



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

**Clasificación y cuantificación de espectros Raman de la misión MARS
2020 de la NASA: un caso de estudio con olivinos**

Autor: Tomás del Campo Muñoz

Tutor/es: Guillermo López Reyes

Marco Veneranda

Clasificación y cuantificación de espectros Raman de la misión MARS 2020 de la NASA: un caso de estudio con olivinos

Tomás del Campo Muñoz

Curso 2021-2022

Índice

1. Introducción	2
1.1. Breve historia de la exploración de Marte	2
1.2. La misión NASA/Mars 2020	3
1.3. El rover <i>Perseverance</i>	4
1.4. El cráter <i>Jezero</i> , el lugar de aterrizaje ideal donde buscar trazas de vida . .	8
1.5. Relevancia astrobiológica de los olivinos detectados en el cráter <i>Jezero</i> . . .	9
1.6. Análisis de los olivinos con SCAM-ventajas y limitaciones	9
2. Objetivo	10
3. Materiales, instrumentación y análisis de datos	10
3.1. Muestras de olivinos	10
3.2. Instrumentación analítica	11
3.3. Análisis de datos	12
4. Resultados	13
4.1. Análisis elemental - XRF	13
4.2. Análisis molecular - Raman	14
4.3. Determinación Raman del ratio Fo/Fa	15
4.3.1. Revisión de las ecuaciones Raman para cuantificar el ratio Fo/Fa . .	15
4.3.2. Cálculo del ratio Fo/Fa basado en espectros Raman ideales	17
4.3.3. Cálculo del ratio Fo/Fa basado en espectros Raman representativos en Marte	20
5. Conclusiones	26

Abstract

The Mars 2020 mission is one of the latest operations attempting to find possible traces of life on Mars. For this purpose, the *Perseverance* rover is examining, analysing and studying the surrounding terrain in search of relevant landmarks to help us explore and discover traces of past life on Mars. In view of the LIBS, VISIR and Raman analyses performed by SuperCam, Raman spectroscopy data could help confirm or eventually correct the LIBS analyses. There are numerous calibration equations in the documentation that, with high SNR spectra, allow the Mg/Fe ratio of olivine crystals to be defined very precisely based on the position of the peaks of their characteristic doublet. Unfortunately, considering the difficulties associated to an instrument developed for space exploration, the spectra obtained by SuperCam do not stand out for this feature and present relatively low SNR values. This TFG is the first work that tries to answer the behaviour of the already published equations, after an extensive study, when working with representative SuperCam data in order to know if these equations are still reliable at low SNR and thus, to be able to complement the analyses performed by LIBS.

1. Introducción

1.1. Breve historia de la exploración de Marte

La exploración espacial de Marte no es un hecho que se lleve ideando unos pocos años, sino que el hombre lleva mucho tiempo mostrando interés y explorando este planeta, remontándose las primeras tendencias a su exploración durante el periodo de la guerra fría [1].

Hace más de 40 años se lanzó la primera misión de la NASA formada por dos naves no tripuladas, Viking I y II [2], dando lugar al primer aterrizaje satisfactorio sobre la superficie de Marte. Estas naves realizaron el primer estudio biológico del mismo, dando como resultado a primera vista un lugar inhóspito, sin ninguna evidencia de trazas de vida.

Las Vikings abrieron el paso a muchas otras misiones, entre las cuales cabe remarcar la sonda Mars Odyssey [3], enviada en 2001 para realizar una cartografía del planeta desde su órbita, así como un análisis de la concentración de elementos químicos y minerales sobre su superficie.

Esta misión permitió el descubrimiento de hielo sobre la superficie marciana, que luego se corroboró con las exploraciones in-situ realizadas por los rover Spirit y Opportunity [4] (lanzados dentro de la misión MER o Mars Exploration Rover).

En el año 2011 fue lanzada la misión Mars Science Laboratory (MSL) [5], con el rover Curiosity, (todavía operativo) cuyo objetivo consiste en la caracterización del suelo marciano y en la búsqueda de posibles trazas de vida.

Las informaciones obtenidas por este conjunto de misiones demuestran que, en contraste con su apariencia moderna, hace 4-mil millones de años Marte presentaba agua líquida en su superficie (en formas de ríos, lagos e incluso mares) y una densa atmósfera, siendo estos elementos determinantes para facilitar la proliferación de vida.

