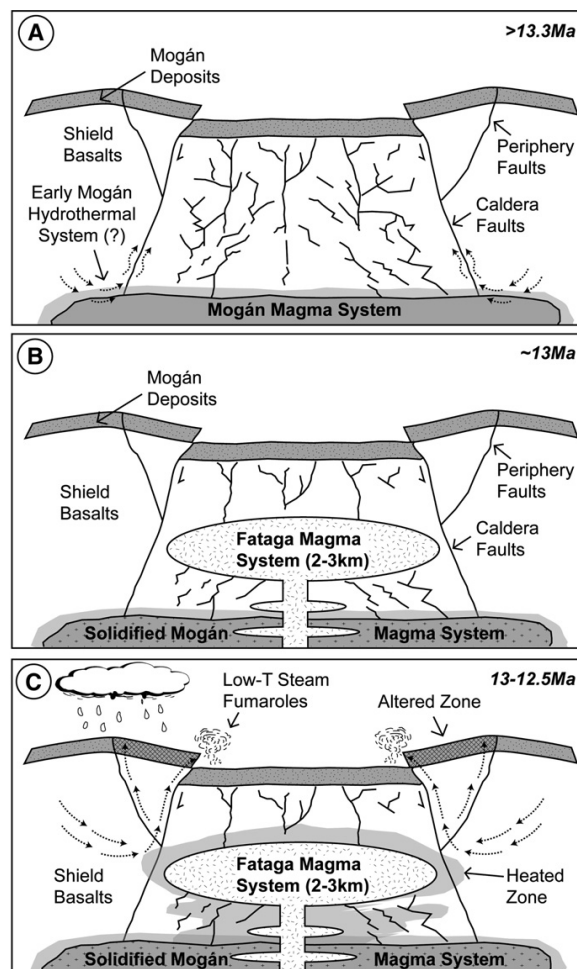


Figura 23. Zona de Mogán, Tejeda (Gran Canaria). Sistema hidrotermal ideado para zonas de alteración tipo Azulejos [53].

Con respecto a la analogía con Marte se podría extrapolar a través de la gran variedad mineralógica perteneciente al pasado marciano donde los productos del volcanismo primario y los procesos alterativos dieron lugar a filosilicatos y arcillas. Por ejemplo, en el cráter Gusev se han detectado productos de alteración como arcillas y filosilicatos (caolinita) en coexistencia con silicatos primarios [30, 54]. Por otra parte, en la zona de Meriadianni Planun se observa la existencia de SO_3^{2-} y Ca a lo largo de todo el afloramiento [2]. Se puede apreciar que la concentración de Mg y Ca es suficiente para la combinación y formación de sulfatos, cloruros y potencialmente, carbonatos donde se permite la neutralización de SO_3^{2-} y PO_4^{3-} [2].

Hay que destacar que los filosilicatos presentes en la Tierra y Marte son de tipo talco y tienen un claro origen relacionado con alteraciones de silicatos primarios. Por consiguiente la zona de Los Azulejos podría convertirse en un análogo terrestre dado que comparte la existencia de arcillas del grupo de las esmectitas y sulfatos [10]. Además, los resultados y los modelos mineralógicos muestran que en Meriadianni Plannun hay un 20% de sílice con gran posibilidad que sea debido a zeolitas, es decir, a un silicato hidratado como posible reservorio de agua en la superficie de Marte [9].

3.3.5. Afloramiento del MalPaís de Güimar

La zona del MalPaís en Güimar es un conjunto volcánico reciente con una edad globalmente inferior a los diez mil años, que está formada por un gran cono y un campo lávico asociado que se extiende hasta la costa. La mayoría de los materiales son de naturaleza basáltica y se incluyen dentro de la serie vulcano-estratigráfica IV, considerando a los materiales más recientemente datados en una edad menor de diez mil años. No obstante, existen pequeños enclaves basálticos más antiguos, pertenecientes a la serie III, que no fueron totalmente sepultados por la erupción más temprana de Montaña Grande y que afloran en varios puntos del MalPaís a modo de islotes. Cabe destacar que esta zona ha sufrido un intenso desmantelamiento debido a la acción erosiva del mar por su flanco este. Los distintos materiales volcánicos y coladas están agrupados en distintas unidades estratigráficas a través de las series, las cuales se han sucedido a lo largo del tiempo y están separadas por distancias erosivas. Estas series se encuentran desde la serie I a IV y

este hecho nos brinda una gran variedad para poder enfocarlo como análogo, dado que a lo largo de esta escala temporal se han dado numerosos procesos de alteración de carácter hidrotermal, subaérea, submarina e interacción con los fluidos volcánicos y erosión. De esta manera, aunque no coincidan geológicamente con los procesos que suceden en Marte, se pueden apreciar, a escala temporal menor, todos los procesos posibles que se pueden dar en una zona y ayudar a explicar y servir como base para los procesos que ocurren en la geología marciana [55]. La geología del MalPaís (Montaña Grande) constituye, sin duda, un punto destacable y notorio ya que es toda la plataforma basal del valle Güimar en la parte SE. En general, la estructura volcánica se configuró por una acumulación sucesiva de piroclastos incandescentes de diferente tamaño, desde finas cenizas y pequeños lapillis hasta escorias y bombas volcánicas. En cuestión de distribución, dominan los materiales tipo escoria, cuya acumulación y compactación dió origen al edificio, donde los depósitos de lapilli se disponen rodeando el cono [56] (Figura 24). Las coladas son lava de tipo “aa” formando el MalPaís, en sí difíciles de transitar y además, otras lavas más suaves (lavas Pahoehoe) de aspecto uniforme que se encuentran cerca de los centros de emisión. Teniendo en cuenta estas circunstancias, puede afirmarse que esta zona ha tenido episodios de tipo explosivo con una gran actividad efusiva [56].



Figura 24. Imagen de la zona del MalPaís, Valle de Güimar, Tenerife, Islas Canarias.

3.5. Conclusiones

A continuación, se presenta una pequeña reseña de los objetivos obtenidos en este capítulo teniendo en cuenta las consideraciones realizadas y los lugares seleccionados:

- Las zonas propuestas se corresponden a casi todas las etapas geológicas de la isla desde la formación cubriendo una zona de hialoclastica y lavas almohadilladas, pasando por las etapas de formación de la caldera, las coladas del Teide hasta las erupciones históricas pudiendo servir como análogo terrestre para los diversos sucesos ocurridos en Marte.
- Las alteraciones sobre el material basáltico cubren un gran abanico, tales como procesos de alteraciones subaéreas (meteorización sobre las coladas volcánicas), alteración hidrotermal a escala microscópica, alteración submarina, alteración hidrotermal subsuperficial (alteración tipo Azulejos) y emisiones difusas de gases de carácter volcánico. Estos procesos han sido comparados con los acaecidos en Marte, permitiendo de esta forma que algunos de ellos podrían ser similares a los ocurridos en las zonas propuestas como análogos terrestres.
- La mineralogía de las zonas cubre gran parte de la propuesta y encontrada en Marte hasta el momento, teniendo en cuenta la descripción realizada anteriormente.

3.4. Referencias

- [1] M. Carr (2007): *The Surface of Mars* (Cambridge Planetary Science). Cambridge University Press.
- [2] V. Chevrier (2007): Mineralogy and evolution of the Surface of Mars: A review. *Planetary and Space Science* 55, 289-314.
- [3] S.W. Squyres, J.P. Gotzinger, R.E. Arvidson, J.F. Bell III, W. Calvin, P.R. Christensen, B.C. Iark, J.A. Crisp, W.H. Farrand, K.E. Herkenhoff, J.R. Johnson, G. Klingelhofer, A.H. Knoll, S.M. McLennan, Jr. H.Y. McSween, R.V. Morris, J.W. Rice, R. Rieder, L.A. Soderblom (2004): In situ evidence for an ancient aqueous environment at Meridiani Planum, Mars. *Science* 306, 1709–1714.

- [4] J.P. Bibring, Y. Langevin, A. Gendrin, B. Gondet, F. Poulet, M. Berthe, A. Soufflot, R. Arvidson, N. Mangold, J. Mustard, P. Drossart (2005): Mars surface diversity as revealed by the OMEGA/Mars express observations. *Science* 307, 1576–1581.
- [5] J.C. Bridges, D.C. Catling, J.M. Saxton, T.D. Swindle, I.C. Lyon, M.M. Grady (2001): Alteration assemblages in Martian meteorites: implications for near-surface processes. *Space Sci. Rev.* 96, 365–392.
- [6] L.P. Keszthelyi, W.L. Jaeger, C.M. Dundas, S. Martínez-Alonso, A.S. McEwen, M.P. Milazzo, Hydrovolcanic features on Mars (2010): Preliminary observations from the first Mars year of HiRISE imaging, *Icarus*, Volume 205, Issue 1, Pages 211-229.
- [7] David W. Leverington (2011): A volcanic origin for the outflow channels of Mars: Key evidence and major implications, *Geomorphology*, Volume 132, Issues 3–4, 15, 51-75.
- [8] V.E. Hamilton, M.E. Minitti (2003): Are oxidized shergottite-like basalts an alternative to “andesite” on Mars? *Geop. Res. Lett.*, 30 (18).
- [9] D.L. Bish, J.W. Carey, D.T. Vaniman, S.J. Chipera (2003): Stability of hydrous minerals on the Martian surface. *Icarus* 164, 96–103.
- [10] A. Banin, T. Ben-Schlomo, L. Margulies, D.F. Blake, L. Mancinelli, E.U. Gehring (1993): The nanophase iron mineral(s) in Mars soil. *J. Geophys. Res.* 98 (E11), 20831–20853.
- [11] F. Poulet, J.P. Bibring, J.F. Mustard, A. Gendrin, N. Mangold, Y. Langevin, R.E. Arvidson, B. Gondet, C. Gomez and the OMEGA Team (2005): Phyllosilicates on Mars and implications for the early Mars history. *Nature* 481, 623–627.
- [12] G. Klingelhofer, R.V. Morris, B. Bernhardt, D. Rodinov, P.A. de Souza, S.W. Squyres, J. Foh, E. Kankleit, U. Bonnes, R. Gellert, C. Schroder, S. Linkin, E. Evlanov, B. Zubkov, O. Prilutski (2003): Athena MIMOS II Mossbauer spectrometer investigation. *J. Geophys. Res.* 108 (E12), #8067.
- [13] M.D. Lane, M.D. Dyar, J.L. Bishop (2004): Spectroscopic evidence for hydrous iron sulfates in the Martian soil. *Geophys. Res. Lett.* 31 -19702.
- [14] G. Klingelhöfer, R.V. Morris, B. Bernhardt, S. Schroder, D.S. Rodionov, P.A. de Souza, A. Yen, R. Gellert, E.N. Evlanov, B. Zubkov, J. Foh, U. Bonnes, E. Kankleit, P. Gutlich, D.W. Ming, F. Renz, T. Wdowiak, S.W. Squyres, R.E.

Arvidson (2004): Jarosite and hematite at Meridiani Planum from opportunity's Mossbauer spectrometer. *Science* 306, 1740–1745.

[15] S. Postawko (1985): Sulfur dioxide and Martian surface temperature (abstract). *Lunar and planetary science conference XVI* 673–674.

[16] R.J. Phillips, M.T. Zuber, S.C. Salomon, M.P. Golombek, B.M. Jakosky, W.B. Banerdt, D.E. Smith, R.M.E. Williams, B.M. Hynek, O. Aharonson, S.A. Hauck II (2001): Ancient geodynamic and global scale hydrology on Mars. *Science* 291, 2587–2591.

[17] D.W. Mittlefehldt (1994): ALH84001, a cumulate orthopyroxenite member of the Martian meteorite. *Meteoritics* 29, 214–221.

[18] C. Romero (1991): Anexo Documental de Tesis Doctoral. Tomo I, 415-695. Universidad de la Laguna.

[19] M.C. Solana (1996): La erupción de 1704-1705 en Tenerife, Islas Canarias. Reconstrucción, peligros asociados y su mitigación. *Geogaceta* 203.

[20] C.G. Newsham and S. Self (1982): The Volcanic Explosivity Index (VEI) An Estimate of Explosive Magnitude for Historical Volcanism. *Journal of geophysical Research*. Vol. 87, 1231-1238.

[21] A. Aparicio, F. Hernán, C.R. Cubas and V. Araña (2003): Fuentes Mantélicas y evolución del volcanismo canario. *Estudios geológicos*, 59, 5-13.

[22] E. Rodríguez-Badiola, J.C. Carracedo: El volcán Teide, Tomo I, Geología y volcanología del Teide y las dorsales. *Rocas Volcánicas del Teide*. Excmo. Cabildo de Santa Cruz de Tenerife (Cosejería de Medio Ambiente).

[23] J.C. Carracedo, E. Rodríguez Badiola, F. J. Pérez Torrado, A. Hansen, A. Rodríguez González, S. Scaillet, H. Guillou, M. Paterne, U. Fra Paleo y R. Paris (2007): The Eruption that Christopher Columbus observed in The Island of Tenerife (Canary Islands). *Geogaceta* 41, 39-42.

[24] P.R. Christensen, J.L. Bandfield, J.F. Bell III, N. Gorelick, V.E. Hamilton, A. Ivanov, B.M. Jakosky, H.H. Kieffer, M.D. Lane, M.C. Malin, G.L. Mehall, T. McConnochie, A.S. McEwen, H.Y. McSween, Jr., J.E. Moersch, K.H. Nealson, J.W. Rice, Jr., M.I. Richardson, S.W. Ruff, M.D. Smith, T.N. Titus, and W. Wyatt (2003): Morphology and composition of the surface of Mars: Mars Odyssey THEMIS results, *Science*, 300, 2056-2061.

- [25] P.A. Souza, S. Squyres, R. Arvidson, G. Klingelhöfer, R.V. Morris, C. Schröder, D. Rodionov, R. Rieder, P. Christensen, K. Herkenhoff, S. Gorevan, H. McSween, N. Cabrol, B. Bernhard, R. Gellert, W. Calvin, F. Renz F and the Athena Science Team (2004): Mars Mineralogy: Preliminary Results from Mars Exploration Rovers Spirit and Opportunity Applied Mineralogy, Pecchio et al. (Eds), ICAM-BR, São Paulo, ISBN 85-98656-01-1.
- [26] E. Michelle, E. Minitti, E. Hamilton (2010): A search for basaltic-to-intermediate glasses on Mars: Assessing Martian crustal mineralogy, *Icarus*, Volume 210, Issue 1, 135-149.
- [27] J.F. Mustard, S. L. Murchie, S. M. Pelkey, B. L. Ehlmann, R. E. Milliken, J. A. Grant, J.-P. Bibring, F. Poulet, J. Bishop, E. Noe Dobrea, L. Roach, F. Seelos, R. E. Arvidson, S. Wiseman, R. Green, C. Hash, D. Humm, E. Malaret, J. A. McGovern, K. Seelos, T. Clancy, R. Clark, D. D. Marais, N. Izenberg, A. Knudson, Y. Langevin, T. Martin, P. McGuire, R. Morris, M. Robinson, T. Roush, M. Smith, G. Swayze, H. Taylor, T. Titus & M. Wolff. (2008): "Hydrated silicate minerals on Mars observed by the Mars Reconnaissance Orbiter CRISM instrument". *Nature* 454, 305-309.
- [28] E. Lalla, A. Sansano, A. Sanz, P. Alonso, J. Medina, J. Martinez-Frías, and F. Rull (2010): Espectroscopía Raman de Basaltos correspondientes al Volcán de las Arenas, Tenerife. *Revista Macla* N°13.
- [29] R.L. Frost, D. Wain, W.N. Martens, A.C. Locke, J. Martinez-Frias, and F. Rull (2007): Thermal decomposition and X-ray diffraction of sulphate efflorescent minerals from El Jaroso Ravine, Sierra Almagrera, Spain. *Thermochimica Acta* 460 9-14.
- [30] M.E. Schmidt, W.H. Farrand, J.R. Johnson, C. Schröder, J.A. Hurowitz, T.J. McCoy, S.W. Ruff, R.E. Arvidson, D.J. Des Marais, K.W. Lewis, D.W. Ming, S.W. Squyres and P.A. de Souza (2009): Spectral, mineralogical, and geochemical variations across Home Plate, Gusev Crater, and Mars indicate high and low temperature alteration. *Earth and Planetary Science Letters*, 281 (3-4). pp. 258-266.
- [31] J.H. Fink and R.W. Griffiths (1992): A laboratory analog study of the surface morphology of lava flows extruded from point and line sources. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 54, 19–32.

- [32] J. H. Fink, R. W. Griffiths (1992): A laboratory analog study of the surface morphology of lava flows extruded from point and line sources, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Volume 54, Issues 1–2, 19-32.
- [33] M.J. Kendish and R.A. Lutz (1998): Morphology and distribution of lava flows on mid-ocean ridges a review. *Earth-Science Review* 43, 63-90.
- [34] J. Moore (1985): Coastal lava flows from Mauna Loa and Hualalai volcanoes, Kona, Hawaii US Geo. Surv. Bull 1663, 1–11.
- [35] E. Ancochea Soto, J.M. Fúster Casas, E. Ibarrola, A. Cendrero, J. Coello, F. Hernán, y J. M. Cantagrel and C. Jamond (1990): Volcanic evolution of the Island of Tenerife (Canary Island) in light of new K/Ar data. *J. of Volcanology and Geothermal Research*, 44 (3-4) pp. 231-249.
- [36] M.F Thirlwall, B.S Singer, G.F Marriner (2000): ³⁹Ar–⁴⁰Ar ages and geochemistry of the basaltic shield stage of Tenerife, Canary Islands, Spain. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Volume 103, Issues 1–4, 20 , 247-297.
- [37] J. Carracedo (1975): Tesis Doctoral, Universidad Complutense 265 pp.
- [38] J.A. Rodríguez-Losada, J. Martínez-Frías, M.A. Bustillo, A. Delgado, A. Hernández-Pacheco, J.V. De la Fuente Krauss (2000): The hydrothermally altered ankaramite basalts of Punta Poyata (Tenerife, Canary Islands). *J. of Volcanology and Geothermal Research*, 103, 367-376.
- [39] M.A. Bustillo, J. Martínez-Frías (2003): Green Opals in Hydrothermalized basalts (Tenerife Island, Spain): Alteration and aging of silica pseudoglass. *Journal of non crystalline solids*, 323, 27-33.
- [40] S. Martínez-Alonso, M.T. Mellon, M.E. Banks, L.P. Keszthelyi, M.E. McEwen and The HiRISE Team (2008): Evidence of volcanic and glacial activity in Chryse and Acidalia Planitiae, Mars. *Icarus* 212, 597-621.
- [41] D. W. Levington (2011): A volcanic origin for the outflow channels of Mars: Key evidence and major implications. *Geomorphology* 132, 51-75.
- [42] A. Drief and P. Schiffman (2005): Very low-temperature alteration of sideromelane in hyaloclastites and hyalotuffs from kilauea and mauna kea volcanoes: implications for the mechanism of palagonite formation *Clays and Clay Minerals*, 52, p. 622-634.
- [43] F. Rull and J. Martinez-Frías (2006): Raman goes to Mars. *Spectroscopy Europe* 18, 1.

- [44] I.H. Thorseth, H. Furnes and M. Heldal (1992): The importance of microbiological activity in the alteration of natural basaltic glass. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 845–850.
- [45] N.R. Banerjee, K. Muehlenbachs (2003): Tuff life: bioalteration in volcanoclastic rocks from Ontong Java plateau. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 4. (4), 1037, doi: 10.1029/2002GC000470.
- [46] V. Araña (1979): Litología y estructura del Edificio Cañadas, Tenerife (Islas canarias) *Estudios geológicos* 27, 95-135.
- [47] I. Galindo, C. Soriano and J. Marti (2005): Grabben structure in the Las Cañadas edifice (Tenerife, Canary Islands): implications for active degassing and insights on the caldera formation. *Journal of volcanology and Geothermal research* 144, 73-97.
- [48] J. Marti J, M.A. Hurlimann and G.J. Gudmundsson (1997): Stratigraphy, structure and geochronology of the Las Cañadas caldera (Tenerife, Canary Islands) *Geological Magazine* 131, 715-727.
- [49] J. Marti and A. Gudmundsson (2000): The Las Cañadas caldera (Tenerife, Canary Islands): An overlapping collapse caldera generated by a magma-chamber migration. *Journal of vulcanology and geothermal research* 103. 161-173.
- [50] P. Mouginiis-Mark and M. S. Robinson (1992): Evolution of the Olympus Mons Caldera, Mars. *Bulletin of Volcanology* 54: 347-360.
- [51] M.H. Carr, R. Greeley (1980): Volcanic features of Hawaii: A basis for comparison with Mars NASA SP-403, 211pp.
- [52] M.A. Bustillo (1989): Alteración hidrotermal en Los Azulejos. Libro: Los volcanes y la caldera del Parque Nacional del Teide.
- [53] E. Donoghue, V. R. Troll (2008): Low temperature hydrothermal alteration of intra-caldera tuffs, Miocene Tejada. *Journal of Volcanology and Geothermal Reseach* 176, 551-564.
- [54] B.C. Clark, R.V. Morris (2005): Chemistry and Mineralogy of outcrops at Meridiani Planum. *Earth and Planetary Science Letters* 240, 73-94.
- [55] E. Risueño Díaz: Reserva Natural especial del Mal-País – Plan director.
- [56] C. Romero: Guía Física de los volcanes de Canarias – Alianza Editorial 1986.

4. Capítulo III – Instrumentación, análisis y tratamiento de Datos

4.1. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica basada en la dispersión inelástica de la luz monocromática, partiendo de una fuente laser se produce una interacción entre los fotones de la fuente de origen monocromático y la muestra. De esta manera, los fotones del láser son absorbidos por la muestra y luego son reemitidos. La nueva frecuencia de reemisión de los fotones se encuentra desplazada hacia arriba y/o hacia abajo en comparación con el haz monocromático original. Este desplazamiento, llamado *Efecto Raman*, nos puede dar información acerca de las vibraciones, rotaciones y otras transiciones de baja frecuencia de la muestra objetivo [1].

4.1.1. Fundamento Teórico

El Efecto Raman está basado en la deformación molecular generada por un campo eléctrico \vec{E} con una cierta polarizabilidad α [2, 3]. Se irradia la muestra con una fuente monocromática intensa (una onda electromagnética con un campo \vec{E}) y produce sobre la muestra un dipolo inducido eléctrico con la siguiente forma:

$$\vec{P} = \vec{\mu} + \alpha \vec{E} \quad (1)$$

μ es el momento dipolar permanente de la molécula y αE es el momento dipolar inducido por el campo eléctrico.

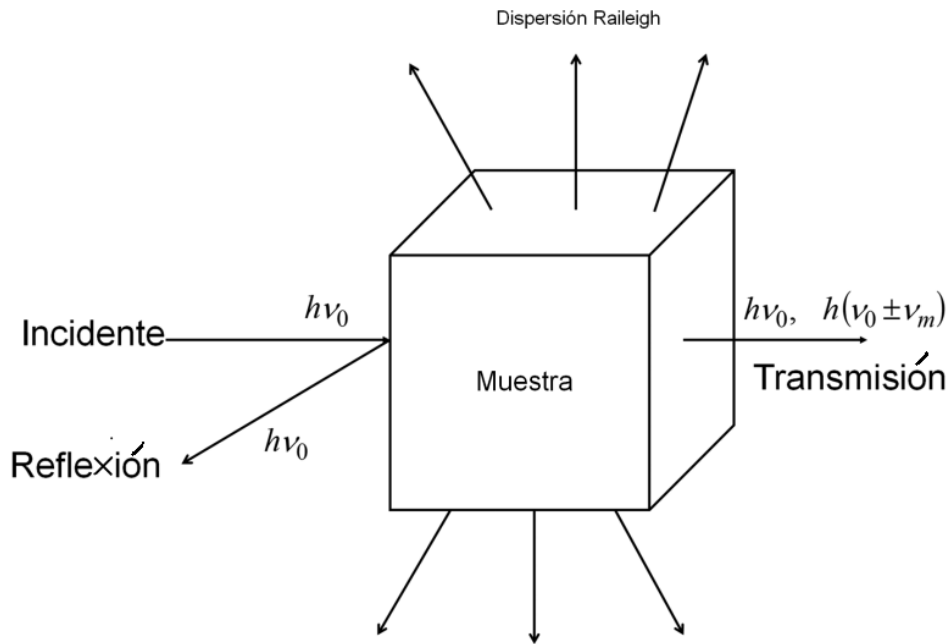


Figura 25. Diagrama de interacción de la radiación con la muestra, observándose la reflexión, rayo incidente, y transmisión [3].

Cuando se produce la deformación de forma periódica debido al momento dipolar (Figura 25), la muestra empieza a vibrar con una frecuencia vibracional característica ν_m diferente a la ν_0 , registrándose tres casos:

1. La muestra no tiene modos activos en Raman: ésta absorbe el fotón con frecuencia ν_0 y retorna al mismo estado vibracional desde el estado excitado. La señal detectada tiene una frecuencia ν_0 similar a la fuente de excitación. Este tipo de interacción se llama dispersión Rayleigh y es una colisión elástica sin producir ninguna vibración de los vibrones, magnones o fonones (Figura 26 y 27).
2. Cuando los fotones con frecuencia ν_0 son absorbidos por muestras con modos activos en Raman se produce una interacción, pasando de su estado fundamental a uno excitado. Parte de la energía de los fotones es transferida a los modos activos Raman con una frecuencia ν_m y la frecuencia resultante de dispersión se reduce simplemente a $\nu_m - \nu_0$ (llamada frecuencia Raman de Stokes generada por una colisión inelástica) (Figura 26 y 27).
3. Cuando un fotón ν_0 es absorbido por una muestra con modos activos Raman y se produce nuevamente una interacción, ésta pasa a un estado vibracional de excitación. El exceso de energía de los modos

excitados activos Raman se libera y la molécula vuelve hacia el estado vibracional fundamental y la frecuencia de vibración de dispersión toma la forma $\nu_m + \nu_0$. Esta frecuencia es llamada frecuencia Raman Anti-Stokes (Figura 26 y 27).

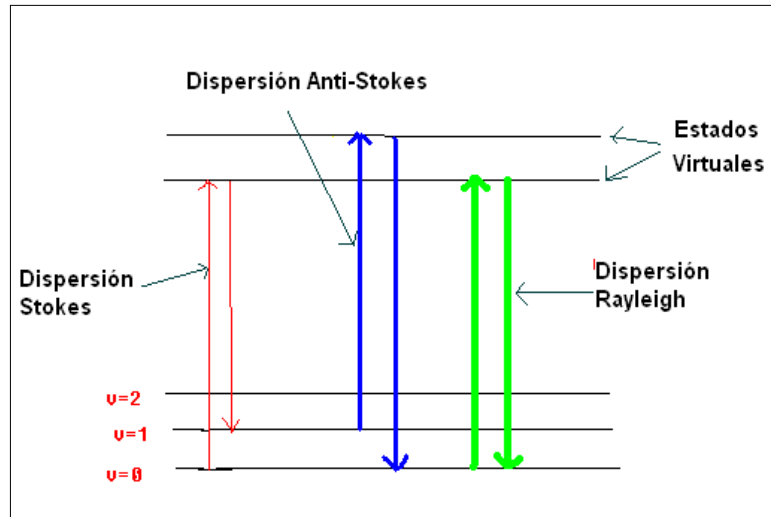


Figura 26. Diagrama de niveles usados para ilustrar el proceso de dispersión Raman.

Hay que tener en cuenta que no son estados reales, sino estados virtuales creados cuando una fuente láser interactúa con la muestra polarizada. Además, todos los fotones incidentes en el proceso Raman producen dispersión elástica de Rayleigh, pero este tipo de señal es muy poco útil desde el punto de vista práctico para la identificación de vibraciones. Sólo el 0.01% de la luz incidente produce señales Raman mediante colisiones inelásticas con frecuencias $\nu_m \pm \nu_0$, siendo la dispersión Raman espontánea muy débil y, por lo tanto, es necesario tomar algunas medidas para poderlas distinguir de la dispersión Rayleigh (siendo ésta la predominante) [1, 3].

Otra consideración ha tener en cuenta es que el efecto Raman desde el nivel fundamental m hacia los estados vibracionales Stokes y anti-Stokes depende de la población de los estados virtuales. Por lo cual, las intensidades de los mismos cambian siendo las líneas Stokes más intensas porque hay más probabilidad de encontrar los electrones en el estado n como se muestra en la Figura 27 [4].

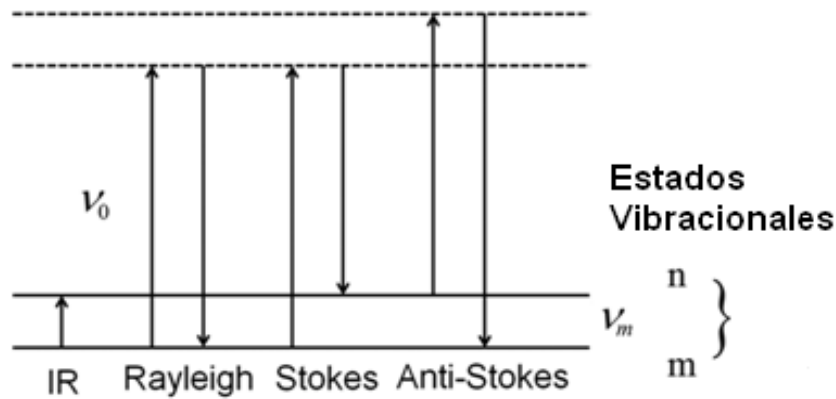


Figura 27. Diagrama de dispersión Rayleigh y dispersión Raman.

4.1.2. Consideraciones Instrumentales

Las múltiples aplicaciones de la espectroscopia Raman en varios campos de la ciencia han permitido el desarrollo de una gran variedad de instrumentación tanto de laboratorio como equipamiento portátil, convirtiéndose en una pieza fundamental en los laboratorios de Geología y Arqueología entre otras [4, 5]. Para el estudio de la espectroscopia Raman, la instrumentación utilizada consta básicamente de los componentes que se enumeran a continuación [6] (Figura 28):

- Fuente de iluminación que funciona como una fuente de radiación de excitación.
- Sistema de colimación y optimización de la radiación para las distintas muestras. Estos sistemas trabajan a distintas distancias dependiendo de la geometría y de las condiciones de la muestra (presión, temperatura, etc.).
- El sistema óptico de visión (binoculares, microscopio, etc.) que permite la selección del lugar donde incidir.
- Sistema óptico de recolección de la radiación de dispersión Raman creado por la muestra.
- Control del Láser.
- Sistemas de análisis que permite la separación de la fuente láser, radiación Rayleigh y Raman (filtros, dirección, etc.).
- Sistemas de detección de los espectros Raman.
- Sistemas de control de los sistemas de análisis y sistemas ópticos.

El funcionamiento es simple, una muestra es iluminada por una fuente láser en el rango del ultravioleta, infrarrojo o visible. La luz es enviada a través de un sistema de lentes y filtros de interferencia a un espectrómetro para obtener el espectro Raman de la muestra. La mayor dificultad para obtener las señales Raman se debe a que son muy débiles y que hay que separarlas de la dispersión Rayleigh [6], donde la intensidad de la dispersión Rayleigh supera altamente a la intensidad de las señales Raman en las proximidades de la longitud de onda del láser.

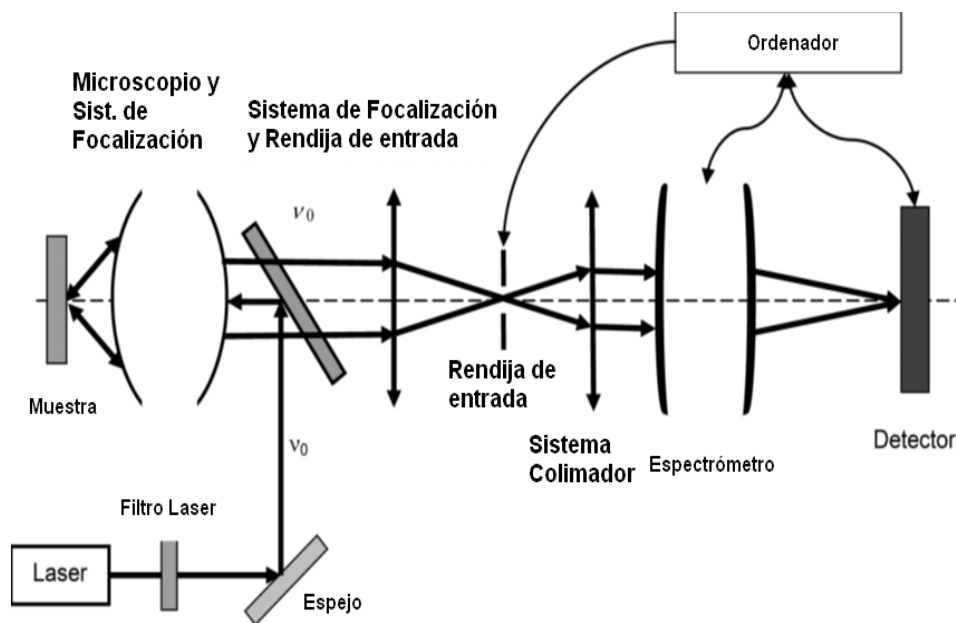


Figura 28. Diagrama de un sistema de análisis Raman.

El problema se reduce a buscar la forma de cortar la zona espectral cercana a la línea del láser. Actualmente, el sistema más usado son los filtros interferenciales (Notch) que cortan la zona espectral entre $80 \pm 120 \text{ cm}^{-1}$ de la línea del láser. Este método es el más eficiente para la eliminación de la luz directa pero no permite la detección de los modos de Raman de baja frecuencia (debajo de 100 cm^{-1}). Los espectrómetros Raman suelen usar típicamente una red de difracción holográfica (las cuales suelen tener muy pocos defectos de manufacturación) y suelen dar una buena relación de la señal a detectar [6].

Con respecto a los detectores, al principio se recurría a PMT (Tubos Fotomultiplicadores) aplicando el conteo de fotones, pero este método requería cantidad de tiempo substancial muy importante. Hoy en día, se

recurre a detectores de tipo multicanal como por ejemplo un array de fotodiodos o más comúnmente a las CCDs puesto que por su sensibilidad y rendimiento son las más adecuadas para tal desempeño.

4.1.3. Ventajas de la espectroscopia Raman

- Es una técnica no destructiva, capaz de extraer información cualitativa y estructural de muestras sin ningún tipo de preparación.
- Tiene una gran capacidad de realizar análisis químicos y estructurales, dado que las vibraciones son únicas para cada especie.
- Posee alta resolución espacial, puesto que pueden llegar a resoluciones del rango de 1 a 10 μm , con la posibilidad de analizar el tamaño del grano mineral en el orden del nano-grano.
- Se pueden realizar medidas in situ independientemente de la muestra que se seleccione.
- La posibilidad de acoplar fibras ópticas para guiar la radiación incidente y la recogida, permitiendo a esta técnica un grado de accesibilidad para las medias in situ [5].

4.1.4. Equipamiento Raman utilizados

4.1.4.1. Micro-Raman

El dispositivo utilizado es un Micro-Raman que pertenece a la Unidad Asociada UVa-CSIC-INTA al Centro de Astrobiología y está compuesto por los elementos mostrados en la Figura 29, que se detallan a continuación:

- Láser He-Ne de 632.8 nm, de 35 mW de potencia. Modelo LSRP-3501 Research Electro-Optics.
- Espectrógrafo Kaiser modelo HoloSpec f/1.8i con una red de difracción fijada para 633 nm, trabajando en la zona espectral de 200-3800 cm^{-1} con una resolución máxima de 4 cm^{-1} .
- Detector Andor CCD modelo Idus DV420A-OE-130 con una resolución 1024x128 de resolución de pixel con un tamaño de pixel de 26x26 μm .
- Pletina motorizada en 3D: Prior Proscan II modelo H3V04 con posibilidad de programación automática.

- Microscopio Nikon modelo Eclipse E600 con posibilidad de magnificación de 10x, 20x, 50x y 100x.
- Cabezal Raman Jobin-Yvon 633 nm, UMS type.
- Cámara CCD de control: Cámara CCD para microscopio JVC modelo TK-C1381EG PAL con una resolución de 768x576.

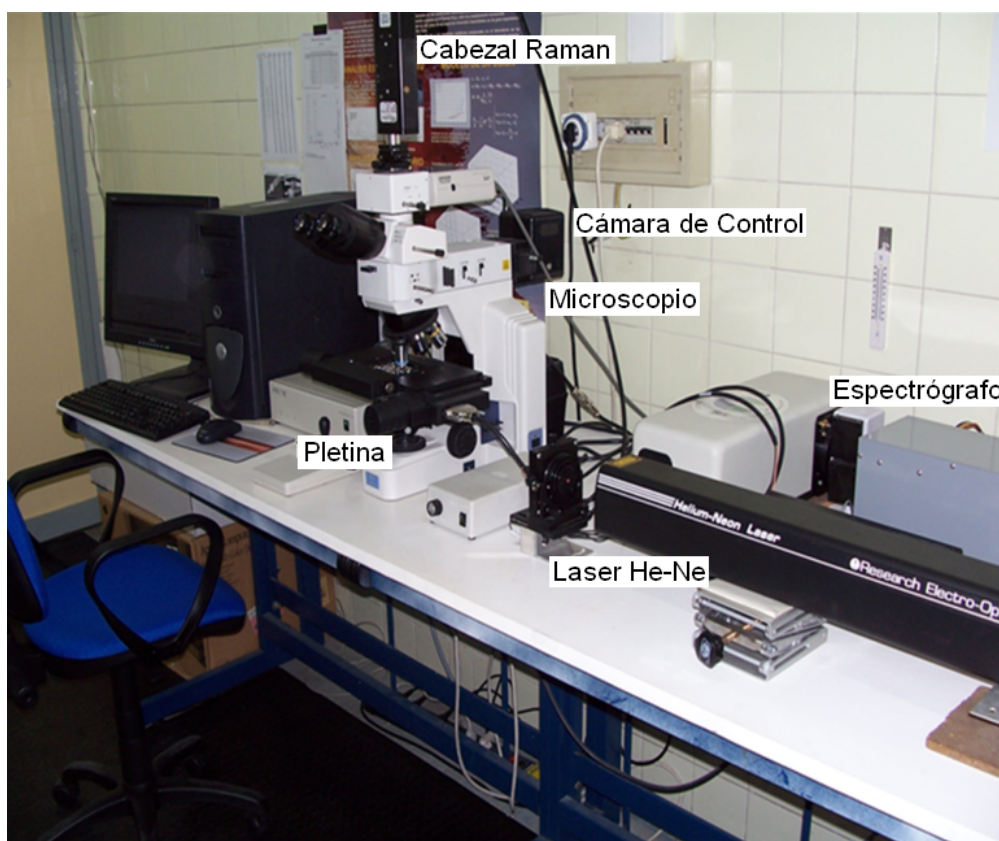


Figura 29. Equipamiento Raman en la Unidad Asociada Uva-CSIC al Centro de Astrobiología, donde se encuentran detallados los componentes del mismo.

4.1.4.2. FT-Raman

Espectrómetro FT-Raman RFS 100/S: Es un espectrómetro Raman que funciona bajo interferometría de Fourier. Posee una configuración espectral con un rango de 3600 a 50 cm^{-1} en la zona de Stokes y en la zona de anti-Stokes varía desde 100 hasta 2000 cm^{-1} ; también cuenta con un divisor de haz de tipo CaF_2 y está equipado con un interferómetro *Bruker Optics*. La fuente es un láser Nd:YAG con una longitud de 1064 nm y posee un detector CCD de germanio refrigerado mediante nitrógeno líquido. Este equipo es utilizado en el caso de que las muestras sean muy fluorescentes, es decir, que los órdenes de magnitud de la fluorescencia fuesen mucho mayores que

la dispersión Raman, impidiendo la detección y caracterización de las señales Raman (Figura 30).

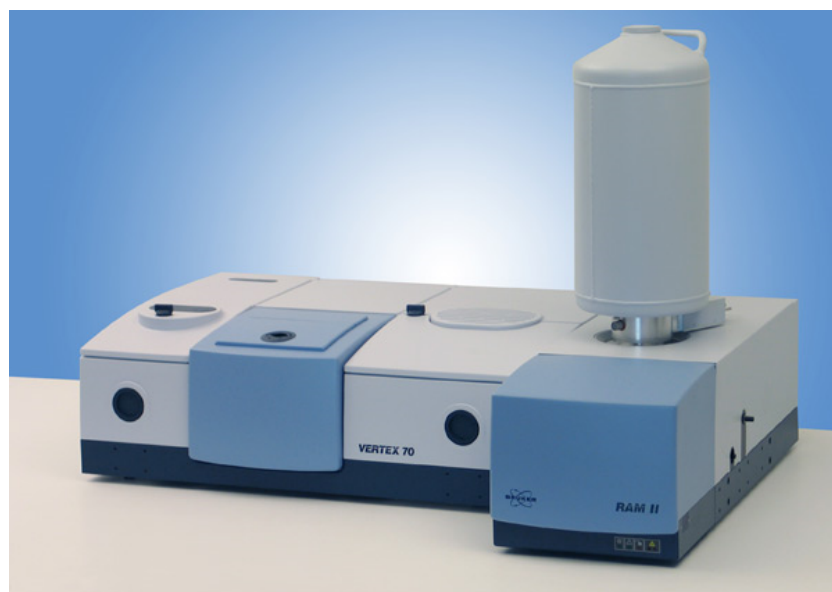


Figura 30. Equipamiento FT-Raman en la Unidad Asociada Uva-CSIC al Centro de Astrobiología.

4.1.4.3. Simulador Raman RLS-Exomars

Es un sistema instrumental íntegramente montado en la Unidad Asociada Uva-CSIC con la finalidad de la consolidación de las características del instrumento de RLS en el laboratorio analítico Drawler de la misión ExoMars. La línea de la consolidación se basa en la optimización de la línea base del instrumento (radiación, enfoque automático y algoritmos de procesamiento de datos) con el fin de mejorar la técnica Raman en el marco geológico para definir y ensayar los modos de operación del instrumento (Figura 31).

Las características Raman del Simulador RLS-Exomars son las siguientes:

- Fuente laser con una longitud de onda de 532 nm.
- Irradiancia sobre la muestra: 0.6 – 1.2 kW/cm².
- Rango Espectral: 150-3800 cm⁻¹.
- Resolución espectral: 6 a 8 cm⁻¹ con una precisión de <1 cm⁻¹.
- Tamaño de spot de 50 µm.

Esta instrumentación se usa en el caso de que fuese necesario realizar medidas automatizadas para realizar línea, mapping y estudiar como varía la alteración, así como para comprobar el método del autofocus frente a las medidas microRaman.

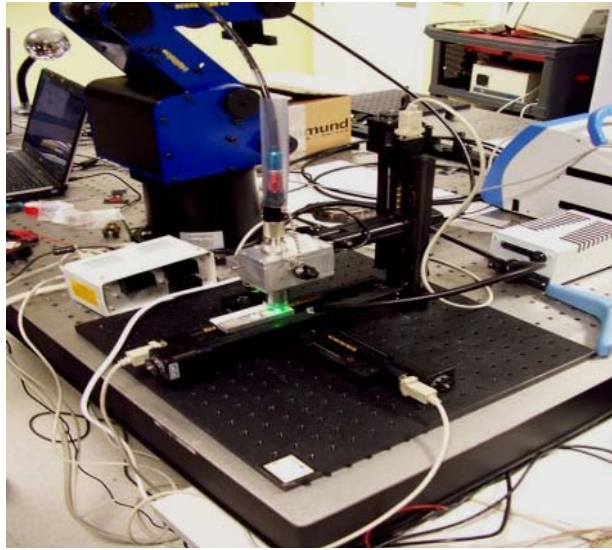


Figura 31. Simulador Raman del RLS de ExoMars perteneciente a la Unidad Asociada UVa-CSIC (Creditos: Unidad Asociada Uva-Csic, INTA).

4.2. Espectroscopia infrarroja

La espectroscopia infrarroja (IR), técnica muy utilizada debido a su simplicidad, se ha convertido, a lo largo de los años, en una importante herramienta para el estudio de los procesos químicos y de las estructuras de distintos materiales. La combinación de la Espectroscopia IR con la teoría de la reflexión ha obtenido numerosos avances con respecto al estudio de análisis de superficie; además este tipo de técnica con la espectroscopia Raman es totalmente complementaria. En los últimos años, la espectroscopia basada en la técnica FTIR-ATR (Fourier Transform Infrared – Attenuated Total Reflectance Spectroscopy) ha tenido un gran desarrollo debido a su innovación, simplicidad, inmediatez, sensibilidad y flexibilidad comparada con otras técnicas de infrarrojo. La implementación realizada a través de la segunda Ley de Fick, donde una onda evanescente penetra desde el prisma en la muestra y es absorbida para, posteriormente, producirse una recolección de la radiación reflejada por la interferencia de la muestra y el prisma a través de un detector (Figura 32) [7].

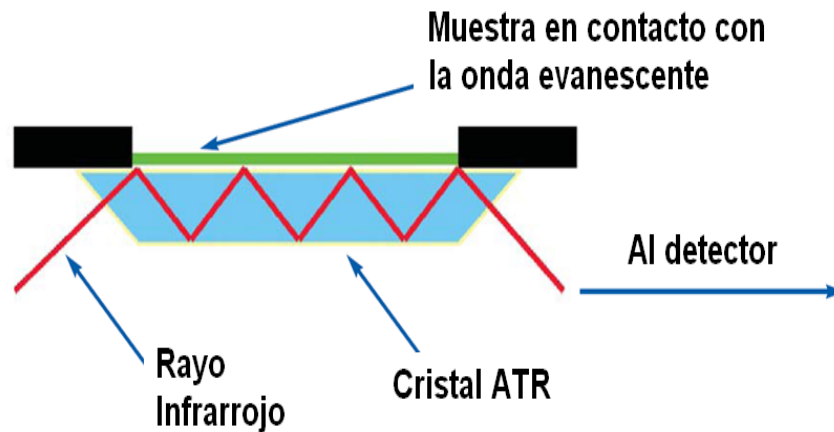


Figura 32. Representación esquemática del Sistema FTIR- ATR.

4.2.1. Fundamento Teórico

El proceso se basa en un rayo infrarrojo que es dirigido hacia un cristal ópticamente denso con un alto grado de refracción para un cierto ángulo. La reflectancia interna crea una onda evanescente que se extiende a lo largo de la superficie del cristal que está en contacto con el porta-muestras. Se puede tomar esta onda evanescente como una burbuja infrarroja que se encuentra en la superficie del cristal. La onda sobresale del cristal unas μm (0.5 - 5 μm) y atraviesa la muestra. Para lograr una buena efectividad del método es necesario un buen contacto entre la muestra y la superficie del cristal. En las regiones del IR donde la muestra absorbe, la onda evanescente va a ser alterada o atenuada. La energía atenuada de cada onda evanescente es devuelta hacia los rayos de IR, que luego saldrá por el otro extremo del cristal (por donde se encuentra el detector de IR) y se podrá generar un espectro por infrarrojos (Figura 32) [7 ,8].

La utilización de la onda evanescente tiene las siguientes ventajas:

- No hay pérdida de energía y la radiación en el material más denso es totalmente reflejada.
- La onda evanescente tiene componentes vectoriales en todas las direcciones.
- La intensidad del campo decrece con la distancia en el medio. Por lo tanto, el campo de acción existe en la proximidad.

La técnica requiere dos premisas fundamentales:

- La muestra tiene que estar en contacto directo con el cristal del sistema ATR ya que en caso contrario, la onda evanescente solo se puede extender como máximo 5 μm .
- El índice de refracción del cristal debe de ser mayor que el de la muestra porque si no la reflectancia interna no ocurre.

4.2.2. Equipamiento de espectroscopia IR utilizado

Pelkin Elmer Spectrum 100 FT-IR con un sistema-accesorio de ATR (Figura 33) y con una capacidad espectral de barrido desde 650 a 4000 cm^{-1} y una resolución de 2 cm^{-1} .



Figura 33. Sistema FT-IR Perkin Elmer 100 con accesorio ATR.

4.3. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una de las técnicas de caracterización más potentes y más comúnmente utilizadas para el análisis estructural de cristales. Esta técnica se basa en interferencias monocromáticas constructivas de radiación en la longitud de onda de rayos X sobre muestras cristalinas [10]. Los rayos son generados por un tubo de rayos catódicos, de manera que son filtrados para producir radiación monocromática y se coliman para concentrarse de forma directa hacia la muestra. Generalmente, se producen fenómenos de interferencia que en la mayor parte de las direcciones serán de tipo destructivo, cancelándose en mayor o menor

proporción; sin embargo en algunas direcciones la interacción de los rayos incidentes con la muestra produce una interferencia constructiva y que satisface la ley de Bragg $n \lambda = 2d \text{sen}(\theta)$.

La ley de Bragg relaciona las longitudes de ondas (λ) de la radiación emitida con el ángulo de difracción y la estructura cristalina de la muestra debido a que en esas direcciones se encuentra la ordenación periódica de los átomos en la estructura. De esta manera, analizando un rango en 2θ , se pueden obtener todas las direcciones de difracción posibles de la estructura debido a la orientación de los átomos en la estructura. La conversión de los picos de difracción en los valores de la distancia entre los planos de la red cristalina a través de d_1 y d_2 (de patrón de difracción) permite la identificación del mineral, porque cada estructura cristalina tiene un patrón de distancias entre planos de la red que lo define (Figura 34) [10, 11].

Esta identificación se consigue mediante comparación con patrones de referencia de estándares. Además, la difracción de rayos X permite obtener dos datos muy importantes:

1. La geometría de las direcciones de difracción que viene condicionada por el tamaño y forma de la celda unidad del cristal (dándonos información del sistema cristalino).
2. La intensidad de los rayos difractados que están relacionados con la naturaleza de los átomos y con las posiciones que ocupan en la red.

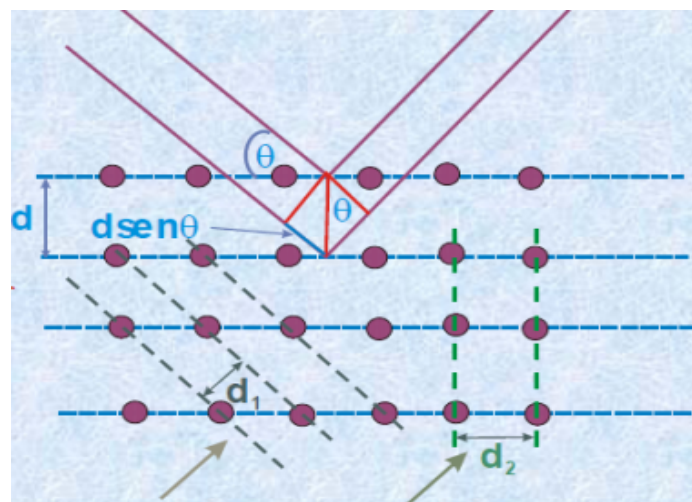


Figura 34. Diagrama de difracción de Rayos X

4.3.1. Método del polvo policristalino

El método del polvo policristalino encuentra su mayor aplicación en Mineralogía como técnica de identificación, pudiendo utilizarse en este caso sin conocimiento alguno de la estructura o simetría del cristal, ya que cada sustancia da lugar a su propio diagrama de polvo, siendo característico de cada una al depender de su estructura interna. Además al encontrarse los materiales pulverizados, y teniendo una cantidad adecuada de microcristales orientados al azar para que la radiación incida en todas las direcciones posibles, se puede determinar cualquier clase de mineral [12].

4.3.2. Equipamiento de difracción de rayos X utilizado

4.3.2.1. Difractómetro de rayos X (Philips, modelo PW1710)

El difractómetro está equipado con un ánodo de Cu, rendija automática divergente y monocromador de grafito. Las condiciones experimentales son las siguientes: radiación CuK_α , $\lambda = 0,154 \text{ nm}$, filtro de Ni, portamuestras de Al, tensión del generador 40 KV, corriente del generador 30 mA, relación de intensidades (α_2/α_1), 0.500 y bandas de ángulos (2θ) de 5 a 70°. La asignación de los máximos de difracción se realizó mediante comparación con los ficheros JCPDS (Figura 35).



Figura 35. Difractómetro de Rayos X Phillips PW1710 del laboratorio de técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid.

4.3.2.2. Difractómetro de rayos X (Terra, modelo comercial TERRA-MSL)

Instrumento diseñado para XRD-XRF basado en el instrumento MSL-CheMin con un detector 1024x256, una cámara CCD para XRD en 2D refrigerado mediante una celda peltier y (Mn Ka) de 230 eV para XRF. Además cuenta con una fuente de cobalto para rayos X de 30Kv-300uA (Figura 36).



Figura 36. Difractómetro TERRA-MSL basado en el Instrumento MSL-CheMin perteneciente a la Unidad Asociada UVa-CSIC.

4.4. Microscopía Electrónica

Esta técnica permite la obtención de imágenes de la superficie de estructuras mediante el bombardeo con electrones altamente energéticos produciendo una gran cantidad de interacciones entre el material y el rayo electrónico permitiendo identificar la composición química de la muestra y la caracterización física de los poros y orificios de la superficie parecido a un mapeado. A partir de esas imágenes se puede determinar estadísticamente la morfología microscópica como por ejemplo tamaños de poro, la porosidad superficial y volumétrica, la forma y estructura. En la presente tesis se aplicará la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), donde se usan los electrones secundarios resultantes de las interacciones del haz con la muestra; en este caso la energía oscila entre 5 y 50 keV. Los equipos de SEM son capaces de conseguir aumentos desde 20X hasta 105X, dando imágenes con una gran profundidad de campo de modo que proporcionan una valiosa información sobre la textura de las partículas además de una semicuantificación local.

4.4.1. Equipamiento de Microscopia utilizado

El equipo utilizado es el que se encuentra disponible en el Parque Científico de la UVa (Figura 37). El instrumental usado es un microscopio electrónico de Barrido Ambiental (ESEM) FEI - Quanta 200FEG con las siguientes características:

- Cañón de emisión de xampo con filamento Schottky.
- Voltaje de aceleración: 0.2–30 kV.
- Varios modos de trabajo.
- Detectores: electrones secundarios tipo Everhardt-Thornley (alto vacío), electrones secundario LFD (bajo vacío), electrones secundarios GSED (Modo ESEM), electrones retrodispersados de dos sectores. BSED (Alto/bajo vacío).
- Accesorios: Microanálisis EDS de rayos X (EDAX Génesis, detección de elementos ligeros a partir del Boro, resolución <math><135\text{eV}</math>, WD: 10mm, Linescans y mappings elementales y Cuantificación ZAF); Pletina Peltier (permite medidas de muestras y ambientes húmedos en modo ESEM); y un Sistema de Deceleración del Haz (evita la dispersión del haz electrónico en voltajes de aceleración bajos (modo alto vacío)).



Figura 37. Equipo de Microscopía Electrónica de Barrido perteneciente al Parque Científico de la Universidad de Valladolid.

4.5. Tratamiento de espectros y datos obtenidos

4.5.1. Introducción

Los resultados obtenidos a través de la espectroscopia Raman-IR y DRX llevan, además de la información de la estructura cristalina, señales sujetas al ruido de fondo, una línea base y otras señales que pueden contribuir a la mala interpretación de los resultados. Para corregir estos problemas se recurrió a un software comercial con paquetes matemáticos para minimizar el impacto del ruido de fondo y la línea base con respecto a la información obtenida. De esta forma, se obtiene la máxima información de las señales. Los programas usados son OPUS y Órigin, como programas de identificación y análisis desarrollados en la Unidad Asociada UVa-CSIC, así como, el paquete CrystalSleuth, en donde se cuenta con Band-Fitting, corrección de fluorescencia, disminución del ruido, etc.

4.5.2. Corrección del ruido de fondo y señal

El ruido de fondo en los espectros es consecuencia de un fenómeno debido a la instrumentación y electrónica del sistema instrumental en uso. El sistema para disminuir el ruido de fondo se realizó a través del algoritmo Savitzky-Golay dentro del Programa OPUS que nos permite reducir el ruido suavizando la función preservando características de la distribución inicial tales como los máximos y mínimos relativos así como el ancho de los picos [13, 14]. A continuación, y a modo de ejemplo, se expone una figura con el método utilizado (Figura 38).

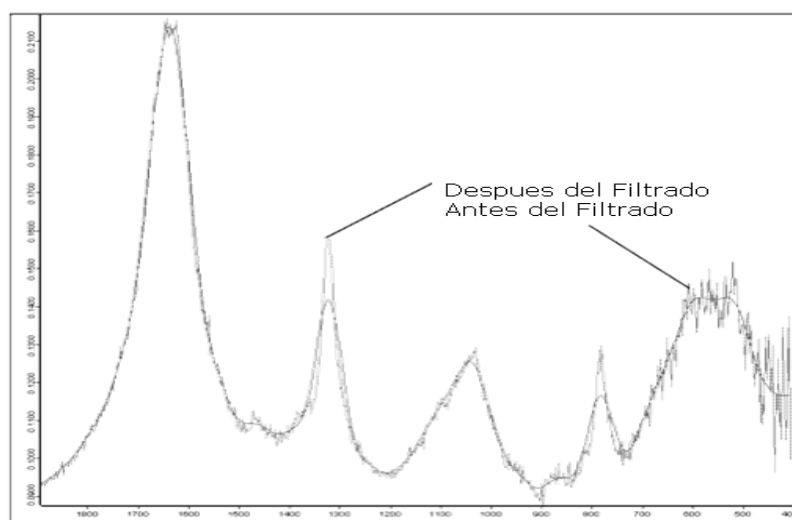


Figura 38. Filtrado de un espectro a través de la rutina de Savitzky-Golay.

4.5.3. Corrección de la línea base

Como ya se ha mencionado anteriormente, en los espectros la línea base se debe a la fluorescencia y a las señales de fondo, de modo que las señales pueden ser ocultadas o distorsionadas. Estos efectos han de ser eliminados para realizar la identificación, la decorrelación y, en los casos posibles, la cuantificación, obteniendo la máxima información de los espectros. El método elegido se realiza a través de un paquete que se basa en la interpolación lineal de un cierto número de puntos del espectro, seleccionados a través de un sistema de punto a punto y sustraídos del espectro original [14]. A continuación, se puede ver el resultado de un espectro tratado a través de este método (Figura 39).

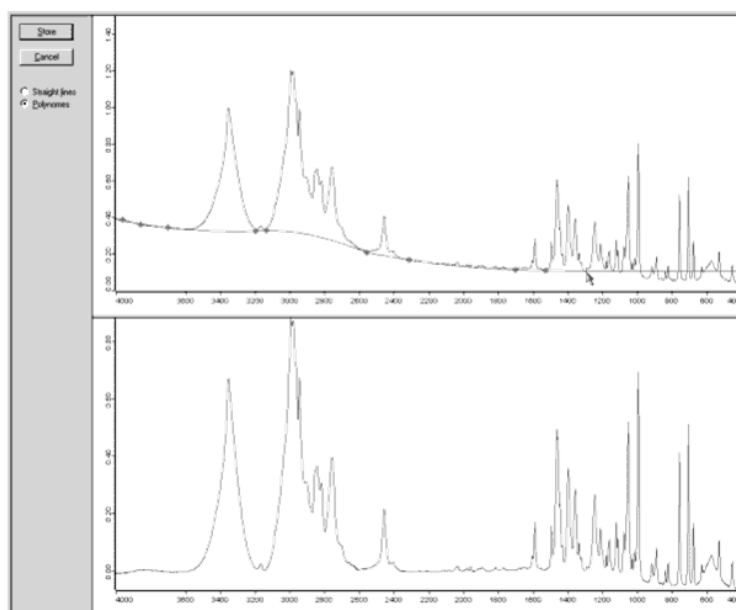


Figura 39. Espectro de ejemplo de corrección de la línea base

4.6. Recolección, catalogación y preparación de las muestras

4.6.1. Preparación de las muestras

Una vez seleccionadas las zonas se procedió a realizar un muestreo teniendo en cuenta los siguientes aspectos:

- Zonas con fácil acceso donde no hubiese una gran actividad humana (considerando y coincidiendo en su mayoría con zonas descampadas).
- Realización de un mapeo de los tipos de material y muestras disponibles en cada zona de recolección.

- Búsqueda de zonas donde la vegetación fuera la menor posible para evitar contaminación de tipo biológico así como contaminación por agentes externos como fábricas, coches, etc.

Las muestras se recogieron teniendo en cuenta las consideraciones mencionadas, algunas han sido cortadas de fragmentos más grandes (solo obteniendo una parte). Debido a la abundancia de muestras, sólo se ha recogido la cantidad necesaria para poder disponer para los distintos análisis. Éstas, han sido catalogadas, numeradas y fotografiadas para obtener una base de datos de muestras, resultados y análisis de las mismas. En algunos casos ha sido posible el análisis in situ, siguiendo el procedimiento planteado anteriormente para poder comparar los resultados.

4.6.2. Preparación de las muestras para análisis de rayos X

Para su análisis se necesita una molienda de los cristales hasta alcanzar un tamaño de grano de 50 μm aproximadamente. Se realiza una trituración con mortero de ágata hasta conseguir aproximadamente el tamaño deseado. La cantidad mínima de muestra necesaria es del orden de 2 mg, no alterando ni causando grandes desperfectos en la misma. El tipo de espectro es macroscópico de una pequeña parte recogida, por lo que es muy difícil de interpretar debiendo tener en cuenta el mineral al que pertenece cada pico pudiendo resultar un espectro muy complejo. Además, la intensidad de los picos viene determinada por la proporción de las especies encontradas en la muestra molida.

4.6.3. Preparación de las muestras para análisis de FTIR- ATR

Para ello se necesita una molienda de los cristales hasta alcanzar un tamaño de grano de 50 μm aproximadamente. Se realiza una trituración con mortero de ágata hasta conseguir aproximadamente el tamaño deseado. La cantidad de muestra necesaria es mínima incluso menor que la usada para rayos X, no alterando la muestra y sin causar grandes desperfectos en la misma. El resultado obtenido es un espectro bastante complejo en el que hay que discriminar los distintos picos, existiendo la posibilidad de que algunos minerales sean más activos a la espectroscopia infrarroja ocultando aquellos minerales de menor proporción. Asimismo, al igual que en los rayos X es muy

probable que la intensidad también sea indicador de una especie mineral mayoritaria y oculte los compuestos minoritarios.

4.6.4. Preparación de las muestras para el análisis Raman

En este caso las muestras no necesitan ser preparadas, dado que la muestra se analiza en las mismas condiciones en las que se obtuvo. Además, al trabajar con un sistema micro-Raman, la cantidad de muestra no es un problema dado que este tipo de equipo puede realizar análisis del orden de nano-grano con tamaños de hasta 15 μm . Por otro lado, además de trabajar en el orden microscópico, puede ser empleado también en el macroscópico, obteniéndose resultados donde se detectan varias especies minerales.

Para el caso microscópico, dependiendo del objetivo usado, permite analizar una especie mineral o mezcla, obteniéndose datos de la matriz a nivel general o de una especie mineral deseada. Cuando obtenemos una mezcla de especies minerales en los espectros hay que discernir y distinguir las especies minerales, teniendo en cuenta que la altura relativa de los picos Raman viene relacionada con las cantidades de la especie mineral.

Con respecto a las medidas realizadas con el simulador RLS-ExoMars fue necesario realizar una molienda de la matriz por debajo de 250 μm atendiendo a las exigencias del instrumental y características del equipamiento de la futura misión ExoMars.

4.6.5. Preparación de las muestras para análisis de SEM-EDAX

Dado que es una técnica no destructiva la muestra se analiza en las mismas condiciones en las que se obtuvo. Además, al trabajar con un microscopio, la cantidad de muestra no es problema porque este tipo de equipo puede realizar análisis en orden de nanómetro.

4.7. Identificación de las especies minerales

La identificación es un proceso muy delicado porque hay que tener en cuenta varios parámetros relevantes de los espectros: la posición relativa, la intensidad y las anchuras de las bandas principales. Estos tres parámetros son los principales a la hora de realizar una búsqueda correcta de la especie

mineral que se quiere identificar, puesto que cada compuesto posee una determinada distribución de las bandas.

Los espectros y difractogramas se ven altamente influenciados por la naturaleza de la muestra (alteración, cristalinidad, etc.), el instrumental y las condiciones experimentales en las que se adquieren (potencia del láser, resolución espectral, filtros, geometría de los instrumentos ópticos de recolección, etc.) causando un pequeño desplazamiento de las bandas así como variaciones en las intensidades y anchuras de las mismas. De hecho, algunos de los espectros no han tenido suficiente claridad debido a que se han visto afectados por las condiciones mencionadas anteriormente. Por esto, los picos tienen que ser corregidos y decorrelacionados en el caso de que estén solapados para obtener la máxima información para analizar las muestras. Con este propósito se emplearon los paquetes matemáticos Curve-Fit del programa OPUS y del Origin [16]. Estos métodos se basan en el proceso de la construcción de una curva o función matemática que puede implicar la interpolación, análisis de regresión mediante inferencia estadística y la extrapolación de algunos valores de la curva ajustada de los datos observados. El algoritmo aplicado es el Lavenberg-Marquardt porque es el método más robusto [17, 14] considerando el tipo de perfil con el que se trabaja ya que las curvas pueden ser lorentzianas, gaussianas o perfil de Voig (combinación de ambas).

A continuación, se muestra una imagen de los resultados obtenidos, de una decorrelación a través del sistema OPUS donde se permite realizar la corrección de los picos tanto en anchura, perfil y altura de forma manual (Figura 40).

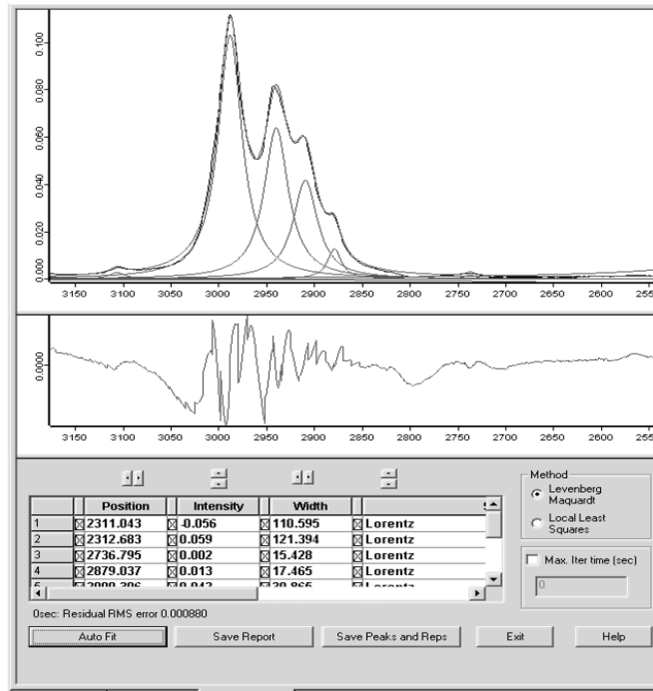


Figura 40. Imagen del sistema OPUS con método Lavenberg-Marquardt [16].

4.7.1. Análisis e identificación mediante DRX

Una vez se han obtenidos los datos experimentales a través del método del polvo policristalino en difracción de rayos X, la identificación de las especies minerales se realiza por medio de las distintas fases cristalinas que aparecen. Un difractograma es la suma de las distintas fases individuales y especies presentes en la muestra pulverizada convirtiendo el estudio por rayos X en un método muy crítico en la identificación y cuantificación. Un claro ejemplo es la existencia de dos o tres especies minerales que comparten un mismo espacio interplanar convirtiendo la banda del difractograma en una suma de las intensidades generadas por cada familia.

La identificación de las muestras/minerales se realizó mediante paquetes de programas comerciales. Estos son: *PHILIPS PW 1876 PC-IDENTIFY* y paquete Informático *XPowder 2004-0.71* del Sistema TERRA. Una vez identificados, conjuntamente con las fichas (American Society for Testing Materials) se comprueban los resultados y se correlacionan los picos publicados con los resultados experimentales.

Los pasos que se han seguido son los siguientes:

1. Mediante los paquetes informáticos se ha realizado una identificación automática con las bases de datos disponibles en ambos programas, obteniéndose los compuestos cuyos picos coinciden con los resultados experimentales. Posteriormente, se comparan los resultados de la espectroscopia Raman se seleccionan con los posibles resultados que podrían existir en la muestra utilizada.
2. Se realiza una selección de los compuestos que se cree que estarían presentes en los resultados experimentales a través de las fichas ASTM, teniendo en cuenta ciertas condiciones: el espaciado entre picos, las intensidades relativas de los picos y la posibilidad de que los picos de varias muestras coincidan creando una convolución (en este caso es necesario decorrelacionar los picos siguiendo el mismo proceso que en el análisis). También puede suceder que solo aparezca el pico más intenso y que los picos secundarios de menor intensidad queden solapados ocultos por el ruido de fondo del difractograma, etc.
3. Cuando quedan picos sin identificar, se recurre a los programas informáticos para que inicien una búsqueda de los picos señalados manualmente. Entonces se comprueban nuevamente con las fichas existentes del ASTM tanto en espaciado como con intensidad, siendo necesario que coincidan un número mínimo de picos.

4.7.2. Análisis e identificación mediante FTIR-ATR

El estudio de espectros mediante espectroscopia infrarroja se aborda atendiendo a los resultados obtenidos en espectroscopia Raman y difracción de rayos X. En este caso, la absorción infrarroja es absorbida por todo el material disponible y, como sucede empleando las técnicas citadas anteriormente, las bandas de infrarrojo suelen solaparse. Por lo tanto, algunos valores se corresponden a más de una fase mineral complicando la interpretación. En este caso, se recurre a la decorrelación de los picos siguiendo el proceso explicado anteriormente sobre decorrelación y en caso de no poder identificarse la fase mineral, se identifica a qué tipo de vibración pertenece y familia, por ejemplo: vibración Si-Al-Si de Al-silicato, etc. Esto permite reforzar los resultados anteriores. Por otra parte, es necesario considerar que la técnica infrarroja es muy sensible a las vibraciones

producidas por grupos hidroxilos o el agua, dándonos información de si el compuesto se encuentra hidratado y si ha sufrido procesos de alteración hidrotermal mayoritariamente.

4.8. Referencias

- [1] I. R. Lewis and G. Edwards (2011): Handbook of Raman Spectroscopy: From the research Laboratory to the process Line. CRC Press.
- [2] F. Rull Pérez (1998): Espectroscopia IR y Raman de Cristales y Minerales. Universidad de Valladolid.
- [3] F. Rull Pérez (2012): The Raman Effect and the vibrational dynamics of molecules and crystalline solids. EMU Notes in Mineralogy, Vol. 12, chapter 1, 1–60.
- [4] F. Rull-Perez, H. G. M. E. David and C. Smith (2007): Selected Topics in Spectroscopic Raman Applications Geology-BioMaterials-Art. Universidad de Valladolid.
- [5] S. Jorge-Villars, Tesis Doctoral (2001): Aplicacion de las técnicas estructurales (DRX,FTIR, Raman) a la caracterización mineral de los pigmentos utilizados en pintura y decoración en el patrimonio histórico de Castilla y Leon. Universidad de Valladolid.
- [6] J. Dubessy, M. C. Caumon, F. Rull and S. Sharma (2012): Instrumentation in Raman spectroscopy: Elementary theory and practice. EMU Notes in Mineralogy, Vol. 12, chapter 3, 83–172.
- [7] F.M. Mirabella (1993): “Principles, Theory, and Practice of Internal Reflection Spectroscopy,” Internal Reflection Spectroscopy-Theory and Applications, ed. Inc. New York.
- [8] R. H. Rendard (1964): Total Reflection: A new evaluation of the Goos-Hänchen Shift. J. Opt. Soc. Am. 54, 1190-1196.
- [9] T. Tanaka, S. Nagao and H. Ogawa (2001): Fluorescence quenching studies of Eu-Humic complexes by three-dimensional excitation emission matrix spectroscopy. Analytical Science Vol 17. The Japan Society for analytical chemistry.
- [10] D. G. Roberts A.W. Bally (2012): Regional Geology and Tectonics: Principles of Geologic Analysis. Elsevier Science Edition.

- [11] B.D. Cullity, S.R. Stock (2001): Elements of X-Ray diffraction. Prentice Hall, 3rd edition.
- [12] J. Medina (2011): Apuntes del Master en Instrumentación Física. Universidad de Valladolid.
- [13] A. Savitzky; D. Golay, J.E. Marcel (1964): Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures». Analytical Chemistry 36. p. 1627-1639.
- [14] Spectroscopic software OPUS setting started. Manual de Ayuda del OPUS.
- [15] Manual de ayuda del paquete informático OriginLab (www.originlab.com).
- [16] Manual de Ayuda del sistema informático Crystaleugh (<http://rruff.info>).
- [17] M. Lourakis (2005): A Brief Description of the Levenberg-Marquardt Algorithm Implemented.

5. Capitulo IV – Resultados de los análisis Raman, DRX, FTIR-ATR y SEM

La ciencia de apoyo del instrumento Raman es de fundamental importancia debido a que permite maximar las capacidades científicas del instrumento RLS de la misión ExoMars. Las medidas Raman de análogos de entornos volcánicos tienen como objetivo aportar datos Raman para la base de datos de la misión, partiendo de la mineralogía detectada en Marte hasta el momento con las anteriores misiones. En el presente capítulo se ha realizado un análisis, fundamentalmente, mediante la espectroscopia Raman y en complementación con las técnicas de difracción de rayos X, FTIR-ATR y microscopía electrónica (SEM-EDAX).

Se presentan los resultados con el objetivo de detectar la mineralogía primaria, fases y especies minerales secundarias y minerales accesorios de las distintas zonas y eras geológicas de Tenerife, enfatizando que el carácter ígneo y los procesos relacionados en las distintas zonas podrían servir para poder plantear Tenerife como análogo marciano. Además, un estudio mineralógico de este tipo de entornos permite establecer las capacidades del instrumento y las limitaciones, como así también una colección de muestras volcánicas caracterizadas para la base de datos de muestras considerando los distintos procesos que afectan a las muestras provenientes de los afloramientos.

5.1. Vulcanismo histórico

5.1.1. Volcán de las Arenas

Tras la selección del área de trabajo para la recolección de las muestras se realizó un muestreo en tres zonas en 2009, recolectándose diversas muestras de las zonas para su posterior estudio. Las zonas elegidas se muestran en la Tabla 1.

Catalogación de la zona	Fotografía de las zonas y de las muestras
TNFG01 (28°19'53"N 16°22'34"O)	
TNFG02 (28°19'48"N 16°24'53"O)	
TNFG03 (28°19'44"N 16°25'39"O)	

Tabla 1. Catalogación de las zonas de recolección y fotografía de las muestras recogidas.

5.1.1.1. Resultados en Espectroscopia Raman

En la Tabla 2 se muestra un resumen de las especies minerales detectadas en las zonas estudiadas a través de espectroscopia Raman teniendo en cuenta la catalogación seguida en la recogida de muestras. En la Figura 41 se muestran los espectros de las especies minerales detectadas.

Zona	Óxidos	Feldespatos	Piroxeno	Olivino	Materiales de alteración
TNFG01	Magnetita y Hematite	Labradorita, Anortita y Anortoclasa	Diópsido y Augita	Forsterita	Zeolitas, Sulfatos, Carbonatos y Fosfatos
TNFG02	Magnetita	Labradorita, Anortita y Anortoclasa	Diópsido y Augita	Forsterita	*****
TNFG03	Magnetita y Hematite	*****	Diópsido y Augita	Forsterita	*****

Tabla 2. Especies minerales identificadas en las muestras. (**) Especies minerales no detectadas por espectroscopia Raman en el volcán de las Arenas.

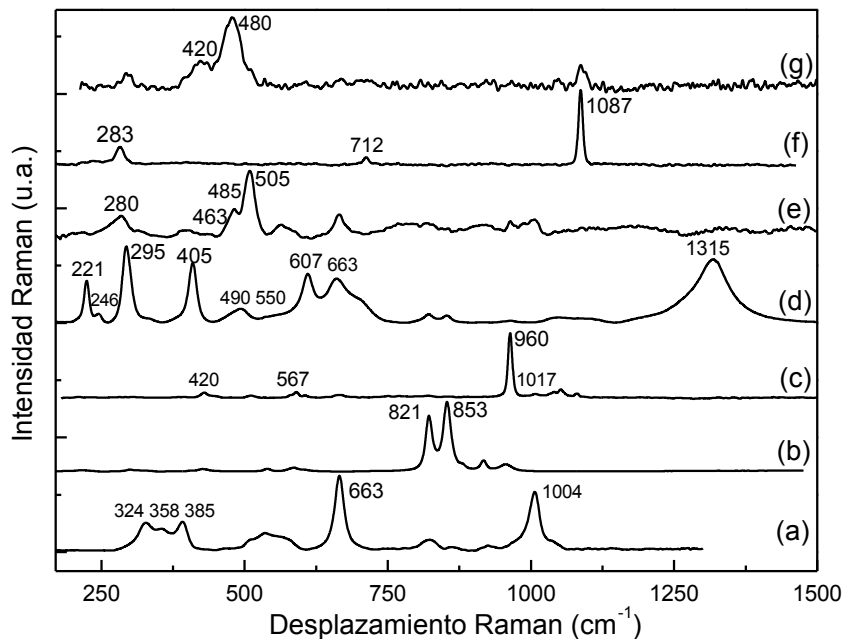


Figura 41. Espectros Raman de las fases minerales encontradas: (a) Piroxeno, (b) Olivino, (c) Apatito, (d) Magnetita + Hematite, (e) Plagioclasas, (f) Calcita y (g) Zeolita + Calcita.

En una primera aproximación, las especies minerales detectadas son fundamentalmente especies minerales primarias. Los olivinos son forsteríticos, fácilmente identificable a través del doblete debido al modo A_g en 820 y 850 cm^{-1} provocado por el stretching del grupo iónico SiO_4^- [1, 2]. Los piroxenos hallados son augita diopsídica con las vibraciones más típicas ubicadas en 666 y 1008 cm^{-1} aproximadamente causadas por el stretching SiO_{br} y el SiO_{nbr} , correspondientes [3, 4].

En la familia de los feldespatos, las especies minerales halladas son anortita, labradorita y anortoclasa. La identificación se realizó mediante decorrelación y aproximación de los picos principales en $460\text{-}70$, 480 y 505 cm^{-1} , y los picos secundarios.

Con respecto a los óxidos de hierro primarios la magnetita se ha identificado por medio de las vibraciones $A_g(1)$ en 670 cm^{-1} y F_{2g} en 550 cm^{-1} [5, 6] aproximadamente.

Por otro lado, en esta zona se han podido identificar, además de las fases primarias, especies minerales de alteración relacionados con carbonatos, óxidos, zeolitas y sulfatos.

La hematite se identificó por medio de las bandas $E_g(1)$ en 295 cm^{-1} , $E_g(1)$ en 607 cm^{-1} y el magnón $2E_g$ en 1315 cm^{-1} [5, 6].

Los compuestos zeolíticos se corresponden a una Phillipsita o una garronita observando las vibraciones en 420 y 480 cm^{-1} . La identificación se realizó mediante comparación de anchura, intensidades relativas y posición de las vibraciones principales con muestras patrón obtenidas a través de RUFF. A continuación, se expone un cuadro comparativo con el método explicado anteriormente en relación con el método de análisis de bandas (Tabla 3).

Zeolita	Posición (cm^{-1})	Intensidad (u.a.)	Anchura (u.a)	Relación de Intensidad picos (I_{420}/I_{480})	Relaciones de Anchuras (I_{420}/I_{480})
Patrón de Phillipsita-Ca	419	0.237	24.510	0.1187	0.709
	474	1.995	40.242		
Patrón de Garronita	420	0.434	22.317	0.216	0.551
	473	2.005	40.466		
Muestra (Zona 1)	421	0.452	32.335	0.2375	0.786
	475	1.902	37.228		
Muestra (Zona 2)	421	0.409	29.264	0.215	0.783
	476	1.900	37.00		

Tabla 3 Comparación entre un espectro patrón de Phillipsita-Ca y Garronita obtenida a través de RUFF y espectros de la muestra TNGF01.

No es posible obtener datos concluyentes por lo que es necesario recurrir a otras técnicas ya que el estado de cristalización puede variar dependiendo del entorno local en las zonas de vesículas donde se detectó la zeolita.

Entre los fosfatos destaca claramente el apatito, como se puede apreciar en la Figura 41, fácilmente identificable a través de las vibraciones detectadas en $u_1(\text{PO}_4^-)$ en 960 cm^{-1} , $u_3(\text{PO}_4^-)$ en 1017 cm^{-1} y la combinación de las vibraciones $u_4(\text{PO}_4^-)$ y $u_1(\text{CO}_3^-)$ en 563 cm^{-1} .

Los sulfatos detectados se diferencian por las posiciones del ion sulfato, en este caso se corresponden:

- El yeso con los modos $u_3(\text{SO}_4)$ en 1008 cm^{-1} , $u_1(\text{SO}_4)$ en 994 cm^{-1} y $u_2(\text{SO}_4)$ en 493 cm^{-1} [7, 8];
- La jarosita, hallada de forma puntual, con las vibraciones $u_3(\text{SO}_4)$ en 1150 cm^{-1} , $\delta(\text{OH}^-)$ en 1005 cm^{-1} y O-Fe en 219 cm^{-1} [7, 8].

En el caso de los carbonatos, se detecta la calcita de carácter volcánico, cuyos modos principales son $u_1(A_1)$ en 1086 cm^{-1} , $u_1(E')$ en 712 cm^{-1} y $T(\text{Ca},\text{CO}_3)$ en 280 cm^{-1} [9].

5.1.1.2. Resultados de difracción de rayos X

En una primera aproximación se ha podido identificar, mediante la técnica de difracción de rayos X, diferentes especies minerales. A continuación se expone el difractograma de las tres zonas correspondiente a las zonas del volcán de las Arenas. Para ello, se han utilizado las reflexiones más importantes para la identificación de las familias minerales (Figura 42 y Tabla 4). Los resultados contemplan una matriz con especies minerales de feldespatos, piroxenos (diópsido y augita), olivino (forsterita) y en mínima medida hematites y goethita. Las reflexiones sin asignar en los bajos números de ángulo no se han tenido en cuenta, ya que son necesarios más picos para poder realizarla correctamente y éstos se encuentran solapados con las fases principales. Los resultados coinciden con los obtenidos en espectroscopia Raman, aunque la goethita no se ha detectado mediante Raman debido al tamaño mínimo del grano. Los demás compuestos secundarios y de alteración detectados mediante Raman no se han encontrado con esta técnica debido a su baja concentración.

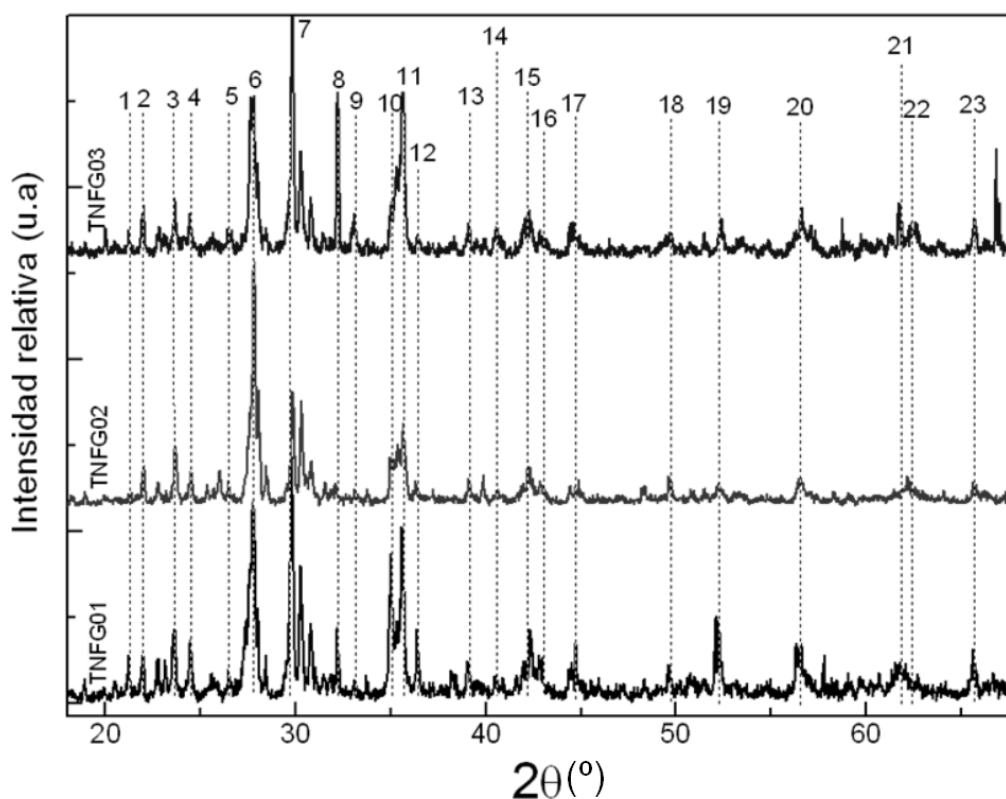


Figura 42. Difractogramas de rayos X de las muestras del volcán de las Arenas. (----) Reflexiones más características.

Reflexión	TNFG01	TNFG02	TNFG03
(1)	Hematite	****	Hematite
(2)	Feldespato	Feldespato	Feldespato
(3)	Feldespato/Olivino	Feldespato/Olivino	Feldespato/Olivino
(4)	Feldespato	Feldespato	Feldespato
(5)	Feldespato/Hematite	Feldespato/Hematite	Feldespato/Hematite
(6)	Feldespato/Piroxeno	Feldespato/Piroxeno	Feldespato/Piroxeno
(7)	Piroxeno	Piroxeno	Piroxeno
(8)	Olivino	****	Olivino
(9)	Hematite/Goethite	****	Hematite/Goethite
(10)	Piroxeno	Piroxeno	Piroxeno
(11)	Feldespato/Olivino/Goethite	Feldespato/Olivino/Goethite	Feldespato/Olivino/Goethite
(12)	Feldespato/Hematite	Feldespato/Hematite	Feldespato/Hematite
(13)	Piroxeno	Piroxeno	Piroxeno
(14)	Feldespato/Olivino	Feldespato/Olivino	Feldespato/Olivino
(15)	Feldespato/Piroxeno	Feldespato/Piroxeno	Feldespato/Piroxeno
(16)	Piroxeno/Olivino	Piroxeno/Olivino	Piroxeno/Olivino
(17)	Piroxeno	Piroxeno	Piroxeno
(18)	Piroxeno	Piroxeno	Piroxeno
(19)	Feldespato/Piroxeno/Olivino	****	Feldespato/Piroxeno/Olivino
(20)	Piroxeno	Piroxeno	Piroxeno
(21)	Piroxeno	Piroxeno	Piroxeno
(22)	Piroxeno	Piroxeno	Piroxeno
(23)	Piroxeno	Piroxeno	Piroxeno

Tabla 4. Identificación de los picos de la Figura 42 correspondiente a las zonas TNFG01, TNFG02 y TNFG3. ** Picos no asignados.

5.1.1.3. Resultados FTIR-ATR

Como se puede observar en la Figura 43, se han detectado principalmente aluminosilicatos con vibraciones en la zona de 1000 cm^{-1} provocadas por el stretching Si-O y las vibraciones en 1630 cm^{-1} provocada por los enlaces Al-OH. También, se han detectado vibraciones en la zona de 1500 cm^{-1} que se corresponden a piroxenos, pero los picos principales no se han detectado porque se encuentran solapados con las otras especies minerales mayoritarias. También cabe la posibilidad de que se corresponda a un stretching de un doble enlace C=C de algún compuesto orgánico producto de un agente contaminante [10, 11].

Las vibraciones del agua detectadas son: ν_2 (bending de los enlaces covalentes de la molécula) en 1630 cm^{-1} (aunque también pertenece a bandas de vibración de los silicatos) y las vibraciones en la zona de 3300 cm^{-1} y 3600 cm^{-1} producidas por stretching del hidroxilo y los stretching simétricos del agua respectivamente.

Este hecho ayuda a fundamentar que ha habido interacción con el agua y se han producido procesos de meteorización [10, 11].

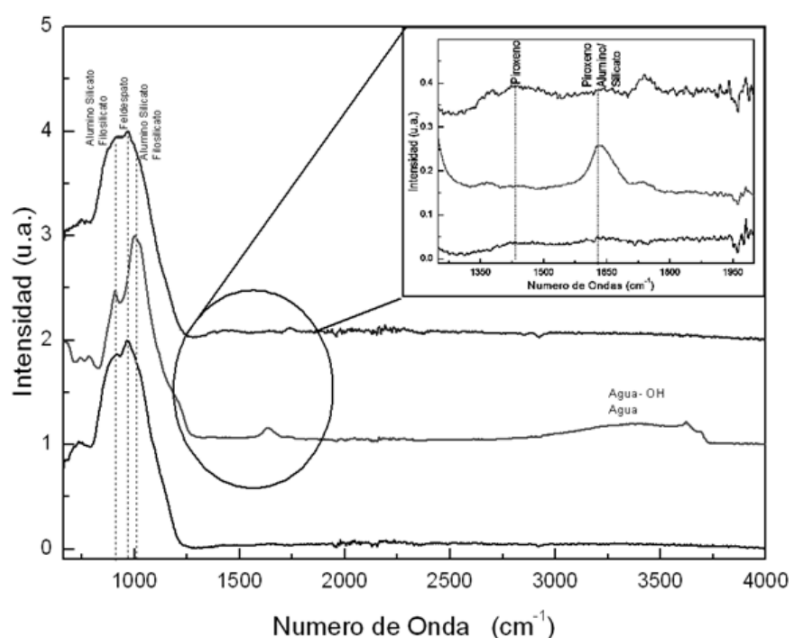


Figura 43. . Espectros de FTIR-ATR de los basaltos del volcán de las Arenas, Tenerife, Islas Canarias.

5.1.1.4. Resultados SEM-EDAX

A continuación se exponen los resultados a través de SEM obteniéndose micrografías de la zona de estudio donde se hallaron los compuestos zeolíticos. Se compararon con los posibles compuestos propuestos mediante espectroscopia Raman y se concluyó que corresponde a Phillipsita-Ca (Tabla 5), donde se presenta nuestro material y otra phillipsita de la página www.mindat.org.

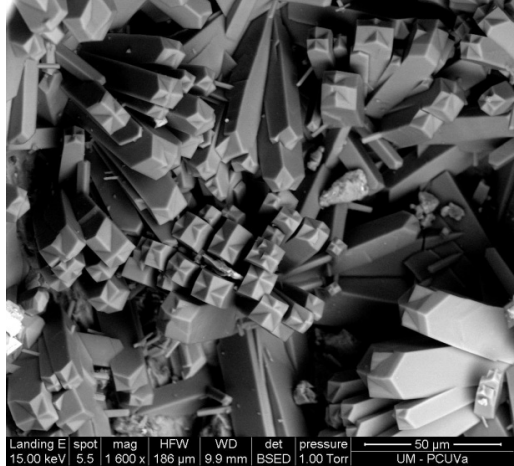

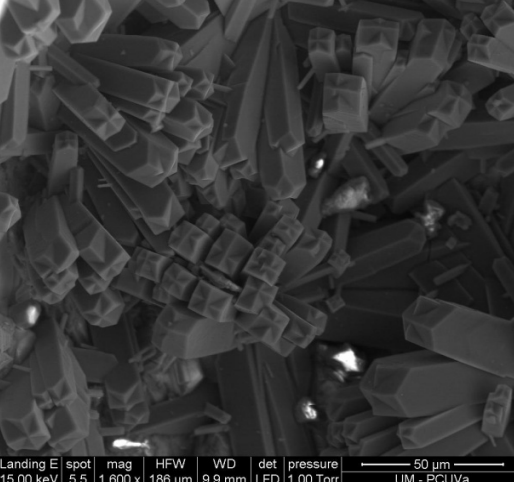
Compuesto zeolítico TNFG01	Material consultado de Referencia
	
	

Tabla 5. Comparación de la zeolita hallada en la zona TNFG01 y una imagen obtenida a través de www.mindat.org de la phillipsita-Ca a través de microscopía electrónica.

5.1.1.5. Discusión de los resultados

Considerando la descripción petrológica del capítulo 2, el afloramiento posee una mineralogía primaria de tipo olivínica (forsterita) y piroxénica (augita y diópsido). Además, la matriz posee una composición totalmente plagioclásica con óxidos de carácter primario como la magnetita. Con respecto a los

minerales accesorios y secundarios, se encontraron especies de carácter zeolítico (Phillipsita), sulfatos, carbonatos y óxidos.

5.1.2. Volcán de Lavas Negras/Narices del Teide

5.1.2.1. Muestreo

Las muestras han sido obtenidas en la expedición a Tenerife en el año 2012. Se realizó un mapeo de la zona para seleccionar las muestras. A continuación, se muestran las zonas de estudio y las muestras catalogadas (Tabla 6).


Catalogación de la zona	Fotografía de las zonas y de las muestras
<p style="text-align: center;">TNFLV (+28° 13' 50.57", -16° 41' 28.63")</p>	

Tabla 6. Clasificación de las zonas de recolección y fotografía de las muestras recogidas.

5.1.2.2. Resultados de espectroscopia Raman

Los análisis en espectroscopia Raman muestran la existencia de feldespatos plagioclásicos mayoritariamente. Se han detectado piroxenos aplicando el método de ajustes a gaussianas, ya que se encuentra solapado con las especies mayoritarias. Se podría corresponder a una estantita considerando el doblete en 669 y 681 cm^{-1} generado por el stretching Si-O_{br} y la vibración en 1003 cm^{-1} generado por stretching Si-O_{nbr} [3, 4]. Aunque existe la posibilidad de que el solapamiento sea producto de vibraciones de dos especies minerales, una de tipo piroxénica (diópsido o augita) y la otra de una ilmenita. Mediante un análisis de bandas Raman, las vibraciones en 687 cm^{-1} , 462 cm^{-1} y 403 cm^{-1} se pueden corresponder a la ilmenita y son generadas por las vibraciones $E_g(u_1)$ (stretching X-O, siendo X el ion Fe^{2+} o Ti^{2+}), $E_g(u_2)$ (bending O-X-O, siendo X el ion Fe^{2+} o Ti^{2+}) y $E_g(u_3)$ (bending O-X-O, siendo X el ion Fe^{2+} o Ti^{2+}) [12, 13]. Por el otro lado, las vibraciones del piroxeno en 668 cm^{-1} y 1003 cm^{-1} [3, 4].

A continuación, se muestran los espectros de las especies minerales observadas teniendo en cuenta el análisis explicado anteriormente (Figura 44).

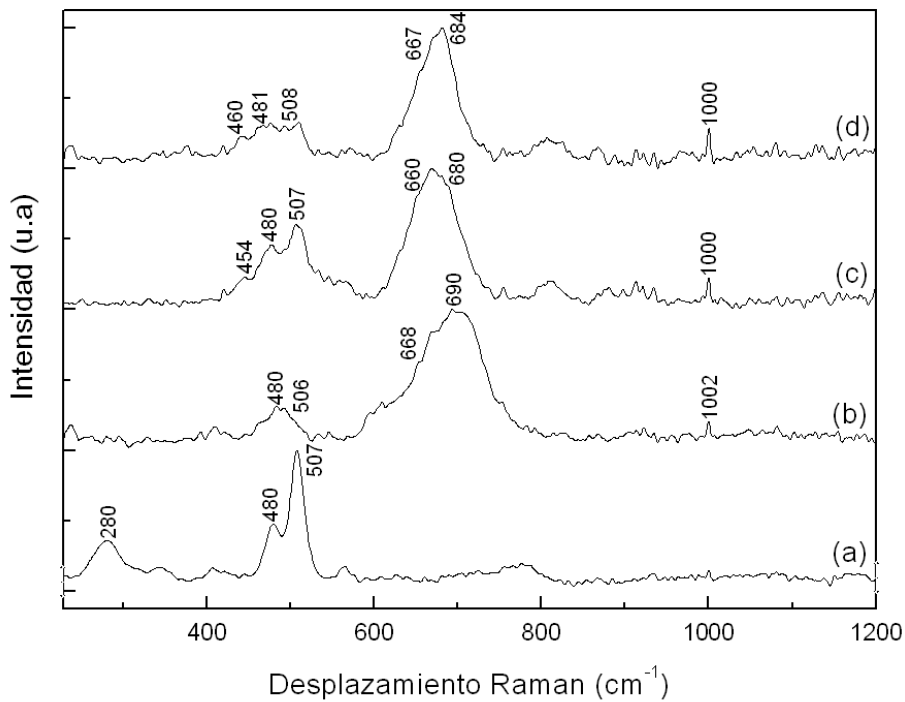


Figura 44. Espectros Raman de la zona de Lavas Negras. (a) Plagioclasa, (b) Plagioclasa + Piroxeno + Ilmenita, (c) Plagioclasa + Enstatite y (d) Plagioclasa + Piroxeno + Ilmenita.