1.2. La misión NASA/Mars 2020

Persiguiendo el reto científico de identificar posibles trazas de vida pasada, la misión Mars 2020 representa un gran avance en el ámbito de la astrobiología: 1- está fundamentada en la búsqueda de indicios de posibles antiguas condiciones de habitabilidad, buscando para ello biofirmas de posible actividad microbiana pasada y formando un alijo retornable de muestras de alto interés biológico y bioquímico que muestren el proceso de formación y evolución geológico de Marte; 2- permite el estudio de material marciano en la tierra, donde podremos realizar un análisis exhaustivo de dichas muestras previamente seleccionadas; 3- recopila información útil para la preparación de misiones tripuladas a Marte.

La misión Mars 2020 con el *Perseverance* fue lanzada el 30 de julio de 2020 mediante un Atlas V desde la estación de la Fuerza Aérea de Cabo Cañaveral, Florida. La nave espacial aterrizó el 18 de febrero de 2021 en el cráter *Jezero* y, se espera que la misión tenga por duración, como mínimo, un año marciano, equivalente a unos 678 días terrestres.

La nave espacial es la nave protectora que transporta al rover desde la Tierra hasta Marte. Esta nave se separa del Atlas V en las capas altas de la atmósfera y sigue su trayectoria predeterminada por separado. Como se enseña en la Figura 1, la nave se compone de numerosos componentes que son expulsados de manera automática durante la maniobra EDL (Entry, Descent and Landing, más detalles pueden encontrarse en [6]).

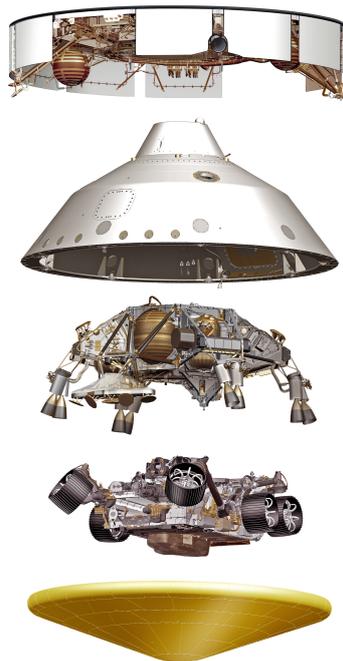


Figura 1: Figura de los diferentes componentes que conforman la nave espacial que transporta al *Perseverance* hasta su aterrizaje en Marte.

Entre ellos, cabe destacar [7]:

- Cruise Stage:

Es el dispositivo que soporta todo el vehículo durante la realización del trayecto hasta la

llegada a Marte. Consta de diversos paneles solares, lo que permite transferir energía al rover durante todo el viaje y también está provisto de antenas para mantener un contacto continuo con La Tierra. Además, es el encargado de la propulsión de la nave hasta Marte, por lo que dispone de pequeños propulsores para corregir, en caso de que sea necesario, la trayectoria de la nave.

- Descent Stage:

Está formado por el "jetpack" que guía los últimos metros de descenso del rover. Para ello es ayudado de 8 propulsores y un avanzado sistema de radar. Una vez el rover ha entrado en contacto con el suelo, este "jetpack" es eyectado a varios metros de distancia para evitar posibles daños al *Perseverance*.

- Backshell:

El Backshell es el protector trasero de la nave espacial. Incluye propulsores que se activan a la hora del descenso para ayudar con la maniobra de EDL y, dentro de la parte superior de éste, se encuentra el compartimento donde va alojado el paracaídas, que es desplegado en el descenso.

- Heat shield

Es el escudo térmico que protege la nave espacial de las altas temperaturas que se alcanzan durante el descenso debido a la fricción con la atmósfera marciana. El protector trasero (Backshell) junto con el escudo térmico, conforman lo que se denomina el "aereoshell".

1.3. El rover *Perseverance*

Como se puede ver en la Figura 2, la estructura del *Perseverance* es en gran parte heredada de rover *Curiosity*. Sin embargo, a diferencia de este último, su carga útil presenta instrumentación científica totalmente renovada.

Estos elementos de análisis científico se pueden agrupar en dos grandes grupos, el denominado "Proximity Science" y el "Remote Science".