5.1.2.3. Resultados de difracción de rayos X

Con esta técnica se ha podido identificar básicamente una matriz feldespática con otras especies minerales como piroxenos coincidiendo con los resultados obtenidos en espectroscopia Raman a excepción del cuarzo que probablemente no se ha detectado por el tamaño del grano mineral. A continuación, se muestran los resultados solamente teniendo en cuenta las reflexiones principales de las especies minerales detectadas (Figura 45 y Tabla 7):

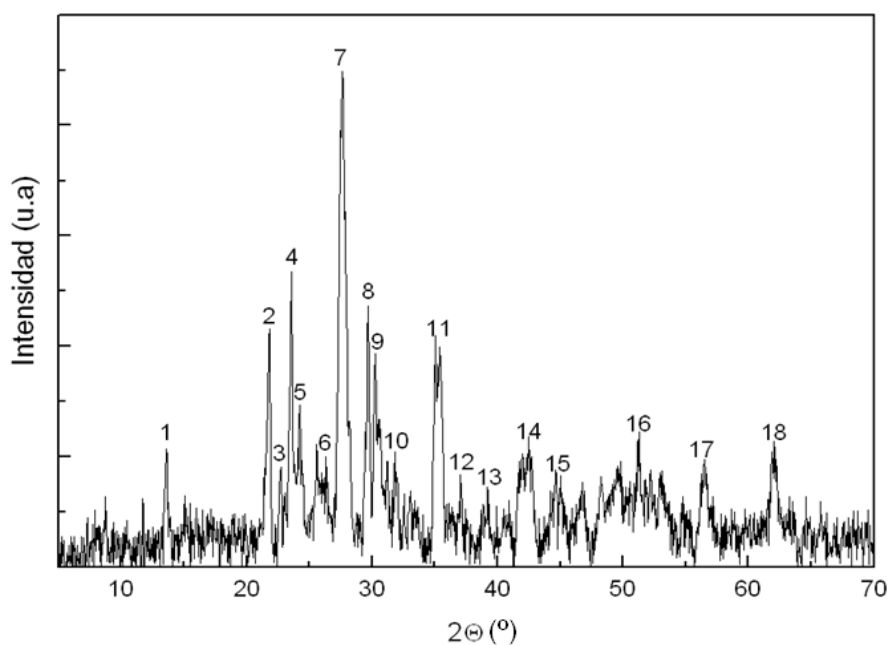


Figura 45. Diffractograma de rayos X de las muestras de la zona de Lavas Negras/Narices del Teide, Tenerife.

Reflexión	TNFL
(1)	Plagioclasas
(2)	Plagioclasas/Cuarzo
(3)	Plagioclasas
(4)	Plagioclasas
(5)	Plagioclasas
(6)	Plagioclasas
(7)	Plagioclasas/Piroxeno/Cuarzo
(8)	Plagioclasas/Piroxeno
(9)	Plagioclasas
(10)	Plagioclasas
(11)	Diópsido
(12)	Diópsido/Plagioclasas
(13)	Plagioclasas
(14)	Diópsido
(15)	Diópsido
(16)	Plagioclasas/Cuarzo
(17)	Diópsido
(18)	Plagioclasas

Tabla 7. Identificación de los reflexiones de la Figura 45 correspondiente a la zona de Lavas Negras, Tenerife, Islas Canarias.

5.1.2.4. Resultados de FTIR-ATR

En la zona se puede apreciar que las vibraciones detectadas se corresponden a silicatos de tipo aluminosilicatos o filosilicatos con las bandas en la zona 1000 y 1100 cm^{-1} siendo posiblemente el mayor constituyente de la matriz basáltica [10, 11].

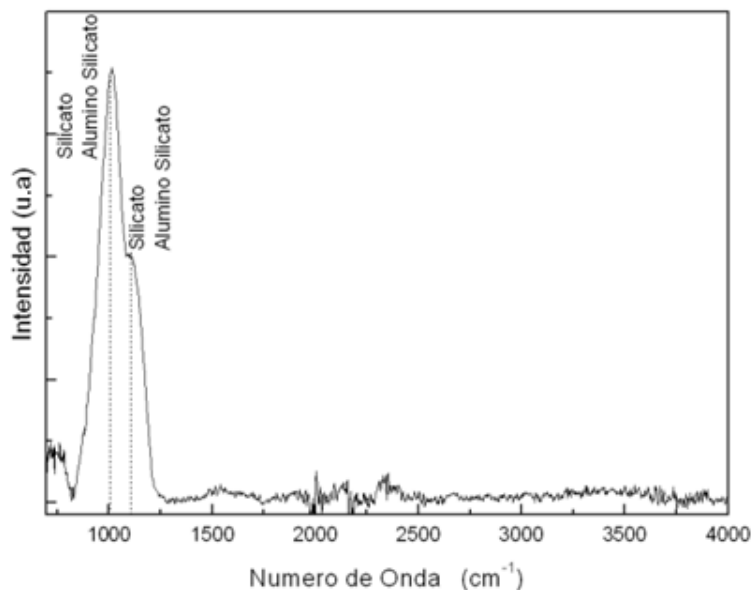


Figura 46. Espectros de FTIR-ATR de los basaltos de la zona de Lavas Negras, Tenerife, Islas Canarias.

5.1.2.5. Discusión de los resultados

Teniendo en cuenta la textura vitrofídica descrita anteriormente con naturaleza félsica-plagioclasica, los resultados coinciden con la descripción. Además se han detectado cristales de piroxenos (diópsido o augita), aunque cabe destacar la posible consideración de la existencia de enstatita. Con respecto a los opacos (óxidos) se ha podido realizar la identificación de ilmenita.

Los materiales de alteración detectados se corresponde a cuarzo.

5.1.3. Las cuevitas/Boca Cangrejo/El Chinyero

5.1.3.1. Muestreo

Las muestras han sido obtenidas en la expedición a Tenerife en el año 2012. Se realizó un mapeo de la zona para seleccionar las muestras. A continuación, se muestran las zonas de estudio y las muestras catalogadas (Tabla 8).







Catalogación de la zona	Fotografía de las zonas y de las muestras	
Las Cuevitas (TNFCV) y Boca cangrejo (TNFB)	   	
Volcán del Chinyero (TNFCY)		

Tabla 8. Catalogación de las zonas de recolección y fotografía de las muestras recogidas.

5.1.3.2. Resultados de espectroscopia Raman

Volcán de las Cuevitas: En la zona de las Cuevitas se han detectado materiales primarios como feldespatos y piroxenos (Tabla 9). La primera familia de tectosilicatos posee las vibraciones producidas por un doblete o triplete en la zona de $470\text{-}510\text{ cm}^{-1}$ con la vibración principal entre $505\text{-}515\text{ cm}^{-1}$ [14]. En el caso de los piroxenos, las vibraciones características están en 664 y 1008 cm^{-1} [3, 4].

Con respecto a los minerales de alteración se han detectado óxidos de hierro tales como la hematite y la magnetita, este hecho ha sido posible atendiendo a las vibraciones principales de cada especie mineral. Por ejemplo, para el caso de la magnetita con las bandas en 670 y 550 cm^{-1} y en cambio para la

hematite se centra en las vibraciones en 295, 607 cm^{-1} y el magnón en 1315 cm^{-1} .

Así mismo, se ha detectado cuarzo, especialmente en las muestras de color rojo, donde también es notable la concentración de óxidos. El cuarzo posee una vibración muy típica e intensa en 463 cm^{-1} generada por el modo normal A_1 . Las demás vibraciones del modo A_1 en 205 y en 355 cm^{-1} no han sido posible detectarlas dada que la intensidad es muy baja como se puede observar en la Figura 47 [15, 16].

Se ha encontrado apatito de forma puntual, lo que indica que el tamaño de los granos es muy pequeño para poder ser detectado con el equipo del que se dispone o se encuentra en muy poca cantidad como material secundario/accesorio. La vibración principal del apatito producida en 963 cm^{-1} posee una intensidad baja comparada con el ruido base del espectro [17, 18].

Zona	Óxidos	Feldespatos	Piroxenos	Olivinos	Materiales Secundarios
Muestras Negras	Hematite y Magnetita	Albita	Diopsido/Augita	****	****
Muestra Roja	Hematite, Magnetita y Cuarzo	Material plagiocásico (No se puede determinar con exactitud)	Piroxeno (muy amorfo y solapado por las especies minerales)	****	Fosfatos (Apatito)

Tabla 9. Especies minerales identificadas en las muestras del volcán de Las Cuevitas, Tenerife, Islas Canarias (**). Especies minerales que no se han identificado.

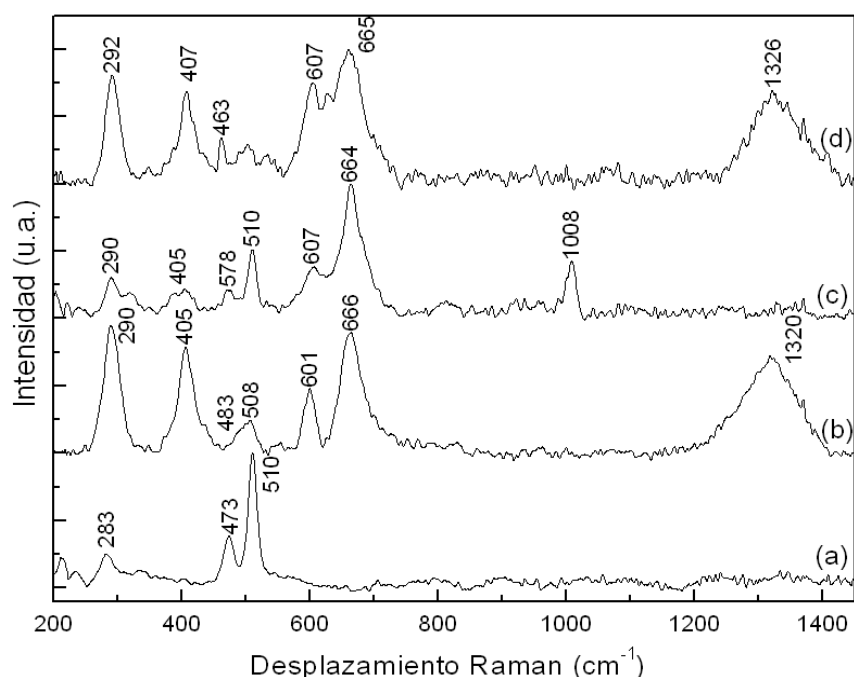


Figura 47. Espectros Raman de la zona de las Cuevitas, Tenerife, Islas Canarias. (a) Plagioclasa, (b) Plagioclasa + Hematite + Magnetita, (c) Plagioclasa + Piroxeno + Hematite/Magnetita y (d) Cuarzo + Hematite + Magnetita.

Volcán de Boca Cangrejo: En la Figura 48 y en la Tabla 10 se exponen los resultados hallados para las muestras de color rojizo y las de coloración más oscura.

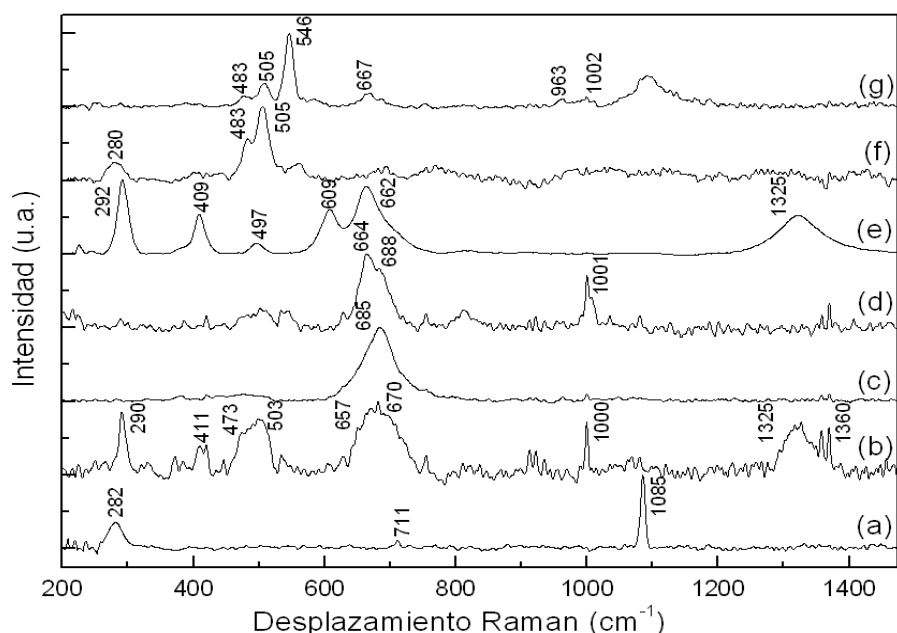


Figura 48. Espectros Raman de la zona de las Cuevitas. (a) Calcita, (b) Plagioclasas + Hematite + Magnetita + Piroxeno + orgánico, (c) Ilmenita (d) Piroxeno + Ilmenita, (e) Hematite + Magnetita, (f) Plagioclasas y (g) Plagioclasas + Piroxeno + Apatito + Fosfato.

Zona	Óxidos	Feldespato	Piroxeno	Olivino	Materiales Secundarios
Muestra Negra	Hematite, Magnetita y Ilmenita	Plagioclasa	Augita/Diopsido	****	Fosfatos (Apatito) y Carbonatos (Calcita)
Muestra Roja	Hematite y Magnetita	Plagioclasa	Piroxeno (muy amorfo y solapado por las especies minerales)	****	Carbonatos (Calcita)

Tabla 10. Especies Minerales identificadas en las muestras del volcán de Boca Cangrejo, Tenerife, Islas Canarias (***) Especies minerales que no se han identificado.

Entre las especies minerales primarias se pueden distinguir los piroxenos mediante las vibraciones en 665 cm^{-1} y 1001 cm^{-1} aproximadamente, aunque no se pueden detectar las otras bandas para asignar correctamente la especie mineral [3, 4]. Así mismo, se han identificado materiales feldespáticos por medio del doblete / triplete en la zona $515\text{-}475 \text{ cm}^{-1}$ con la banda principal entre $505\text{-}515 \text{ cm}^{-1}$ [14].

La ilmenita posee una banda característica y muy intensa en la zona 680 cm^{-1} aproximadamente. Además, se han detectado las bandas en 325 y 460 cm^{-1} pero con una intensidad muy baja [12, 13].

Los óxidos de hierro encontrados se corresponden a hematite y magnetita. Las bandas principales de la hematite se encuentran en 295 , 607 y el magnón en 1315 cm^{-1} ; y para la magnetita las bandas son las vibraciones en 670 cm^{-1} y 550 cm^{-1} aunque esta última aparece con una intensidad muy baja [5, 6].

Los materiales de alteración encontrados son calcita, apatito y otro tipo de fosfato que no ha podido ser identificado correctamente.

La calcita se puede detectar fácilmente a través de las bandas más características de esta especie mineral ubicadas en las zonas de 1086 , 715 y 280 cm^{-1} [9].

Con respecto a la familia de los fosfatos, se detectó apatito y otro fosfato. El apatito es fácilmente reconocible a través de la vibración más intensa en 963 cm^{-1} producido por el modo activo en Raman ν_1 del tetraedro PO_4^- [17, 18]. Las vibraciones detectadas en la Figura 48 en la zona de 1360 cm^{-1} se deben a la vibración de algún compuesto orgánico de origen vegetal porque coincide con las bandas más intensas de clorofila [20].

Volcán del Chinyero: En la Figura 49 se exponen gráficamente los resultados hallados para la zona de este volcán en la zona sur de Tenerife. Los materiales primarios se corresponden a feldespatos (los cuales varían según la muestra y entorno mineralógico), piroxenos, olivino (forsterita), y espinelas (ilmenita). Por otro lado, los materiales secundarios y/o de alteración que se han detectado son óxido de titanio (rutilo), óxidos de hierro (hematites y magnetita) y fosfatos (apatito).

Muchas de las especies minerales se han identificado a través de la decorrelación, ya que algunas bandas salen totalmente solapadas y esto se debe a que el spot del láser es capaz de captar varias especies minerales a la vez, problema que se atañe al tamaño del grano causado por la escasa dimensión del mismo.

Los piroxenos se pueden apreciar por las vibraciones en 665 y 1001 cm^{-1} aproximadamente, las otras bandas no se pueden asignar correctamente debido a que son muy débiles [3, 4].

Los materiales feldespáticos se pueden identificar mediante las bandas (doblete o triplete) entre las zonas 515-475 cm^{-1} . Estas vibraciones aparecen en casi todos los espectros que se han medido y con este hecho se aprecia que esta especie mineral es uno de los constituyentes de la matriz [14].

Los olivinos identificados a través de la espectroscopia Raman se corresponde a la forsterita fácilmente apreciable a través del doblete en 820 y 850 cm^{-1} [1, 2].

Para el caso de la ilmenita, la banda más característica e intensa se halla en 680 cm^{-1} aproximadamente; también se ha detectado la banda en 325 cm^{-1} pero con una intensidad muy baja [12, 13].

Los óxidos de hierro detectados son el hematite y la magnetita, donde las bandas principales de cada especie son:

- Vibración $E_g(1)$ en 295 cm^{-1} , vibración $E_g(1)$ en 607 cm^{-1} y el magnón $2E_g$ en 1315 cm^{-1} para el caso de hematite.
- Vibración $A_g(1)$ en 670 cm^{-1} y F_{2g} en 470 cm^{-1} para el caso de magnetita [5, 6].

Con respecto a la familia de los fosfatos, se han identificado apatito y otro fosfato que se discutirá a continuación. El apatito es fácilmente reconocible a través de la vibración más intensa en 963 cm^{-1} producido por el modo activo en Raman $\nu_1(\text{PO}_4^-)$ y el otro fosfato se puede apreciar por la vibración en 957 cm^{-1} , aunque se necesitan más bandas para poder identificarlo.

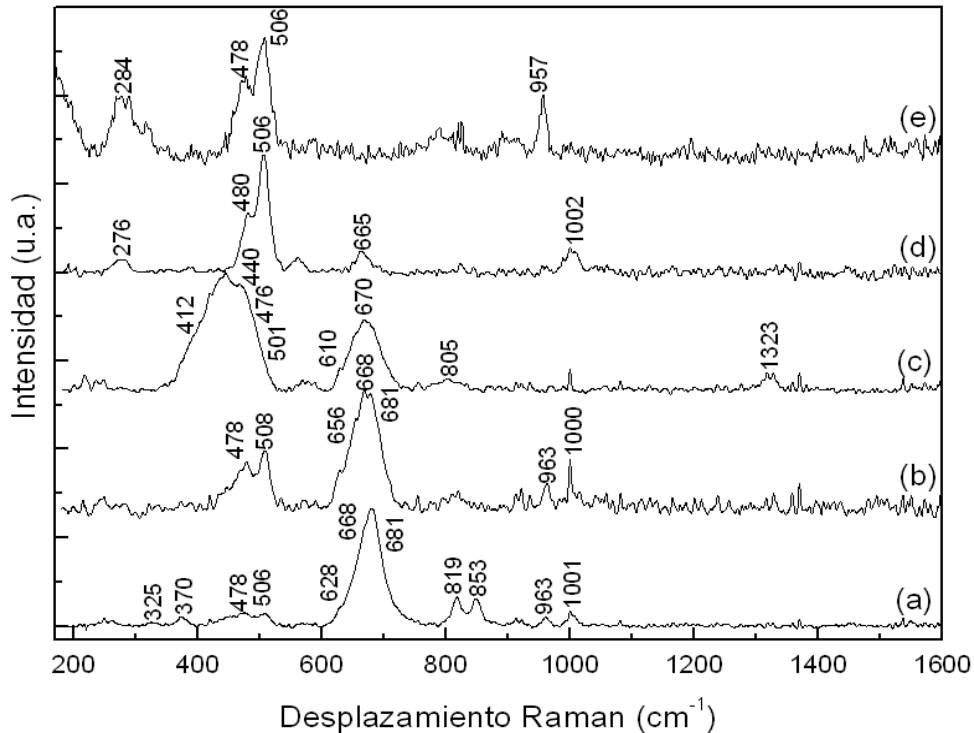


Figura 49. Espectros Raman de la zona del volcán del Chinyero. (a) Piroxeno + Olivino + Ilmenita + Plagioclasa + Fosfato (b) Piroxeno + Apatito + Ilmenita + Plagioclasa + Magnetita (c) Hematite + Magnetita + Plagioclasa + Rutilo (d) Plagioclasa + Piroxeno (e) Plagioclasa + Fosfato.

5.1.3.3. Resultados de difracción de rayos X

Volcán de las Cuevitas: Con la técnica de difracción de rayos X se ha podido identificar una matriz plagioclásica con especies minerales correspondientes a piroxenos (diópsido y/o augita posiblemente). También se han encontrado materiales de alteración como hematite y cuarzo. Los resultados coinciden con los obtenidos en espectroscopia Raman, aunque algunas reflexiones no se han asignado dado que son necesarias más bandas para poder atribuirlo correctamente a una fase mineral, y posiblemente éstos se encuentren solapados con las fases primarias o compuestos mayoritarios. Por ejemplo, el caso del apatito (fosfato) que se encuentra en muy poca proporción dentro de la matriz y no se ha podido detectar por difracción de rayos X. Por el lado contrario, mediante esta técnica se han podido detectar arcillas aunque no se puede determinar su composición mineral exacta (Figura 50 y Tabla 11).

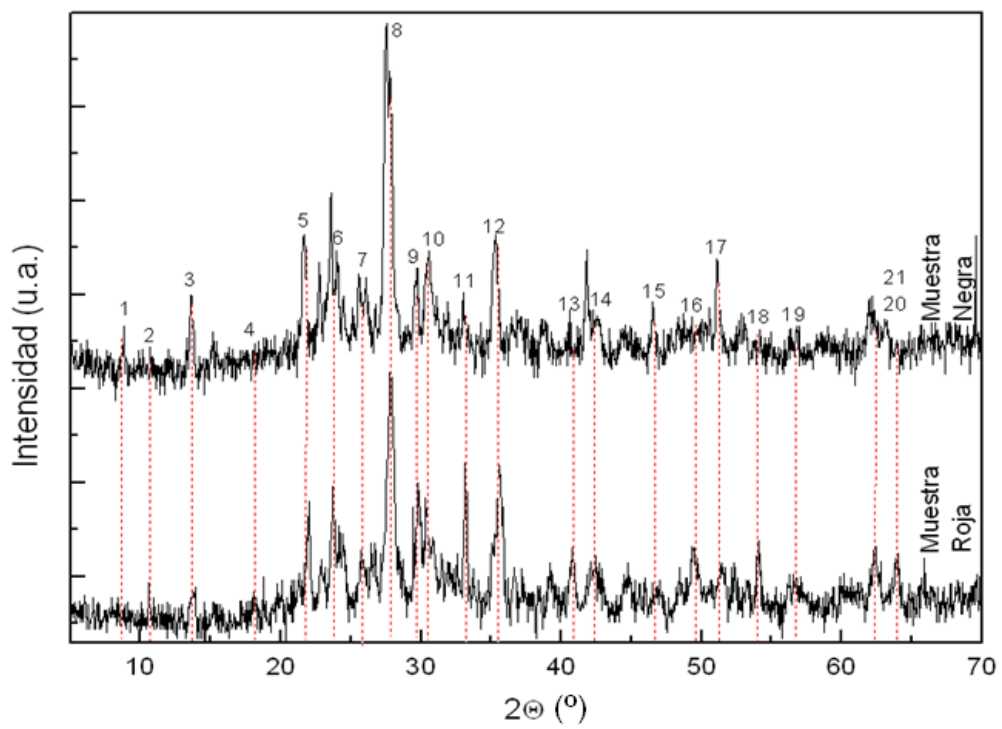


Figura 50. Difractogramas de las muestras de la zona de las Cuevitas (correspondiente a las muestras de color rojo y las Muestras de color negro).

Reflexión	Muestra Roja	Muestra Negra
(1)	****	****
(2)	****	****
(3)	Hematite/Plagioclasas	Hematite/Plagioclasas
(4)	Plagioclasas	Plagioclasas
(5)	Cuarzo	Plagioclasas
(6)	Plagioclasas/Hematite	Hematites
(7)	Hematite	Plagioclasas
(8)	Diópsido/Plagioclasas/Hematite/Cuarzo	Plagioclasas
(9)	Diópsido/Plagioclasas/Hematite	Plagioclasas
(10)	Plagioclasas/Hematite	Plagioclasas
(11)	Hematite	****
(12)	Diópsido/Hematite/Plagioclasas	Plagioclasas
(13)	Cuarzo	****
(14)	Diópsido/Hematites	Plagioclasas
(15)	****	Plagioclasas
(16)	Hematite	****
(17)	Diópsido/Cuarzo	Plagioclasas
(18)	Hematite	****
(19)	****	****
(20)	Diópsido/Hematite	Plagioclasas
(21)	Diópsido/Hematite	Plagioclasas

Tabla 11. Identificación de los reflexiones de la Figura 50 correspondiente a la zona de La Cuevitas.

Volcán de Boca Cangrejo: Se ha podido identificar básicamente una matriz feldespática (plagioclasas) con piroxenos (diópsido y/o augita posiblemente). También, se han encontrado materiales de alteración como hematite, magnetita y cuarzo. Los resultados coinciden con los obtenidos en Raman para el caso de los compuestos mayoritarios, aunque la calcita y el apatito no se han podido detectar porque se encuentra solapado el espectro por otras especies minerales o la cantidad de mineral esté en baja concentración (Figura 51 y Tabla 12).

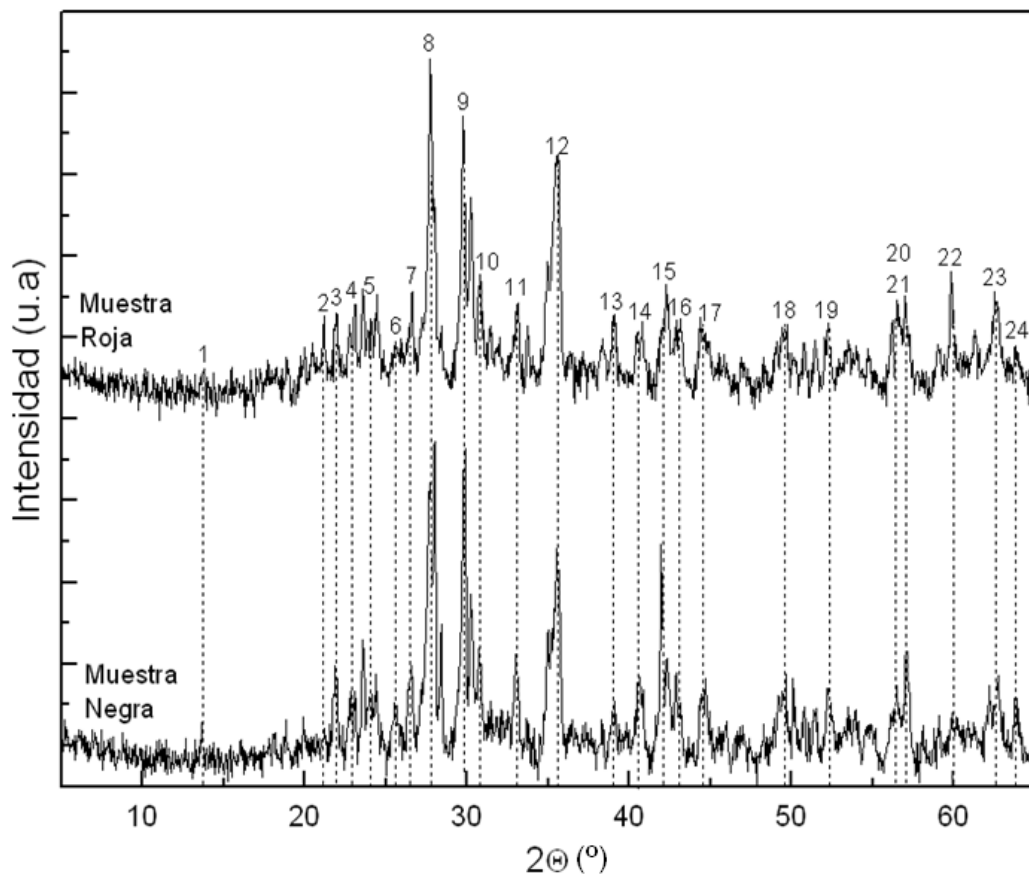


Figura 51. Difractogramas de las muestras de la zona de Boca Cangrejo (correspondiente a las muestras de color rojo y las muestras de color negro).

Reflexiones	Muestra negra	Muestra roja
(1)	Plagioclasas	Plagioclasas
(2)	Plagioclasas/Cuarzo	Plagioclasas/Cuarzo
(3)	Plagioclasas	Plagioclasas
(4)	Plagioclasas	Plagioclasas
(5)	Plagioclasa/Hematite	Plagioclasas
(6)	****	****
(7)	Piroxeno/Cuarzo	Cuarzo
(8)	Plagioclasas/Piroxeno/Cuarzo	Plagioclasas/Cuarzo
(9)	Plagioclasas/Piroxeno	Plagioclasas/Piroxeno
(10)	Plagioclasa/Piroxeno/Hematite	Plagioclasas/Magnetita
(11)	Plagioclasas/Piroxeno/Hematite	Plagioclasas/piroxeno
(12)	Plagioclasas/Hematite	Plagioclasas/Piroxeno/Magnetita
(13)	Piroxeno	Piroxeno
(14)	Hematite	Plagioclasas/Piroxeno
(15)	Piroxeno	Piroxeno
(16)	Plagioclasas	Magnetita
(17)	Piroxeno	Piroxeno
(18)	Plagioclasas	****
(19)	Piroxeno	Magnetita
(20)	Plagioclasas	Plagioclasas
(21)	Plagioclasas	Piroxeno/Magnetita
(22)	****	Piroxeno
(23)	Plagioclasas/Piroxeno/Hematite	Piroxeno/Magnetita
(24)	Piroxeno/Hematite	Magnetita

Tabla 12. Identificación de los reflexiones de la figura 51 correspondiente a la zona de Boca Cangrejo.

Volcán del Chinyero: A continuación, se muestran los resultados obtenidos en difracción de rayos X (Figura 52 y Tabla 13), donde se puede apreciar que se han detectado fundamentalmente materiales feldespáticos (plagioclasas) y piroxénicos coincidiendo con los resultados en Raman, siendo estos materiales los más abundantes en la matriz, como se puede apreciar en los espectros Raman de la zona.

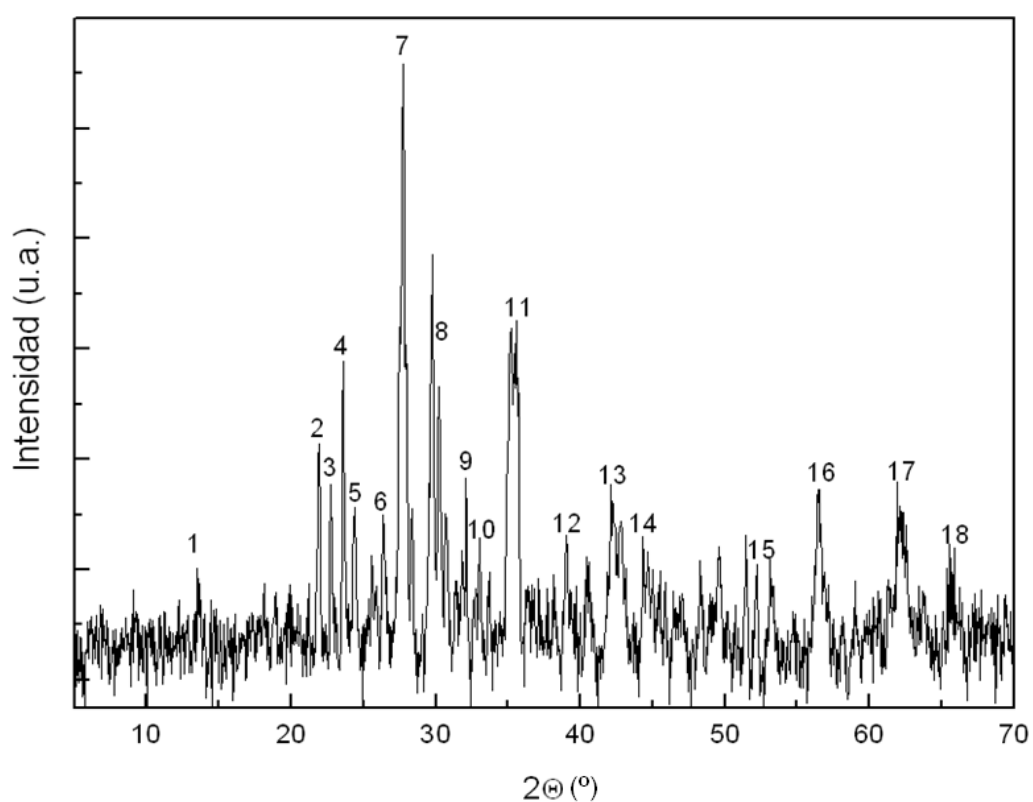


Figura 52. Difractograma de rayos X de las muestras de la zona del volcán del Chinyero, Tenerife, Islas Canarias.

Reflexión	Volcán El Chinyero
(1)	Plagioclasas
(2)	Plagioclasas
(3)	Plagioclasas
(4)	Plagioclasas
(5)	Plagioclasas
(6)	Plagioclasas
(7)	Plagioclasas/Piroxeno
(8)	Plagioclasas/Piroxeno
(9)	Plagioclasas/Piroxeno
(10)	****
(11)	Piroxeno
(12)	Piroxeno
(13)	Plagioclasas/Piroxeno
(14)	Piroxeno
(15)	Plagioclasas/Piroxeno
(16)	Piroxeno
(17)	Piroxeno
(18)	****

Tabla 13. Identificación de los reflexiones de la Figura 52 correspondiente a la zona del volcán del Chinyero.

5.1.3.4. Resultados de FTIR-ATR

Volcán de las Cuevitas: Se han detectado principalmente aluminosilicatos con vibraciones debido a las bandas en la zona de 1000 cm^{-1} . También se han detectado vibraciones en la zona de 1500 cm^{-1} que pueden corresponderse a piroxenos, pero los picos principales se encuentran solapados con las otras especies minerales (plagioclasas) [10] y algunas vibraciones de orgánicos en la zona de 2300 cm^{-1} que podrían corresponderse al stretching de NH^+ y 2900 cm^{-1} correspondiente a una

vibración C-H. Además la vibración en 1500 cm^{-1} también podría corresponderse a un compuesto orgánico en cuestión [11, 19].

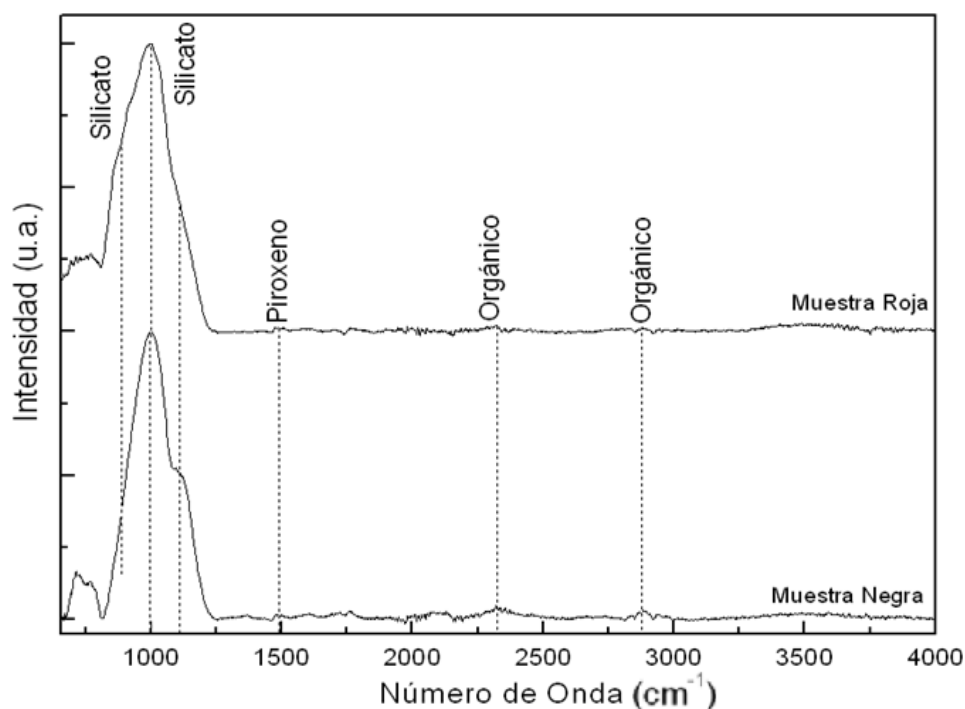


Figura 53. Espectros de FTIR-ATR de los basaltos de la zona de Las Cuevitas (muestra roja y muestra negra), Tenerife, Islas Canarias.

Volcán de Boca Cangrejo: Se han detectado principalmente vibraciones correspondientes a silicatos en la zona de 1000 cm^{-1} y posiblemente pertenezcan a la familia de las plagioclasas o aluminosilicatos [10]. Aunque no se ha detectado la banda en 1630 cm^{-1} producida por las interacciones del enlace Al-O correspondiente a un silicato.

Por otra parte, se han detectado algunas vibraciones de orgánicos en la zona 2900 cm^{-1} correspondiente a una vibración C-H, pero no se ha determinado con exactitud a que compuesto orgánico pertenece [11].

Las vibraciones en la zona de 3300 cm^{-1} y 3600 cm^{-1} son producidas por el stretching del hidroxilo y el stretching de la molécula de agua (ν_1 generado por el stretching simétrico y ν_3 generado por el stretching asimétrico), pero no se ha detectado la vibración en 1630 cm^{-1} generado por el bending de los enlaces covalentes de (Figura 54).

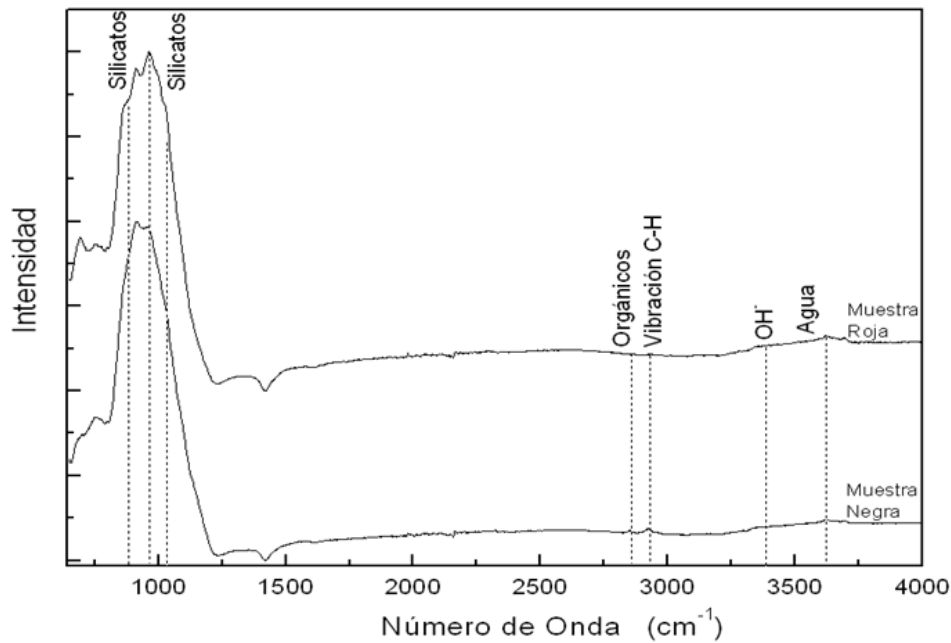


Figura 54. Espectros de FTIR-ATR de los basaltos de la zona de Boca Cangrejo (muestra roja y muestra negra), Tenerife, Islas Canarias.

Volcán del Chinyero: Los análisis en infrarrojo se realizaron con una mínima parte del material destinado a la difracción de rayos X y los resultados se obtuvieron mediante la decorrelación de picos logrando la asignación de las bandas de vibración e identificación. En este caso, solo se han detectado las bandas correspondientes a los silicatos 1000 cm^{-1} debidos al stretching Si-O, posiblemente del tetraedro de SiO_4 (Figura 55).

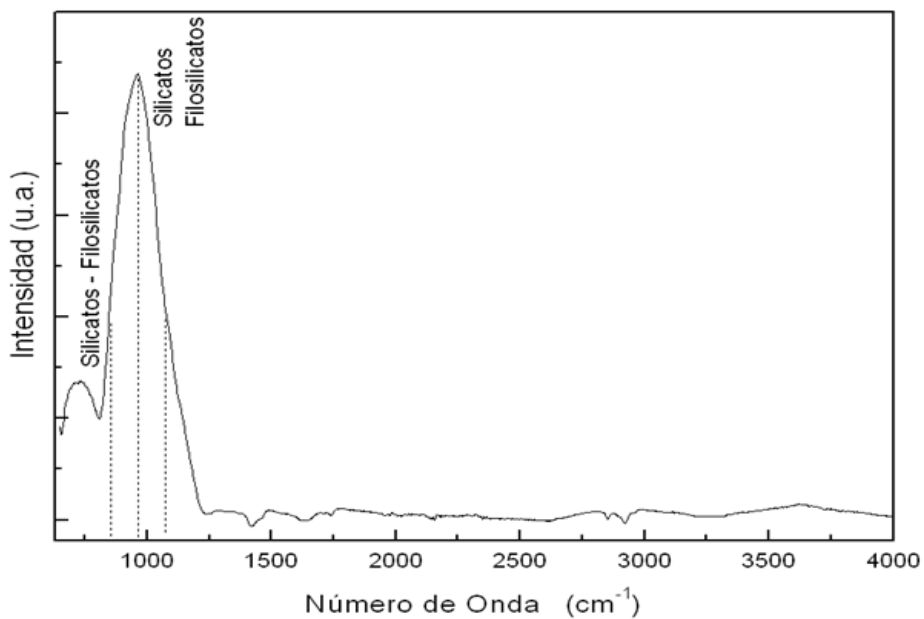


Figura 55. Espectro de FTIR-ATR de los basaltos de la zona del volcán del Chinyero, Tenerife, Islas Canarias.

5.1.3.5. Discusión de los resultados

Considerando la descripción petrológica realizada en el capítulo 2 sobre el volcán de las cuevitas/Boca Cangrejo, se han detectado todas las especies primarias tanto, piroxénicas como feldespáticas. Además se han analizado las zonas con procesos de oxidación, identificando hematite y magnetita. Los materiales accesorios y de alteración en la matriz se corresponden a fosfatos y carbonatos.

El volcán del Chinyero posee una petrología correspondiente a un basalto máfico, donde los análisis realizados coinciden con la descripción explicada. En la matriz se ha detectado una composición feldespática con fenocristales de piroxeno y cristales de olivinos. Por otro lado, se ha identificado podido identificar óxidos (opacos) correspondientes a ilmenita, hematite y magnetita. Los minerales accesorios encontrados pertenecen a la familia de los fosfatos y óxidos (cuarzo).

5.2. Lavas almohadilladas de la zona de Anaga (pillow lavas)

5.2.1. Muestreo

Las muestras han sido obtenidas en la expedición a Tenerife durante el año 2009 y se catalogaron como se indica en la Tabla 14. Para algunas muestras dado su tamaño y variedad de zonas, ha sido posible extraer material, usando una broca según la coloración en forma de polvo para estudiarlo de forma separada mediante FTIR-ATR y FT-Raman.



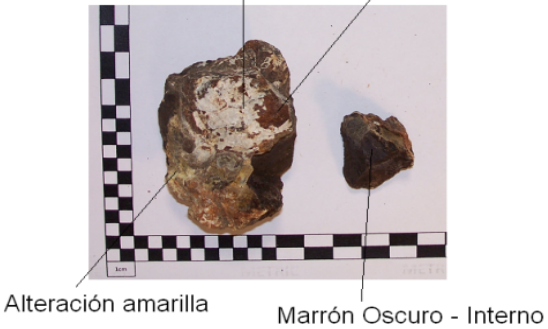
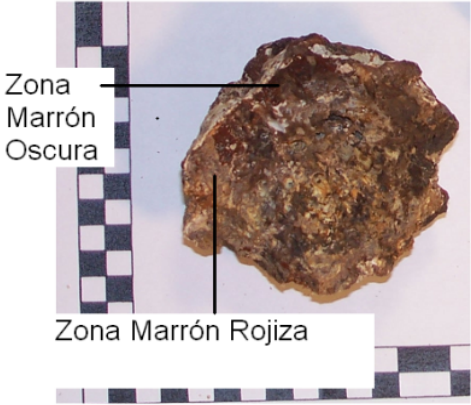
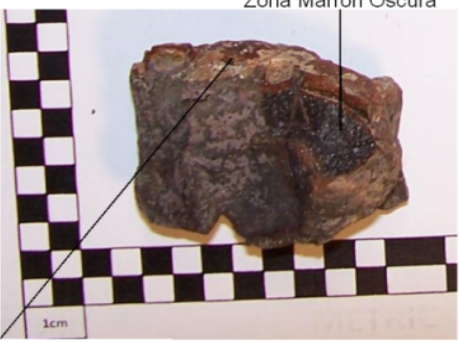

<p>Zona de extracción de las lavas almohadilladas de la zona de Anaga (TNF)</p>	<p>Catalogación y fotografía de la muestra de la</p>
	
<p>Zonas de extracción selectiva mediante Broca</p>	
<p>TNF04: Zona de Alteración blanquecina, zona de alteración amarillenta, zona marrón y zona marrón oscura.</p> <p>Alteración Blanca Marrón Rojizo</p>  <p>Alteración amarilla Marrón Oscuro - Interno</p>	<p>TNF05: Zona marrón oscura y zona marrón rojiza.</p>  <p>Zona Marrón Oscuro</p> <p>Zona Marrón Rojiza</p>
<p>TNF06: Zona marrón oscura y zona marrón rojiza.</p>  <p>Zona Marrón Oscura</p> <p>Zona Marrón Rojiza</p>	<p>TNF07: Zona marrón oscura/Negra, zona marrón Rojiza y zona de alteración blanca.</p>  <p>Zona Marrón Rojiza</p> <p>Zona Blanca de Alteración</p> <p>Zona Marrón Oscura/Negra</p>

Tabla 14. Catalogación de las zonas de recolección y fotografía de las muestras recogidas de la zona de las lavas almohadillas de la zona de Anaga, Tenerife, Islas Canarias.

5.2.1. Resultados de espectroscopia Raman

Micro-Raman y Macro Raman: El análisis se ha realizado tanto de forma macro como de forma micro para poder valorar la versatilidad de las medidas de espectroscopia Raman in situ. Algunas de las muestras fueron partidas para poder estudiar la parte fresca evitando las contaminaciones superficiales debido a su alta fluorescencia.