El "Proximity Science" es el conjunto de dispositivos que se encuentran sobre el brazo articulado del rover, es decir, PIXL y SHERLOC. El brazo articulado permite posicionar los dos instrumentos justo encima de la superficie a analizar, lo que permite realizar análisis mineralógicos y geoquímicos a escala micrométrica.

El "Remote Science" hace referencia al conjunto de instrumentos que llevan al cabo análisis a distancia. Estos dispositivos son Mastcam-Z y Supercam, alojados en el mástil del rover; MEDA, alojado en el centro del cuerpo del rover; MOXIE, alojado en el interior del rover; y RIMFAX, que va montado sobre la parte trasera y por debajo del rover.

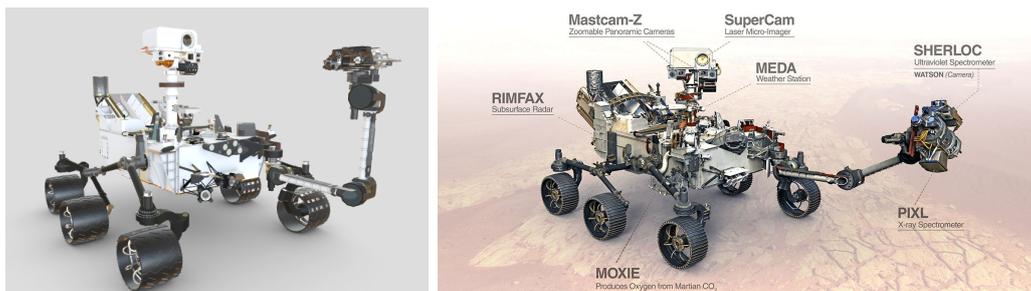


Figura 2: Imágenes del Curiosity (izquierda) y del Perseverance (derecha).

A continuación, se proporciona una breve descripción de los instrumentos analíticos a bordo del rover *Perseverance* (más información se puede encontrar en [8]).

RIMFAX: Radar Imager for Mar's Subsurface Exploration

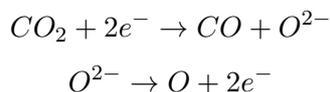
El RIMFAX es un potente radar de suelo o GPR (Ground Penetrating Radar) desarrollado para investigar la estratigrafía marciana y las propiedades dieléctricas de debajo de la superficie. Operando en una frecuencia de banda entre 150 MHz y 1200 MHz, este radar investiga el subsuelo para evaluar la presencia de posibles capas geológicas de interés astrobiológico.

MEDA: Mars Environmental Dynamics Analyzer

MEDA es un conjunto de sensores destinados a la medición de diferentes factores ambientales marcianos tales como la presión y la temperatura del aire, la temperatura de la superficie, la velocidad y la dirección del viento y la humedad relativa. Adicionalmente, también es capaz de medir el flujo incidente de radiación solar tanto en el UV, visible e IR así como flujos térmicos infrarrojos, lo que permite hacerse una idea aproximada de la cantidad de energía que llega a la superficie marciana, pudiendo realizar mediciones tanto a pequeñas escalas como a tiempos largos. MEDA también está dotado con un RDS (Radiation and Dust Sensor) que, junto con una cámara, es capaz de medir ciclos de la atmósfera diurnos como estacionalmente y registra las posibles formas y agrupaciones de nubes.

MOXIE: Mars Oxygen in-situ Resource Utilization Experiment

Es un instrumento diseñado para convertir CO_2 atmosférico marciano en O_2 a través de una reacción de electrocatálisis que se basa en las siguientes reacciones:



Su objetivo principal es avanzar en la tecnología ISRU (In-Situ Resource Utilization), la que permitirá generar in-situ los recursos necesarios para las futuras misiones planetarias. En este caso, se trataría de producir el oxígeno necesario a facilitar el desarrollo de misiones tripuladas a Marte.

Mastcam-Z:

Mastcam-Z es un instrumento de imagen estereoscópica y multispectral formado por un par idéntico de cámaras con objetivo zoom adaptable. El instrumento está diseñado

para proporcionar imágenes de banda ancha en RGB, tomar vídeos en alta resolución, obtener imágenes panorámicas en color y en 3D de la superficie marciana y capturar diferentes características de la atmósfera con la lente zoom que le permite magnificar objetos distantes. Su diseño ha sido heredado del MSL *Mastcam*, pero ha sido aumentado por 4:1 la eficiencia del zoom y mejorado los filtros multispectrales para poder mejorar la calidad de las imágenes estereoscópicas y espectroscópicas.

PIXL: Planetary Instrument for X-Ray Lithochemistry

PIXL es un espectrómetro de fluorescencia de rayos X diseñado para determinar a fina escala la composición elemental de las muestras de roca a analizar con 150 μm de resolución sobre un área de 40 x 40 mm. Es por esta razón por la que debe ir montado sobre el brazo articulado del rover, para que pueda situarse muy próxima a la superficie a analizar. En la realización de las medidas, PIXL es capaz de detectar hasta 26 elementos fundamentales diferentes. Tomando esto en cuenta, su principal objetivo científico es proporcionar una evaluación geoquímica detallada de las rocas y del suelo Marciano.

SHERLOC: Scanning Habitable Environments with Raman and Luminescence for Organics and Chemicals:

SHERLOC es la herramienta base que el *Perseverance* tiene para la detección In-Situ de posibles compuestos orgánicos. Para el análisis, SHERLOC utiliza conjuntamente espectroscopía Raman de resonancia y espectroscopía de luminiscencia ultravioleta profunda (DUV), lo que permite identificar y mapear la distribución de elementos orgánicos y minerales a escala micrométrica.

Supercam:

Supercam es un instrumento para la teledetección que, combinando un conjunto de múltiples técnicas analíticas, permite determinar la textura, el color, la mineralogía a escala fina y la composición atómica y molecular de las muestras analizadas.

El hardware de Supercam está distribuido en tres zonas sobre el *Perseverance*: el Must Unit (MU) que contiene el telescopio, el láser, el visualizador, el espectrómetro de IR y el micrófono; el Body Unit (BU) que contiene los espectrómetros LIBS, Raman y VIS y todo lo relacionado con los dispositivos del manejo de datos y los comandos de actuación [9]; y el Calibration Target Unit (unidad de calibración), cuyo desarrollo ha sido liderado por el grupo ERICA de la Universidad de Valladolid. Este elemento de calibración contiene muestras geológicas de interés primario para la exploración de Marte, objetos para la calibración de la composición de los oligoelementos y elementos de diferentes colores y formas para la calibración de imágenes y para la calibración del espectrómetro de reflectancia IR [10].

Supercam es capaz de realizar diferentes medidas: LIBS que permite determinar la composición elemental de la muestra a analizar; VISIR consiste en espectroscopía de reflectancia visible (VIS) e infrarroja (IR), empleadas para identificar minerales y realizar estudios atmosféricos; RMI para analizar la textura de las rocas y su contenido; un micrófono para registrar los impactos de los pulsos láser sobre la muestra a analizar, obteniendo información sobre su dureza; finalmente, SuperCam realiza espectroscopía Raman para identificar minerales y compuestos orgánicos.

La espectroscopía Raman permite estudiar los modos de baja frecuencia de las moléculas como los vibracionales o los rotacionales, basados en el fenómeno de la dispersión inelástica (o dispersión Raman) de la luz monocromática típicamente proveniente de un láser. El mecanismo de funcionamiento se basa en que la luz láser interactúa con los fonones u otras excitaciones elementales haciendo que el átomo o molécula con la que interacciona la radiación pase a un estado virtual excitado de energía con su consiguiente desexcitación a un estado vibracional excitado, emitiendo una energía distinta a la absorbida (y por consiguiente distinta frecuencia).

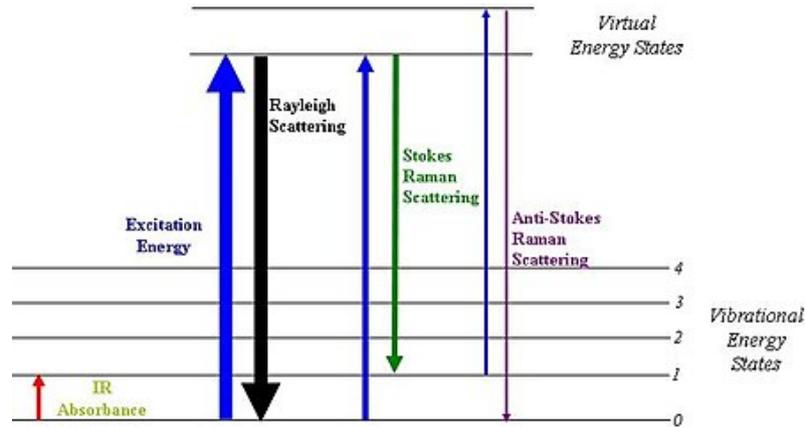


Figura 3: Esquema de la dispersión Raman con sus dos picos: el Stokes y el anti-Stokes