En una primera aproximación se han obtenido materiales primarios tales como piroxenos (diópsido), olivinos (forsterita), feldespatos (plagioclasas como la albita) y óxidos (hematite y magnetita). Pero debido al grado de alteración de los materiales y la alta fluorescencia en las zonas de alteración ha sido difícil medir los materiales secundarios (espectros de gran cantidad de acumulaciones y gran tiempo de exposición), aunque se ha podido hallar la presencia de calcita, carbón, cuarzo, hidrotalcita, y sílice así como productos de la interacción material-ígneas con fluidos hidrotermales y agua [20].

En la Tabla 15 y Figura 56 se exponen los resultados obtenidos a través de la espectroscopia Raman teniendo en cuenta la catalogación seguida en la recogida de muestras realizada en la expedición:

Muestra	Óxidos	Feldespatos	Piroxeno	Olivino	Especies minerales de alteración
TNF01	Magnetita, Hematite y Cuarzo	*****	Diópsido	Forsterita	*****
TNF02	Magnetita y Sílice	Plagioclasas (Albita)	*****	*****	*****
TNF03	Magnetita	Plagioclasas	*****	*****	*****
TNF04	Magnetita y Sílice	Plagioclasas	*****		*****
TNF05	Magnetita, Hematite y Sílice	Plagioclasas (Anortita y Labradorita)	*****	*****	Carbonatos (Hidrotalcita)
TNF06	Anatasa y Sílice	Plagioclasas	Piroxeno	Olivino	*****
TNF07	*****	Plagioclasas	*****	*****	Carbonatos (Calcita)

Tabla 15. Especies minerales identificadas en las muestras catalogadas. ***** Significa que no se ha detectado este material.

Los piroxenos se han podido identificar completamente a través de las vibraciones más típicas, como se ha explicado anteriormente, en 665 cm^{-1} y 1001 cm^{-1} . Pero la identificación detallada se ha logrado gracias a la zona por

debajo de 450 cm^{-1} , en 324 , 358 y 385 cm^{-1} debido al stretching /bending del M-O (siendo M el ión Ca, Fe, o Mg) [3, 4].

La plagioclasas se ha identificado correctamente perteneciendo a la familia de la zona Na-Ca de los feldespatos, a través de los picos más característicos: un triplete o doblete localizados entre $450\text{-}515\text{ cm}^{-1}$, con el pico principal entre $505\text{-}515\text{ cm}^{-1}$ [14]. Se ha podido diferenciar de forma puntual labradorita, albita y anortita.

Los olivinos se han detectado con otras familias minerales como los piroxenos. Las posiciones encontradas son 821 cm^{-1} y 853 cm^{-1} que pertenecen al doblete más típico de la forsterita causado por los modos internos vibracionales de stretching del grupo iónico SiO_4 (A_g) [1, 2].

Los óxidos de hierro detectados son la hematite y magnetita. La primera especie mineral se distingue mediante las vibraciones en 295 , 607 y 1315 cm^{-1} . En cambio, para la magnetita las bandas están en 670 y 550 cm^{-1} aunque si bien esta última sale con una intensidad muy baja, sí se puede identificar en los espectros [5, 6].

Los materiales secundarios, en su mayoría, se corresponden a carbonatos como la calcita y la hidrotalcita. La hidrotalcita posee un pico característico a 1060 cm^{-1} que se debe a ν_1 (CO_3^{2-}), siendo el único detectado. La otra banda ubicada a 992 cm^{-1} generada por una doble deformación "Al-OH" no se ha detectado lo que podría implicar que el compuesto se encuentra en proceso de deshidratación o que el material sea un compuesto intermedio de un proceso alterativo [21].

La calcita es un carbonato muy común en los procesos de alteración, en este caso solo se ha detectado la banda principal en 1087 cm^{-1} porque las demás como se puede observar se encuentran solapados con otras especies minerales [9].

Por último, se han detectado bandas anchas y amorfas en la zona de 600 cm^{-1} que podría corresponderse a un óxido de hierro totalmente alterado ya que se encuentra muy próximo a la vibración principal de la magnetita. Pero también podría deberse a la vibración de una sílice o un silicato perteneciente a la familia de los piroxenos en vías de un proceso de alteración [22, 23].

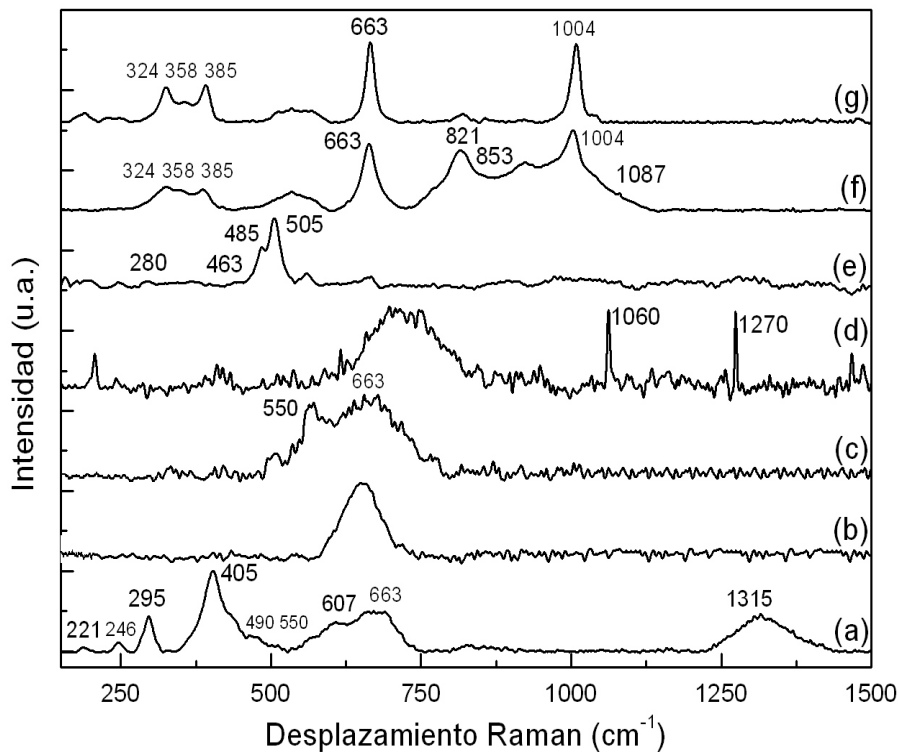


Figura 56. Espectros Raman de las lavas almohadilladas de Anaga, Tenerife, Islas Canarias: (a) Hematites + Magnetita, (b) Material de alteración, (c) Magnetita, (d) Hidrotalcita + Orgánico, (e) Plagioclasa, (f) Forsterita + Piroxeno + Calcita y (g) Piroxeno.

FT-Raman: Los análisis se han realizado sobre las muestras en polvo separadas con una broca como se mostró anteriormente. Las condiciones del experimento para este caso son: apertura del espectrómetro 7 mm, velocidad de escaneo 5 KHz, resolución 4 cm^{-1} , potencia láser sobre la muestra 100 mW, diámetro del spot láser $100 \mu\text{m}$ y 2048 acumulaciones para todos los espectros. Los resultados, realizados por muestra y zona de extracción, han mostrado una gran cantidad de productos orgánicos y como resultado en espectroscopia Raman en modo micro, una gran fluorescencia.

En la Figura 57 se muestran los resultados para las muestras TNF04, TNF05, TNF06 Y TNF07 para cada una de las zonas, extraídas de formas selectivas. Desde el punto de vista mineralógico, se han identificado feldespatos a través de la vibración en 510 cm^{-1} donde se produce el triplete o doblete más intenso de esta familia de silicatos [14], como en el caso de Micro-Raman. Por otro lado, también se han identificado vibraciones correspondiente a la

hematites en las posiciones 290 y 1300 cm^{-1} generadas por el modo $E_g(1)$ y el magnón respectivamente [5, 6]. También se ha identificado la vibración a 1000 cm^{-1} (stretching del Si-O_{nbr}) aunque la vibración producida por stretching del Si-O_{br} no se puede detectar por las características del instrumento [3, 4].

Con respecto a los compuestos orgánicos, se han identificado varias vibraciones y a continuación se exponen las identificaciones posibles: 1100 cm^{-1} (C-N stretching), 1121 cm^{-1} (CO-O stretching), 1300 cm^{-1} (CH_2 vibración), 1483 cm^{-1} (C=C stretching), 1700 cm^{-1} (C=O stretching), 2500 cm^{-1} (C-H vibration), 2900 cm^{-1} (C-H stretching y C-H_2 stretching asimétrico). Como se puede observar las vibraciones se corresponden a grupos carboxílicos, posiblemente betacaroteno o de algún aminoácido como el ácido palmítico. También, cabe destacar las vibraciones del hidroxilo [11, 19, 20, 24].

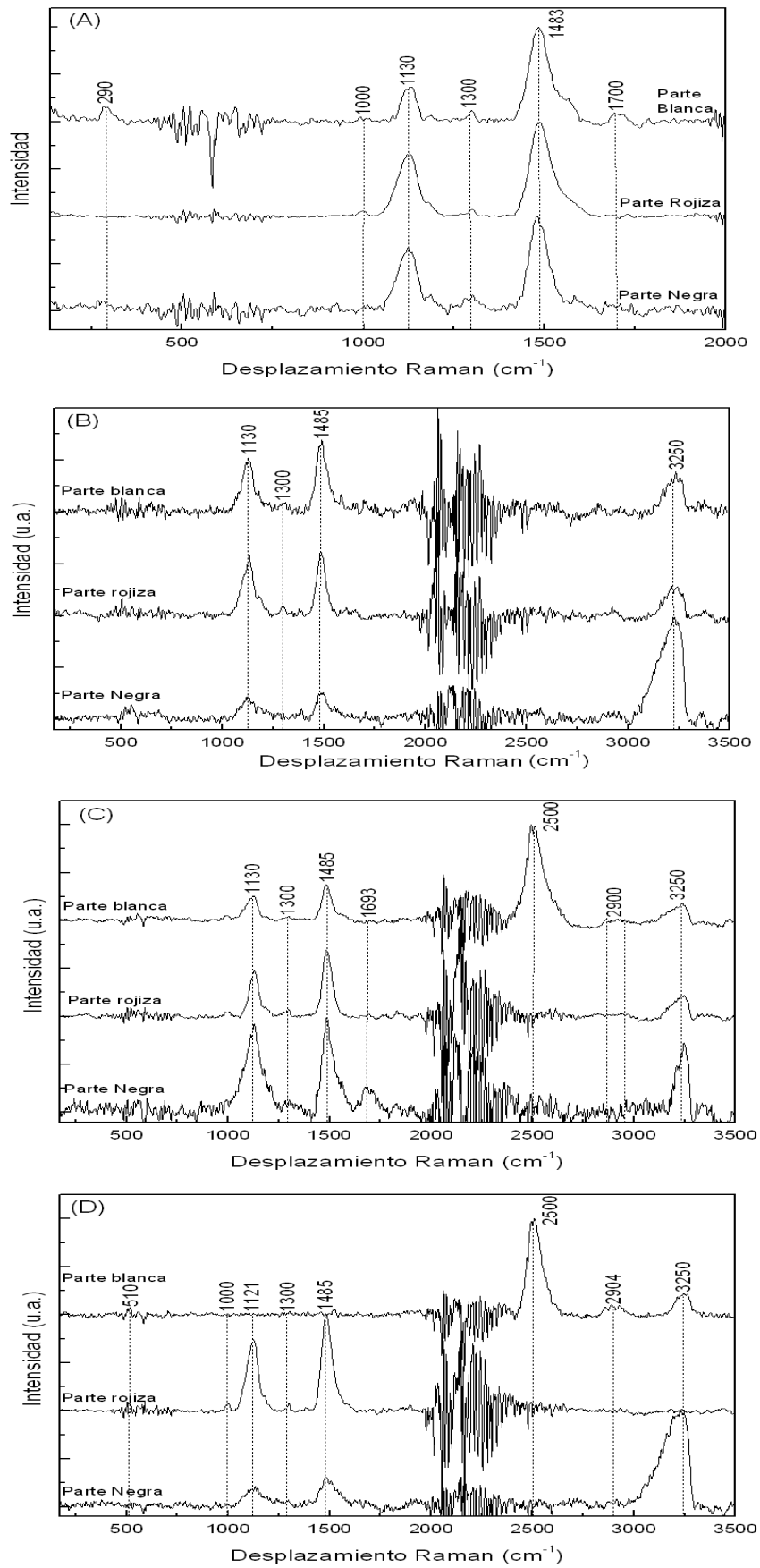


Figura 57. Espectros FT-Raman de las muestras de las lavas almohadadas con las vibraciones identificadas. (A) Muestra TNF04, (B) muestra TNF05, (C) muestra TNF06 y (D) muestra TNF07.

5.2.2. Resultados en difracción de rayos X

En una primera aproximación se ha podido identificar mediante la técnica de difracción de rayos X diferentes familias minerales ya que varias de las bandas son suma de varias especies minerales. A continuación, se expone el difractograma de cuatro muestras con los picos más importantes que se han utilizado para la identificación de las familias minerales. Los resultados se basan en una matriz feldespática (plagioclasas como anortita y labradorita,) con piroxeno y posiblemente la existencia de olivino (Figura 58 y Tabla 16).

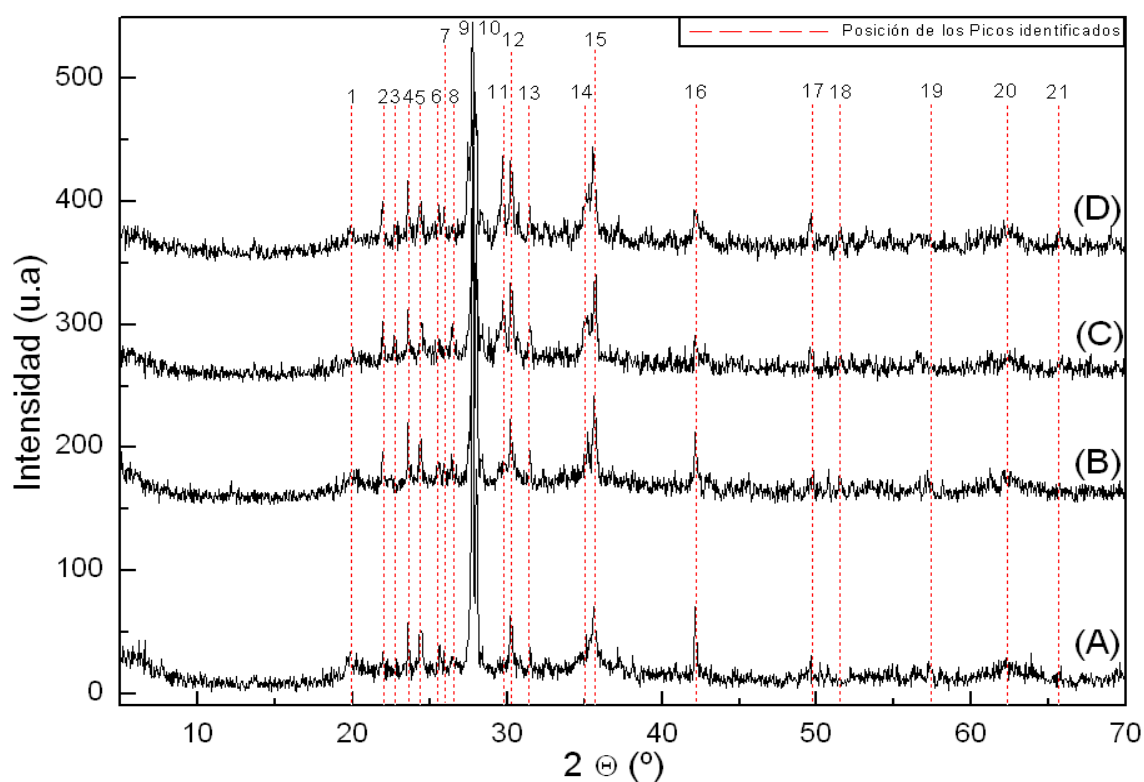


Figura 58. Difractogramas de rayos X de las muestras de las lavas almohadilladas. (A) Muestra TNF04, (B) muestra TNF05, (C) muestra TNF06 y (D) muestra TNF07. (---) Picos más importantes que se han usado para la identificación.

Reflexión	TNF04	TNF05	TNF06	TNF07
(1)	Plagioclasas/Piroxeno	Piroxeno	Piroxeno	Plagioclasas/Piroxeno
(2)	Plagioclasas	Plagioclasas	Plagioclasas	Plagioclasas
(3)	***	***	Plagioclasas	Plagioclasas
(4)	Plagioclasas	Plagioclasas	Plagioclasas	Plagioclasas
(5)	Plagioclasas	Plagioclasas	Plagioclasas	Plagioclasas
(6)	Plagioclasas	***	***	Plagioclasas
(7)	***	***	***	***
(8)	***	***	Plagioclasas	***
(9)	Plagioclasas/Piroxeno	Plagioclasas/Piroxeno	Plagioclasas/Piroxeno	Plagioclasas/Piroxeno
(10)	Plagioclasas	Plagioclasas	Plagioclasas	Plagioclasas
(11)	Plagioclasas	Piroxeno	Plagioclasas/Piroxeno	Plagioclasas/Piroxeno
(12)	Plagioclasas	Plagioclasas	Plagioclasas	Plagioclasas
(13)	***	Plagioclasas	***	Plagioclasas
(14)	Plagioclasas	Plagioclasas	Plagioclasas	Plagioclasas
(15)	Plagioclase/Piroxeno	Plagioclase/Piroxeno	Plagioclasas/Piroxeno	Plagioclasas
(16)	Plagioclasas	Plagioclasas	Plagioclase/Piroxeno	Plagioclasas
(17)	Plagioclasas	Plagioclasas	Plagioclasas	Plagioclasas
(18)	Piroxeno	Plagioclasas/Piroxeno	Plagioclasas/Piroxeno	***
(19)	Plagioclasas	Plagioclasas	***	Plagioclasas
(20)	Plagioclasas	***	***	Plagioclasas
(21)	***	***	***	Plagioclasas

Tabla 16. Identificación de las reflexiones de la Figura 58 correspondientes a las muestras TNF04, TNF05, TNF06 y TNF07. (***) Son reflexiones que no se han podido asignar correctamente o no se encuentran en dicho espectro.

5.2.3. Resultados de FTIR-ATR

Muestra TNF04: En esta muestra se han podido detectar vibraciones en el infrarrojo correspondiente a silicatos (aluminosilicatos, filosilicatos, silicatos) en las zonas de 1000 y 1630 cm^{-1} [10]. La vibración a 1630 cm^{-1} también se corresponde a la vibración del agua u_2 generada por el modo bending de los

enlaces covalentes de la molécula. Las vibraciones detectadas en 3300 cm^{-1} correspondiente a modos activos del hidroxilo y en 3600 cm^{-1} generado por los stretching ν_1 (simétrico) y ν_3 (asimétrico) del agua [10, 11]. También, se ha detectado un compuesto orgánico (aunque no se puede determinar correctamente) a través de las vibraciones C-H en la zona de 2900 cm^{-1} (Figura 59). El compuesto orgánico solo se ha podido hallar en la zona blanca de alteración.

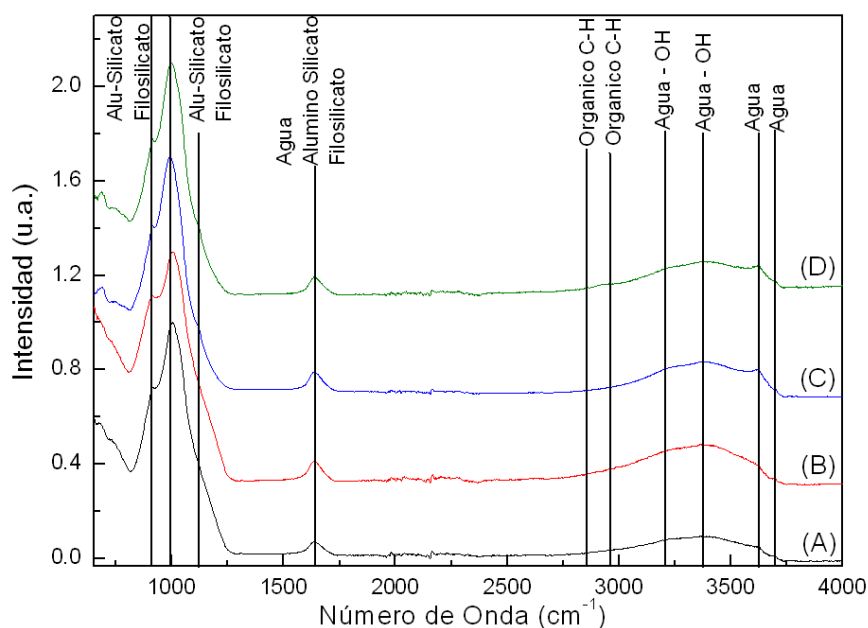


Figura 59. Espectros de FTIR-ATR de la muestra TNF04. (A) Zona marrón oscura (B) Zona marrón rojiza (C) zona amarillenta (D) zona blanquecina

Muestra TNF05: Como en el caso anterior predominan las vibraciones correspondientes a silicatos y compuestos hidratados, detectándose las vibraciones en 1000 y 1630 cm^{-1} . Además, se han detectado vibraciones en 3600 (stretching simétrico y asimétrico del agua) y 3300 cm^{-1} (vibraciones del hidroxilo) (Figura 60). Estos signos son producto de alteración y circulación de fluidos hidrotermales como en el caso anterior, solo se han podido extraer para análisis dos zonas de la muestra (zona marrón oscura y zona marrón rojiza) [10, 11].

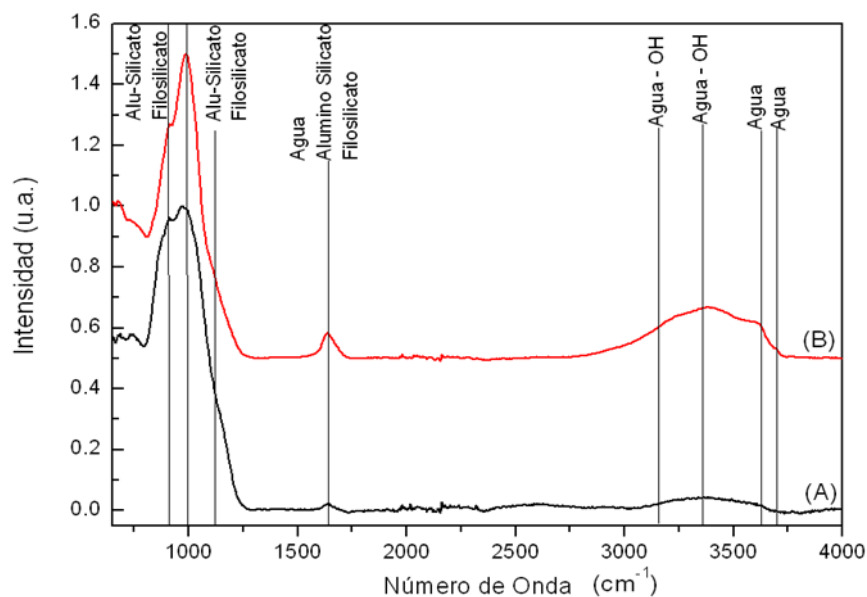


Figura 60. Espectros de FTIR-ATR de la muestra TNF05. (A) Zona marrón oscura (B) zona marrón rojiza.

Muestra TNF06: Predominan las vibraciones correspondientes a silicatos y compuestos hidratados: en 1000 y 1630 cm^{-1} . También, son observables los signos de alteración y circulación de agua o fluidos hidrotermales a través de las vibraciones en las zonas de 1630 , 3300 y 3600 cm^{-1} [10, 11] (Figura 61). Solo se ha podido extraer selectivamente la zona marrón oscura y la zona marrón rojiza porque no había suficiente material de la capa blanca de alteración. Tampoco se ha detectado material orgánico a través de la decorrelación de bandas.

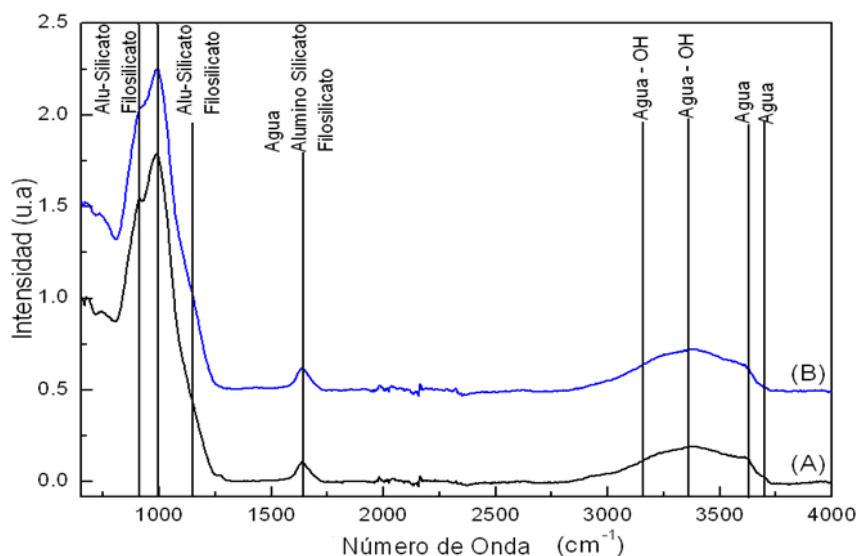


Figura 61. Espectro de FTIR-ATR de la muestra TNF06. (A) Zona marrón oscura y (B) zona marrón rojiza.

Muestra TNF07: Se han detectado tres zonas (blanca alteración, marrón oscura y marrón rojiza) donde se aprecian los signos de alteración y de circulación de fluidos hidrotermales como los casos anteriores. Se han detectado las vibraciones a 1000 , 1630 cm^{-1} (vibración del agua y de silicato hidratado) así como las vibraciones en la zona de 3600 y 3300 cm^{-1} (vibración del agua e hidroxilo) (Figura 62).

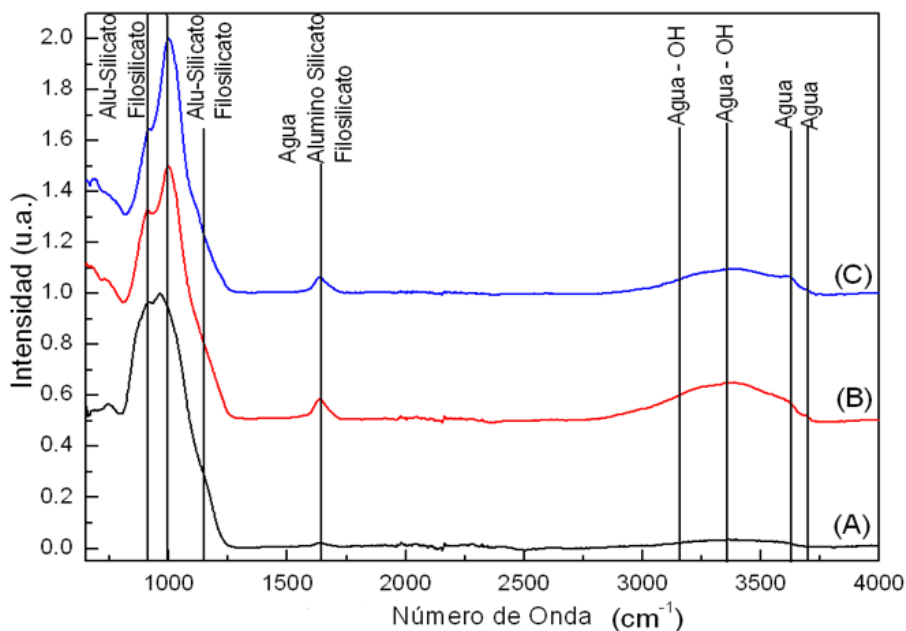


Figura 62. Espectros de FTIR-ATR de la muestra TNF07. (A) Zona marrón oscura (B) zona marrón rojiza y (C) zona Blanca de Alteración.

5.2.4. Resultados de SEM

A continuación, se exponen los resultados a través de SEM. Se tomaron micrografías de la zona de estudio donde se puede apreciar la circulación de fluidos hidrotermales, así como los mecanismos de crecimiento explicados en el capítulo anterior con diferentes tipos de cristalización y donde es notable la alteración hidrotermal submarina (Tabla 17).

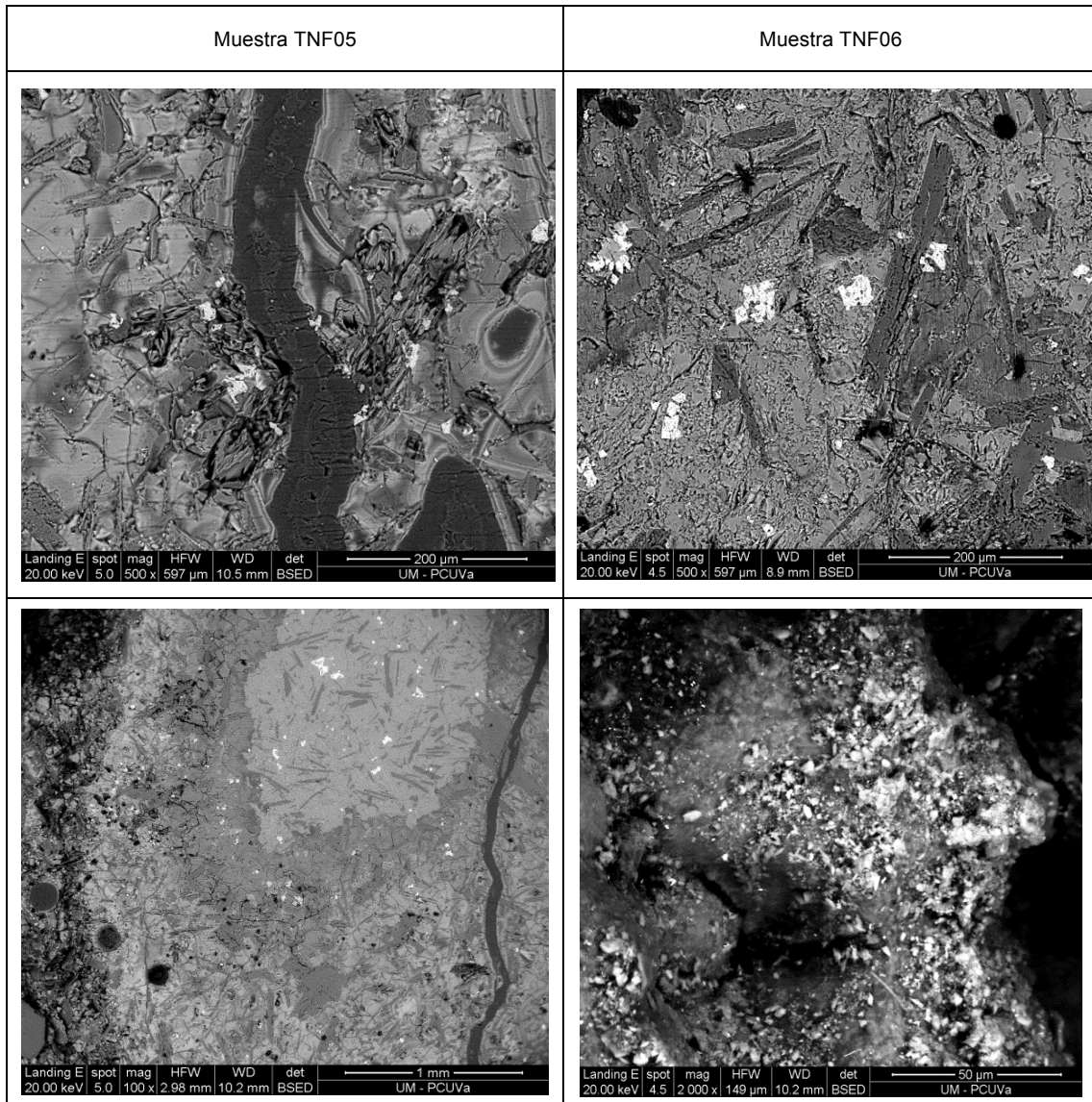


Tabla 17. Micrografías obtenidas a través de Microscopia Electrónica de Barrido de las muestras TNF05 y TNF06.

5.2.5. Discusión de los resultados









En la zona de las lavas almohadilladas no se ha realizado hasta el momento un estudio petrológico en detalle, siendo éstos los primeros resultados preliminares para futuras investigaciones. La matriz primaria se compone de especies minerales de tipo olivínico, piroxenico y feldespático con opacos como óxidos de hierro o titanio.















Los minerales secundarios son de tipo carbonato, óxidos (cuarzo) y material de tipo sílice. Además se puede destacar por medio las micrografías de SEM los distintos procesos de cristalización presentado distintas estructuras.

5.3. La caldera de Las Cañadas

5.3.1. Muestreo

Tras una selección del área de trabajo, se realizó un mapeo en las zonas donde se recolectaron diversas muestras para su posterior estudio. El total de zonas estudiadas es de catorce y se han tomado tanto georeferencias, como fotografías de la zona y fotografía de las muestras. A continuación, se muestran las imágenes del proceso seguido con sus denominaciones y muestras catalogadas (Tabla 18).

Área y posición geográfica	Fotografía de la zona	Fotografía de las muestras
<p>TNFC1 (28°18'02"N;16°33'58"W)</p>		
<p>TNFC2 (28°18'06"N;16°33'56W)</p>		
<p>TNFC3 (28°18'16"W;16°33'55"W)</p>		
<p>TNFC4 (28°18'16"W;16°33'55"W)</p>		

<p>TNFC5 (28°18'02"N;16°33'33"W)</p>		
<p>TNFC6 (28°18'06"N;16°33'48"W)</p>		
<p>TNFC7 (28°18'10"N;16°39'42"W)</p>		
<p>TNFC8 (28°18'10"N;16°39'42"W)</p>		
<p>TNFC9 (28°18'06"N;16°33'28"W)</p>		
<p>TNFC11 (28°17'15"N;16°39'37"W)</p>		
<p>TNFC12 (28°18'14"N;16°33'30"W)</p>		





Llanura de Ucanca		
Coladas del Teide (Km 40 Autovía del Teide)		

Tabla 18. Catalogación de las zonas de recolección y fotografía de las muestras recogidas de la zona de las Caldera de Las Cañadas, Tenerife, Islas Canarias.

5.3.2. Resultados de espectroscopia Raman

Los resultados en micro-Raman apuntan en primera aproximación a especies minerales tanto de origen primario como materiales de alteración:

- Feldespatos (labradorita, anortoclasa, albita, oligoclasa y ortoclasa).
- Piroxenos (augita y diópsido).
- Olivino (forsterita).
- Óxidos de hierro (magnetita, hematite, goethita).
- Óxidos de titanio (anatasa, rutilo).
- Óxidos (cuarzo e Ilmenita).
- Anfíboles (actinolitas).
- Fosfatos (apatito) .
- Carbonatos (hidrotalcita y calcita).
- Material carbonáceo (carbón, grafito).

A continuación, se indican en la Tabla 19 y Figura 63 las especies químicas detectadas, tanto de materiales primarios como los materiales de alteración teniendo en cuenta la catalogación seguida en la recogida de muestras.

Muestra	Feldespatos	Piroxenos	Olivino	Óxidos	Anfíboles	Fosfatos	Carbonatos
TNFC01	Ortoclasa, Anortoclasa y ortoclasa	Augita y Diópsido	*****	Hematite, Magnetita, Goethita, Anatasa, Rutilo y Cuarzo	Actinolita	*****	*****
TNFC02	Albita	*****	*****	Ilmenita	*****	*****	Hidrotalcita
TNFC03	Plagioclasas	*****	*****	Magnetita, Goethita, Hematite, Anatasa y Cuarzo	*****	*****	*****
TNFC04	Anortoclasa y Albita	*****	*****	Hematite, Anatasa y Cuarzo	*****	Apatito	Calcita
TNFC05	Oligoclasa	Augita y Diópsido	Forsterita	Goethita, Anatasa, Hematite, Rutilo y Cuarzo	Actinolita	*****	Hidrotalcita
TNFC06	Oligoclasa y Ortoclasa	*****	*****	Magnetita, Hematite e Ilmenita	*****	Apatito	*****
TNFC07	Feldespato	Augita y Diópsido	Forsterita	*****	*****	*****	*****
TNFC08	*****	Augita y Diópsido	Forsterita	Hematita y Magnetita	Actinolita	*****	*****
TNFC09	Albita	Augita y Diópsido	Forsterita	Hematite y Magnetita	Actinolita	*****	*****
TNFC010	Albita	Augita y diopsido	Forsterita	Hematita y Magnetita	*****	*****	*****
TNFC011	Oligoclasa	Augita	Forsterita	Hematita y Magnetita	*****	*****	*****
TNFC012	Anortoclasa	Augita	Forsterita	Hematite y Magnetita	*****	*****	*****
Llanura de Ucanca	Plagioclasas	*****	*****	Cuarzo	*****	*****	*****
Coladas del Tedie	Plagioclasas	Augita	Olivino	Hematite, Magnetita y Cuarzo	*****	*****	*****

Tabla 19. Especies minerales identificadas en la zona de la Caldera de Las Cañadas y Llanura de Ucanca. (*****) Especies minerales que no se han identificado en la zona.

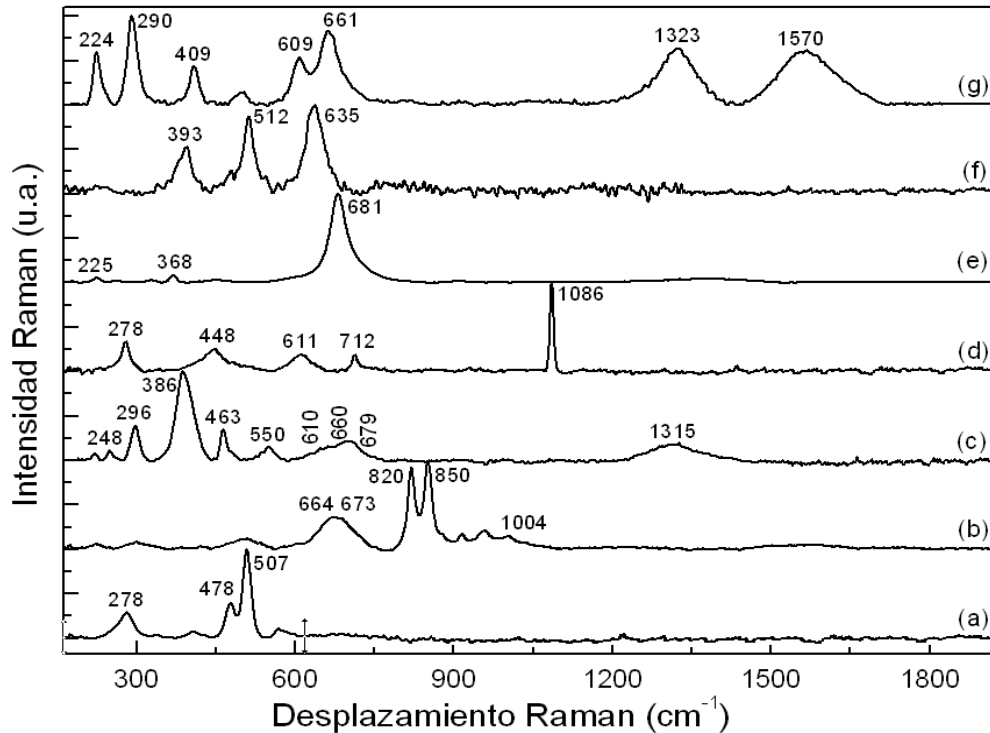


Figura 63. Espectros Raman de la zona de la Caldera de Las Cañadas y la llanura de Ucanca: (a) Plagioclasa, (b) Forsterita + Piroxeno + Actinolita, (c) Goethita + Hematite + Cuarzo, (d) Rutilo + Calcita, (e) Ilmenita, (f) Anatasa y (g) Hematite + Magnetita + Carbon/Grafito.

En esta zona se ha recogido una gran cantidad de material en el que se puede apreciar que ha habido una gran cantidad de procesos y erupciones volcánicas a lo largo de la formación de la caldera.

Los piroxenos encontrados coinciden con augita o diópsido identificándose fundamentalmente por las posiciones de los picos principales ubicados en 665 y 1001 cm^{-1} [3, 4]. Pero la identificación detallada se ha logrado gracias a la zona por debajo de 450 cm^{-1} en 324 , 358 y 385 cm^{-1} causado por el stretching o bending M-O (siendo M el ion de Ca, Fe, Mg).

Para el caso de los olivinos (forsterita), la caracterización se logró por medio de las vibraciones principales ubicadas en 820 y 850 cm^{-1} . También, han sido identificados el modo A_g en 958 cm^{-1} , el modo B_{3g} en 918 cm^{-1} y por debajo de 400 cm^{-1} los movimientos rotacionales y traslacionales del SiO_4 y los movimientos de los cationes Mg^{2+} y Fe^{2+} [1, 2].

Se ha encontrado una gran variedad de feldespatos mediante el método desarrollado por A. Wang teniendo en cuenta las posiciones de los picos entre $450\text{-}520\text{ cm}^{-1}$. Estas bandas son las más características pudiendo ser

un triplete o doblete localizados entre 450-515 cm^{-1} con el pico principal entre 505-515 cm^{-1} [14].

Con las vibraciones ubicadas en 681, 368 y 225 cm^{-1} se ha reconocido ilmenita [12, 13].

Los óxidos hallados se corresponden a los formados por elementos Fe y Ti. Para el caso del hierro se ha detectado tanto óxidos como oxyhidróxidos, entre ellos goethita, magnetita y hematite. Las vibraciones más intensas de la hematite se encuentran en 295, 607 y el magnón en 1315 cm^{-1} . Para la magnetita las bandas están en 670 y 550 cm^{-1} . Por último para la goethita tiene sus vibraciones en las posiciones 248, 296, 386, 550 y 682 cm^{-1} [5, 6].

En el caso de los óxidos de titanio, las vibraciones típicas del rutilo se encuentran en 235 (E_g+A_{1g}), 448 (E_g), 609 (A_{1g}) y 810 cm^{-1} (B^{2g}) aproximadamente. En cambio, para la anatasa se hallan en 393 (B_{1g}), 512 (A_{1g}) y 635 cm^{-1} (E_g) [25, 26].

El fosfato detectado se corresponde al apatito cuya vibración más intensa se encuentra en 963 cm^{-1} . Respecto a las demás vibraciones no se han detectado porque la intensidad relativa con respecto a este pico es muy grande [18, 19].

Los carbonatos obtenidos en los distintos análisis son calcita e hidrotalcita. La calcita posee vibraciones características ubicadas en las zonas de 1086, 715 y 280 cm^{-1} [9]. En cambio, la hidrotalcita se ha podido detectar a través de su vibración más característica en 1060 cm^{-1} [21].

El cuarzo detectado, probablemente con origen en la alteración del material primario, posee unas bandas típicas en 463, 355 y 205 cm^{-1} (siendo la primera más intensa con respecto a las otras) [15, 16].

Atendiendo a los anfíboles, es muy probable que se encuentre en menor medida la actinolita aunque sus vibraciones están solapadas con otras pertenecientes a otras especies minerales (piroxenos, óxidos, ilmenita, etc.). Las bandas identificadoras de la actinolita se hallan 229, 391, 670 y 1050 cm^{-1} ; éstas son generadas por la estructura cristalina, las vibraciones M-O (siendo M el catión Mg, Ca, Fe), las vibraciones simétricas Si-Ob-Si (ν_1) y las vibraciones asimétricas Si-Ob-Si respectivamente. De todas estas vibraciones, las simétricas Si-Ob-Si (ν_1) son las más intensas y las restantes se encuentran solapadas por otras bandas Raman de otras especies

minerales [27]. Por último, también se han detectado materiales carbonáceos probablemente de origen orgánico debiéndose a las vibraciones en 1350 cm^{-1} debido al modo D_1 y el doblete en 1570 cm^{-1} generados por los modos D_2 y G del carbón o grafito [28].

5.3.3. Resultados en difracción de rayos X

Dada la gran cantidad de muestras recogidas y zonas de recolección, se han podido detectar una gran variedad de especies minerales aunque en los espectros hay reflexiones que no se han podido asignar correctamente porque se encuentran solapados por otras especies minerales más abundantes. En una primera aproximación se han encontrado las siguientes especies: piroxenos (augita y diópsido); olivinos (forsterita); feldespatos (dependiendo de la muestra); filosilicatos (moscovita y arcillas de la familia de la illita) y óxidos. Pero lo más destacable es la detección de basanita (un material ígneo volcánico compuesto de olivino, feldespatoides y plagioclasa rica en calcio, generalmente labradorita o bitownita). En las Figuras 64 y 65, y en las Tablas 20 y 21 se exponen los resultados de algunas muestras (dada la cantidad de medidas realizadas) donde se señalan las reflexiones principales que se usaron para la identificación.

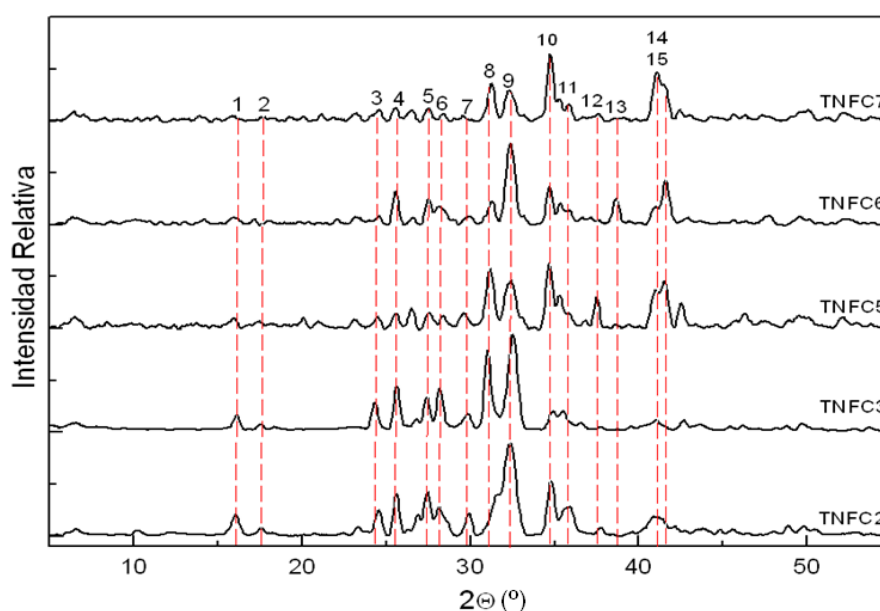


Figura 64. Difractogramas de rayos X de las muestras de Las Cañadas. (---) reflexiones más importantes que se han usado para la identificación.

Reflexión	TNFC02	TNFC03	TNFC05	TNFC06	TNFC07
(1)	Diópsido/ Plagioclasas	Albita/Piroxeno	Albita	Albita	Piroxeno/ Feldespatos
(2)	*****	Albita	Albita	****	****
(3)	Plagioclasas	Cuarzo	Diópsidos/ Moscovita	Feldespatos	Feldespatos/ Diópsido
(4)	Plagioclasas	Albita	Albita/Moscovi ta	Feldespatos	Feldespatos
(5)	Plagioclasas/ Diópsido	Albita/ Piroxeno	Forsterita	Feldespatos	Feldespatos
(6)	Plagioclasas	Albita	Albita/ Moscovita	Hematite	Feldespatos
(7)	Plagioclasas/ Diópsido	Feldespatos	Forsterita	Feldespatos	*****
(8)	Plagioclasas/ Diópsido	Cuarzo	Moscovita/ Cuarzo	Feldespatos	Feldespatos
(9)	Diópsido/ Plagioclasas	Albita/Diópsido	Moscovita/ Albita	Basanita/ Feldespatos	Feldespatos
(10)	Diópsido	Albita	Diópsido/ Moscovita	Diópsido/Basanita	Diópsido
(11)	Clinopiroxeno	Albita	Diópsido	Feldespatos/ Diópsido	Feldespatos /Diópsido
(12)	Piroxeno/ Plagioclasas	*****	Forsterita	*****	Forsterita
(13)	*****	*****	****	Hematite	*****
(14)	Plagioclasas/ Piroxeno	Albita/Piroxeno	Moscovita	Basanita/ Feldespatos/ Diópsido	Diópsidos/ Feldespatos
(15)	Plagioclasas/ Piroxeno	Albita/Cuarzo	Forsterita/cuar zo	Hematite	Forsterita

Tabla 20. Identificación de los reflexiones de la Figura 64 correspondiente a las zonas de TNFC2, TNFC3, TNFC5, TNFC6 y TNFC7 de la Caldera de Las Cañadas. *** Reflexiones que no se han identificado.