Si la excitación se da desde el estado fundamental y decae a un estado vibracional excitado se denomina dispersión Raman Stokes y si la excitación se produce desde un nivel ya excitado y decae al estado fundamental, se denomina Raman anti-Stokes [11].

La ventaja del espectrómetro Raman del *Perseverance* es que, debido a los pulsos láser, también es capaz de realizar TRL (espectroscopía de luminiscencia resuelta en el tiempo), permitiendo detectar el término de luminiscencia denominado fluorescencia (abarca las transiciones rápidas permitidas por el espín) y el denominado fosforescencia (abarca las transiciones lentas no permitidas por el espín).

Sistema de colección de muestras

Es importante destacar que, además de los instrumentos analíticos descritos anteriormente, el rover *Perseverance* también está equipado con un sistema de recogida y almacenamiento de muestras geológicas.

Basándose en los datos analíticos obtenidos in-situ, las muestras de mayor relevancia astrobiológica son recogidas por un taladro y almacenadas en recipientes esterilizados y sellados herméticamente. El mecanismo por el cual procede a coger y almacenar las muestras se denomina SCS (Sample and Catching Subsystem) y, está íntegramente diseñado con el único objetivo de la conservación intacta tanto química como física de las muestras seleccionadas.

Una vez las muestras han sido seleccionadas y almacenadas correctamente, éstas son depositadas sobre la superficie de Marte [12]. En una etapa posterior, la misión MSR (Mars Sample Return, actualmente en fase de desarrollo [13]) tiene el objetivo de recoger dichas muestras y regresarlas a la tierra, donde serán empleadas para estudios geológicos y astrobiológicos más detenidos.

1.4. El cráter *Jezero*, el lugar de aterrizaje ideal donde buscar trazas de vida

La elección del lugar de aterrizaje es un dato crucial para el éxito de la misión, pues es donde el *Perseverance* va a llevar a cabo toda la investigación y estudio para el que ha sido diseñado. Entre los diferentes lugares propuestos para el posible marcianaje del rover [14], el cráter de *Jezero* fue seleccionado debido a su gran relevancia astrobiológica.

La localidad del cráter *Jezero* está en el borde occidental de una llanura llamada Isidis Planitia, que se encuentra justo al norte del ecuador marciano. Esta llanura es el lugar donde un antiguo meteorito impactó, dejando un cráter de unos 1200 Km de ancho, cambiando por completo la estratigrafía de la zona. Posteriormente, en esta Isidis Planitia impactó otro meteorito mucho más pequeño creando el cráter *Jezero*, de unos 250 m de profundidad y 45 Km de ancho [15].

Las imágenes y datos espectrales obtenidas desde la órbita indican que el cráter *Jezero* representa el fondo de un paleolago de cuenca abierta que hace 4 mil millones de años era alimentado por dos ríos, los cuales han dejado claros rasgos orográficos de su curso. En la Figura 4 es posible observar el cráter de *Jezero*, así como el delta de deposición de uno de los ríos, siendo este el lugar donde está operando el rover *Perseverance*.

Como demuestran los análisis espectroscópicos del satélite CRISM (Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars [16]) el delta que se enseña en la Figura 4 presenta una alta concentración de filosilicatos y otros minerales de alteración acuosa. Sabiendo que dichas fases minerales tienen la capacidad de almacenar posibles moléculas orgánicas y de preservarlas en el tiempo, el material que conforma este delta representa el objetivo científico ideal donde buscar posibles trazas de vida pasada en Marte.