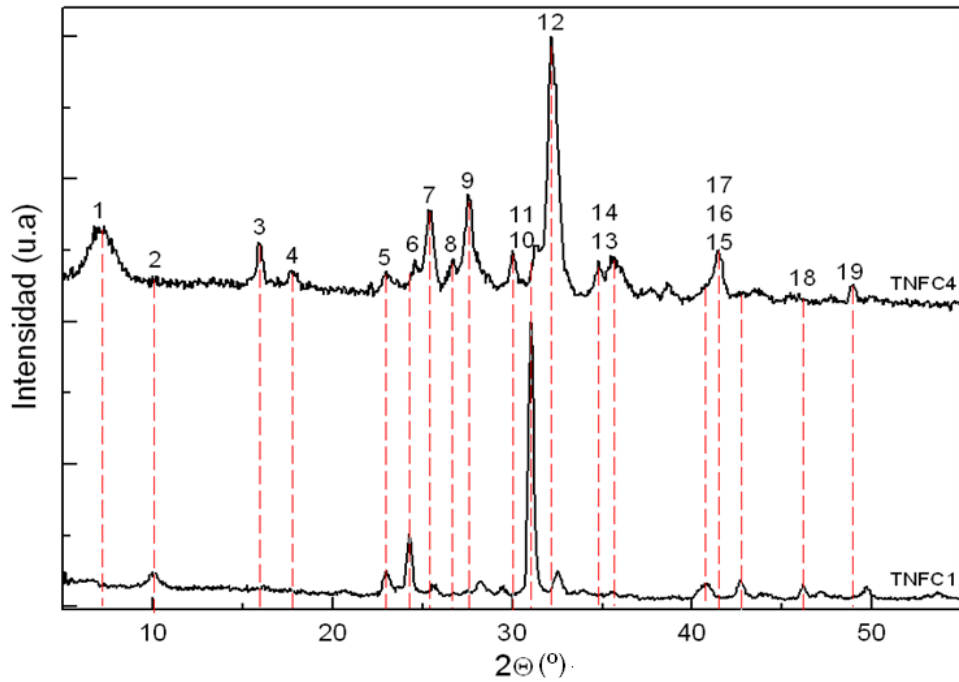


Figura 65. Difractogramass de rayos X de las muestras de Las Cañadas. (----) Reflexiones más importantes que se han usado para la identificación.

Reflexión	TNFC01	TNFC04
(1)	*****	Arcilla
(2)	Illita/Moscovita	***
(3)	*****	Feldespatos/Zeolita
(4)	*****	Feldespatos
(5)	Illita/Moscovita	Piroxeno
(6)	Cuarzo	*****
(7)	*****	Feldespatos/Zeolita
(8)	*****	Feldespatos/Piroxeno
(9)	*****	Feldespato
(10)	*****	Feldespatos
(11)	Cuarzo/Illita/Moscovita	*****
(12)	Illita/Moscovita	Diópsido/Feldespatos
(13)	*****	Piroxenos/Feldespatos
(14)	*****	Piroxenos/Feldespatos
(15)	Illita/Moscovita	*****
(16)	*****	Piroxenos/Feldespatos
(17)	Cuarzo/Moscovita	*****
(18)	Illita	*****
(19)	Moscovita	Piroxenos

Tabla 21. Identificación de las reflexiones de la Figura 65 correspondiente a las zonas de TNFC1 y TNFC4 de la Caldera de Las Cañadas. *** Reflexiones que no se han identificado.

5.3.4. Resultados de FTIR-ATR

A continuación se exponen los resultados, éstos son muy similares a los obtenidos por Raman y rayos X y aunque no se pudieron especificar correctamente las especies minerales, sí fue posible identificar la familia a través de las vibraciones principales. Los resultados se han agrupado según la notación seguida anteriormente y solo se reseñan algunas de las muestras dado que se han realizado un gran número obteniéndose resultados similares (Figura 66).

Las vibraciones corresponden, como en la mayoría de los anteriores casos, a vibraciones de silicatos (especialmente feldespatos) ubicadas en 1000 y 1100 cm^{-1} [10, 11].

También se detectan vibraciones en 1630 cm^{-1} que podrían deberse al bending de los enlaces de la molécula de agua y/o un silicato ya que se corresponde a la vibración OH-Al.

Por otro lado se han detectado las vibraciones en la zona de 3600 cm^{-1} producidas por vibración del agua y 3300 cm^{-1} generadas por el hidroxilo [10, 11]. Por último, se ha encontrado en una de las muestras una gran concentración de cuarzo con las vibraciones en 1156 cm^{-1} y otra banda en 890 cm^{-1} .

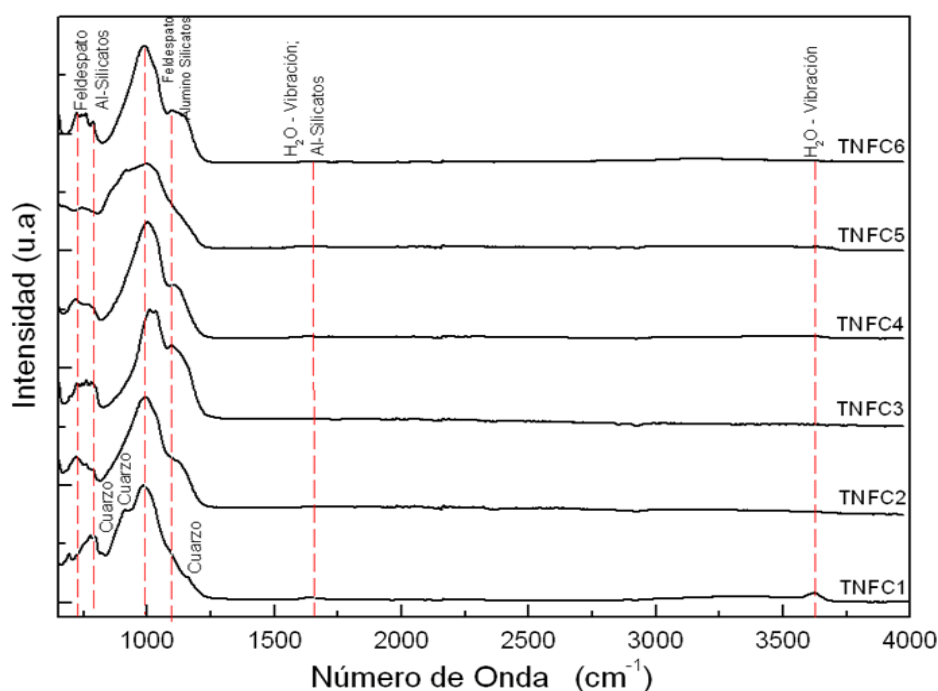


Figura 66. Espectros de FTIR-ATR de algunas muestra de Las Cañadas.

5.3.5. Discusión de los resultados

Dada la gran diversidad de textural y petrológica de las muestras de la zona debido a la escala temporal desde el punto de vista de las erupciones, se ha podido identificar correctamente minerales primarios de carácter piroxénico, olivínico y feldespático. Además, se ha encontrado la existencia de opacos (óxidos de Fe y Ti) en las diversas muestras.

Con respecto a los materiales de alteración, se han encontrado fundamentalmente los correspondientes a óxidos, fosfatos y carbonatos. Aunque algunas muestras presentan la existencia de materiales de tipo arcilla como la illita o moscovita.

5.4. Afloramiento de Los Azulejos

5.4.1. Muestreo

Las muestras fueron recogidas en la zona de Los Azulejos, en la zona mostrada a continuación realizándose las medidas in situ así como el mapeo, y recolectándose diversas muestras para su posterior estudio en el laboratorio. Para algunas muestras, dado su tamaño y variedad de zonas, ha sido posible extraer material en forma de polvo para su estudio de forma separada mediante FTIR-ART teniendo en cuenta el color del material aunque no en cantidad suficiente para poder realizar análisis de difracción de rayos X (Tabla 22). Este método se aplicó anteriormente en la región de las lavas almohadilladas obteniéndose resultados satisfactorios se describe en la Tabla 14.

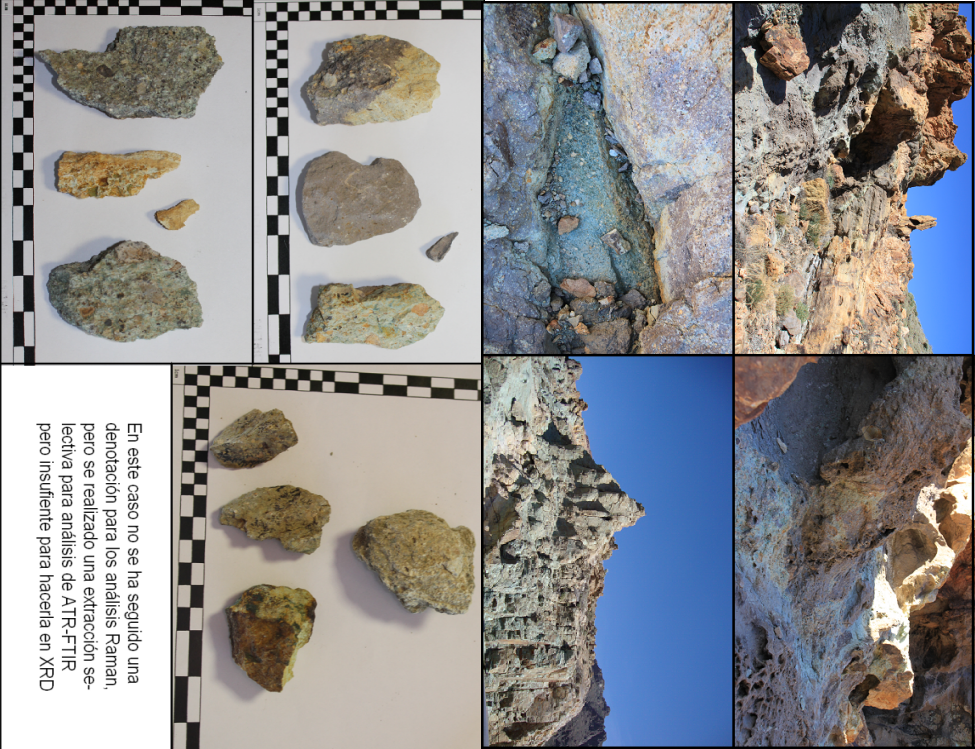
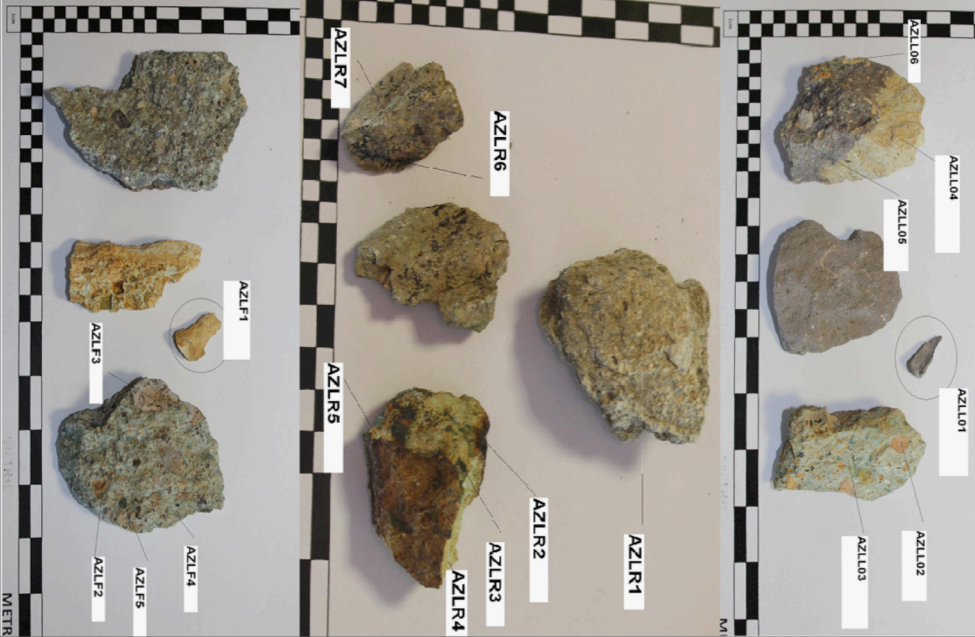
Los Azulejos	Fotografías
<p>Zona de análisis in situ y muestras recogidas</p>	 <p>En este caso no se ha seguido una denotación para los análisis Raman, pero se realizó una extracción selectiva para análisis de ATR-FTIR pero insuficiente para hacerla en XRD</p>
<p>Zonas de extracción mediante broca</p>	

Tabla 22. Clasificación fotográfica de las zonas donde se realizaron las medidas in situ, laboratorio. Zonas de extracción del material para las medidas de FTIR-ATR en función de la zonación mediante una broca.

5.4.2. Resultados de espectroscopia Raman

Los resultados en Raman apuntan, en una primera aproximación, a especies minerales tanto de origen primario como materiales de alteración y

secundarios: feldespatos (ortoclasa, anortoclasa, oligoclasa), óxidos de hierro (magnetita, hematite y goethita), óxidos de titanio (anatasa y rutilo), carbonatos (wedellita y gregoryita), material carbonáceo (carbón/grafito), óxidos (cuarzo), zeolitas (analcima), sulfatos (melanterita) y arcillas-filosilicatos (caolinita, moscovita). En la Figura 67 se muestran los espectros de las especies minerales detectadas tanto de los materiales primarios como los de materiales de alteración.

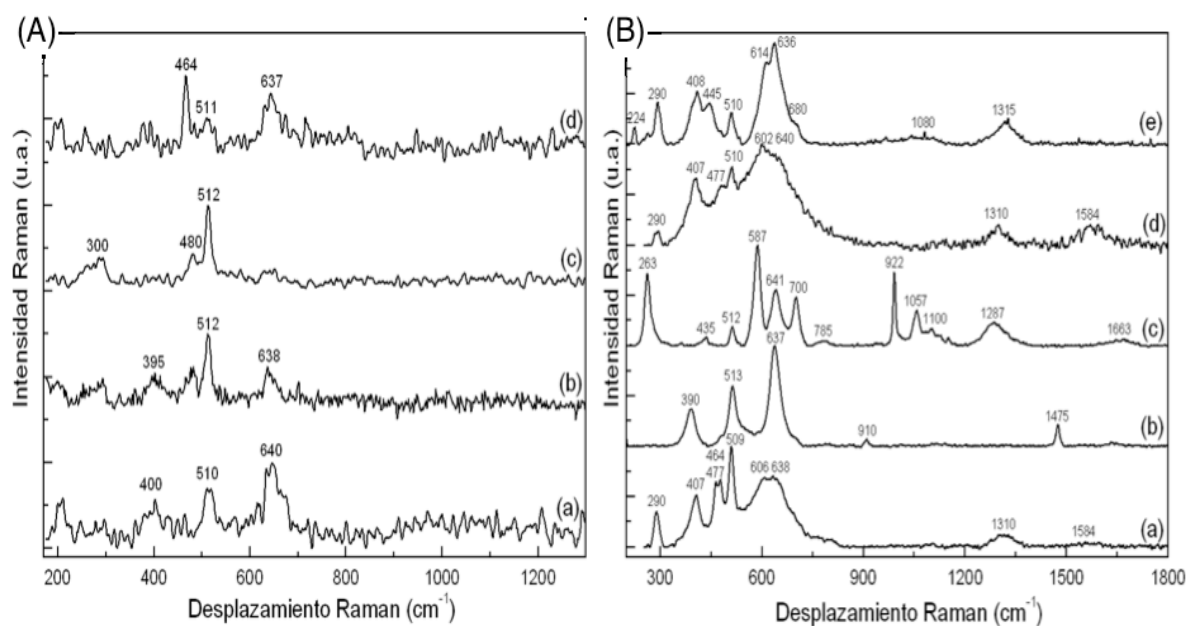


Figura 67. **(A)** Espectros Raman in situ de la zona de Los Azulejos: (a) Anatasa, (b) Anatasa + Plagioclasas, (c) Plagioclasas y (d) Cuarzo + Plagioclasas + Anatasa. **(B)** Espectros Micro-Raman de la zona de Los Azulejos: (a) Hematite + Analcima + Anatasa + Cuarzo + Grafito, (b) Anatasa + Wedellita, (c) Caolinita/Moscovita + Melanterita + Lepidocrocita, (d) Feldespato + Hematite + Analcima + Grafito, y (e) Hematite + Magnetita + Feldespato + Rutilo + Carbonato.

En estas muestras no se han detectado materiales piroxénicos y olivínicos, sugiriendo que estos materiales primarios han desaparecido y/o se encuentran alterados o transformados en otros materiales secundarios.

Los materiales feldespáticos detectados se corresponden fundamentalmente a los alcalinos como ortoclasa, anortoclasa y oligoclasa, aunque también se han detectado plagioclasas en menor medida teniendo las bandas menos resueltas y con intensidad más bajas. Esta identificación se ha realizado a través de los picos principales encontrados en la zona de 470-515 cm^{-1} formados por el doblete o triplete causado por traslaciones y rotaciones de los anillos del tetraedro del silicato (SiO_4). Este grupo de bandas posee el

pico principal en la zona 505-515 cm^{-1} . Así mismo, otra zona de interés es la zona de 200-400 cm^{-1} generados por dicho tetraedro [14].

Por parte de los óxidos y oxihidróxidos, en la zona de Los Azulejos se ha detectado hematite, goethita y magnetita. A continuación, se expresan las posiciones de las vibraciones principales como se establece en la literatura [5, 6]:

- Hematite: 295, 607 y el magnón en 1315 cm^{-1} .
- Magnetita: 670 y 550 cm^{-1} .
- Goethita: 248, 296, 386, 550 y 682 cm^{-1} .

Los óxidos de titanio poseen varias vibraciones típicas:

- Para el caso del rutilo se sitúan en 235 (modos $E_g + A_{1g}$), 448 (modo E_g), 609 (modo A_{1g}) y 810 cm^{-1} (modo B_{2g}) aproximadamente.
- Para el caso de la anatasa, las vibraciones se ubican en 393 (modo B_{1g}), 512 (modo A_{1g}), y 635 cm^{-1} (E_g) [25, 26].

El carbonato encontrado es la gregoryita con la vibración más intensa en 1062 cm^{-1} generado por el modo de stretching simétrico u_1 (A_1). Los otros modos como u_3 (A_1) en 1370 cm^{-1} y u_3 (modo bending simétrico doblemente degenerado) en 700 cm^{-1} no se han detectado debido a su baja intensidad [29, 30].

Es importante subrayar que en casi todas las muestras se ha detectado cuarzo, siendo una especie mineral muy común en los diferentes procesos de formación y alteración mineral. Esta especie mineral se puede ver fundamentalmente por medio de su vibración principal en 463 cm^{-1} provocado por el modo activo en Raman A_1 [15, 16].

Entre los materiales secundarios se encuentran las zeolitas y arcillas como analcima, caolinita y moscovita. La identificación y diferenciación ha sido posible mediante las posiciones de sus vibraciones activas en Raman:

- Analcima: 480 (banda principal), 384 y 1100 cm^{-1} .
- Moscovita: 290 (banda principal), 406, 700 y 1100 cm^{-1} .
- Caolinita: 640 (banda principal), 510, 461, 393, 333 y 258 cm^{-1} .

La melanterita es un sulfato férrico que se puede detectar mediante el modo u_1 (SO_4^{2-}) en 992 cm^{-1} y el modo u_3 (SO_4^{2-}) en 1150 cm^{-1} aproximadamente. Las demás vibraciones no han podido ser detectadas porque son muy

intensas en comparación con estas dos últimas detalladas anteriormente [31, 32]. Con respecto a los compuestos orgánicos se han encontrado materiales de tipo carbonáceo como el grafito aunque con un bajo nivel de cristalización. Las bandas principales de este compuesto se encuentran en 1350 cm^{-1} , aproximadamente, generada por el modo D_1 , y el doblete en 1570 cm^{-1} generado por los modos D_2 y G [28].

5.4.3. Resultados de difracción de rayos X

En los resultados de DRX se puede observar que se han detectado una gran variedad de especies minerales, entre ellas cabe destacar la existencia de las siguientes fases mayoritarias: (a) feldespatos (feldespatos alcalinos y plagioclasas), (b) piroxenos (diópsido), (c) óxidos (cuarzo), (d) zeolitas (analcima), y (e) arcillas (moscovita). En la Figura 68 y en la Tabla 23 se exponen los resultados con las reflexiones principales que se usaron para la identificación junto con los espectros de cada zona de recolección.

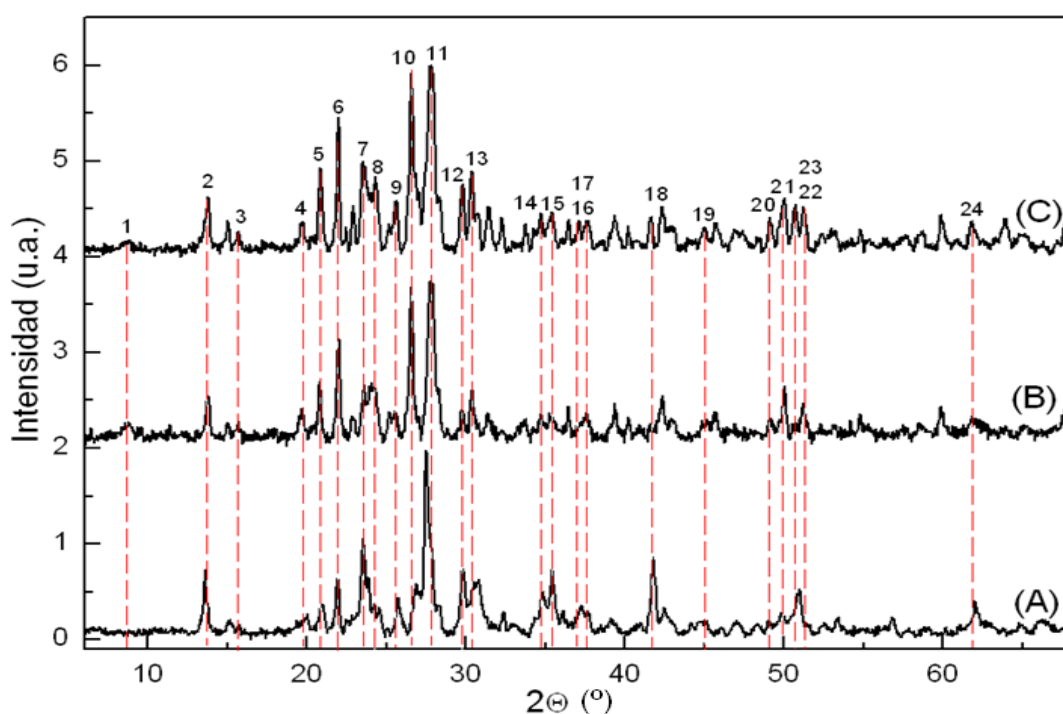


Figura 68. Difractogramas de rayos X de las muestras de Los Azulejos. (A) Muestra AZLL1 (Piedra azul), (B) muestra AZLF1 (Piedra blanca), y (C) muestra AZLR1 (Piedra verde). (---) Reflexiones más importantes que se han usado para la identificación.

Reflexión	AZLL1	AZLF1	AZLR1
(1)	****	Moscovita	Moscovita
(2)	Feldespatos	Diópsido	Diópsido
(3)	Analcima	Analcima	Analcima
(4)	Moscovita	Moscovita	Moscovita
(5)	Feldespatos; Cuarzo; Analcima	Feldespatos; Cuarzo; Analcima	Feldespatos; Cuarzo; Analcima
(6)	Feldespatos	Feldespatos	Feldespatos
(7)	Feldespatos	Feldespatos	Feldespatos
(8)	Moscovita	Moscovita	Moscovita
(9)	Óxido de titanio; Feldespatos	Óxido de titanio; Feldespatos	Óxido de titanio y Feldespatos
(10)	Feldespato; Cuarzo; Moscovita	Feldespatos; Cuarzo; Moscovita	Feldespatos; Cuarzo; Moscovita
(11)	Feldespatos	Feldespatos	Feldespatos
(12)	Feldespatos; Diópsido; Óxido de Titanio.	Feldespatos; Diópsido; Óxido de Titanio.	Feldespatos; Diópsido; Óxido de Titanio.
(13)	Diópsido; Analcima	Diópsido; Analcima	Diópsido; Analcima
(14)	Feldespatos, Moscovita	*****	Feldespatos, Moscovita
(15)	Diópsido; Analcima	*****	Diópsido; Analcima
(16)	Moscovita	Moscovita	Moscovita
(17)	Óxido de Titanio	Óxido de Titanio	Óxido de Titanio
(18)	Feldespatos	Feldespatos	Feldespatos
(19)	*****	Feldespatos	Feldespatos
(20)	*****	Óxido de Titanio	Óxido de Titanio
(21)	Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo
(22)	Feldespatos	Feldespatos	Feldespatos
(23)	Analcima	Analcima	Analcima
(24)	Feldespatos	*****	Feldespatos

Tabla 23. Identificación de las reflexiones de la Figura 68 correspondientes a las muestras de Los Azulejos.

5.4.4. Resultados de FTIR-ATR

Los resultados obtenidos fueron procesados a través del método planteado en el apartado anterior. La extracción selectiva se realizó mediante broca según la coloración del material y la asignación de las bandas de vibración e identificación ha sido posible gracias a la decorrelación de picos. A continuación, se exponen los resultados:

Muestras AZLL: Se han extraído muestras de 6 zonas diferentes como se puede observar en la Tabla 22, pero AZLL05 y AZLL06 son muy parecidas a las AZLL01 y AZLL03 respectivamente. Los resultados FTIR-ATR demuestran la existencia de filosilicatos y/o feldespatos con las bandas ubicadas en la zona $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ y en 1630 cm^{-1} , aunque ésta última vibración se puede corresponder a una vibración del bending de los enlaces del agua [10, 11]. También, se han observado las vibraciones en la zona de 3600 cm^{-1} causadas por los stretching simétrico y asimétrico de la molécula de agua y las bandas en 3300 cm^{-1} debido a las vibraciones del hidroxilo (Figura 69).

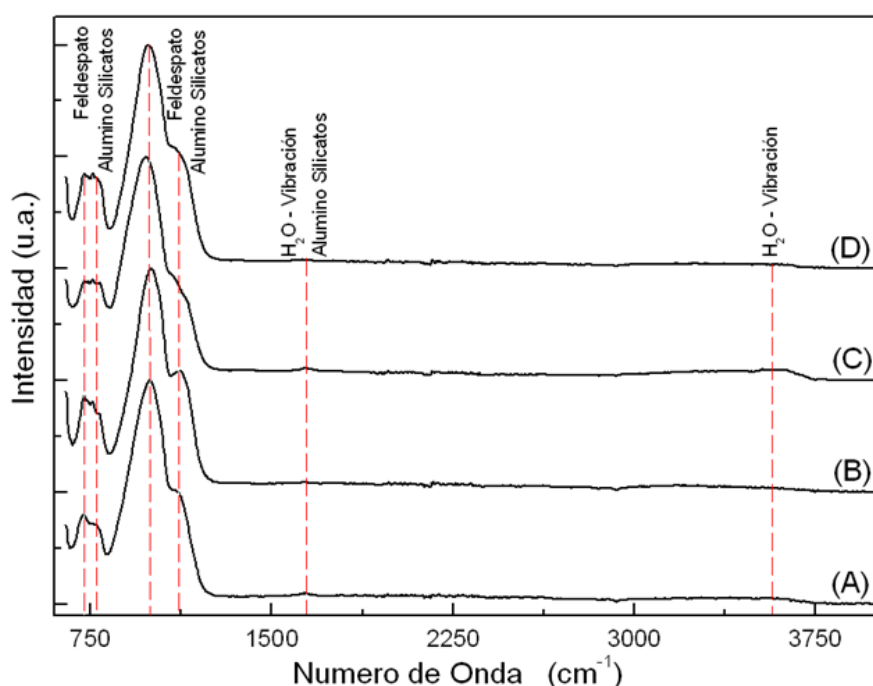


Figura 69. Espectros de FTIR-ATR de la muestra AZLL de Los Azulejos con las correspondientes vibraciones identificadas. (A) AZLL01 (B) AZLL02, (C) AZLL03 y (D) AZLL04.

Muestras AZLF: Se observan resultados similares a los anteriores con vibraciones muy parecidas en función de las especies minerales detectadas. Se pueden observar las vibraciones en la zona 1000, 1630 y las vibraciones en 3300 y 3600 cm^{-1} comentadas anteriormente en las muestras AZL (Figura 70).

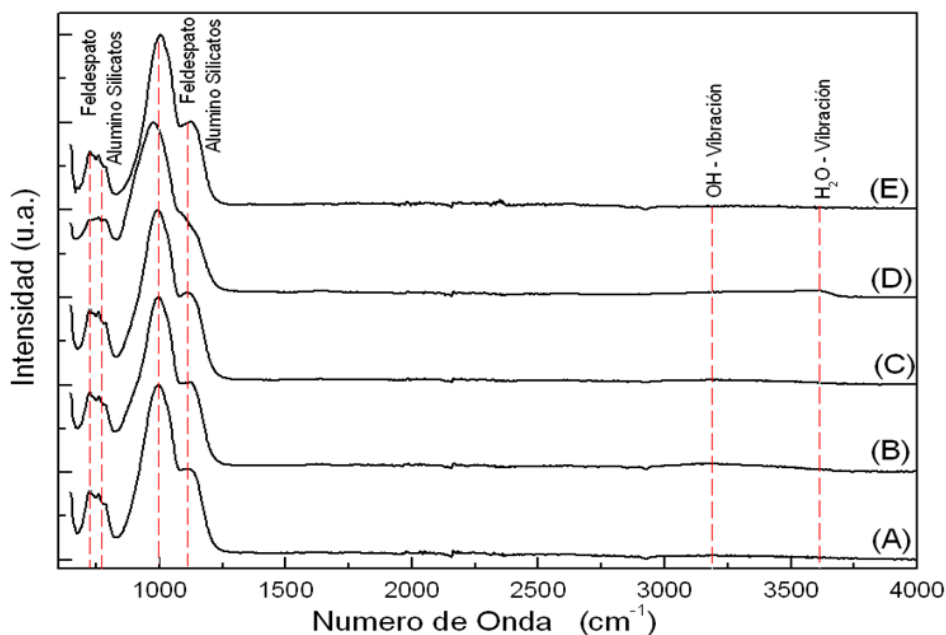


Figura 70. Espectros de FTIR-ATR de la muestra AZLF de Los Azulejos con las correspondientes vibraciones identificadas. (A) AZLF01 (B) AZLF02, (C) AZLF03 y (D) AZLF04 y (E) AZLF05.

Muestras AZLR: En este caso es apreciable una disparidad con respecto a los resultados expuestos hasta el momento. En primer lugar se han detectado silicatos que se corresponden a filosilicatos, Al-silicatos o feldespatos mediante las vibraciones 1000, 1630 cm^{-1} y las vibraciones causadas por el agua en 3300 y 3600 cm^{-1} (Figura 71).

Además, se detectaron vibraciones que podrían deberse a una contaminación orgánica en la zona AZLR2 ubicadas en 1200, 1360 y 1740 cm^{-1} . La asignación de las mismas podría ser la siguiente: bending de C-H, modo stretching de un enlace C-O y modo stretching de un doble enlace C=O respectivamente. También, se podrían corresponder a vibraciones del sulfato (posiblemente melanterita), aunque no se puede determinar exactamente por solapamiento de los picos.

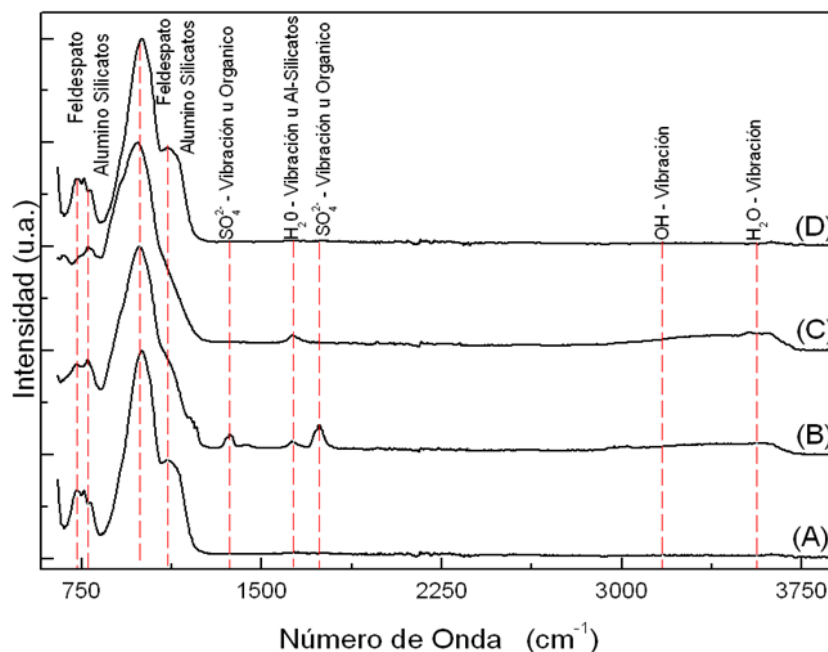


Figura 71. Espectros de FTIR-ATR de la muestra AZLR de Los Azulejos con las correspondientes vibraciones identificadas. (A) AZLR01 (B) AZLR02, (C) AZLR03 y (D) AZLR04

5.4.5. Discusión de los resultados

El afloramiento presenta una clara coloración debido a los procesos hidrotermales y la circulación de los fluidos de tipo hidrotermal. Considerando la descripción del capítulo 2, se ha detectado una mineralogía primaria de carácter feldespática. Los minerales secundarios detectados se corresponden a óxidos de hierro y de titanio. Siguiendo la coloración, se ha confirmado la existencia de especies minerales relacionadas con dicho proceso como moscovita, caolinita y analcima.

Por otro lado, hay que destacar que la zona posee una gran actividad en la emisión de gases volcánicos y se han detectado sulfatos y carbonatos.

5.5. Afloramiento del MalPaís

5.5.1. Muestreo

Tras una selección del área de trabajo, se realizó un mapeo en las zonas donde se recolectaron diversas muestras para su posterior estudio. En la Tabla 24 se muestra el mapa de la zona y las fotografías de las muestras que se usaron para los diversos análisis.

Malpaís	Fotografías
Zona de Recolección	
Muestras Recogidas	

Tabla 24. Catalogación fotográfica de las zonas de muestreo y de las muestras recogidas.

5.5.2. Resultados de espectroscopia Raman

Los resultados muestran las siguientes especies minerales: feldespatos (dependiendo de la muestra), óxidos (magnetita, hematite, goethita, anatasa, rutilo y cuarzo), carbonatos (calcita), material carbonaceo (carbón/grafito), olivino (forsterita), piroxeno (augita, diópsido), y anfíbol (actinolita), sulfatos (anhidrita) y fosfato (apatito). En la Figura 72 y Tabla 25 se muestran las especies identificadas en los espectros de las especies minerales detectadas tanto de los materiales primarios como de los materiales de alteración.

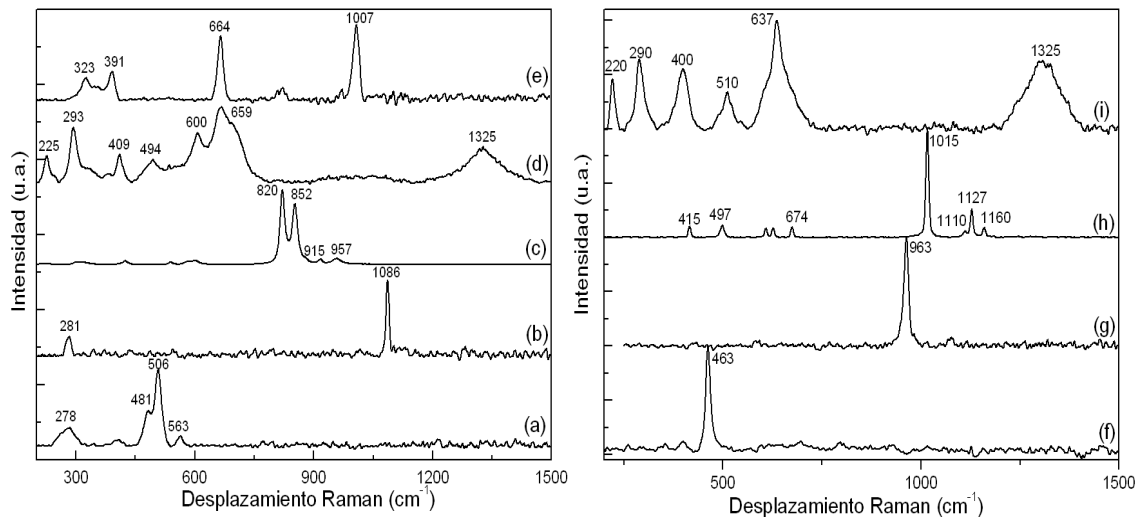


Figura 72. Espectros Raman de la zona del Malpaís de Guimar: (a) Plagioclasa, (b) Carbonato (Calcita), (c) Olivino (Forsterita), (d) Hematite + Magnetita, (e) Piroxeno (Augita), (f) Cuarzo, (g) Apatito, (h) Sulfato (anhidrita) (i) Anatasa y Hematite.

Muestra	Feldespatos	Piroxenos	Olivino	Óxidos	Sulfatos	Anfiboles	Fosfatos	Carbonatos
GK-F01	Anortita	Diópsido y Augita	Forsterita	Hematite, Goethita y Magnetita	****	****	****	****
GKMP01	Plagioclasas	Diópsido y Augita	Forsterita	Hematite, Magnetita, Anatasa y Cuarzo	****	Anfibol	Apatito	Calcita
GKMP03	Plagioclasas	Diópsido y Augita	Forsterita	Hematite y Magnetita	Anhidrita	Actinolita	Apatito	Calcita
TMP04	Plagioclasas	Diópsido	Forsterita	Hematite, Magnetita, y Cuarzo	****	****	Apatito	Calcita

Tabla 25. Especies Minerales identificadas en la zona del Malpaís de Güimar. (****) Especies minerales no identificadas.

Los piroxenos encontrados coinciden con augita o diópsido. Se ha podido identificar fundamentalmente por las posiciones de los picos principales ubicados en 665 y 1001 cm^{-1} . Pero la identificación detallada se ha logrado debido a las vibraciones por debajo de 450 cm^{-1} con las bandas en 324, 358 y 385 cm^{-1} [3, 4].

Para el caso de los olivinos, la caracterización se logró por medio de las vibraciones principales ubicadas en 820 y 850 cm^{-1} generadas. Aunque se han identificados las bandas en 958 y 918 cm^{-1} y los modos por debajo de 400 cm^{-1} provocados por los movimientos rotacionales y traslacionales del SiO_4 y los movimientos de los cationes Mg^{2+} y Fe^{2+} [1, 2,].

También se han identificado materiales feldespáticos por medio de las bandas en la zona de 475-515 cm^{-1} con la banda principal entre 505-515 cm^{-1} [14].

Los oxi-hidróxido y óxidos de hierro se corresponden a la hematite, goethita y magnetita. Las posiciones de las bandas fundamentales de estas especies son las siguientes:

- Hematite: 295, 607 y el magnón en 1315 cm^{-1}
- Magnetita: 670 y 550 cm^{-1}
- Goethita: 248, 296, 386, 550 y 682 cm^{-1} .

Los óxidos de titanio poseen vibraciones las típicas:

- Rutilo: 235, 448, 609 y 810 cm^{-1} .
- Anatasa: 393, 512 y 635 cm^{-1} .

El cuarzo se ha encontrado mediante la vibración 463 cm^{-1} [15].

Por otro lado, se ha detectado actinolita de la familia de los anfíboles por medio de las bandas en 229, 391, 670 y 1050 cm^{-1} [27].

La anhidrita es un sulfato cálcico que se puede identificar fácilmente porque sus bandas Raman principales se encuentran ubicadas en 1016, 627 y 499 cm^{-1} ; y estas bandas son producidas por el modo $u_1(A_g)$ de ion SO_4^{2-} , $u_4(A_g)$ de ion SO_4^{2-} y $u_2(A_g)$ de ion SO_4^{2-} [7, 32].

Los demás materiales de alteración como la calcita se identifican a través de las vibraciones en 1086, 715 y 280 cm^{-1} [9].

En el caso de los fosfatos como el apatito posee una vibración intensa en 963 cm^{-1} , aunque las demás vibraciones no se han encontrado debido a la gran diferencia que hay en las intensidades relativas [18, 19].

5.5.3. Resultados de difracción de rayos X

En los resultados de DRX se han detectado una gran variedad de especies minerales, entre las que cabe destacar la existencia de las siguientes especies mayoritarias: (a) feldespatos, (b) óxidos y (e) olivinos. Se han detectado algunas reflexiones que no se han podido asignar correctamente como en los casos anteriores siendo necesarias más reflexiones para poder realizar la identificación. A continuación, se exponen los resultados con las

reflexiones principales que se usaron para la identificación junto con los espectros de cada zona de recolección (Figura 73 y Tabla 26).

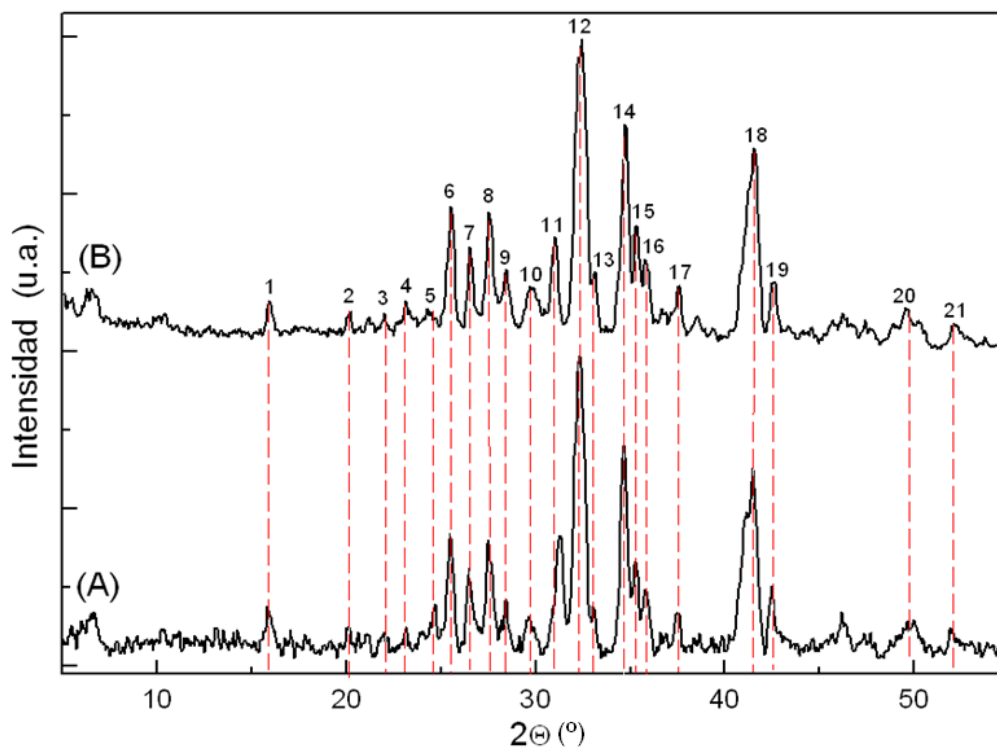


Figura 73. Difractogramas de rayos X de las muestras del MalPaís. (A) Muestra GKF01, (B) muestra GKMP03. (---) Reflexiones utilizadas en la identificación.

Reflexión	GKF01	GKMP03
(1)	Plagioclasas	Plagioclasas
(2)	Plagioclasas	Plagioclasas
(3)	Plagioclasas	Plagioclasas
(4)	Olivino	Olivino
(5)	Plagioclasas	Plagioclasas
(6)	Plagioclasas	Plagioclasas
(7)	Cuarzo/Piroxeno	Cuarzo/Piroxeno
(8)	Piroxeno	Piroxeno
(9)	Plagioclasas	Plagioclasas
(10)	Piroxeno	Piroxeno
(11)	Plagioclasas	Plagioclasas
(12)	Olivino	Olivino
(13)	Plagioclasas/Cuarzo	Plagioclasas/Cuarzo
(14)	Piroxeno	Piroxeno
(15)	Piroxeno	Piroxeno
(16)	Olivino	Olivino
(17)	Plagioclasas	Plagioclasas
(18)	Olivino	Olivino
(19)	Plagioclasas	Plagioclasas
(20)	Plagioclasas	Plagioclasas
(21)	Olivino	Olivino

Tabla 26. Identificación de las reflexiones de la Figura 72, correspondientes a las muestras del Malpaís.

5.5.4. Resultados de FTIR-ATR

A continuación se exponen los resultados encontrados siendo muy similares a los obtenidos por Raman y rayos X. Los resultados se han agrupado según la notación seguida anteriormente (Figura 74).

Las vibraciones principales encontradas son las debidas posiblemente a un feldespato o aluminio-silicato en la zona de 1000 y la de 1630 cm^{-1} , aunque esta última se puede corresponder a una vibración causada por el agua [10, 11]. En algunos de los espectros se han detectado vibraciones en 3600 cm^{-1} causadas por los stretching simétrico y asimétrico de la molécula de agua [10, 11].

También se ha detectado una banda en la zona de 1500 cm^{-1} que podría corresponder a un piroxeno aunque las vibraciones principales se encuentran solapadas por las generadas por otras especies minerales (feldespatos).

Existe la opción de que pertenezca a un compuesto orgánico ya que esta zona es común para las vibraciones stretching C=O. Estudiando la zona de 1700 cm^{-1} también sucede lo mismo ya que probablemente la vibración se deba a un compuesto orgánico.

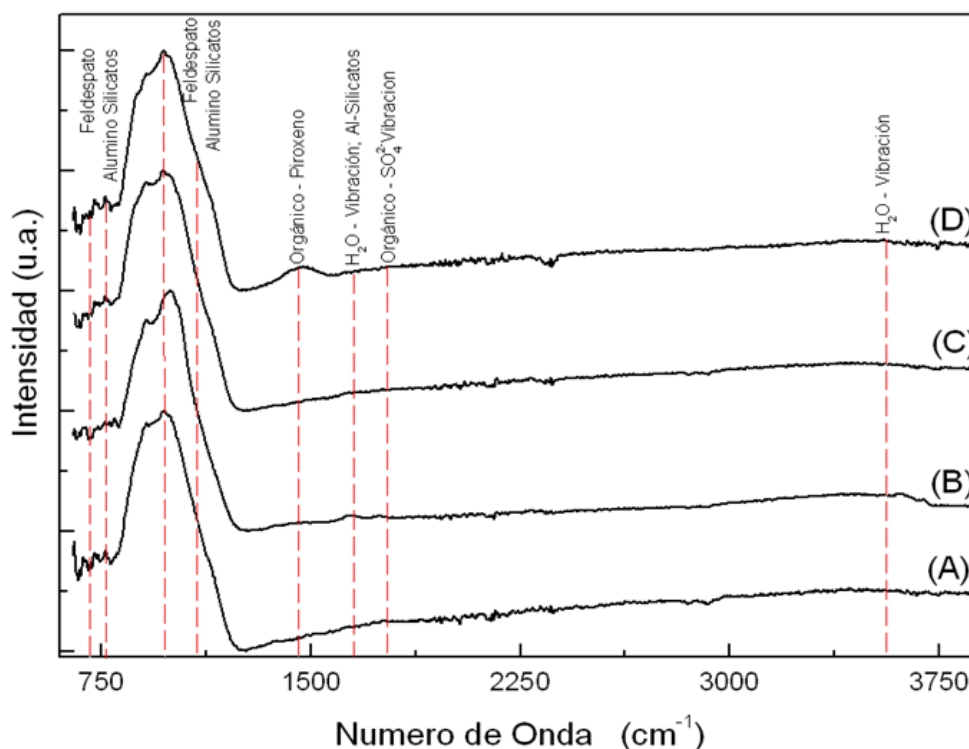


Figura 74. Espectros de FTIR-ATR de las muestras del MalPaís con las correspondientes vibraciones identificadas. (A) Muestra TMP4 (B) muestra GKMP03, (C) muestra GKMP01 y (D) muestra GKF01.