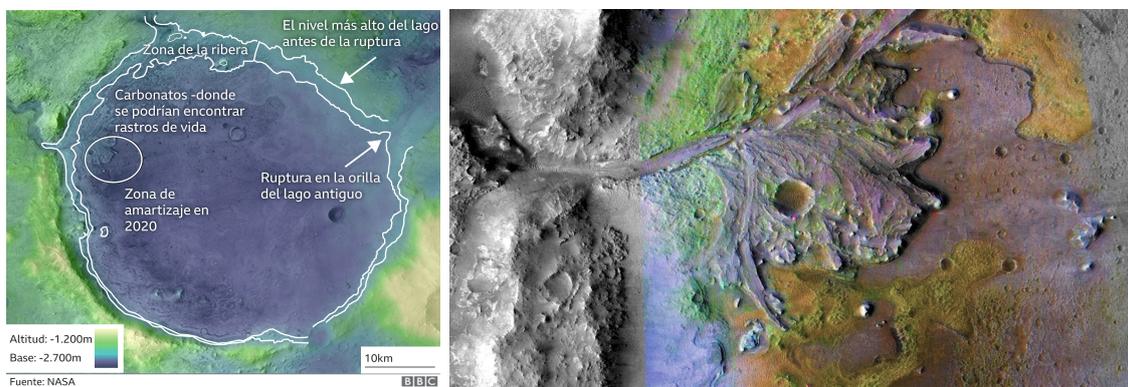


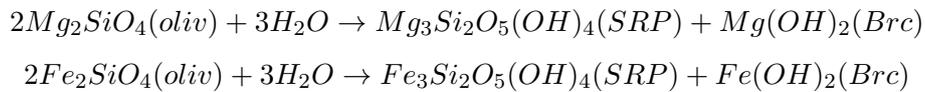
Figura 4: Imágenes de la Isidis Planitia (izquierda) y de la zona de análisis del *Perseverance* en las inmediaciones del cráter *Jezero* (derecha).

1.5. Relevancia astrobiológica de los olivinos detectados en el cráter *Jezero*

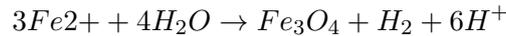
Gracias a CRISM, hemos sido capaces de identificar gran riqueza de minerales, de entre los que debemos destacar la importancia fundamental de los olivinos.

Diferentes estudios, [17]-[18], han concluido que en la zona norte del borde del cráter *Jezero* existe un emplazamiento geológico rico en olivinos, cuya alteración acuosa puede haber jugado un rol clave en la proliferación de vida y en la preservación de biomarcadores.

En detalle, el estudio de lugares análogos terrestres indica que, cuando el olivino está en contacto prolongado con el agua, puede sufrir un proceso de alteración que toma el nombre de serpentización [19].



Como es posible ver, dichas reacciones dan lugar a la formación del filosilicato serpentina (cuyos principales polimorfos son lizardita, crisolito y antigorita). Entre los subproductos secundarios, la formación de magnetita juega un rol clave en la posible proliferación de vida ya que su cristalización implica la liberación de hidrógeno molecular según la reacción:



Este hidrógeno molecular reacciona junto con el CO_2 atmosférico dando como producto el metano CH_4 .

La combinación de H_2 y CH_4 proporciona una fuente de energía y electrones suficiente para la proliferación de los organismos más simples, como pueden ser los organismos quimiosintéticos.

Debido a que desde los análisis orbitales de Marte se ha encontrado serpentina en numerosos lugares de la superficie, se espera que los análisis In-Situ del *Perseverance* sean capaces de detectar olivino serpentizado en el cráter *Jezero*. Debido al alto interés astrobiológico de dicho material, el *Perseverance* apunta a identificar rocas serpentizadas, muestrearlas, y almacenarlas para la futura misión MSR descrita anteriormente.

1.6. Análisis de los olivinos con SCAM-ventajas y limitaciones

Gracias a los análisis multi-analíticos del instrumento Supercam, tenemos la oportunidad de alcanzar una caracterización muy detallada sobre la composición geoquímica de los olivinos marcianos. Estos datos nos ayudan a definir más en detalle los posibles procesos de formación de esa capa geológica, así como los de su posible alteración.

En su camino hacia el cráter *Jezero*, los análisis a escala micrométrica realizados por el rover *Perseverance* han confirmado la presencia de olivinos. Aprendiendo del *Curiosity*, el análisis quimiométrico de los datos obtenidos por LIBS ayuda a definir la composición elemental de estos minerales. Sin embargo, la presencia de posibles minerales minoritarios en el área de análisis puede llevar a medidas erróneas (por ejemplo, la presencia de hematita podría intensificar los picos de hierro en el espectro y la presencia en grandes cantidades

de mineral de Mn modifica la posición del doblete característico, conllevando ambos casos a un cálculo erróneo en el ratio Fo/Fa).

Sabiendo que Supercam permite realizar análisis LIBS, Raman y VISIR en el mismo punto, los datos moleculares proporcionados por VISIR y Raman pueden ser empleados para confirmar (o eventualmente corregir) e ratio Fo/Fa calculados por LIBS.

Enfocándonos en el análisis Raman, numerosas investigaciones ([20]-[25]) han demostrado que la posición de los picos característicos del olivino se ve afectada por el ratio de concentración entre los cationes de hierro y magnesio. Dichos manuscritos demuestran que, al tratar espectros de alta intensidad y resolución espectral, la técnica Raman puede ser eficazmente empleada para determinar el ratio Fo/Fa de los olivinos. Sin embargo, ningún estudio evalúa en qué medida la fiabilidad de dichas estimaciones se ve afectada por la interpretación de espectros de muy baja intensidad (como es el caso de los espectros Raman obtenido en Marte por el instrumento SuperCam).

Este TFG trata de dar respuesta a cuál de todas las ecuaciones propuestas da un mejor resultado para analizar espectros Raman con SuperCam, realizando para ello un trabajo experimental que se basa en el estudio de olivinos de diferente composición con un instrumento de laboratorio con el que hemos simulado diferentes niveles de calidad espectral que permiten evaluar el comportamiento de los modelos en condiciones variables de calidad, incluidas las capacidades científicas de SuperCam.

2. Objetivo

A la luz de las relativamente bajas SNR observadas en los espectros Raman de SuperCam, el objetivo de este estudio es tratar de determinar, de entre las rectas de calibrado publicadas hasta la fecha de hoy para determinar el ratio Fo/Fa de los olivinos por espectroscopía Raman, cuales (o cual) de ellas mejor se adapta al análisis de espectros de baja calidad.

Por otro lado, se busca familiarizar al alumno con la espectroscopía Raman, desde un punto de vista del manejo de espectros así como también desde un punto de vista experimental, aprendiendo a manejar espectrómetros de laboratorio y a tratar y procesar datos Raman. También se trata de introducir al alumno a entornos de programación y análisis numérico empleados actualmente para el desarrollo de diferentes técnicas experimentales como Matlab.

3. Materiales, instrumentación y análisis de datos

3.1. Muestras de olivinos

Los olivinos son un grupo de minerales silicatados que forma parte de la familia de los neosilicatos. Este mineral puede presentar concentraciones variables de Mg y Fe, formando una solución sólida entre los miembros finales fayalita (Fa, rica en hierro) y forsterita (Fo, rica en magnesio). Es por esto que los olivinos suelen ser clasificados según su ratio Fo/Fa.

Una solución sólida es una solución en estado sólido en el que el soluto se incorpora dentro de la estructura cristalina del disolvente por diferentes mecanismos como la sustitución o de forma intersticial. Una solución sólida describe un conjunto de materiales con un rango de composición característico ($A_xB_{(1-x)}$) y una única estructura cristalina. Por eso, en el caso que nos incumbe de los olivinos, éstos tienen como fórmula general $(Mg, Fe)SiO_4$.

Para el estudio y elaboración de este TFG, hemos trabajado con un set de muestras de olivino puros con diferentes ratios de concentración Fe/Mg, en concreto, las que se muestran a continuación en la Tabla 1. Estas muestras han sido seleccionadas de la colección ADaMM (Analytical Database of Martian Minerals [26]) del grupo de investigación ERICA de la Universidad de Valladolid.

Olivino	Resultados cuantitativos XRF		ratio Fo/Fa
	$\frac{Mg}{Mg+Fe}$	$\frac{Fe}{Mg+Fe}$	
Oli 10	0,66	0,34	Fo66-Fa34
Oli 13	0,817	0,183	Fo81,7-Fa18,3
Oli 16	0,855	0,145	Fo85,5-Fa14,5
Oli 21	0,01	0,99	Fo1-Fa99

Tabla 1: Valores de referencia del ratio Fo/Fa obtenidos con el XRF

A la vista de esta Tabla, vemos que hemos utilizado olivinos en los que el elemento principal es el Mg, excepto en el Oli 21, que se corresponde a una fayalita casi pura.