5.5.5. Discusión de los resultados

El afloramiento posee una mineralogía primaria fundamentalmente feldespática en donde se han detectado opacos (óxidos de Ti y Fe). Además se han detectado cristales piroxénicos (diópsido y augita) y anfíboles (actinolita). Con respecto a los materiales de alteración, es notable la presencia de carbonatos y sulfatos cálcicos. Además, cabe destacar la existencia de materiales de oxidación con goethita, hematite y cuarzo.

5.6. Conclusiones

Las tres técnicas son totalmente complementarias y necesarias para obtener información real sobre los distintos procesos que se dan en la geología

interferencia y poder realizar así una caracterización óptima. Sin embargo, la información obtenida sobre la mineralogía con las técnicas espectroscópicas depende de las reglas de selección, tamaño de las partículas, tanto desde el punto de vista vibracional y excitacional y de la cantidad de muestra.

La técnica Raman permite medir desde el punto de vista microscópico, macroscópico e in situ siendo una técnica no destructiva permitiendo además, identificar la gran mayoría de las especies minerales, así mismo, detectando la mayor parte de las especies minerales minoritarias (especies minerales secundarias y minerales accesorios). La técnica depende de la longitud de onda usada y en algunos casos la fluorescencia se ha convertido en un problema. Este problema se soluciona cambiando la longitud de onda de radiación aunque acarrea la disminución de la sensibilidad debido a que el efecto Raman es proporcional con la longitud de onda. Por este motivo, es necesaria la combinación con otras técnicas, que permiten solucionar este problema permitiendo detectar especies minerales escondidas por la relación S/R o por la fluorescencia.

La difracción de rayos X es una de las técnicas elegidas como técnicas complementarias ya que ha permitido solucionar el problema mencionado anteriormente e identificar las especies minerales en casi de todos los casos aunque se han encontrado las siguientes limitaciones:

- La baja cantidad de las especies minerales minoritarias no ha permitido su detección (debido a que no es posible el análisis individual de los granos), excepto en algunos casos donde sus reflexiones principales son claros y no se encuentran solapadas.
- La cantidad de muestra requerida para el proceso de medida es elevada con respecto a las otras técnicas a la hora de la obtención de datos espectrales.
- La técnica es considerada destructiva.

Con respecto a la espectroscopia FTIR-ATR, presentaba limitaciones similares a la difracción de rayos X en el entorno de las especies minerales minoritarias pero la cantidad de material empleado es mínima. Por último, la otra limitación se encuentra en el equipo en el que su límite de detección se encuentra en la zona por debajo de 600cm^{-1} .

La mineralogía detectada en las muestras obtenidas resaltan el carácter volcánico de los afloramientos, enfatizando su analogía con Marte desde el punto de vista volcánico, considerando la mineralogía primaria. Además, se ha detectado una gran variedad de minerales accesorios y secundarios que dependen del entorno geológico y geoquímico del afloramiento. Los principales procesos están relacionados con un origen subaéreo, submarino, hidrotermal y meteoríticos. De esta manera, la información mineralógica obtenida en los afloramientos contribuirán a la futura interpretación y comprensión de los fenómenos geológicos y alteracionales de la superficie marciana.

5.7. Referencias

- [1] A. Chopelas (1991): Single crystal Raman spectra of forsterite, fayalite, and monticellite. *Am. Mineral.* 76, 1101–1109.
- [2] S. Y. Wang, S. K. Sharma, and T. F. Cooney (1993): Micro-Raman and infrared spectral study of forsterite under high pressure. *American Mineralogist*, v. 78, no. 5-6; p. 469-476.
- [3] A. Wang, B. L. Jolliff, Larry A. Haskin, K. E. Kuebler and K. M. Viskupic (2001): Characterization and comparison of structural and compositional features of planetary quadrilateral pyroxenes by Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 86 (7-8): 790-806.
- [4] E. Huang, C. H. Chen, T. Huang, E. H. Lin and Ji-an Xu (2000): Raman spectroscopic characteristics of Mg-Fe-Ca pyroxenes. *American Mineralogist*, 85(3-4):473-479.
- [5] A.M. Jubb and H.C. Allen (2010): Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces* (10), 2804-2812.
- [6] F. Rull, J. Martínez-Frias and J.A. Rodríguez-Losada (2007), Micro-Raman spectroscopic study of El Gasco pumice, western Spain. *J. Raman Spectrosc.*, 38: 239–244
- [7] G. Anbalagan S. Mukundakumari , K. Sakthi Murugesan , S. Gunasekaran (2009): Infrared, optical absorption, and EPR spectroscopic studies on natural gypsum. *Vibrational Spectroscopy* 50, 226–230.

- [8] R.L. Frost, R. A. Wills, M.L. Weier, and W. WMartens (2005): Comparison of the Raman spectra of natural and synthetic K- and Na-jarosites at 298 and 77 K. *J. Raman Spectrosc.*, 36: 435–444.
- [9] F. Rull Perez and J. Martinez-Frias (2003): Identification of calcite grains in the Vaca Muerta mesosiderite by Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.*, 34: 367–370.
- [10] F. Echeverria (2009): Caracterización de depósitos formados en un sistema de distribución de agua potable. *Revista Chilena de Ingeniería* Vol. 17, 2.
- [11] G. Socrates (2000): Infrared and Raman characteristic group frequencies, Tables and charts 3rd Edition Wiley.
- [12] N.L. Ross and P. McMillan (1984): The Raman spectrum of MgSiO₃ ilmenite. *American Mineralogist*, 69, 719–721.
- [13] T. Okada, T. Narita, T. Nagai, and T. Yamanaka (2008): Comparative Raman spectroscopic study on ilmenite-type MgSiO₃ (akimotoite), MgGeO₃, and MgTiO₃ (geikielite) at high temperatures and high pressures. *American Mineralogist*, Volume 93, pages 39–47.
- [14] J. Freeman, A. Wang, K. Kuebler (2008): Characterization of Natural Feldspar by Raman spectroscopy for future planetary exploration. *The Canadian Mineralogist* 46, 1477-1500.
- [15] E. Dong Zu, S. Qing Li, Y. Zou, X. Gang Zhao, Y. Dan Sun, Y. Fei Lin, H. Li (2011): Study of Natural and Synthetic Quartz by Raman Spectra. *Key Engineering Materials* (Volume 492) 341-344.
- [16] N.Zotov and I. Ebbsjo (1999): Calculation of Raman spectra and vibrational properties of silicate glasses: Comparison between Na₂Si₄O₉ and SiO₂ glasses. *Physical Review B*, vol 60 number 9.
- [17] A. Antonakos and E. Liarokapis (2007): Micro Raman and FTIR studies of Synthetic and natural apatites. *Biomaterials*, volume 28, Issue 19, 3043–3054.
- [18] M. Zattin, D. Bersani and A. Carter (2007): Raman microspectroscopy: A non-destructive tool for routine calibration of apatite crystallographic structure for fission-track analyses. *Chemical Geology* 240 (3-4), 197 - 204.
- [19] Z. Movasaghi, S. Rehman, I. U. Rehman (2007): Raman Spectroscopy of Biological Tissues *Applied Spectroscopy Reviews* Vol. 42, Iss. 5.

- [20] T.M. Cotton, J.H. Kim and G.D. Chumanov (1991): Application of surface-enhanced Raman spectroscopy to biological systems. *J. Raman Spectrosc.*, 22: 729–742.
- [21] J. Theo Kloprogge, L. Hickey and R. L. Frost (2002): Synthesis and spectroscopic characterisation of deuterated hydrotalcite. *Journal of Materials Science Letters*, 21(8), 603-605.
- [22] A. Wang, B. L. Jolliff, L. A. Haskin (1998): Raman spectroscopic characterization of highly weathered basalt – igneous mineralogy, alteration products, and a bug. *Lunar and Planetary Science XXIX*, 1664.
- [23] A. Wang, A.L. Haskin and E. Cortez (1998): A Raman spectroscopic sensor for in situ mineral characterization on planetary surface, *Applied Spectroscopy*, Vol. 52, p477-487.
- [24] J. De Gelder, K. De Gussem, P. Vandenabeele and L. Moens (2007): Reference database of Raman spectra of biological molecules. *J. Raman Spectrosc.*, 38: 1133–1147.
- [25] T. Sekiya, S. Ohta, S. Kamei, M. Hanakawa, and S. Kurita (2001): Raman spectroscopy and phase transition of anatase TiO₂ under high pressure. *Journal of Physics and Chemistry Solids* 62 717-721.
- [26] D. Krishnamurti (1962): The Raman Spectrum of rutile. *Memoir N° 132 from the Raman Research Institute, Bangalore-6.*
- [27] A. I. Apopei, N. Buzgar (2010): The Raman study of amphiboles. *Analele științifice ale Universității al. i. cuza Iași Geologie*. Tomul lvi, nr. 1.
- [28] Tunistra & Koenig J.L. (1970): Raman spectrum of graphite. *Journal of chemical physics* 53 (3):1126-1130.
- [29] N. Koura, S. Kohara, K. Takeuchi, S. Takahasi, L. A. Curtiss, M. Grimsditch, M. L. Saboungi (1996): Alkali carbonates: Raman spectroscopy, ab initio calculations and structure. *Journal of Molecular Structure*, 382, p. 163-169.
- [30] N. Buzgar, A.I. Apopei (2009): The Raman study on certain carbonates. *Analele Stiintifice ale Universitatii "Al. I. Cuza" - Iasi*, Tome 55, issue 2, 97-112
- [31] C. H. Chio, S.K. Sharma, D.W. Muenow, (2005): Micro-Raman studies of hydrous ferrous sulfates and jarosites. *Spectrochimica Acta Part A* 61 2428–2433.

[32] N. Buzgar, A. Buzatu, I. V. Sanislav (2009): The Raman study on certain sulfates. *Analele Stiintifice ale Universitatii "Al. I. Cuza" - Iasi*, Tome 55, issue 1, 5-23.

[33] B.J. Berenblut, P. Dawson, and G.R. Wilkinson (1973): A comparison of the Raman Spectra of anhydrite and gypsum. *Spectrochimica acta* Vol 29A, pp 29-38.

6. Capítulo V – Análisis de Espectroscopia Mossbauer de las muestras de Tenerife

(Chapter V Mossbauer Spectroscopic Analysis of the samples from Tenerife)

6.1. Introduction

The Mossbauer Spectroscopy has made a huge contribution and it has been consolidated as an important tool for several applications in solid-state research, especially in physics, metallurgy, biology and geoscience. The main advantages of this technique are related to the capacities about studying the electronics structure, the bonding properties, the molecular symmetry, the magnetic behaviour and phases transitions. Moreover, it is a non-destructive applied method that has been relevant for a fundamental research in practical industry; a remarkable progress has also taken place on the instrumentation and methodology applied [1].

One of the main developed applications has been related to planetary research by the miniaturization of a laboratory spectrometer through scaling down a proportion of 100% and it is onboard in MER (Mars Exploration Rovers). The miniaturized Mossbauer Spectrometer has been operating on Mars on the Athena Laboratory from NASA MER Program and it has been able of studying the redox reactions in anoxic groundwater and soil horizons.

From the discovery of the Mossbauer Effect, 90 gamma-ray transition in 72 isotopes of 42 different elements have been detected, but only 20 elements could be studied by the Mossbauer Spectroscopy, such as iron, tin, antimony, tellurium, iodine, gold, nickel, ruthenium, iridium, tungtem, krypton, xenon many other rare elements and neptunium [1, 2].

6.2. The Mossbauer Effect

The decay of free atom nucleus from an excited state to the ground state with an energy difference E_0 emits a γ -ray with energy $E_\gamma = E_0 - E_R$ and the recoil energy presents the following form:

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (2)$$

where the M is the mass of the nucleus and c the speed of light. For the absorption the line will have the form $E_\gamma = E_0 + E_R$. But in the crystal lattice case, the crystal absorbs all the recoil energy from atoms and it is transferred to the lattice as phonon excitations. The probability of free recoil fraction emission f without phonon excitation is:

$$f = \exp(-K^2 \langle X^2 \rangle) \quad (3)$$

Where K is the wave vector of the γ -ray and $\langle X^2 \rangle$ is the mean vibrational amplitude of the nucleus. The recoil free fraction is also referred to as *lamb-Mossbauer Factor* or *Debye-Waller-factor* [3, 4]. The values of the probability of free recoil fraction emission f can vary between 0.4-0.9 depending on ferric or ferrous compounds [5].

6.3. Experimental setup for Mossbauer Effect

The sample has to be irradiated with a γ -ray whereas the source and sample need to have different compounds. It is very important to consider that the chemical environment used to influence both the nuclear energy levels and lines are shifted. This problem can be solved by moving the source relative to the sample, where thanks to the *Doppler Effect* a shifting is produced. The form of the *Doppler shift* is [1]:

$$E_D = \frac{v}{c} E_\gamma \quad (4)$$

The result of resonance position is referred to by their Doppler speed relative to a standard absorber (usually the most common is the α -Iron) and it is labeled by the x-axis in mm/s.

There are two different geometries at the time to design the experiment: The transmission geometry and the backscattering geometry. The first one has to be performed with a thin slice or small amount of powdered samples between the source and the detector. This method requires sample preparation where the Mossbauer Spectrum is very low due to its dependence on the thickness. On the other hand, the backscattering method is more effective owed to the source and detectors are placed on the same side. The detector obtains all the re-emitted radiation. The setup does not need sample preparation and it can be used with complex samples geometries by simply placing the sample in contact with the experimental setup (Figure 75).

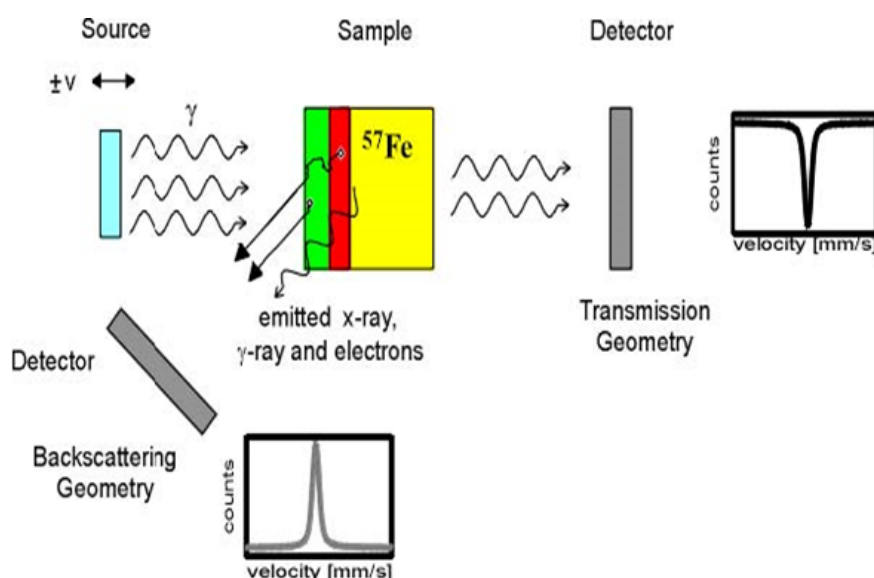


Figure 75. Design of the Mossbauer experiment in transmission geometry or backscattering geometry.

6.4. Observed parameters in Mossbauer Spectroscopy

The nuclear energy levels in a nucleus are often affected by the chemical environment and their interaction with the nucleus. Three parameters have to be considered which characterized all the Mossbauer Effect: the center shift (δ), the electric quadrupole splitting (ΔE_Q) and the magnetic hyperfine field B_{hf} . From the discovery of the effect, different materials have been measured and, therefore, a comparison with new compounds can be done [5].

Center shift: it is the shift of the centroid of a spectrum against a zero reference point of the Doppler speed, measured relative to a relative absorber. This parameter depends on the temperature-independent isomer shift and the temperature-dependent second order Doppler shift: $\delta = \delta_I + \delta_{SOD}$. The isomer shift has the origin from the Coulomb interaction between the nuclear charge distribution in a radius R and the electron density charge, expressed as:

$$\delta_I = \frac{4}{5} \pi Z e^2 \frac{\delta R}{R} R^2 \{|\varphi(0)|^2 - |\varphi(0)|^2\} \quad (5)$$

Where Z is the nuclear charge, $\delta R/R$ is the relative change of nuclear radius between excited and ground state and $\{...\}$ are the electron densities at the nucleus of the absorber and the source. Also, this parameter depends on the oxidation state of the sample.

The second-order Doppler shift has the origin from lattice vibration and it can be observed when the source temperature and absorber temperature are different. For the case of MIMOS II, all the experiment and measurement has been done at room temperature and the δ_{SOD} was not detected.

Quadrupole Splitting: it is parameter (ΔE_Q) results from the electric quadrupole interaction, specially the interaction between the nuclear quadrupole moment and the electric field gradient. When the nucleus has non-spherical shape and local lattice symmetries is different than cubic, the nuclear state is characterized by the nuclear spin quantum number I and the nuclear magnetic spin quantum number $m_I = (I, I-1, \dots, -I)$ causing an the splitting interaction of the nuclear states into substates $|I, m_I\rangle$. The values of (ΔE_Q) have a big dependence of the oxidation state, which it is larger for ferrous compounds than for ferric compounds [5, 6].

Magnetic Hyperfine Field: The magnetic dipole moment of the nucleus always interact by a magnetic field and its origin can be intrinsic or externally generated. The most relevant details regarding this parameter is that this parameter destroys the degeneracy in the nuclear state and creating the sub-states with the energy:

$$E_M(m_I) = -g_N \mu_N B_{hf} m_I \quad (6)$$

Where g_N is the nuclear Lande factor g-factor, μ_N is the nuclear dipole moment and B_{hf} is the magnetic hyperfine field [5, 6].

Spectral line shape and Widths: The typical spectra in Mossbauer show a Lorentzian shape:

$$I(E) = \frac{\Gamma/2\pi}{(E-E_0)^2 + \Gamma/2} \quad (7)$$

Where I is the intensity, E_0 is the resonant energy and Γ is the natural line width, which is related to the lifetime of the excited state via Heisemberg's uncertainty principle. Nevertheless the influence of various effects creates broaden lines and some deviation from lorentzian shapes existing also the combination of gaussian and lorentzian profile (Voigt-profile). The cause of this deformation is a combination of the numbers of atom per cubic centimeters, the deformation of atoms that can absorb the resonance, the thickness of the sample and the recoil free fraction.

On the other hand, the geometry of the experiment can also create influence on the line width due to the photons in certain angles does not gain the full Doppler Effect energy and there can obtain it only an fraction energy. This problem is called the Cosine-Smearing Effect and it makes a broadening of the line and asymmetric shapes at higher velocity.

The homogeneity of the sample also creates broaden lines and alter the shapes of them due to the particle size, inter particles interaction, surface effects and other interactions.

6.5. MIMOS II

The miniaturized Mossbauer Spectrometer was developed for planetary missions and meets the entire necessary requirements such as low consumption energy, low mass/volume, a design for the entrance, landing,

shocks and temperature changing during the diurnal cycle. But the main advantage of the design was non-necessary sample preparation (Figure 76).

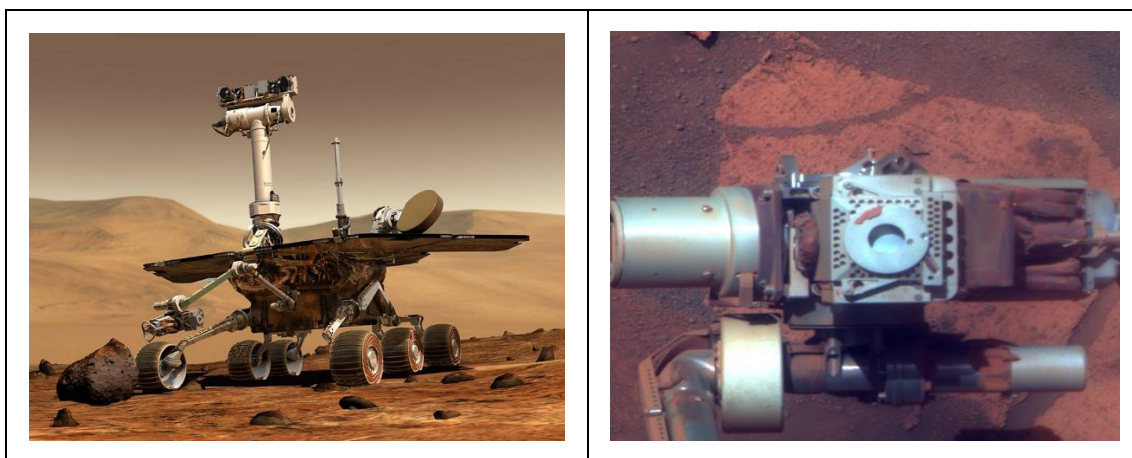


Figure 76. Mars Exploration Rover in a virtual Martian landscape and the instrument assemblage on the Instrument Deployment Device. Right: MIMOS II captured by Opportunity's Panoramic Camera on Sol 1399.

The instrument is composed of two important parts: (1) the electronic system situated on Warm electronics Box inside the Rover Body with the power supply, the central processing unit, the memory and all the electronic support and (2) the sensor head mounted on the Instrument Deployment Device (IDD). The system is composed by a circuit boards and discriminators. The collimator and the detectors are visible on the sensor head. The radiation source is two ^{57}Co systems mounted in a Rh matrix as thin foils and on the opposite site end of the velocity traducer.

The detectors are placed around the source collimator and they have an area of 100 mm^2 and a thickness of $500\text{ }\mu\text{m}$. The size of the spot over the sample is really important due to the Cosine-Smearing problem and the integration time consideration; the selected size was collimator 5.6 mm diameter spot and a 1.5 mm diameter over the sample. The protection of the detectors was developed by a combination of the collimator design and also by the $500\text{ }\mu\text{m}$ tantalum plates on the backside of the detectors.

6.5.1. Operational modes

The system has five counters with 512 channels for storing the data obtained, where the main four are used for sample measuring and the fifth for the MIMOS II reference spectrum. MIMOS II can collect 14.4 KeV γ -rays and 6.4

KeV X-rays in different modes depending on the experiment and objectives of investigated sample (Figure 77). It is important to consider the photon penetration depth, the dependance on the sample density and composition especially on Fe content. For studying the near surface the 6.4 KeV and the 14.4 KeV can penetrate to the layer substrate.

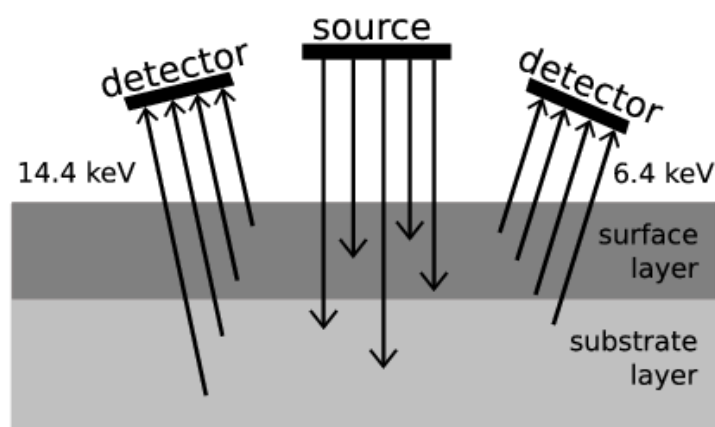


Figure 77. A hypothetical sample with a bulk region and a distinct surface layer.

Moreover, it is important to take into account that the Mossbauer parameters have temperature dependence and the instrument characteristics have temperature influence, but on this case the sample have been measured at room temperature (RT).

6.5.2. Calibration method

The instrument needs to be calibrated using reference material before studying a sample. The velocity calibration is usually carried out evaluating spectra obtained in transmission and backscattering geometry. Thus, the four detectors can determine a good drive velocity considering the measuring temperature. On this case, the reference material was Iron foil (Fe_2O_3) at room temperature.

6.6. Results

6.6.1. Historical Eruptions

Several samples from the historical eruption have been measured (Las Arenas Volcano, Lavas Negras and El Chinyero). The results obtained were

similar in all the samples, showing a strong basaltic composition of olivine (sometimes forsterite) and pyroxene (augite and Fe_2/Fe_3 pyroxene), nano-phases of ferric oxide such as magnetite and generic Fe silicate phases. The measurement shows a low alteration process probably caused by the weathering and water filtration on the samples fractures. The results depend on the iron-Fe concentration and Fe distribution on the sample, 6 samples have been measured (4 from the Arenas Volcano, 1 from Lavas Negras and 1 from the Chinyero volcano) and the measuring time used was 2/3 days per sample. As following (figure 78), it can be seen the spectra of two samples from the Arenas Volcano on the TNFG02 zone and TNFG03 zone:

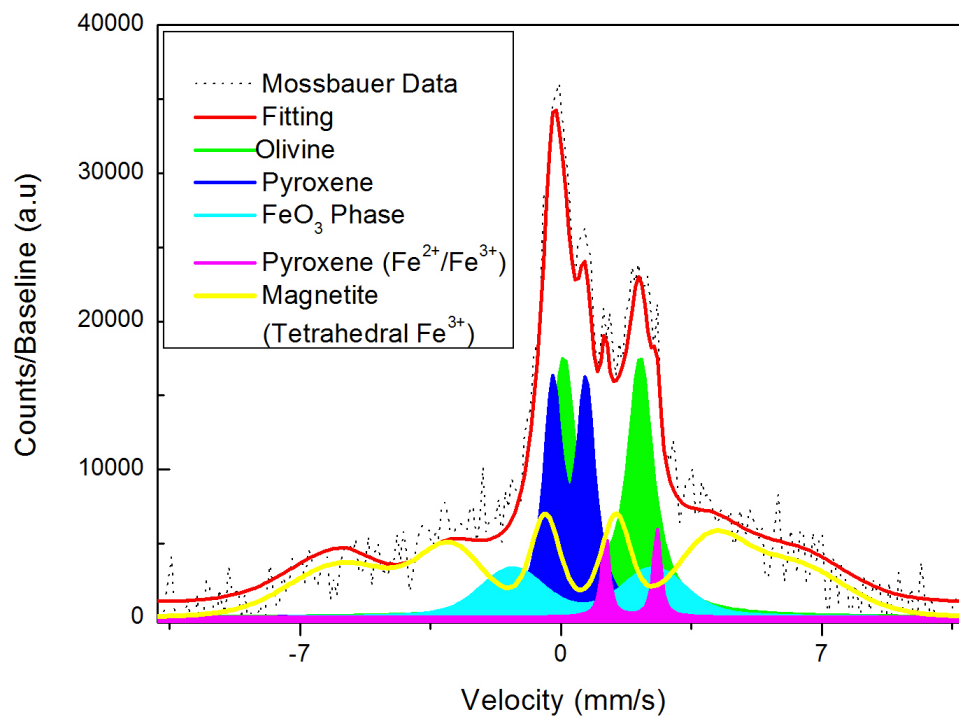


Figure 78. Mossbauer Spectra with components derived from a simultaneous fit of TNFG02.

Mineral species /Parameter	Olivine	Pyroxene	FeO ₃ (Phase)	Magnetite (Tetrahedral Fe ³⁺)	Pyroxene (Fe ²⁺ /Fe ³⁺)
Intensity (Counts)	8471.03	7447.83	2989.84	10012.49	3275.81
Half width at half Maximum of Lorentzian line (mm/s)	0.40	0.28	0.11	0.21	0.39
Isomer shift (mm/s)	0.98	0.11	1.77	0.22	0.48
Splitting of outermost lines in sextet, internal magnetic field (mm/s) quadrupole splitting in doublet (mm/s)	2.06	0.89	1.39	11.97	3.79
3*(intensity line 2) / (intensity line 1)	****	****	****	2.39	****
3 * (intensity line 3) / (intensity line 1)	****	****	****	1.77	****
Compared to	Anexes I. Flecher Thesis [1], AREF Olivine [10] and Sample 73H019 [11].	Anexes I. Flecher Thesis [1], AREF Pyroxene [10] and Sample 70O005 [11].	AREF FeO ₃ Phase [10].	AREF Magnetite (Tetrahedral Fe ³⁺) [10].	AREF Pyroxene (Fe ²⁺ /Fe ³⁺) Phase [10] and Sample 70V013 [11].

Table 27. Mossbauer parameters for TNFG02 from the Figure 78.

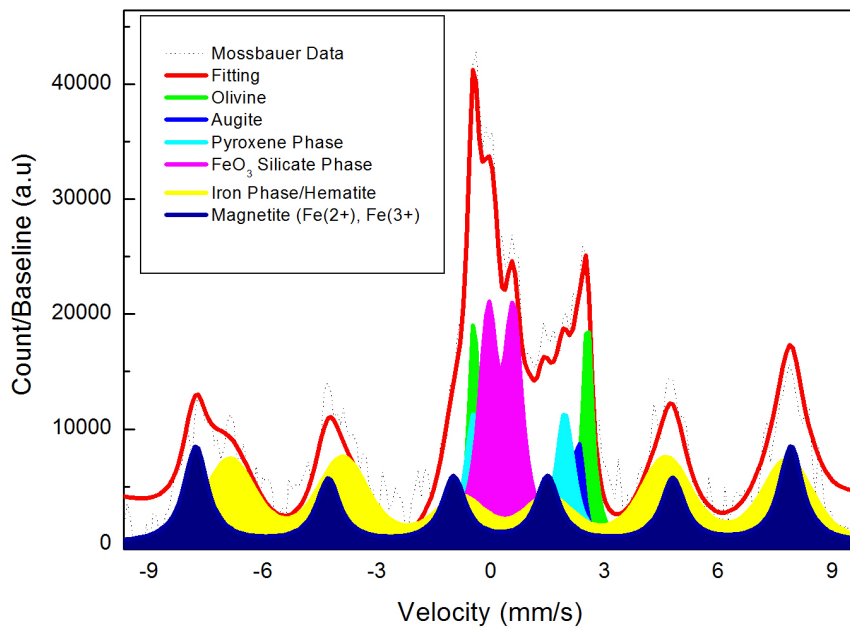


Figure 79. Mossbauer Spectra with components derived from a simultaneous fit of TNFG03.

Mineral species /Parameter	Olivine	Augite/Diopside	FeO ₃ /Silicate Phase	Iron Phase/Hematite	Magnetite (Octahedral Fe ²⁺ , Fe ³⁺)
Intensity (Counts)	9798.03	5973.83	9200.42	5870.99	4226.21
Half width at half Maximum of Lorentzian line (mm/s)	0.15	0.11	0.27	0.39	0.38
Isomer shift (mm/s)	0.94	1.10	0.15	0.30	0.55
Splitting of outermost lines in sextet, internal magnetic field (mm/s) quadrupole splitting in doublet (mm/s)	2.99	2.22	0.66	14.70	15.56
3*(intensity line 2) / (intensity line 1)	****	****	****	3.02	1.96
3 * (intensity line 3) / (intensity line 1)	****	****	****	1.54	2.01
Compare to	Anexes I. Flecher Thesis [1], AREF Olivine [10].	Anexes I. Flecher Thesis [1], AREF pyroxene [10] and sample 68D025 [11].	AREF FeO ₃ Silicate Phase [10].	AREF FeO ₃ Iron phase/ Hematite [10].	AREF Magnetite (Octahedral Fe ²⁺ , Fe ³⁺) [10].

Table 28. Mossbauer parameters for TNFG03 from the Figure 79.

6.6.2. Anaga Pillow Lavas

The selected samples from this outcrop were 5 samples considering the visible alteration on them (2 samples from TNF03, 2 from TNF05 and 1 from TNF06). The measuring time for these samples were considering long compared to those of other places (4/5 days). The results show a similar composition on the different samples of the outcrop: olivine phase, pyroxene phase, nano –phases of ferric oxides like magnetite and a strong concentration of hydrated nano-phases ferric oxides probably because of the submarine alteration in all the samples. It is remarkable that several samples only show a ferric oxide behavior, due to the primary bulk material has been disappeared by the submarine and weathering alteration from the zone (See sampleTNF05B). The Mossbauer Spectra and the corresponding tables can be seen as follow:

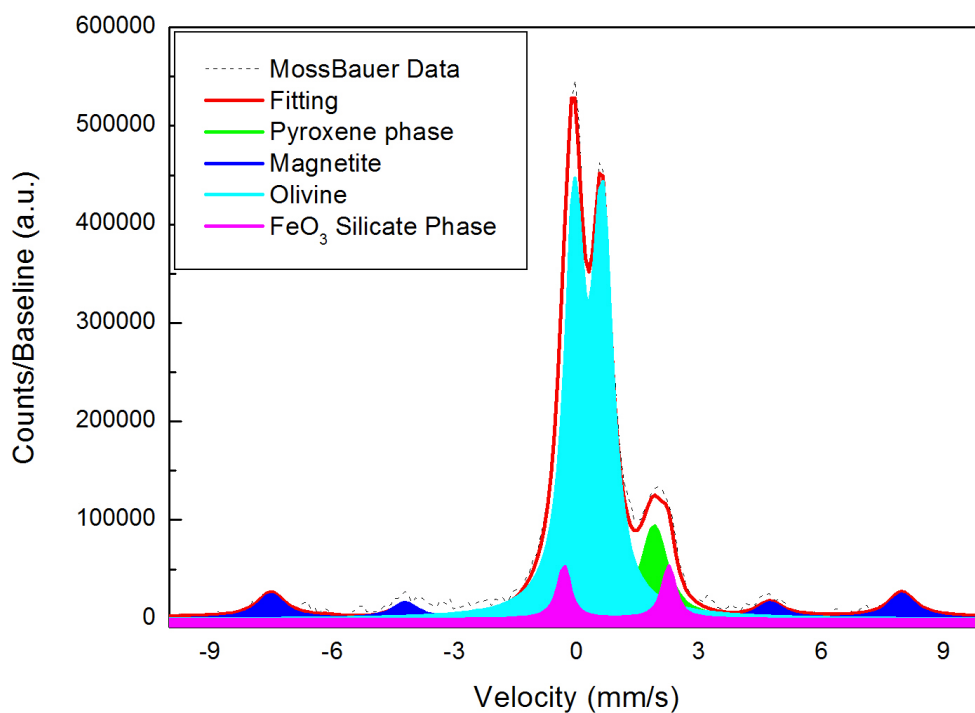


Figure 80. Mossbauer Spectra with components derived from a simultaneous fit of TNF03.

Mineral species /Parameter	Olivine	Pyroxene phase	FeO ₃ Silicate Phase	Magnetite/Iron Phase
Intensity (Counts)	41746.03	29922.99	201262	12363.01
Half width at half Maximum of Lorentzian line (mm/s)	0.27	0.38	0.27	0.40
Isomer shift (mm/s)	0.81	0.67	0.16	0.14
Splitting of outermost lines in sextet, internal magnetic field (mm/s) quadrupole splitting in doublet (mm/s)	2.45	1.97	0.68	15.47
3*(intensity line 2) / (intensity line 1)	****	****	****	1.96
3 * (intensity line 3) / (intensity line 1)	****	****	****	0.21
Compare to	AREF Olivine [10] and Sample 81S010 [11].	AREF pyroxene [10] and sample 90N50/79Z010 [11].	AREF FeO ₃ Silicate Phase [10] and 88D012 [11].	*****

Table 29. Mossbauer parameters for TNF03 from the Figure 80.

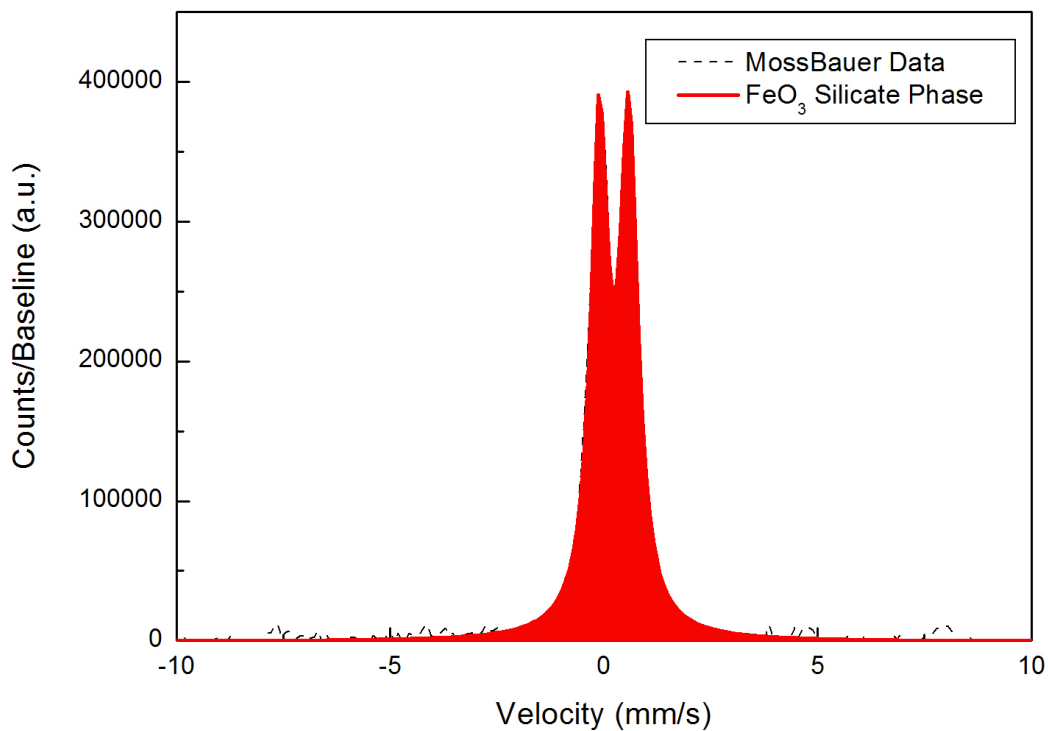


Figure 81. Mossbauer Spectra with components derived from a simultaneous fit of TNF05B.

Mineral species /Parameter	FeO ₃ Silicate Phase
Intensity (Counts)	176055
Half width at half Maximum of Lorentzian line (mm/s)	0.25
Isomer shift (mm/s)	0.12
Splitting of outermost lines in sextett, internal magnetic field (mm/s) quadrupole splitting in doublet (mm/s)	0.69
3*(intensity line 2) / (intensity line 1)	****
3 * (intensity line 3) / (intensity line 1)	****
Compare to	AREF FeO ₃ Silicate Phase [10].

Table 30. Mossbauer parameters for TNF05B from the Figure 81.

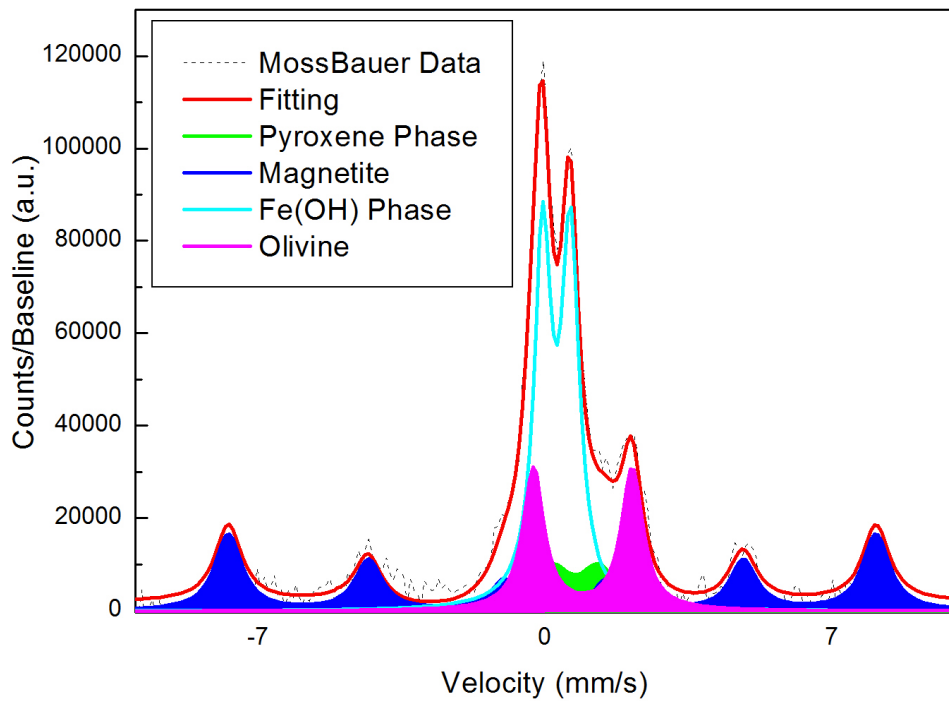


Figure 82. Mossbauer Spectra with components derived from a simultaneous fit of TNF05C.

Mineral species /Parameter	Olivine	Pyroxene phase	Fe (OH) phase	Magnetite
Intensity (Counts)	15342.17	5492.22	39251.34	8284.49
Half width at half Maximum of Lorentzian line (mm/s)	0.31	0.39	0.25	0.39
Isomer shift (mm/s)	0.80	0.62	0.16	0.10
Splitting of outermost lines in sextet, internal magnetic field (mm/s) quadrupole splitting in doublet (mm/s)	2.41	1.16	0.67	15.81
3*(intensity line 2) / (intensity line 1)	****	****	****	1.96
3 * (intensity line 3) / (intensity line 1)	****	****	****	1.20
Compare to	AREF Olivine [10] and Sample 815010 [11].	AREF Pyroxene Phase [10].	AREF FeO ₃ Phase [10].	AREF Magnetite (Octahedral Fe ²⁺ , Fe ³⁺) [10].

Table 31. Mossbauer parameters for TNF05B from the Figure 82.

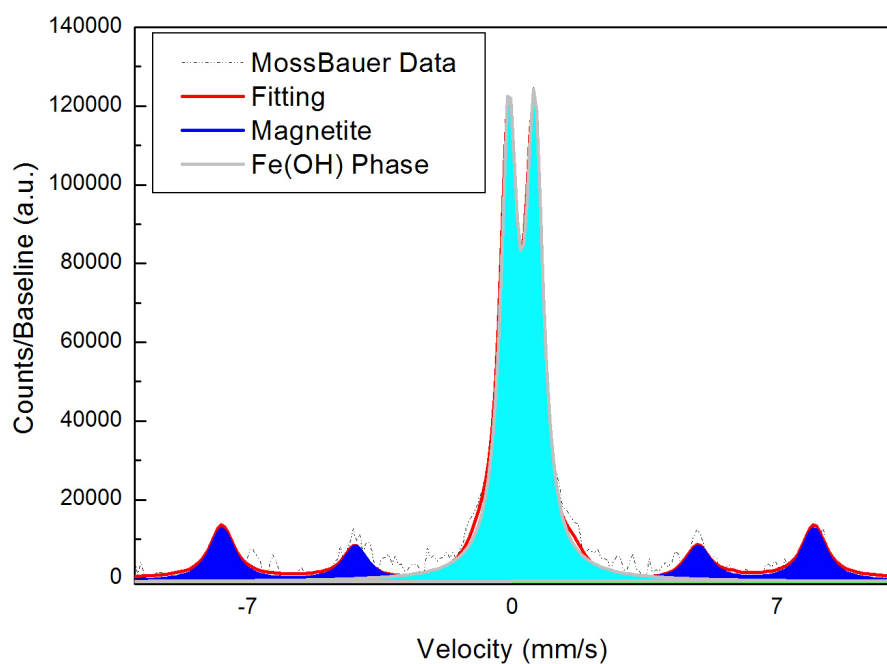


Figure 83. Mossbauer Spectra with components derived from a simultaneous fit of TNF06.

Mineral species /Parameter	Fe (OH) phase	Magnetite
Intensity (Counts)	55426.34	6658.02
Half width at half Maximum of Lorentzian line (mm/s)	0.26	0.38
Isomer shift (mm/s)	0.12	0.15
Splitting of outermost lines in sextet, internal magnetic field (mm/s) quadrupole splitting in doublet (mm/s)	0.68	15.67
3*(intensity line 2) / (intensity line 1)	****	1.96
3 * (intensity line 3) / (intensity line 1)	****	1.02
Compared to	AREF Fe(OH) Phase [10]	AREF Magnetite/ Iron Phase [10]

Table 32. Mossbauer parameters for TNF06 from the Figure 83.

6.6.3. Los Azulejos outcrop

The results from this outcrop have been obtained by analyzing 3 different samples considering the visible coloration/composition and results obtained by the other techniques. It has been principally confirmed by Mossbauer Spectroscopy the existence of phases of ferric oxides as magnetite (Primary) and hematite (product from weathering, sub-aerial and fluid hydrothermal alteration). Furthermore, it has been detected phases of oxy-hydroxides as goethite and hydrated ferric oxides; they probably are the product of the alteration from the different processes such as sub-aerial alteration, hydrothermal fluid circulation and weathering.

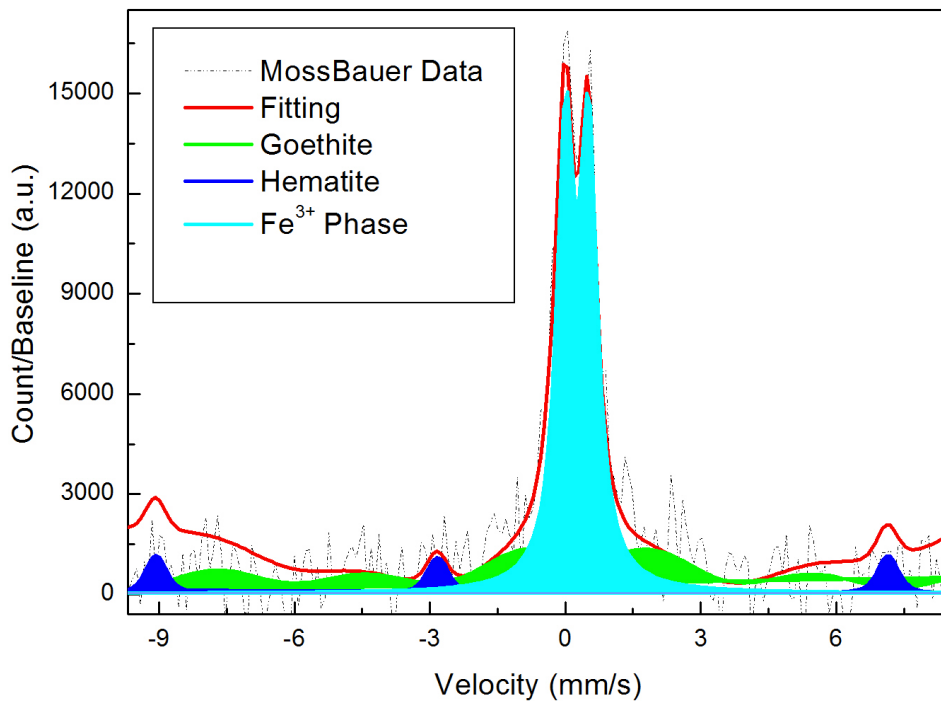


Figure 84. Mossbauer Spectra with components derived from a simultaneous fit of AZJLBlanca.

Mineral species /Parameter	Goethite	Hematite	Fe ⁽³⁺⁾ Phase
Intensity (Counts)	7285.67	1000.22	6482.50
Half width at half Maximum of Lorentzian line (mm/s)	0.33	0.14	0.23
Isomer shift (mm/s)	0.54	0.24	0.14
Splitting of outermost lines in sextet, internal magnetic field (mm/s) quadrupole splitting in doublet (mm/s)	17.06	16.20	0.51
3*(intensity line 2) / (intensity line 1)	3.24	0.56	****
3 * (intensity line 3) / (intensity line 1).	6.84	2.82	****
Compare to	AREF Goethite [10] and sample 834023 [11].	AREF Hematite and 87R020/91F001 [11].	AREF Fe(OH) Phase [10].

Table 33. Mossbauer parameters for AZJLBlanca from the Figure 84.

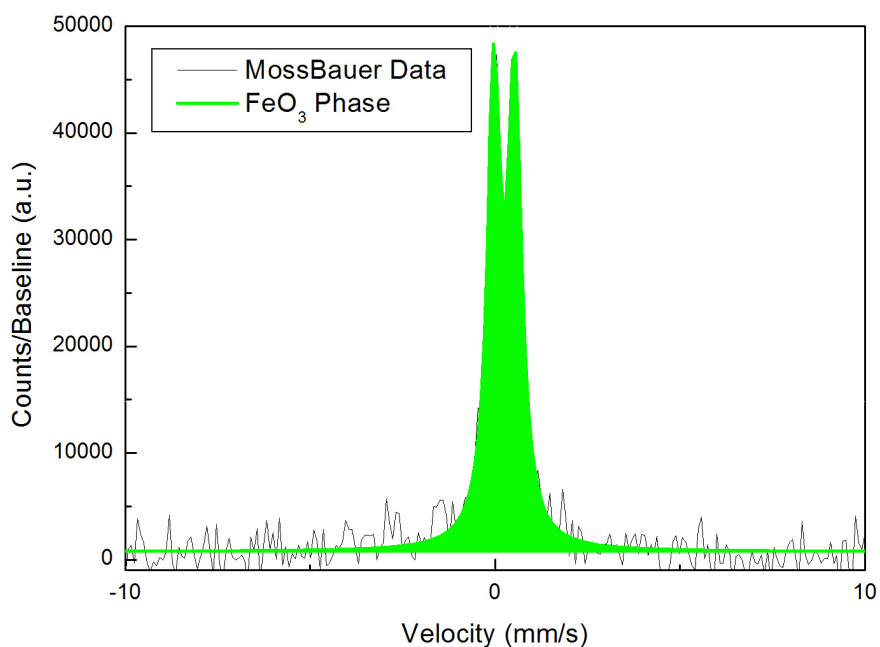


Figure 85. Mossbauer Spectra with components derived from a simultaneous fit of AZJLRaman.

Mineral species /Parameter	Fe ³⁺ phase
Intensity (Counts)	21074
Half width at half Maximum of Lorentzian line (mm/s)	0.22
Isomer shift (mm/s)	0.13
Splitting of outermost lines in sextet, internal magnetic field (mm/s) quadrupole splitting in doublet (mm/s)	0.56
3*(intensity line 2) / (intensity line 1)	****
3 * (intensity line 3) / (intensity line 1)	****

Table 34. Mossbauer parameters for AZJLRaman from the Figure 85.

6.6.4. The Cañadas Caldera outcrop

Fourteen samples have been analyzed from this outcrop. The selections of them have been done by the results in Raman and the others complementary techniques, given the variety of composition and Fe-distribution on the sample, the measures vary from 1 to 4 days. The results are in-line with the Raman analyses showing a primary Fe composition of olivine, pyroxenes (augite and clino-pyroxene) and phases of ferric oxides as magnetite. On the other hand, the secondary materials detected are oxi-hydroxides (goethite), alterational ferric oxides (hematite) and ferric oxides phases. Given the amplitude of the sampling place the process related with the alteration could have several origins.

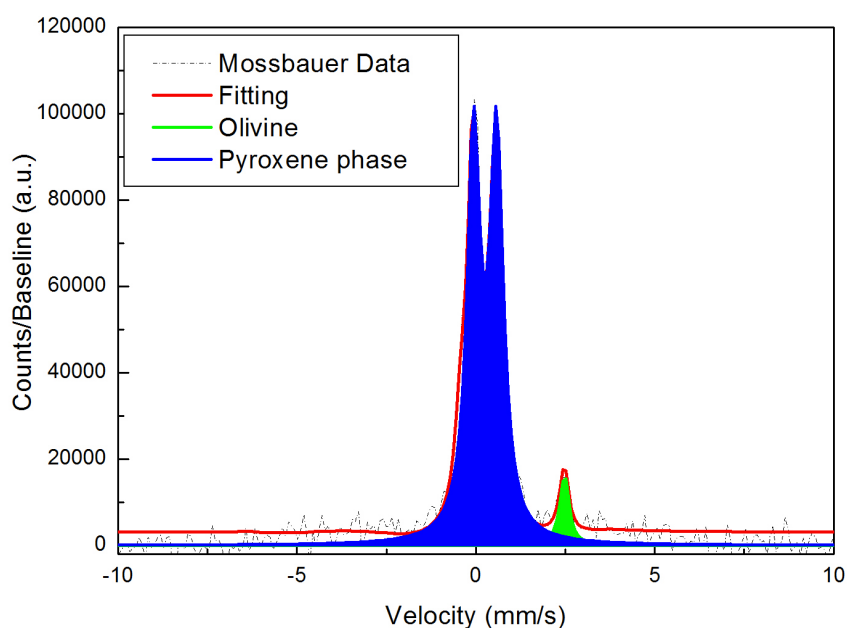


Figure 86. Mossbauer Spectra with components derived from a simultaneous fit of TNFC01.

Mineral species /Parameter	Olivine	Silicate (Pyroxene)
Intensity (Counts)	8083.50	15979
Half width at half Maximum of Lorentzian line (mm/s)	0.15	0.11
Isomer shift (mm/s)	0.90	0.24
Splitting of outermost lines in sextet, internal magnetic field (mm/s) quadrupole splitting in doublet (mm/s)	2.90	3.4
3*(intensity line 2) / (intensity line 1)	****	****
3 * (intensity line 3) / (intensity line 1)	****	****
Compared to	Anexes I. Flecher Thesis[1], AREF Olivine phase [10] and 81S010 [11]	Fe Phase.

Table 35. Mossbauer parameters for TNFC01 from the Figure 86.

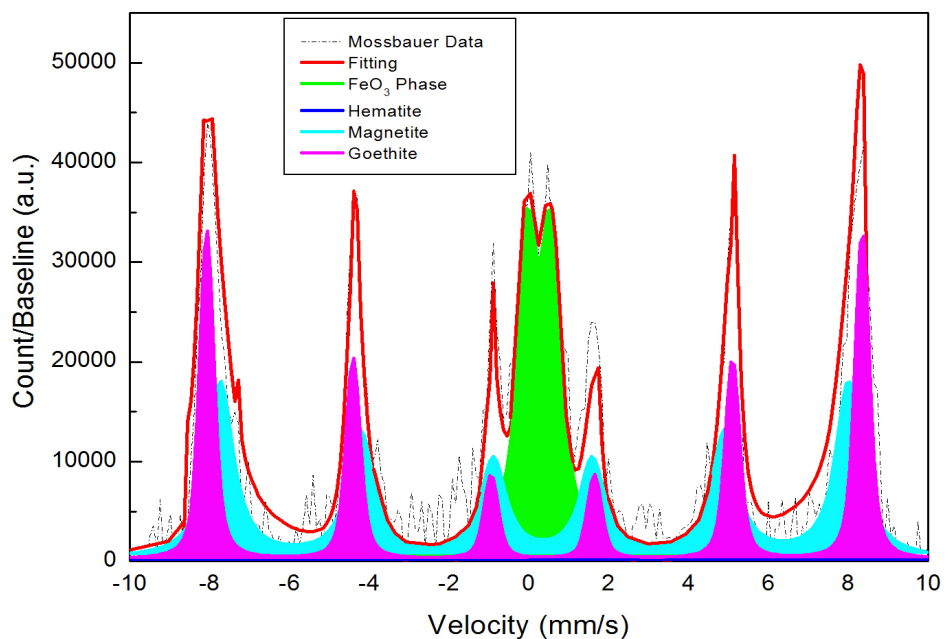


Figure 87. Mossbauer Spectra with components derived from a simultaneous fit of TNFC04.

Mineral species /Parameter	Goethite	Hematite	Fe (OH)	Magnetite
Intensity (Counts)	26653.78	3245.22	14601.71	8838.63
Half width at half Maximum of Lorentzian line (mm/s)	0.11	0.16	0.29	0.38
Isomer shift (mm/s)	0.13	0.57	0.14	0.38
Splitting of outermost lines in sextet, internal magnetic field (mm/s) quadrupole splitting in doublet (mm/s)	16.42	16.45	0.58	0.13
3*(intensity line 2) / (intensity line 1)	0.12	26.06	****	2.12
3 * (intensity line 3) / (intensity line 1)	1.83	7.37	****	1.66
Compared to	Anexes I. Flecher Thesis[1] and AREF Iron phase/ goethite [10]			AREF Magnetite (Octahedral Fe ²⁺ , Fe ³⁺) [10].

Table 36. Mossbauer parameters for TNFC04 from the Figure 87.

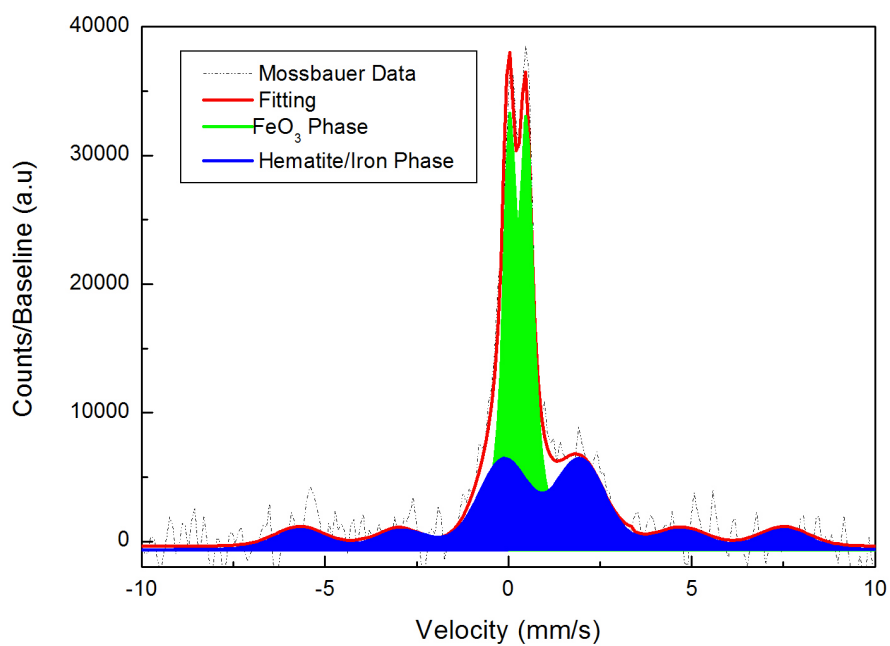


Figure 88. Mossbauer Spectra with components derived from a simultaneous fit of TNFC06.

Mineral species /Parameter	Hematite	FeO ₃ Phase
Intensity (Counts)	2432.73	14643.13
Half width at half Maximum of Lorentzian line (mm/s)	0.18	0.20
Isomer shift (mm/s)	0.80	0.15
Splitting of outermost lines in sextet, internal magnetic field (mm/s) quadrupole splitting in doublet (mm/s)	13.21	0.46
3*(intensity line 2) / (intensity line 1)	2.70	****
3 * (intensity line 3) / (intensity line 1)	13.47	****
Compared to		AREF FeO ₃ Phase [10].

Table 37. Mossbauer parameters for TNFC06 from the Figure 88.

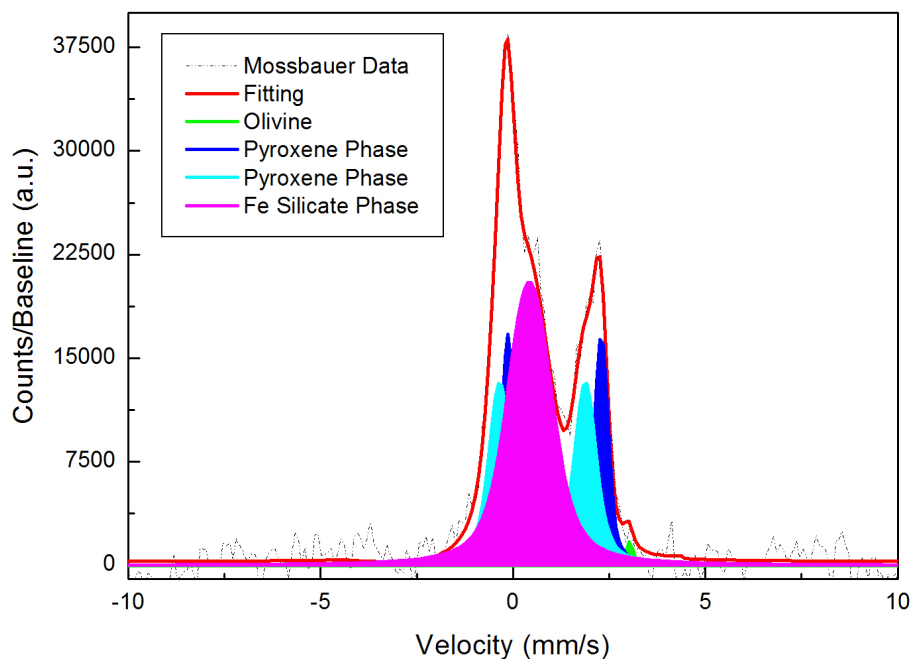


Figure 89. Mossbauer spectra with components derived from a simultaneous fit of TNFC07.

Mineral species /Parameter	Olivine	Pyroxene phase	Fe Phase	Magnetite
Intensity (Counts)	41746.03	29922.99	201262	12363.01
Half width at half Maximum of Lorentzian line (mm/s)	0.27	0.38	0.27	0.40
Isomer shift (mm/s)	0.81	0.67	0.16	0.14
Splitting of outermost lines in sextet, internal magnetic field (mm/s) quadrupole splitting in doublet (mm/s)	2.45	1.97	0.68	15.47
3*(intensity line 2) / (intensity line 1)	****	****	****	1.96
3 * (intensity line 3) / (intensity line 1)	****	****	****	0.21
Compared to	AREF Olivine phase [10].	Anexes I. Flecher Thesis [1] and AREF pyroxene phase [10].		

Table 37. Mossbauer parameters for TNFC07 from the Figure 89.

6.7. Discussion and Conclusions

From the obtained experimental results some relevant conclusions regarding the completeness and complementness of the Raman Spectroscopy measurement can be depicted. The Mossbauer Spectroscopy has been successfully applied to some suitable rock targets and the method has proven to be helpful to detect and to characterize weathering layers on rocks in combination with Raman Spectroscopy.

The different primary material with Fe phases has been detected on the different outcrops, showing a volcanic behavior. Olivine, pyroxene, magnetite and Iron silicate phase has been measured in different samples considering the thickness, composition and density.

On the other hand, secondary material have been detected such as hematite, goethite, FeO_3 , silicate phase, which probably has an alteration origin depending on the local condition of the outcrops.

In the case of Las Arenas Volcano, the hematite and iron phase have an origin from weathering and water filtration on the samples fractures.

The secondary material from pillow lavas zones in Anaga outcrop has huge possibilities to come from submarine alteration during the formation of the pillow structure, but also it can have a subaerial and weathering alteration from the local environment.

The outcrop of Los Azulejos has a strong subaerial alteration and diffuse gas alteration process, where it can be seen by the “not detection” of primary materials. Also it has to be considered the hydrothermal fluid circulation and weathering.

The outcrop of Las Cañadas Caldera is a very extensive, where different processes have occurred due to the fact that it is one of the oldest formations from Tenerife geological history. The results show the existence of primary materials without visible and microscopic alteration. On the other hand, the secondary material could have several origins, which should be studied in detail considering the geological period.

In order to compare with the Martian results from the MIMOS II results on the missions, it can be seen that the basaltic behavior is similar for the primary materials [1]. The results for olivine, pyroxene and pyroxene phases are

similar to the Crater Gusev and the Adinorack rock from MER Missions, especially in the Arenas volcano and the Cañadas Caldera. In the case of Magnetite, hematite, goethite and FeO₃ phases show a similar data to the AREF data for the Mission [10] taken from terrestrial samples. The differences probably rise on the measurements which have been done on room temperature, where some Mossbauer parameters are extremely sensitive to the temperature conditions.

6.8. References

- [1] I. Fleischer (2010): Diversity of Lithologic Components at Meridiani Planum, Mars: Insights from Mössbauer Spectroscopic Investigations (PhD Thesis). Johannes Gutenberg-Universität in Main.
- [2] G. Klingelhöfer, B. Bernhardt, J. Foh, U. Bonnes, D. Rodionov, P. A. de Souza, C. Schröder, R. Gellert, S. Kane, P. Gütlich, and E. Kankeleit (2002): The Miniaturized Mössbauer Spectrometer MIMOS II for Extraterrestrial and Outdoor Terrestrial Applications: A Status Report, *Hyperfine Interactions*, 144, 371–379.
- [3] R.L. Mössbauer (1958): Kernresonanzfluoreszenz von Gammatrahung in Ir191, *Zeitschrift für Physik*, 151, 124–143.
- [4] E. Murad and J. Cashion (2004): *Mössbauer Spectroscopy of Environmental Materials and their Industrial Utilization*. Dordrecht / Berlin: Kluwer Academic Publishers Group; Springer US.
- [5] E. de Grave, L. H. Bowen and S. B. Weed (1982): Mössbauer study of Aluminum-substituted Hematites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 27, 98–108.
- [6] G. Klingelhöfer, M. Blumers, B. Bernhardt, P. Lechner, J. Gironés-Lopez, J. Maul, H. Soltau, L. Strüder, H. Henkel (2010): The improved miniaturised Mössbauer spectrometer MIMOS IIA with elemental analysis capability and increased sensitivity, *Lunar and Planetary Science Conference*, 41, Abstract 2423.
- [7] G. Klingelhöfer, R. V. Morris, B. Bernhardt, D. Rodionov, P. A. de Souza, S. W. Squyres, J. Foh, E. Kankeleit, U. Bonnes, R. Gellert, C. Schröder, S. Linkin, E. Evlanov, B. Zubkov, and O. Prilutski (2003): Athena MIMOS II

Mössbauer spectrometer investigation, *Journal of Geophysical Research - Planets*, 108, E12, 8067.

[8] G. Klingelhöfer, U. Imkeller, E. Kankeleit, and B. Stahl (1992): Remarks on depth selective CEMS Backscattering measurements, *Hyperfine Interactions*, 71, 1445–1448.

[9] G. Klingelhöfer, D. Rodionov, M. Blumers, B. Bernhardt, I. Fleischer, C. Schroeder, R. V. Morris, J. Girones Lopez (2007), The miniaturised Mössbauer spectrometer MIMOS II: Application for the Phobos Grunt” mission, *Workshop on the Exploration of Phobos and Deimos*, Abstract 7038.

[10] C. Schröder (2003): *Catalogue of Athena Reference (AREF) samples*; unpublished.

[11] J.G. Stevens, A. M. Khasanov, J. W. Miller, H. Pollak, and Z. Li (2002), *Mössbauer Mineral Handbook*. Asheville, North Carolina: Mössbauer Effect Data Center.

Capítulo VI – Aplicaciones Astrobiológicas y Astrogeológicas sobre las muestras de Tenerife (Chapter VI – Astrobiological and Astrogeological Applications on the Tenerife samples)

7.1. Analysis and absorption-interaction of aminoacids on basaltic mineral surfaces someted to different simulated atmospheres

In Astrobiology, the searching of life has conducted to the scientific community to think the possibility of finding rest of fossils from past life in Mars. This may be concluded through the data obtained from orbiters and Rovers that indicates the existence of liquid water in significant amounts on Mars in the past. This indicates the possibility of important biological reactions. The data obtained has also shown that Mars had an important volcanic activity where about the 90% of the material comes from igneous material on Mars [1]. These ideas were increased by the successful detection of the enantiomeric excess of aminoacids in the Murchison and Murray meteorites. In the related literature, it has been discussed the possibility of survival of aminoacids and organic molecules in Martian regolith. However, there is a lack of information of this experiment based on basalt or igneous material. Thus, the study of the degradation and stability of organic material on basalt and igneous material exposes to Martian conditions and other simulated atmospheres on basalt and igneous material, it would help us the understanding of the stability of AA (aminoacids) in extreme conditions [2, 3].

7.1.1. Simulator Chamber PASC (Planetary and Atmospherical Simulation Chamber)

Nowadays, the study of planetary atmospheres, residues of supernovas, deep space or the entry of meteorites in planetary atmospheres has become one of the most interesting field of research. Space missions have a large number of

inconveniences, including the high cost and the long time, which are needed to be performed (because they require more than a decade). Hence, it is necessary to ensure all the parameters. To do this, it is also necessary to test and calibrate in the best possible way under the same operating conditions of the implementation of the mission. Therefore, the simulation in vacuum systems is a platform that allows us to reproduce planetary and interstellar conditions [4, 5].

The construction of a simulation chamber has a double objective:

- To help the understanding of the results obtained in space missions
- To prepare the new space missions

Always in all fields of science, the simulation has experimental variables to be established. The main variables that define a simulation system in a space environment are the total pressure, the gas composition, the local temperature on the surface of planetary objects, the temperature, and the radiation received.

The simulation chamber PASC is composed by an UHV (ultra-high-vacuum) chamber 500 mm long by 400 mm diameter (total volume of about 62800 cm³) with standard CF flanges. The pressure is controlled by Pirani-Penning combined sensor, covering a range from 1000 to 5x10⁻⁹ mbar. The base pressure of the chamber is in 10⁻¹⁰ mbar ranges, this warrants the simulation of 10⁻⁸ mbar with a legible amount of residual gasses (Figure 90). Another important part of the chamber are feedback steered motor valves which controls the aperture of a CF-500 turbo molecular pump changing it as pressure changes. Its main goal is to achieve conditions of relative low pressures. On the other hand, for the atmosphere simulation, a manifold is used to the required gas proportion but each gas mixture is controlled by individual flux-meters (dosing valves). The proportion of gas composition is controlled by a residual gas analyzer (RGA) mass spectrometer (quadrupole type). Then, it can be controlled the desired partial pressure of the gas monitoring by RGA and opening or closing the flux-meters manually. Previously, a calibration process has to be performed. To do this, it shall to be considered the relation between the current (amperes) measured in the RGA for a mass and the concentration of a particular gas. Moreover, measuring

mixture, it can be found a factor for mass in the mixture where the intensity is directly related to the gas concentration. The percentage of each gas in the atmosphere is continuously monitored in order to follow possible condensation or desorption processes as function of time or irradiation. The RGA can work from 10^{-4} mbar to 10^{-10} mbar [6, 7].

To guarantee the temperature of the sample, PASC has a helium cooling system connected to the sample holder through a thermally isolated Helium transfer rod and cools down the sample. The temperature measurement is done by two silicon diodes in different parts of the sample holder and to warm up the sample is used a 50 Ω electrical resistance. Thus, the sample can be stabilized from 4 to 325K. The concentration of water can be controlled inside the chamber. It is introduced by a heater where is vaporized and sent to a gas line, then it is dragged to the chamber by the gas mixture. The samples minor to 50 μm can be dragged by the turbo-pump. The sample container is made of copper with a gold coverage layer to improve the thermal conductivity. Although the sample can be positioned in an environmental chamber where it can irradiated, there exist instrumentation inside PASC that monitors in situ the chemical changes induced by an specific atmosphere. The spectroscopic technique chosen is the IR Spectroscopy.

The vacuum chamber has two symmetric CF windows made of SeZn and they allow the IR beam to get in and out of the simulation chamber after the reflection [6, 7].

The UV radiation is caused by a Deuterium lamp (200-400 nm) that enters through a quartz windows. The UV radiation passes through a beam splitter, which let pass the 88% of the radiation. The rest of the radiation is reflected to a UV detector that permits a continuous monitoring of the UV flux. After the beam splitter is passed, the UV radiation has been focused by lenses to get the the surface of the sample, the beam splitter, lens and the beam on the surface position can be isolated from the main chamber by a valve to avoid damage of the optical system when using corrosive gasses or water vapour [6, 7].

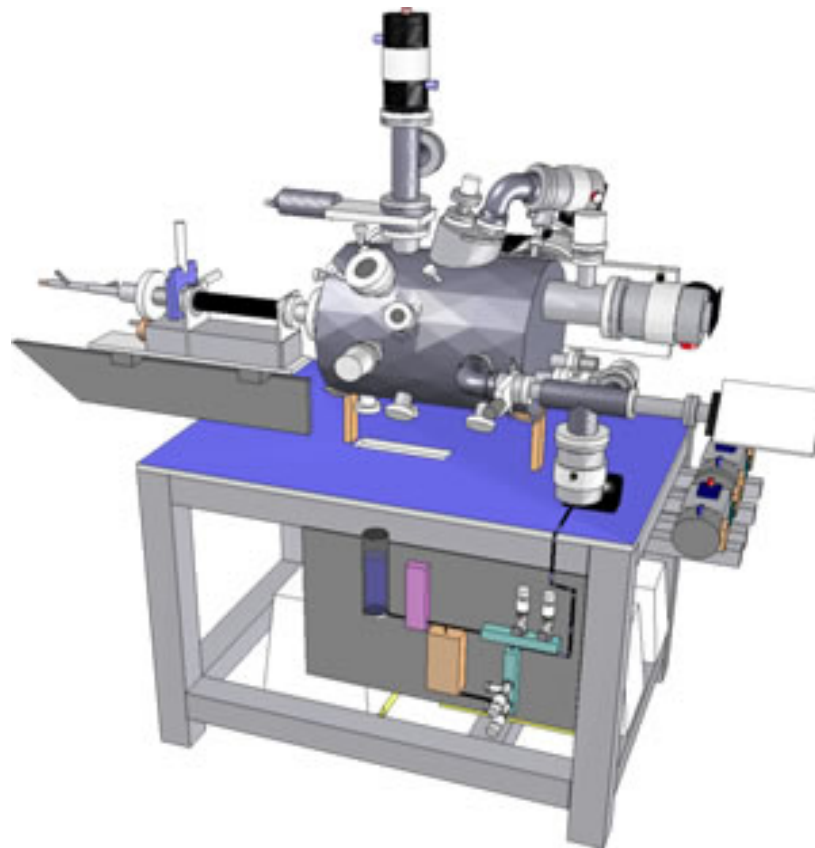


Figure 90. Design of the Planetary Atmospheric and Surfaces Simulation Chamber. Credit: Centro de Astrobiología – INTA.

For achieving the Martian conditions, it is necessary 7 mbar to obtain the average atmospheric pressure of the planet. The temperature range varies from 150K to 280K for day-cycles o seasonal-cycles. The partial pressure of the gasses known for the Martian atmosphere is 95% CO₂, 2,7% N₂, 1,6% Ar, and 0,6% H₂O. For knowing these data, in order to obtain the conditions, it is necessary to close the valve of the main turbo pump up to 90% and for stoping the entire differential pumping at the source compartment. This prevents the use of the irradiation sources in Martian atmosphere. The effect of the ionization must be done at stable atmosphere. Once the partial pressure is stable, it is necessary to cool down the surface to the desired temperature. After the temperature is stabilized, it has to be taken into account the fluctuations in the partial pressure due to the heating stage, which can cause the adsorption and desorption of the molecules in the samples holder. The irradiation on the samples depends on the total gas pressure of the atmosphere and the energy of the incident particles. In this case, the atmospheric gasses absorb the incoming radiation and the small amount of

electrons and ions that arrives to the sample, but in the case of UV-radiation, it depends on the atmospheric composition and wavelength and total pressure specially for 400 nm to 200 nm [7].

7.1.2. Experimental setup and procedure

The samples are basalt from the Canary Islands chosen from different expeditions described on the Chapter 4, where their study led to the proposition of the outcrop of Tenerife Island as possible analog Martian zones. In the Figure 91, it can be seen the samples chosen for the experimentation. On the other hand, the aminoacids chosen for the experiment have different properties depending on the chemical functional group and the site chain. The amino acids are the following: aspartic acid (asp), cysteine, serine and alanine. [8].

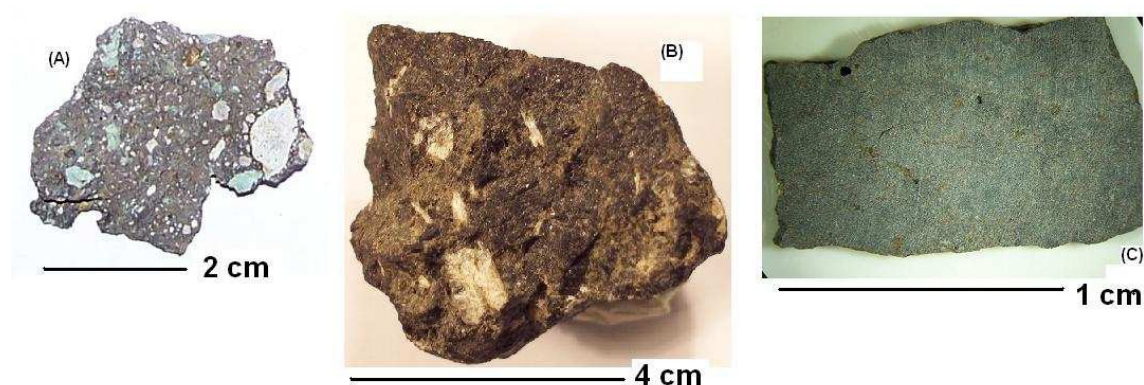


Figure 91. (A) Samples from Los Azulejos outcrop, Tenerife, (B) samples from Las Cañadas, Tenerife. (C) samples from Monte de Las Mercedes, Tenerife.

The samples were cleaned using water. Once the sample is properly cleaned, the selection of the samples; the aminoacids were immobilized on the host-rock using water solution. On the study of the aminoacids immobilization, different time exposures to the dopant have been performed, where the objective was to see the grade of accumulations of the aminoacid on the host rock and possible grade of interaction with the host-matrix. Moreover, the samples with different aminoacids were studied by Raman Spectroscopy and IR Spectroscopy for choosing the most appropriate. By using Raman mapping,

it was possible to detect it, and the L- Aspartic Acid (Asp) was the one with the higher concentration on the surface.

Different experiments were performed using the simulation chamber trying to detect the degradation of the amino-acid and the possible interaction with the host matrix. Some of the results are shown in the Table 38.

Sample	Aminoacid and absorption time	Temperature	Atmosphere	Pressure	UV- Radiation Exposition
TNFC1B	Asp/72 hour	180 K	Martian	7 mb	4 hours
TNFC1B	Asp/2 hour	180K	Martian	7 mb	4 hours
TNFC1B	H ₂ O /72 hour	180 K	Martian	7 mb	4 hours
TFNM1	Asp/6 days	Room temp.	Vacuum	10 ⁻⁶ mbar	24 hours
TFNM1	No aminoacid	Room temp.	Vacuum	10 ⁻⁶ mbar	24 hours
AZL01	No aminoacid	Room Temp.	Terrestrial	Atmos. Press	20 minutes
AZL01	No aminoacid	Room temp.	Vacuum	10 ⁻⁷ mbar	18 hours

Table 38. Resume of the sample, time exposure, and condition used on PASC. The AA used was the L-Aspartic Acid, due to the other AA did not obtain high grade of accumulation on the bulk.

7.1.3. Results and special considerations

During the experiment, IR Spectroscopy in situ (on PASC) were carried out for detecting the possible changes on amino acid, but the results were negative due to the fact that S/N is very high and the host matrix does not have good reflectance on IR. Ex situ techniques such as IR-Spectroscopy DTGS and Raman Spectroscopy (Micro and Macro Raman) were used to obtain better results.

On the other hand, some samples were polished to obtain better result, the irregular surface mineral bulk scatter and absorb the infalling UV radiation not allowing a good degradation of amino-acids. It is well known that the UV radiation can penetrate up to 2 µm, thus a plane bulk will increase the AA degradation with an additional illumination flux (Figure 91).

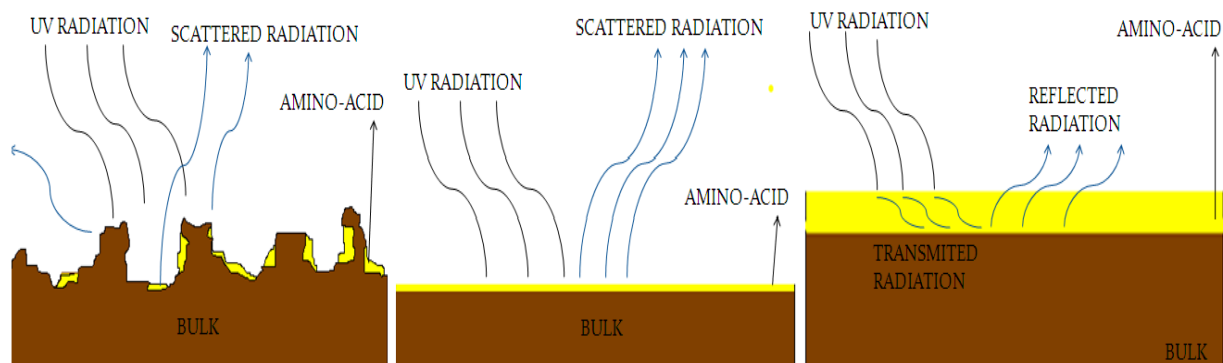


Figure 92. (A) Transversal Schema of natural sample doped with the AA and possible action of the UV Radiation, (B) transversal schema of polished doped with the AA and possible action of the UV Radiation, (C) transversal schema of polished sample doped taking into account the penetration of radiation.

In the Figure 93(A), it can be seen the γ (OH) vibration at 940 cm^{-1} ; the CH bending vibration at 1340 cm^{-1} ; the band at 1695 cm^{-1} and 1426 cm^{-1} assigned to the NH_2 and COO^- stretching vibration; the C-C stretching vibration and OCO- vibration at 877 cm^{-1} and 779 cm^{-1} ; and the bands at 2950 cm^{-1} assigned to CH_2 vibration [9]. All this vibration corresponds to L-Aspartic amino-acids before the exposition.

In the Figure 93 (B) and 93(D), the band at 2950 cm^{-1} shows a clearly deformation and the disappearance of the assigned band of the Figure 93(A), because of the destruction of the aminoacids by UV-radiation. Also, the vibration at 1403 cm^{-1} and 1373 cm^{-1} which cannot be correctly assigned due to it is necessary more peaks to distinguish and confirm the results.

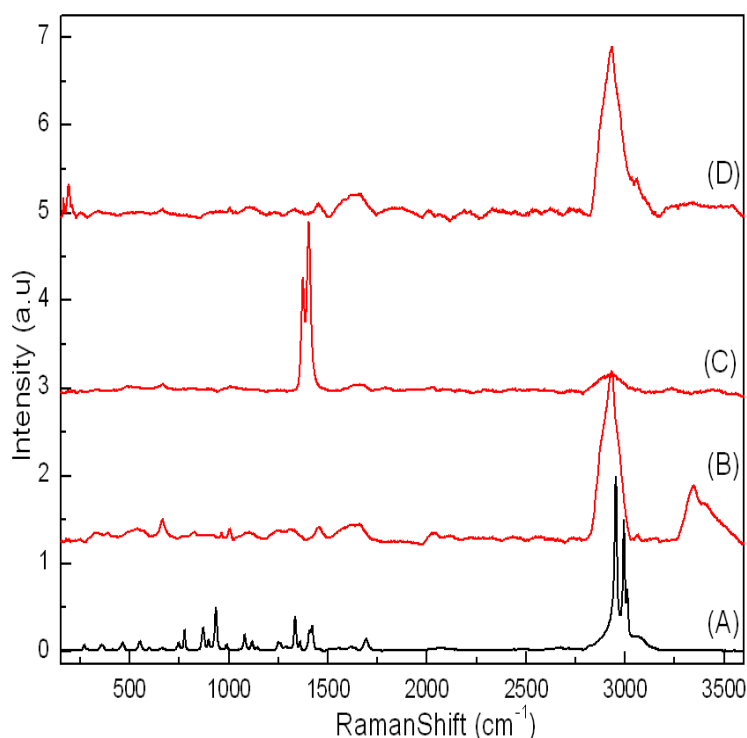


Figure 93. Raman Spectra of TNFM1 sample (Table 38). (A) TNFM1 + 6 L-Aspartic acid exposition (B), (C) and (D) different zones of the sample TNFM01 + 6 L-Aspartic acid exposition + simulated atmosphere.

The SEM-EDAX analysis shows the degradation confirmed by the Raman Spectroscopy considering the relative intensities of the peaks of C and O. Nevertheless, the possible interaction of the aminoacids with the mineralogy of the matrix was not detected (Figure 94).

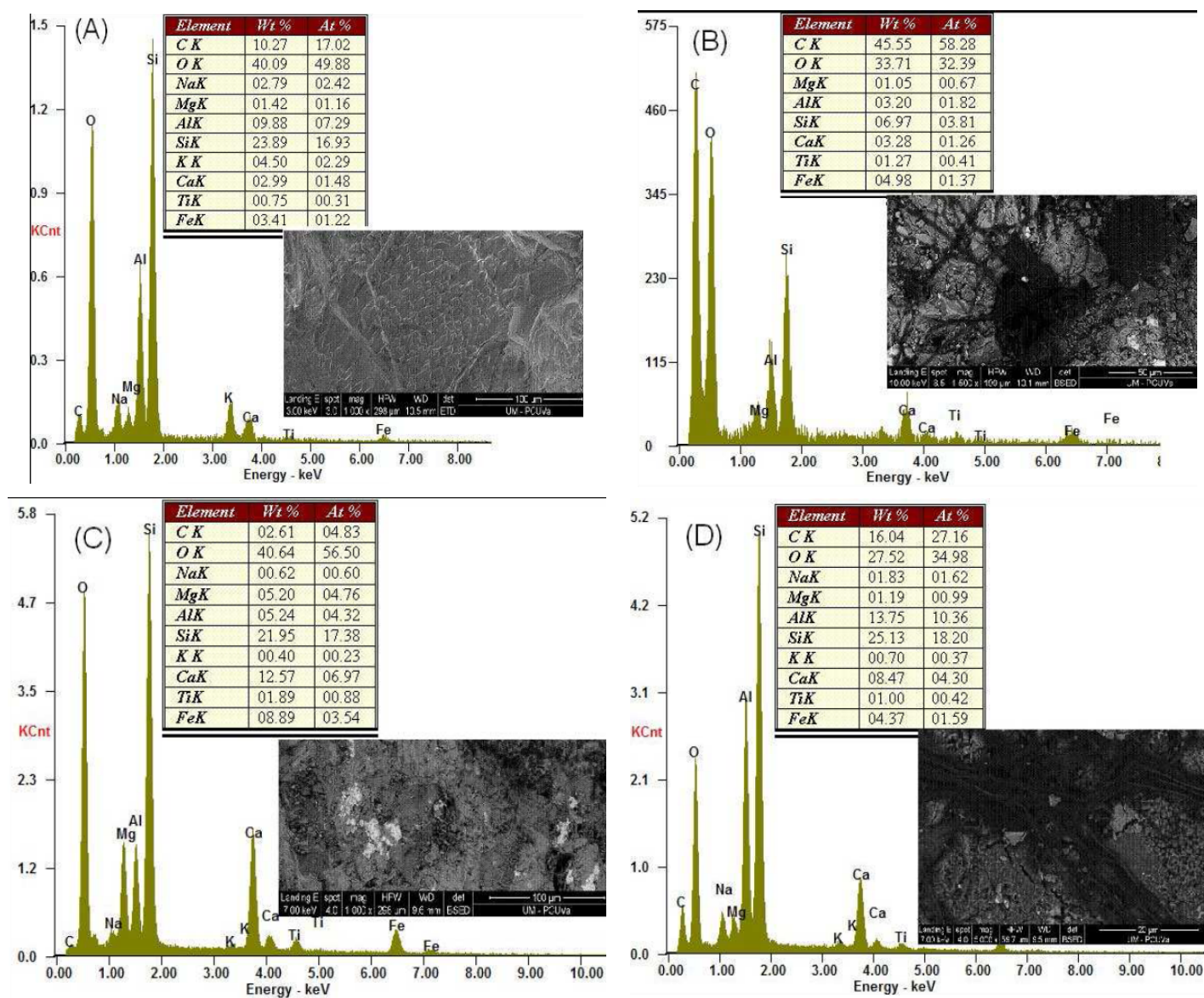


Figure 94. (A) Picture and elemental composition (by SEM-EDX) of the host matrix TFNM01 before the simulation on PASC, (B) picture and elemental composition (by SEM-EDX) of the L-aspartic acid on TFNM01 before the simulation on PASC, (C) picture and elemental composition (by SEM-EDX) of the host matrix TFNM01 after the simulation on PASC and (D) picture and elemental composition (by SEM-EDX) of the L-aspartic acid TFNM01 after the simulation on PASC in a different zone.

In the infrared analysis (Figure 95), it has been clearly detected the asymmetric stretching vibration of the CH_2 at 2922 cm^{-1} and 2852 cm^{-1} , C-O vibration at 1742 cm^{-1} and COO^- stretching vibration at 1420 cm^{-1} [10].

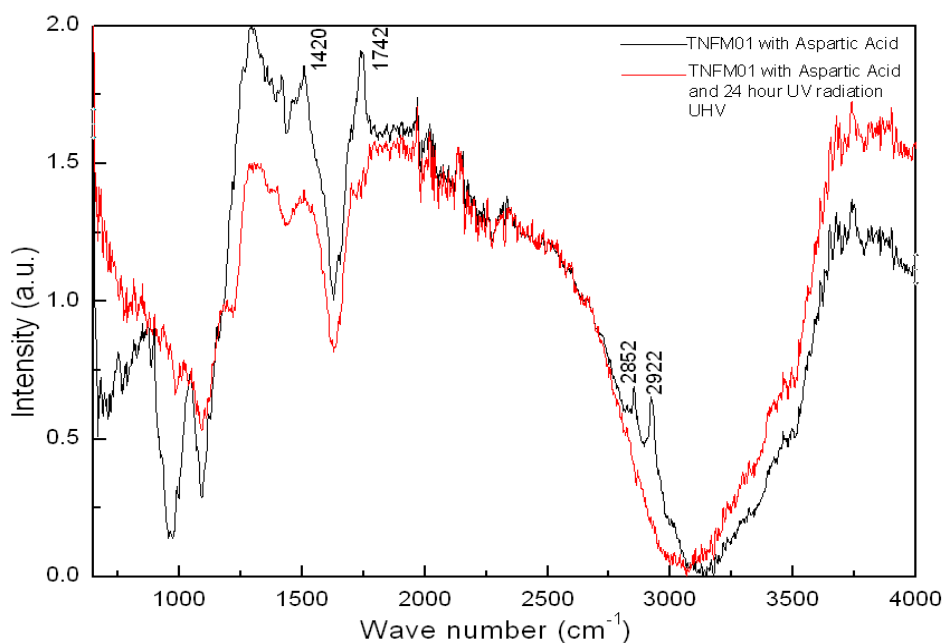


Figure 95. FTIR-ATR spectra TNFM1 (Table 38). On the figure, it can be seen the samples TNFM1 with L-aspartic acid (black line) and TNFM1 with L-aspartic acid under simulated atmosphere (red line).

7.1.4. Conclusions

The results agree with the references where the AA half-life is 10^4 seconds approximately and the AA at the surface has a limited stability against photolysis. However, the process is increased when the AA are immobilized on solid plane surface due to the UV radiation can penetrate in an efficiently way. The Raman and IR Spectroscopy have shown to be very sensitive for the detection of organic molecule for future planetary mission as the future Raman RLS instrument and MicroOmega Infrared instrument; both techniques, working in synergy, have detected the disappearance of the HCOOH and both techniques have confirmed the process of AA degradation (decarboxylation photolysis). The experiments have shown the versatility of the simulation chamber (PASC) at the time of different planetary environment simulation. In the future, new considerations have to be done:

- The use of other different aminoacids.
- Mono-mineral volcanic species on the host matrix for having a better control of the possible biological-mineral processes.

7.1.5. References

- [1] M.P. Zorzano, E. Mateo-Martí (2009): Stability of liquid saline water on present day Mars. *G.R.L.* Vol 36. L20201.
- [2] I. Loes Ten Kate (2005): Amino acid photostability on the Martian surface. *Meteoritics & Planetary Science.* Vol 40, page 1185-1193.
- [3] E. Lalla, A. Sansano Caramazana, A. Sanz Arranz, P. Alonso Alonso, J. Medina García, J. Martínez-Frías y F. Rull Pérez (2010): Espectroscopía Raman de Basaltos Correspondientes al Volcán de Las Arenas, Tenerife. *Macla* 13 – 2010, 129-130.
- [4] L. C. Walters (2003): To create Space on Earth: The space Environment Simulation Laboratory and Project Apollo. NASA/CR-2003-208933
- [5] J.R. Werzt (1999). *Space Mission Analysis and Design*, 3rd edition. Ed: STL.
- [6] G. M. Muñoz Caro, E. Mateo Martí, and J. Martínez-Frías (2006): Near-UV Transmittance of Basalt Dust as an Analog of Martian Regolith: Implications for Sensor Calibration and Astrobiology. *Sensors* 6, 688-696.
- [7] E. mateo-martí, O. prieto-ballesteros, J. M. sobrado, J. gómez-elvira and J.A. martín-gago (2006): A chamber for studying planetary environments and its applications to astrobiology. *Meas. Sci. Technol.* 17, 2274–2280.
- [8] J. R. C. Garry(2006): Analysis and survival of amino acids in Martian regolith analogs. *Meteoritics & Planetary Science.* Vol 41, page 391-405.
- [9] Z. Guangyong (2011): Raman spectra of amino acids and their aqueous solutions. *Spectrochimica Acta Part A* 78, 1187-1195.
- [10] J.L. Castro, M.A. Montañez, J.C. Otero and J.I. Marcos. (1995): SERS and Vibrational Spectra of Aspartic Acid, *J. of Molecular Structure* 349, 113-116.

7.2. Raman analysis of basaltic samples from Tenerife Island (Las Cañadas Caldera, Los Azulejos outcrop and Las Arenas volcano) with the Exomars RLS Instrument

The Raman Laser Spectrometer (RLS) is one of the selected instruments included in the Analytical Laboratory Drawer (ALD) of the Rover, as Raman Spectroscopy is considered a key technique by ESA due to its ability to perform a combination of petrology, mineralogy and geochemistry at the same spot [1]. In order to maximize the instrument capabilities, it has been necessary to develop simulation tools and instrument prototypes for evaluating the instrument performances in the framework of the un-manned operation modes of the Rover. These experiments allow us to evaluate the instrument capabilities and study its limitations. The instrument will perform an automatic linear mapping on a powdered sample, auto-focusing on the surface and auto-adjusting the acquisition parameters at each point. With this methodology, the geological context of the samples is lost. However, the potential of the Raman technique on geological complex targets can be improved in some aspects with respect to the analysis on bulk samples, and with respect to manned analysis, as for example, pseudo-quantification of abundances [2] or detection of minor phases present on the sample [3].

7.2.1. Experimental Setup

The Raman automatic mappings of the powdered surface of each sample were done by the ExoMars RLS Simulator in automatic mode (acquiring a total of 30 spectra per sample, with automatically calculated integration time and number of accumulations at each point. Laser wavelength: 532 nm. Spot size: 50 μm . The numbers of analyzed samples are the following: (1) 12 samples from Cañadas zone, (2) 6 samples from Azulejos outcrop and (3) 4 samples from Arenas Volcano. On the manned Micro-Raman analysis, between 40 and 50 spectra have been obtained at interesting spots selected by the operator in the bulk sample. On the RLS simulator analysis, 30 spectra were obtained with irradiances of 0.25 and 1 kW/cm^2 and the acquisition parameters were autojusted at each point.

7.2.2. Results

In Table 39 is presented a summary of the mineral species and phases on the chosen zones identified by Micro-Raman instrument and XRD in comparison with the Exomars prototype simulator.

Mineral Species	Las Cañadas outcrop		Los Azulejos outcrop		Las Arenas outcrop	
	MR	RLS	MR	RLS	MR	RLS
Oxides and hydroxides	X	X	X	X	X	X
Magnetite	X	X	X		X	
Hemathite	X	X	X	X	X	X
Goethite	X		X			
Anatase	X	X	X	X		
Rutile	X					
Quartz	X	X	X	X		
Ilmenite	X					
Carbonates	X		X	X	X	X
Calcite	X				X	X
Hydrotalcite	X					
Gregoryite			X			
Sulphates			X	X	X	
Melanterite			X	X		
Gypsum					X	
Posphates	X	X			X	X
Apatite	X	X			X	X
Silicates	X	X	X	X	X	X
<i>Inosilicates</i>						
Pyroxenes	X	X			X	X
Diopside	X	X			X	X
Augite	X	X	X	X	X	X
Amphiboles	X	X				
Actinolite	X	X				
<i>Nesosilicates</i>						
Olivines	X	X			X	X
Forsterite	X	X			X	X
Monticellite		X				X
<i>Tectosilicates</i>						
Feldspars	X	X		X	X	X
Anorthoclase	X	X		X	X	X
Orthoclase and Microcline	X	X	X	X	X	
Sanidine		X	X	X		
Anorthite		X	X		X	
Albite	X	X	X	X		X
Oligoclase and Andesine	X	X	X	X		X
Labradorite	X	X		X	X	X
Zeolites	X		X			
Phillipsite	X				X	
Analcime	X		X			X
<i>Philosilicates</i>						

Clays	X		X			
Kaolinite	X		X			
Muscovite	X		X			
Illite	X		X			
Carbonaceous Material	X	X	X	X		X
Graphite	X	X	X	X		X
Altered silicate and without identification	X	X	X	X	X	X

Table 39. Summary of the mineral species detected on Las Cañadas, Los Azulejos outcrop and Las Arenas Volcano by Micro-Raman analysis and Automatic Raman Analysis. RLS (RLS Simulator in automatic mode) and MR (Conventional micro-Raman and XRD)

The results of the automatic mode RLS Simulator Instrument show a good behaviour if compared with to the manned sample characterization. All the principal mineral phases and secondary mineral species were detected in both analyses. Furthermore, there are certain differences between the analyses. First, the manned Raman analysis were achieved on compact bulk sample and the automatic were achieved from powdered samples under 250 µm. The punctual detection has to be considered (such as the sulphates in the Arenas Volcano, see Table 39) and it is not general in all the samples, this may cause a wrong interpretation for the future data.

On the automatic mode, the measurements have been done by varying the laser power between two irradiance levels to evaluate the quenching effect in thermolabile samples such as certain oxides as goethite, sulphates or some carbonaceous materials.

By performing a simple statistic of mineral identification (Mineral detected/Total of Minerals species) achieved by the Micro-Raman+XRD and RLS simulator. The results obtained are showed in Table 40 and Figure 96.

Percentage of Identification	Las Cañadas		Los Azulejos		Las Arenas	
	RLS	MR	RLS	MR	RLS	MR
Percentage of Mineral species detected	80	93	77	88	90	70

Table 40. Percentage of the mineral phases detected by the RLS simulator (RLS) and micro-Raman+XRD (MR). (Mineral detected/Total mineral phases).

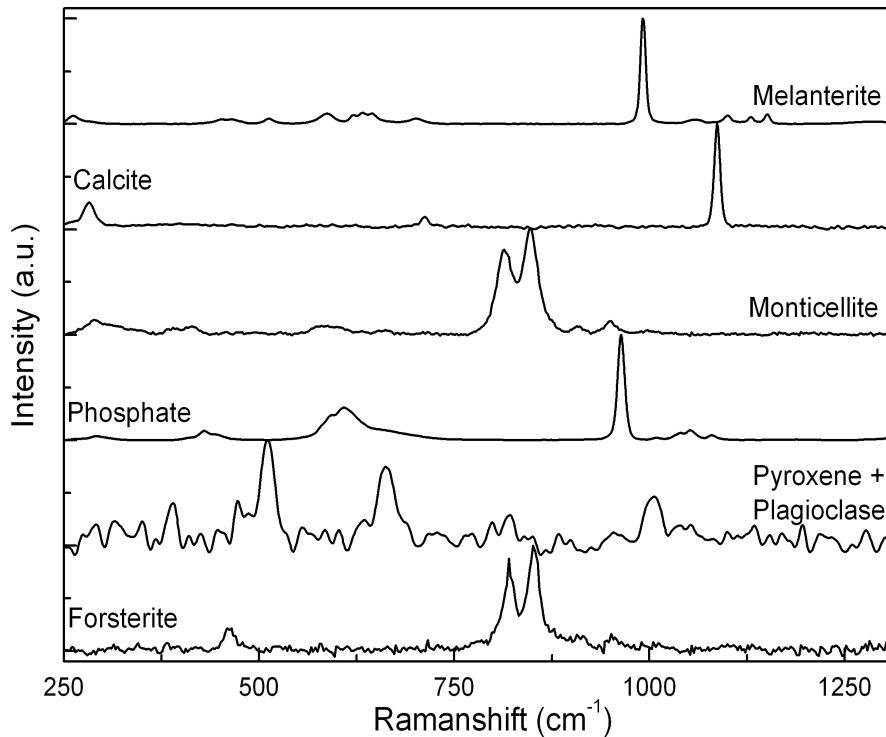


Figure 96. Raman Spectra of some mineral species detected on the different samples by the RLS ExoMars simulator in automatic mode.

7.2.3. Conclusions

The RLS ExoMars simulator results are similar to those obtained by the micro-Raman technique, where the magmatic differentiation following the Bowen's reaction has been detected. On the other hand, RLS was capable of detecting the secondary materials, which are related with the different alteration processes (Table 39). The powder analysis in some case means that the spatial distribution of species is lost. However, comparing to manned bulk analysis, some superficial very minor phases can be lost, while others, not visually differentiable, can be easily detected on the automatic analysis of the powder. In addition, in automated analysis, powdered samples increase the chances to detect minor phases with respect to bulk. The laser power has to be chosen carefully as a trade-off between general instrument performance and the risk of damaging thermolabile mineral species. The results presented endeavor the use of the Raman Spectroscopy for the future exploration of Mars.

7.2.4. References

- [1] F. Rull and J. Martínez –Frías (2006): Raman Spectroscopy goes to Mars. Spectroscopy Europe, 18, 1.
- [2] Lopez-Reyes, G. et al. (2012), GeoRaman Xth, 151-152.
- [3] Foucher, F. et al. (2012) Geo-Raman Xth, 143-144.

7.3. Base de datos de muestras recogidas en Tenerife

En la Unidad Asociada se ha creado una base de datos sobre las muestras de todas las campañas realizadas. A continuación, se muestra la metodología seguida así como la estructura de dicho, base datos a través de un entorno web (Figura 97). La base de datos se compone del siguiente sistema y estructura donde se registran todos los datos referentes a la campaña, resultados y análisis:

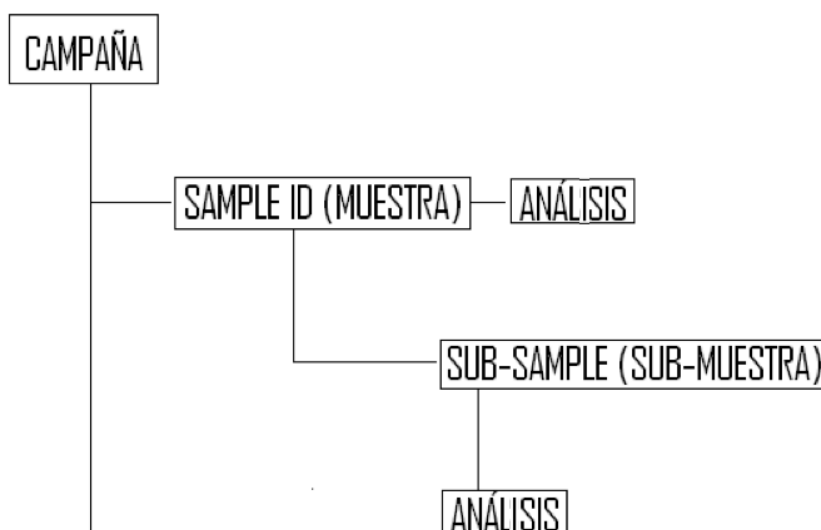


Figura 97. Estructura de la base de datos de muestras de la Unidad Asociada Uva-CSIC.

En la sección de *campaña* se expone la siguiente información (Figura 98 y 99):

- Id: Identificación mediante código usado para la campaña.
- Name: Nombre de la campaña.
- Date: Fecha de la campaña realizada.
- Descripción: Zona donde se realizó y breve descripción de la misma.
- Notas: Se expone de forma detallada la geología de la zona, cantidad de muestras, ubicación exacta, resumen de los análisis realizados y personal implicado en los análisis.
- Fotos de la zona, mapa de la zona, etc.

En la sección de muestra (simple id) (Figura 100):

- Id: Identificación mediante código usado para catalogar la muestra.

- Label: Identificación usada por el usuario, persona encargada de recolectar o de realizar análisis.
- Descripción: Zona donde se recogió la muestra, forma y entorno geológico.
- Coordenadas: Posición de GPS de las muestras.
- Nota: Descripción detallada de las muestras recogidas, aplicaciones (pulverización para el simulador RLS, difracción de rayos X, aplicaciones astrobiológicas, etc.). Muestras y sub-muestras catalogadas y sin catalogar.
- Fotos de las muestras antes de ser procesadas (partidas, pulverizadas, etc).

La sección de submuestras se especifica en la Figura 101 siguiendo el método similar al de la sección muestras y se aplica cuando se posean varias piezas o se consideren varias muestras como sub-muestras:

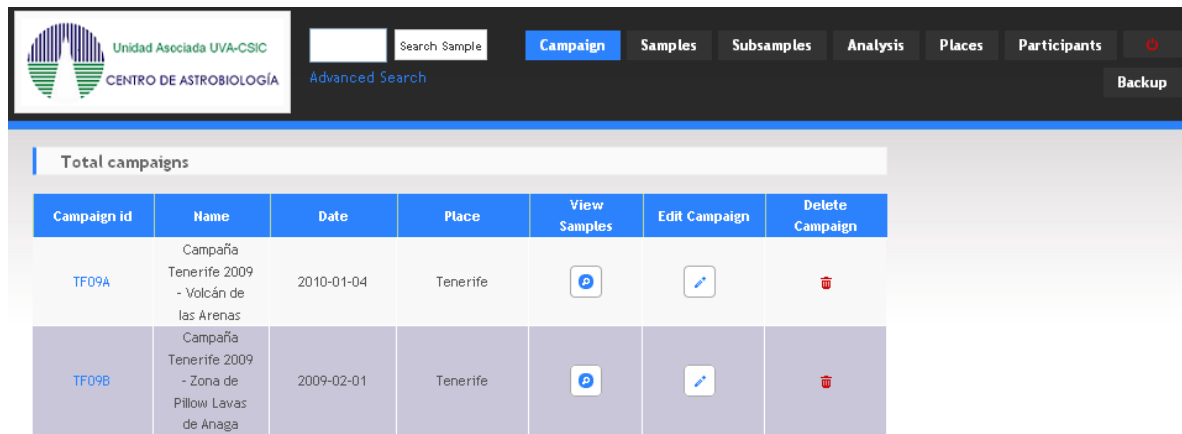
- Id: Identificación mediante código usado para catalogar la muestra.
- Label: Identificación usada por el usuario, persona encargada de recolectar o de realizar análisis.
- Descripción: Zona donde se recogió la muestra, forma y entorno geológico.
- Coordenadas: Posición de GPS de las muestras.
- Nota: Descripción detallada de las muestras recogidas, aplicaciones (pulverización para el simulador RLS, difracción de rayos X, aplicaciones astrobiológicas, etc.).

En la Figura 102 se expone la sección análisis:

- Id: Identificación del análisis realizado sobre la muestra o submuestras.
- Type: Tipo de análisis realizado (Raman, XRD, Microscopia, FTIR-ATR, etc.).
- Equipment: Equipo utilizado para la medición / toma de datos.
- Conditions: Condiciones para realizar las medidas, condiciones del equipo, etc.
- Result: Resultados obtenidos.

- Operator: Persona que ha realizado el experimento o medida para dicha muestra o submuestra.
- También se añade el fichero original que se puede visualizar online o descargar.

A modo de ejemplo se exponen unas imágenes del sistema que se ha usado para la catalogación:



The screenshot shows a web interface for a sample database. At the top, there is a header with the logo of 'Unidad Asociada UVA-CSIC CENTRO DE ASTROBIOLOGÍA' and a search bar labeled 'Search Sample'. Below the search bar are navigation tabs: 'Campaign' (selected), 'Samples', 'Subsamples', 'Analysis', 'Places', 'Participants', and 'Backup'. The main content area displays a table titled 'Total campaigns' with the following data:

Campaign id	Name	Date	Place	View Samples	Edit Campaign	Delete Campaign
TF09A	Campaña Tenerife 2009 - Volcán de las Arenas	2010-01-04	Tenerife			
TF09B	Campaña Tenerife 2009 - Zona de Pillow Lavas de Anaga	2009-02-01	Tenerife			

Figura 98. Captura de pantalla principal del entorno de base de muestras.



Unidad Asociada UVA-CSIC
CENTRO DE ASTROBIOLOGÍA

Campaign
Samples
Subsamples
Analysis

Campaña Tenerife 2009 - Volcán de las Arenas

Id: TF09A
Name: Campaña Tenerife 2009 - Volcán de las Arenas
Date: 2010-01-04
Description: Campaña Realizada en Navidades de 2009 en la zona del Valle de Güimar. (el día 4 de enero de 2010)
Notes: RECOLECCIÓN

La campaña se realizó en la Montaña de Arenas Negras desde la altura de la línea de costa hasta la montaña, siendo uno de los últimos volcanes activos de la isla Tenerife. La mayor parte de las muestras pertenecen a Basaltos de erupción reciente poco alterados. La Campaña se realizó con un mapeo y recolección de las muestras en 3 Zonas denotadas como (TNFG):

TNFG01: Están recogidas de una zona de construcción donde están cortadas de piedras mas grandes (Zona: Polígono Industrial de Güimar) Cantidad Material: 3 piedras cortadas y una entera. Ubicación 28°19'53"N 16°22'34"O
 TNFG02: Están recogidas al costado de una carretera (más específicamente en la zona de Güimar alto), en las fotos se pueden apreciar mejor la zona de recolección. Cantidad de Material: 6 piedras. Ubicación 28°19'44"N 16°25'39"O
 TNFG03: Están recogidas por la tarde, encima del campo de Fútbol donde acaba el campo de fútbol mas específicamente en el costado del camino asfaltado. Cantidad de Material: 4 Piedras Ubicación 28°19'44"N 16°25'39"O
 Las muestras fueron catalogadas y fotografiadas siguiendo la misma notación (Se han subido fotos algunas fotos de la zona y de su catalogación original)

Análisis

Las muestras originales fueron partidas, pulverizadas y reducidas para diversos análisis y dependiendo de la técnicas aplicadas

Micro Raman. Equipo: Micro-Raman de la Unidad Asociada Uva-CSIC. Operador: Emmanuel, analisis: Emmanuel Lalla
 Rayos X: Equipo: Unidad de Rayos x de la Unidad de Valladolid. Operador: Jesús Medina, analisis: Jesús Medina, Emmanuel Lalla
 FTIR-ATR. Equip: FTIR-ATR de la Unidad Asociada Uva-CSIC. Operador: Emmanuel Lalla, analisis Emmanuel Lalla
 SEM-EDAX. Equipo: Unidad de Microscopía de la Universidad de Valladolid. Operador: Manuel Arévalo, analisis: Jesus Medina, Emmanuel Lalla
 [Espectroscopía Raman de Basaltos correspondientes al Volcán de las Arenas, Tenerife. Revista Macla Nº 13]

Aplicaciones

** Emmanuel Lalla: Aplicaciones Astrobiológicas: Algunas muestras se han usado para las practicas de Iscai en el Año 2010, realizando una deposición de amino-acidos para estudiar la relación con la interacción Mineral [Analysis and absorption-interaction of Amino-acids on basaltic mineral surfaces under Martian Atmospheres conditions. Origins 2011 - Informe IsCai 2010]

** Guillermo Lopez: Posee muestras pulverizadas para estudios en relación el simulador

** Barbara LaFuente: Posee muetras naturales para estudios de cuantificación

Place: Tenerife
Participants: Barbara LaFuente , Emmanuel Lalla , Fernando Rull , Guillermo López , Jesús Medina , José Antonio Losada









Samples in Campaña Tenerife 2009 - Volcán de las Arenas campaign

Campaign id	Sample id	Label	Analysis	Subsamples	Edit Sample	Delete Sample
TF09A	TF09A-00001	TNFG01				
TF09A	TF09A-00002	TNFG02				
TF09A	TF09A-00003	TNFG03				

Figura 99. Captura de pantalla de la descripción de la campaña.

TF09A-00001

Id: TF09A-00001
Label: TNFG01
Description: Las muestras fueron recogidas cerca de una cantera volcánica, pegada a la autopista. Las muestras fueron cortadas de material basáltico más grande
Coordenates: 28.332035, -16.377382
Notes: Las muestras recogidas se han usado para diversas aplicaciones: Pulverización para Rayos X, ATR y simulador. Se han partido para cuantificación. Disponibles para análisis TNFG01 (Catalogada). Disponible sub-muestras sueltas sin catalogar



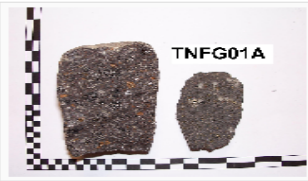
Subsamples in TF09A-00001 sample

Sample id	Subsample id	Analysis	Edit Subsample	Delete Subsample
TF09A-00001	TF09A-00001A			
TF09A-00001	TF09A-00001B			
TF09A-00001	TF09A-00001C			

Figura 100. Captura de pantalla de la descripción de la muestra.

TF09A-00001A

Id: TF09A-00001A
General Description: Es un material basáltico compacto, donde se puede observar pequeñas pequeñas vesículas interiores con material de alteración debido al hidrotermalismo con los fluidos magmáticos
Description: TNFG01A
Notes: La muestra fué estudiada mediante Micro-Raman y LIBS. Los resultados Micro-Raman: **Olivinos (Forsterita)
 **Piroxenos (Diopside, Augita) **Óxidos (Hematite, Magnetita) **Carbonatos (Calcita) **Zeolitas (Paulingita o Garronita)



Analysis TF09A-00001A subsample

Analysis id	Type	Equipment	Edit Analysis	Delete Analysis
TF09A-00001A_1	Micro Raman	Micro-Raman 632nm - Unidad Asociada		
TF09A-00001A_2	Micro Raman	Micro-Raman 632nm - Unidad Asociada		
TF09A-00001A_3	Micro-Raman	Micro-Raman 632nm - Unidad Asociada		
TF09A-00001A_4	Micro Raman	Micro-Raman 632nm - Unidad Asociada		
TF09A-00001A_5	LIBS	Porta-LIBS - Unidad Asociada		
TF09A-00001A_6	Infrarrojo FTIR-ATR	Pelkin Emer Lambda 100		
TF09A-00001A_7	Difracción de Rayos X	Equipo de Difracción de Rayos X - Universidad de Valladolid		

Figura 101. Captura de pantalla de la descripción de la submuestra.

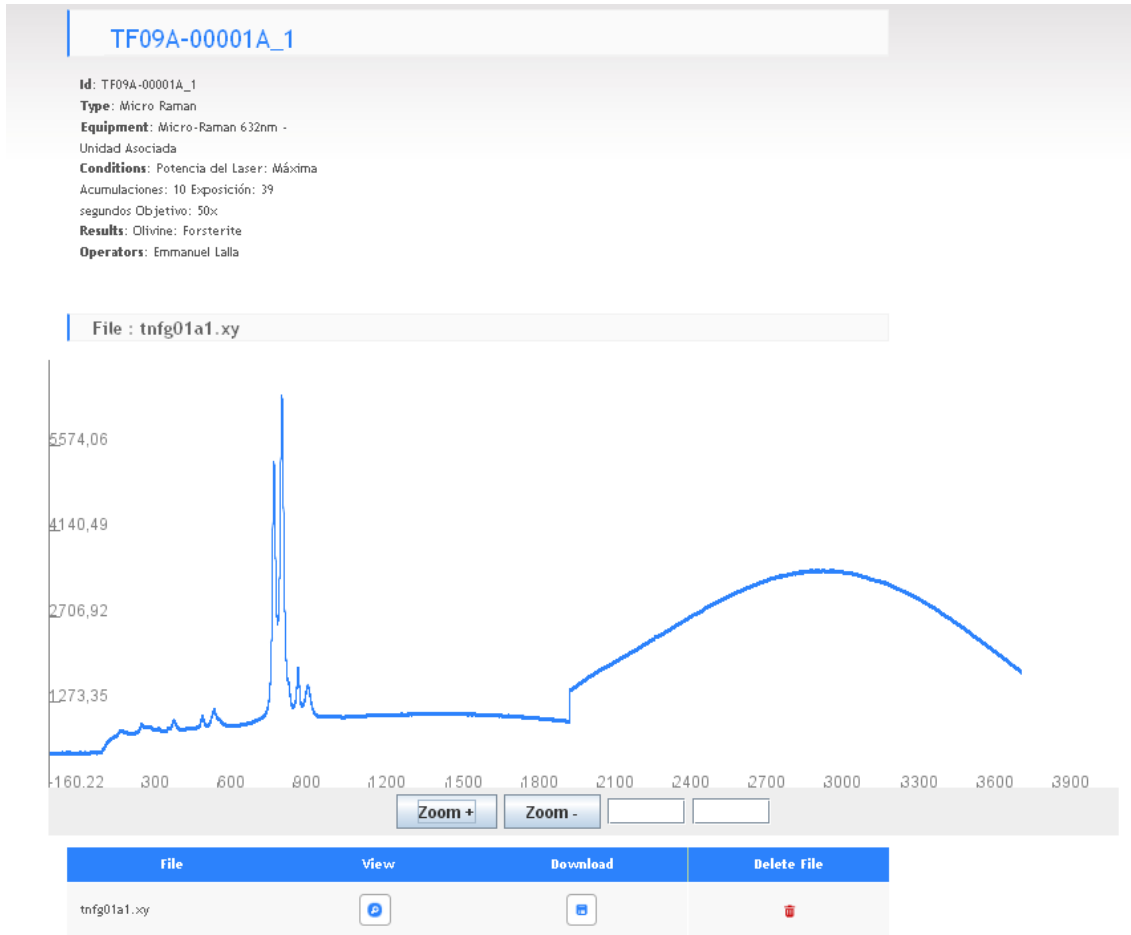


Figura 102. Captura de pantalla de la descripción de los análisis.

8. Capítulo VI - Conclusiones

La espectroscopia Raman ha demostrado ser una herramienta muy potente para la identificación mineralógica y para el estudio de los distintos procesos de interacción roca/fluido, procesos de alteración hidrotermal, alteración subaérea y alteración submarina. Se ha podido identificar mediante esta técnica toda la mineralogía primaria de carácter ígneo y todas las especies minerales de carácter secundario debido a los distintos procesos de alteración. De esta manera, se ha demostrado que la espectroscopia Raman será de fundamental importancia para la misión ExoMars de la Agencia Espacial Europea ya que durante el desarrollo de las medidas realizadas no ha sido necesario realizar preparaciones previas sobre las muestras.

Se realizó un estudio pormenorizado de la isla de Tenerife encontrándose zonas análogas a las encontradas en Marte. En estos afloramientos se puede observar que las erupciones basálticas en la isla no se han interrumpido a lo largo de los distintos episodios que la configuran. Se pueden encontrar manifestaciones violentamente explosivas, generación de lavas almohadillas, formación de calderas, manifestaciones sálicas, etc. Además, se puede apreciar que los escudos y plataformas antiguas han estado sometidos a diversos episodios de alteración: subaéreos, de alteración de agua meteórica, procesos con agua submarina e interacción con fluidos hidrotermales. De esta forma se crearon una gran variedad de minerales secundarios tipo ópalos, carbonatos, sulfato, zeolitas, óxidos secundarios, oxihidróxidos y arcillas, entre otros. Hay que destacar la existencia de materiales amorfos (sílice), los cuales solo se han podido identificar a través de sus vibraciones principales ya que podrían encontrarse en proceso de alteración. De esta manera, la gran variedad de paisajes y procesos geológicos sirven de análogos para procesos y paisajes del entorno marciano, especialmente los de carácter volcánico.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos a través de las distintas técnicas utilizadas en forma de cuadro comparativo:

- En los afloramientos de las erupciones históricas se ha encontrado la siguiente mineralogía detallada en la Tabla 41.

Especies Minerales	Erupciones Históricas			
	Raman	DRX	FTIR-ATR	Mossbauer
Óxidos e hidróxidos	X	X	X	X
Magnetita	X	X		X
Hematite	X	X		
Goethita		X		
Anatasa	X			
Rutilo	X			
Cuarzo	X	X		
Silice	X			
Ilmenita	X			
Carbonatos	X			
Calcita	X			
Sulfatos	X			
Yeso	X			
Jarosita	X			
Fosfatos	X			
Apatito	X			
Silicatos	X	X	X	X
<i>Inosilicatos</i>				
Piroxenos	X	X	O	X
Diópsido	X	O		X
Augita	X	O		X
<i>Nesosilicatos</i>				
Olivinos	X	X		X
Forsterita	X	X		
Monticelita	X			
<i>Tectosilicatos</i>				
Feldespatos	X	X	O	
Anortoclasa	X	O		
Ortoclasa y Microclina		O		
Sanidina	X	O		
Anortita	X	O		
Albita	X	O		
Oligoclasa y Andesina	X	O		
Labradorita	X	O		
Zeolitas	X			
Phillipsita	X			
Analcima	X			
Material Carbonáceo	X			
Grafito	X			

Tabla 41. Resumen de todas las especies minerales detectadas en cada una de las zonas mediante las cuatro técnicas usadas. X corresponden a las especies minerales determinadas. O corresponden a los compuestos que no se encuentran totalmente identificados.

Se han detectado minerales de carácter primario como olivinos (forsterita y monticellita) y piroxenos (augita y diópsido) que siguen un origen en función de la diferenciación magmática de la serie discontinua de Bowen. Por otro lado, los feldespatos, también de carácter primario, siguen una diferenciación magmática de la serie continua de Bowen.

Los minerales secundarios como óxidos de hierro (hematite y goethita), carbonatos (calcita), sulfatos y las arcillas (detectadas a través de DRX) podrían tener su origen en alteración por meteorización subaérea de las coladas volcánicas o infiltración de agua meteorítica por microfracturas. Las

zeolitas acompañadas de carbonatos provienen de un proceso de alteración hidrotermal de tipo vesicular.

- En los afloramientos de las lavas almohadilladas se han detectado la siguiente mineralogía como se detalla en la Tabla 42.

Especies Minerales	LavAs Almohadilladas			
	Raman	DRX	FTIR-ATR	Mossbauer
Óxidos e hidróxidos	X	X		X
Magnetita	X			X
Hematite	X			X
Anatasa	X			
Cuarzo	X			
Silice	X			
Carbonatos	X			
Calcita	X			
Hidrotalcita	X			
Silicatos	X	X	O	X
<i>Inosilicatos</i>				
Piroxenos	X	X	O	X
Diópsido	O	O		
Augita	O	O		X
<i>Nesosilicatos</i>				
Olivinos	X	X		X
Forsterita	X	O		
<i>Tectosilicatos</i>				
Feldespatos	X	X	O	
Anortoclasa	O	O		
Ortoclasa y Microclina	O	O		
Sanidina	O	O		
Anortita	O	O		
Albita	O	O		
Oligoclasa y Andesina	O	O		
Labradorita	O	O		

Tabla 42. Resumen de todas las especies minerales detectadas en cada una de las zonas mediante las cuatro técnicas utilizadas. X corresponden a las especies minerales determinadas. O corresponden a compuestos que no se encuentran totalmente identificados.

Los minerales detectados de carácter primario como olivinos y piroxenos poseen una evolución de la serie discontinua de Bowen. Con respecto a los feldespatos, dado el grado de alteración producido por los efectos del entorno submarino, no se han podido identificar correctamente. Respecto a los minerales secundarios como los carbonatos (calcita e hidrotalcita) podrían ser producto de la alteración submarina o por una meteorización subaérea.

La caracterización correcta de muchas especies minerales no se ha podido realizar dada la infiltración de agua en las grietas de las lavas almohadilladas, produciendo un enfriamiento demasiado brusco y creando estructuras minerales poco cristalinas y bastante amorfas.

- En los afloramientos de Las Cañadas del Teide, Ucanca y coladas del Teide se ha encontrado la siguiente mineralogía clasificada en la Tabla 43.

Especies Minerales	La Cañadas, Llanura de Ucanca y Coladas del Teide			
	Raman	DRX	FTIR-ATR	Mossbauer
Óxidos e hidróxidos	X	X		X
Magnetita	X	X		X
Hematite	X	X		X
Goethita	X	X		X
Anatasa	X			
Rutilo	X			
Cuarzo	X	X	X	
Silice	X			
Ilmenita	X			
Carbonatos	X			
Calcita	X			
Hidrotalcita	X			
Fosfatos	X			
Apatito	X			
Silicatos	X	X	X	X
<i>Inosilicatos</i>				
Piroxenos	X	X		X
Diópsido	X	X		O
Augita	X	X		O
Anfiboles	X			
Actinolita	X			
<i>Nesosilicatos</i>				
Olivinos	X	X		X
Forsterita	X	X		
Monticelita	X			
<i>Tectosilicatos</i>				
Feldespatos	X	X	O	
Anortoclasa	X	X		
Ortoclasa y Microclina	X	X		
Sanidina	X	X		
Anortita	X	X		
Albita	X	X		
Oligoclasa y Andesina	X	X		
Labradorita	X	X		
Zeolitas	X			
Phillipsita	X			
Analcima	X			
<i>Filosilicatos</i>				
Arcillas		X		
Caolinita		X		
Moscovita		X		
Illita		X		
Material Carbonáceo	X			
Grafito	X			

Tabla 43. Resumen de todas las especies minerales detectadas en cada una de las zonas mediante las cuatro técnicas utilizadas. X corresponde a las especies minerales determinadas. O corresponde a los compuestos que no se encuentran totalmente identificados.

La caldera de Las Cañadas y Llanura de Ucanca desde su período de formación y evolución geológica ha sufrido numerosas erupciones presentando una gran variedad en la mineralogía primaria en olivinos, piroxenos y feldespatos. Estos minerales han seguido probablemente una evolución basada en la serie Bowen, tanto continúa como discontinua.

Además, dada la gran cantidad de especies minerales secundarias y minerales accesorios, dependiendo de la zona, podrían corresponder a una alteración por meteorización subaérea de las coladas volcánicas o interacción

con los fluidos volcánicos. Esta última consideración se debe a los minerales de tipo zeolíticos, carbonatos y óxidos de hierro detectados.

Algunos minerales accesorios y secundarios podrían estar relacionados con un origen alterativo debido a fluidos hidrotermales como es el caso de óxidos de titanio/hierro, cuarzo y fosfatos.

- En los afloramientos de Los Azulejos se ha verificado la siguiente mineralogía que se encuentra clasificada en la Tabla 44.

Especies Minerales	Afloramiento de Los Azulejos			
	Raman	DRX	FTIR-ATR	Mossbauer
Óxidos e hidróxidos	X		X	X
Magnetita	X			X
Hematite	X			
Goethita	X			
Anatasa	X	O		
Rutilo	X	O		
Cuarzo	X	X		
Silice	X	X		
Carbonatos	X			
Gregoryita	X			
Sulfatos	X			
Melantarita	X			
Silicatos	X	X	X	X
<i>Inosilicatos</i>				
Piroxenos	X	X	O	O
Diópsido		O		O
Augita		O		O
<i>Tectosilicatos</i>				
Feldespatos	X	X	O	
Anortoclasa	X			
Ortoclasa y Microclina	X	O		
Sanidina	X	O		
Anortita	X			
Albita	X			
Oligoclasa y Andesina	X			
Labradorita	X	O		
Zeolitas	X			
Analcima	X	X		
<i>Filosilicatos</i>				
Arcillas	X			
Caolinita	X			
Moscovita	X	X		
Illita	X			
Material Carbonáceo	X			
Grafito	X			

Tabla 44. Resumen de todas las especies minerales detectadas en cada una de las zonas mediante las cuatro técnicas utilizadas. X corresponde a las especies minerales determinadas. O corresponde a los compuestos que no se encuentran totalmente identificados.

Los resultados apuntan a minerales primarios puramente feldespáticos, donde probablemente tengan su origen siguiendo la serie de cristalización continúa de Bowen, aunque existen plagioclasas como la albita que podrían ser producto de una alteración hidrotermal de carácter subaéreo en el entorno del afloramiento. Si se observan los materiales secundarios como los sulfatos y las arcillas, se encuentra que la alteración que se ha desarrollado

mayoritariamente es de carácter “azulejos” donde ha habido una gran circulación de fluidos de carácter hidrotermal. Esto se debe a que es una zona activa volcánicamente con una gran emisión de gases de carácter volcánico. Además, los minerales accesorios como los óxidos de titanio o materiales carbonáceos así lo confirman.

- En el afloramiento del MalPaís se ha encontrado la siguiente mineralogía clasificada en la Tabla 45.

Especies Minerales	MalPaís Outcrop		
	Raman	DRX	FTIR-ATR
Óxidos e hidróxidos	X		
Magnetita	X		
Hematite	X		
Goethita	X		
Anatasa	X		
Rutilo	X		
Cuarzo	X	X	
Carbonatos	X		
Calcita	X		
Sulfatos	X		
Anhidrita	X		
Fosfatos	X		
Apatito	X		
Silicatos	X	X	O
<i>Inosilicatos</i>			
Piroxenos	X	X	O
Diópsido	X	X	
Augita	X	X	
Anfiboles	X		
Actinolita	X		
<i>Nesosilicatos</i>			
Olivinos	X	X	
Forsterita	X	X	
<i>Tectosilicatos</i>			
Feldespatos	X	X	O
Anortoclasa	O	O	
Ortoclasa y Microclina	O	O	
Sanidina	O	O	
Anortita	O	O	
Albita	O	O	
Oligoclasa y Andesina	O	O	
Labradorita	O	O	
Zeolitas	X		
Analcima	X		
Material Carbonáceo	X		
Grafito	X		

Tabla 45. Resumen de todas las especies minerales detectadas en cada una de las zonas mediante las cuatro técnicas utilizadas. X corresponde a las especies minerales determinadas. O corresponde a compuestos que no se encuentran totalmente identificados.

En estas muestras se han detectado unas coladas volcánicas con materiales puramente piroxénicos y olivínicos, con poca concentración de feldespatos y por este hecho la mineralogía primaria ha seguido una evolución discontinua en la serie de Bowen. Las alteraciones producidas en esta zona son de

carácter puramente subaéreo por agua meteórica dada la cercanía al mar considerando los minerales secundarios hallados como carbonatos y sulfatos.

Cada técnica es específica para un cierto propósito que depende del tamaño de las partículas, de cada técnica y de la cantidad de muestra. La técnica Raman ha sido capaz de identificar todas las especies de forma no destructiva en comparación con las otras técnicas, además de encontrar materiales secundarios no detectados hasta el momento según la bibliografía. Por otra parte, se ha podido trabajar desde el punto de vista macroscópico y microscópico siendo en ambos casos igual de potente en la detección de especies minoritarias.

Las técnicas complementarias han ayudado a complementar los resultados de la espectroscopia Raman, permitiendo confirmar las especies halladas mediante la primera técnica. La baja cantidad de las especies minerales minoritarias no ha permitido la detección bajo difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja.

La técnica Mossbauer ha permitido identificar diversos materiales teniendo en cuenta la concentración de hierro, confirmando y complementando los resultados obtenidos en espectroscopia Raman para estos tipos de especies minerales. Los resultados han sido comparados con los obtenidos por el instrumento MIMOSII en la misión MER-NASA, demostrando la similitud de los materiales primarios marcianos con los de origen volcánico en la isla de Tenerife. Además, se han podido identificar materiales de alteración con alto contenido de Fe confirmando los procesos sufridos en cada entorno geológico. Las aplicaciones de carácter astrobiológico con aminoácidos se han realizado satisfactoriamente. Los experimentos con la cámara de simulación de entorno planetario PASC han demostrado la versatilidad de la misma y la combinación de la espectroscopía Raman e infrarroja ha confirmado ser muy sensible para el estudio de este tipo de experimentos, enfatizando la detección de moléculas orgánicas para futuras misiones planetarias.

La base de muestras, siguiendo la metodología explicada anteriormente, se ha aplicado satisfactoriamente, permitiendo tener acceso web a todos los datos, análisis y experimentos realizados.

El simulador RLS, operando de manera automática, ha permitido detectar casi todas las especies minerales obtenidas frente a los análisis realizados por un operador. Con respecto a los análisis de las muestras en polvo en algunos casos no se han detectado las especies minerales dada la poca cantidad, pero por otra parte este tipo de metodología ha permitido detectar otras especies que no son visualmente diferenciables. La medida automática de muestras pulverizadas incrementa las posibilidades de detección de especies minoritarias comparada con el análisis de matrices sólidas.

8.1. Conclusions

The Raman Spectroscopy has demonstrated to be a powerful tool for the identification of mineral species and for the study of different rock/fluid interactions, hydrothermal alteration, subaereal alteration and submarine alteration. It has been possible to identify all the primary mineralogy and the secondary mineral species related to the alterational processes. Thus, the Raman spectroscopy is extremely important for the ExoMars mission.

On the different zones proposed to become a Martian analog, it can be observed that volcanic eruptions have not been interrupted on different episodes of volcanic activity. It can also be observed different pillow lava formation, caldera formation, salic manifestations, etc. Besides, there are huge different alterational processes such as subaereal alteration, meteorization processes, submarine alteration and hydrothermal alteration processes. The results of the alterations are secondary materials such as opals, carbonates, sulphates, zeolites, oxides, oxy-hydroxides and clays. Amorphous materials like silica exist too, which have been detected by their principal vibrations. Taking into account all these considerations, such as the variety of geological features and geological/geochemical processes, Tenerife Island can be considered a Martian analog on the volcanic considerations.

The result for the different volcanic outcrop is presented as follows:

- The Table 46 shows the detected mineralogy according to the historical volcanic eruptions:

Mineral Species	Historical Eruptions			
	Raman	DRX	FTIR-ATR	Mossbauer
Oxides and hydroxides	X	X	X	X
Magnetite	X	X		X
Hemathite	X	X		
Goethite		X		
Anatase	X			
Rutile	X			
Quartz	X	X		
Silica	X			
Ilmenite	X			
Carbonates	X			
Calcite	X			
Sulphates	X			
Gypsum	X			
Jarosite	X			
Posphates	X			
Apatite	X			
Silicates	X	X	X	X
<i>Inosilicates</i>				
Pyroxenes	X	X	O	X
Diopside	X	O		X
Augite	X	O		X
<i>Nesosilicates</i>				
Olivines	X	X		X
Forsterite	X	X		
Monticellite	X			
<i>Tectosilicates</i>				
Feldespar	X	X	O	
Anorthoclase	X	O		
Orthoclase and Microcline		O		
Sanidine	X	O		
Anorthite	X	O		
Albite	X	O		
Oligoclase and Andesine	X	O		
Labradorite	X	O		
Zeolites	X			
Phillipsite	X			
Analcime	X			
Carbonaceous Material	X			
Graphite	X			

Table 46. Mineral species detected in the outcrops by the different techniques. X corresponds to the mineral species identified. O corresponds to the mineral species not totally identified.

It has been detected all the primary volcanic materials such as olivine and pyroxene, which have followed a discontinuous Bowen magmatic differentiation. Moreover, it can be also highlighted that although the feldspars are also primary volcanic material, they have a continuous Bowen magmatic differentiation.

The secondary materials like oxides, carbonates, sulphates and clays could have an origin from water filtration on micro-fractures on the rocks or a subareal alteration from weathering. The zeolites are accompanied by the carbonates and they come from a hydrothermal alteration inside the vesicles.

- The Table 47 reports the mineralogy detected from the pillow lavas outcrop.

Mineral species	Pillow Lavas			
	Raman	DRX	FTIR-ATR	Mossbauer
Oxides and hydroxides	X	X		X
Magnetite	X			X
Hemathite	X			X
Anatase	X			
Quartz	X			
Silica	X			
Carbonates	X			
Calcite	X			
Hydrotalcite	X			
Silicates	X	X	O	X
<i>Inosilicates</i>				
Pyroxenes	X	X	O	X
Diopside	O	O		
Augite	O	O		X
<i>Nesosilicates</i>				
Olivine	X	X		X
Forsterite	X	O		
<i>Tectosilicates</i>				
Feldspar	X	X	O	
Anorthoclase	O	O		
Orthoclase and Microcline	O	O		
Sanidine	O	O		
Anorthite	O	O		
Albite	O	O		
Oligoclase and Andesine	O	O		
Labradorite	O	O		

Table 47. Mineral species detected in the outcrops by the different techniques. X corresponds to the mineral species totally identified. O corresponds to the mineral species not totally identified.

The detected primary mineral species have followed the continuous Bowen magmatic differentiation (olivine and pyroxene) and the discontinuous Bowen magmatic differentiation (feldspar). But the last silicate minerals can be correctly identified due to the effects of the submarine environment. The secondary materials like carbonates and hydrotalcite may be a product of submarine alteration or weathering. The correct identification was difficult due to the low crystallinity and the amorphous behavior of the mineral species.

- The Table 48 shows the mineralogy detected from the caldera of Las Cañadas, Ucanca formation and Coladas del Teide.

Mineral Species	La Cañadas, Ucanca y Coladas del Teide			
	Raman	DRX	FTIR-ATR	Mossbauer
Oxides and hydroxides	X	X		X
Magnetite	X	X		X
Hemathite	X	X		X
Goethite	X	X		X
Anatase	X			
Rutile	X			
Quartz	X	X	X	
Silica	X			
Ilmenite	X			
Carbonates	X			
Calcite	X			
Hydrotalcite	X			
Posphates	X			
Apatite	X			
Silicates	X	X	X	X
<i>Inosilicates</i>				
Pyroxenes	X	X		X
Diopside	X	X		O
Augite	X	X		O
Amphiboles	X			
Actinolite	X			
<i>Nesosilicates</i>				
Olivines	X	X		X
Forsterite	X	X		
Monticelita	X			
<i>Tectosilicates</i>				
Feldspars	X	X	O	
Anorthoclase	X	X		
Orthoclasa and Microcline	X	X		
Sanidine	X	X		
Anorthite	X	X		
Albite	X	X		
Oligoclasa and Andesine	X	X		
Labradorite	X	X		
Zeolites	X			
Phillipsite	X			
Analcime	X			
<i>Philosilicates</i>				
Clays		X		
Kaolinite		X		
Moscovite		X		
Illite		X		
Carbonaceous Material	X			
Graphite	X			

Table 48. Mineral species detected in the outcrops by the different techniques. X corresponds to the mineral species identified. O corresponds to the mineral species not totally identified

From the formation period and geological evolution, the outcrop of Las Cañadas and the Ucanca formation have suffered different eruptions and present a huge variety of primary mineralogy (olivines, pyroxene, feldspar and plagioclases). Also, the secondary materials and the accessory materials, depending on the zone, could correspond to subareal alteration or to an interaction with volcanic fluids. The last consideration can be done due to the existence of zeolite, carbonates and Fe-oxides. On the other hand, the rests

of secondary materials could be related with the interaction of hydrothermal fluids.

- The Table 49 reports the mineralogy detected from Los Azulejos outcrop.

Mineral Species	The Azulejos Outcrop			
	Raman	DRX	FTIR-ATR	Mossbauer
Oxides and hydroxides	X		X	X
Magnetite	X			X
Hemathite	X			
Goethite	X			
Anatase	X	O		
Rutile	X	O		
Quartz	X	X		
Silica	X	X		
Carbonates	X			
Gregoryite	X			
Sulphates	X			
Melantarite	X			
Silicates	X	X	X	X
<i>Inosilicates</i>				
Pyroxenes	X	X	O	O
Diopside		O		O
Augite		O		O
<i>Tectosilicates</i>				
Feldspar	X	X	O	
Anorthoclase	X			
Orthoclase and Microcline	X	O		
Sanidine	X	O		
Anorthite	X			
Albite	X			
Oligoclase and Andesina	X			
Labradorite	X	O		
Zeolites	X			
Analcime	X	X		
<i>Phyllosilicates</i>				
Clays	X			
Kaolinite	X			
Moscovite	X	X		
Illite	X			
Carbonaceous Material	X			
Graphite	X			

Table 49. Mineral species detected in the outcrops by the different techniques. X corresponds to the mineral species totally identified. O corresponds to the mineral species not totally identified.

The results point to a primary mineralogy formed by plagioclase/K-feldspar, which have a discontinuous Bowen magmatic differentiation. However, there are plagioclases like albite, which could be a product from a subareal alteration from the outcrop. On the other hand, the secondary materials such as sulphates and clays have been formed by an Azulejos alteration type. This kind of alteration is caused by the circulation of hydrothermal fluids interacting with the outcrop because of the volcanic gas diffuse emission on the zone. Furthermore, the other secondary materials like accessory materials can confirm it.

- The Table 50 reports the mineralogy detected from the MalPais outcrop.

Mineral Species	MalPais Outcrop		
	Raman	DRX	FTIR-ATR
Oxides e hydroxides	X		
Magnetite	X		
Hemathite	X		
Goethite	X		
Anatase	X		
Rutile	X		
Quartz	X	X	
Carbonates	X		
Calcite	X		
Sulphates	X		
Anhydrite	X		
Fosfatos	X		
Apatite	X		
Silicates	X	X	O
<i>Inosilicates</i>			
Pyroxenes	X	X	O
Diopside	X	X	
Augite	X	X	
Amphiboles	X		
Actinolite	X		
<i>Nesosilicates</i>			
Olivines	X	X	
Forsterite	X	X	
<i>Tectosilicates</i>			
Feldspar	X	X	O
Anorthoclase	O	O	
Orthoclase y Microcline	O	O	
Sanidine	O	O	
Anorthite	O	O	
Albite	O	O	
Oligoclasey Andesine	O	O	
Labradorite	O	O	
Zeolites	X		
Analcime	X		
Carbonaceous Material	X		
Graphite	X		

Table 50. Mineral species detected on the outcrops by the different techniques. X corresponds to the mineral species or vibration totally identified. O corresponds to the mineral species not totally identified.

The volcanic environments are purely pyroxenic and volcanic with low concentration of plagioclases. Thus, the behavior of the Bowen magmatic evolution is of a totally discontinuous type. The alteration on the outcrop is subareal due to the closeness to the sea and also considering the secondary materials found on the place.

Each technique is specified for the proposed use bearing in mind the size of mineral grain, the physical principle of the technique and the sample quantity. The Raman Spectroscopy has identified all mineral species (primary and secondary) in a non-destructive way compared to the others; being able to find new secondary materials not detected at that moment in the different

places considering the bibliography. The instrumentation was implemented on microscopic and macroscopic systems in order to compare the capacity of the system, showing the same power detection.

The complementary techniques have helped to the Raman technique by the confirmation of Raman results. The XRD cannot detect some secondary materials due to the low quantity of them.

The Mossbauer Spectroscopy has detected different primary and secondary mineral species considering the Fe-concentration and it complements the Raman results. These have been compared with data obtained by the MIMOSII on the NASA-MER mission where the Tenerife volcanic samples show a close similarity to the primary volcanic materials from Mars. The Fe concentration has also confirmed some mineral species, which can have an alterational origin on each geological environment.

The astrobiological applications with aminoacids have been satisfactorily done. The experiments show the versatility of the simulation chamber (PASC) and the excellent combination Raman/IR for organic detection on this kind of experiments.

The sample database has been well implemented following the methodology previously explained. This allows having web accesess for data, analysis and experiments done.

The RLS simulator in automatic mode can detect all the mineral species obtained by manned measurement obtained by an operator. On the powder sample analysis, some minor phases cannot be detected because of the spatial distribution is lost. But, on other way, the powdered analysis increase the chances to detect minor phases with respect to the bulk, which are not visuable differentiable. The results, here presented, endeavor to use the Raman Spectroscopy for the future exploration of Mars.