Los análisis Raman han sido realizados sobre polvo. Para ello, un fragmento de cada muestra de olivino ha sido machacado con un mortero de agata y pasado por un tamiz para así tener un polvo de fracción menor de 145 micras. Parte de dicho polvo ha sido empleado para la confección de pastillas, las cuales fueron analizadas con el XRF (fluorescencia de rayos X). En este caso, se ha elaborado una mezcla de 50/50 con el Bromuro de Potasio hiper puro (KBrO > 99 % grado FTIR, Sigma-Aldrich) que posteriormente ha sido prensado mediante una prensa de 10 toneladas (CrushIR, PIKE Technologies).

Estos resultados obtenidos por el XRF (resultados de la Tabla 1) son los que se usarán para corroborar cuál (o cuales) de las ecuaciones es la que más se ajusta al resultado real de la concentración Mg/Fe y así poder realizar una buena comparación entre estos resultados y los resultados experimentales dados por las ecuaciones Raman de la bibliografía.

3.2. Instrumentación analítica

La composición química de las muestras seleccionadas ha sido identificada mediante un instrumento de fluorescencia de rayos X. Para ello, hemos empleado el “M4 TORNADO Energy-Dispersive XRF spectrometer” (Bruker Nano GmbH, Germany).

Este dispositivo está equipado con un tubo de rayos X de ánodo Rh (Rodio) con ventana lateral de microenfoque y lentes policapilares que permite realizar mapeos elementales con 25 mm de resolución lateral/espacial. Un detector de deriva Xflash, de silicio, con 30 mm² de área sensible y 145 eV de resolución energética para el MnKa ha sido empleado para la detección de la radiación de fluorescencia y además, para mejorar la detección de los

elementos luminosos, las medidas han sido realizadas en condiciones óptimas de vacío, con una presión de 20 mbar.

Tanto para la adquisición como para el tratamiento de los datos obtenidos, hemos empleado el propio software del espectrómetro “M4 TORNADO” (Bruker Nano GmbH).

Por otro lado, los análisis Raman se llevaron a cabo con un espectrómetro desarrollado por el grupo ERICA, ensamblando componentes comerciales. En concreto, el instrumento se compone de un láser de excitación BWN-532-100-OEM (BWTeK) que emite con una longitud de onda de 532 nm (verde) a una potencia máxima de 105 mW, un espectrómetro “HoloSpec” de doble track (Káiser) y un detector “Newton” (Andor) equipado con una CCD refrigerada hasta -70 Celsius.

El láser se enfoca en las muestras a través de una sonda BAC100-532E (BWTeck) con una lente X20 que garantiza un punto de análisis con un diámetro de 100 μm .

Toda la visualización de los datos, así como su colección ha sido realizada a través del software “Solis” (Andor), que nos permite de manera directa obtener los espectros Raman para posteriormente recopilarlos y analizarlos así como el software de representación y procesamiento de espectros llamado Spectpro (ver sección 3.3)

3.3. Análisis de datos

Todo el análisis preliminar de visualización, manejo e interpretación de los espectros Raman se ha llevado a cabo con la herramienta de análisis de datos IDAT (Instrument Data Analysis Tool) /SpectPro, software desarrollado por el grupo ERICA de la Universidad de Valladolid con el objetivo de recibir, descodificar, calibrar y verificar las telemetrías generadas por el instrumento RLS (Raman Laser Spectrometer) en Marte [27].

Este programa nos da acceso a un amplio conjunto de herramientas analíticas claves para los análisis espectrales tales como el etiquetado, el recorte, el desplazamiento, la normalización, la corrección de la línea de base, el cálculo del ratio SNR, etc... A demás cuenta con una calculadora de espectros que permite realizar combinaciones lineales, así como producto, división y derivada de los diferentes espectros, que nos será muy útil pues, a la hora de realizar las medidas de los espectros, debemos tomar también la medida del “Dark” (medida de la luz residual de fondo) para luego restárselo a cada espectro individual.

Por otro lado, el tratamiento exhaustivo de los datos se ha llevado a cabo con el software matemático “MATLAB (MATrix LABoratory)”, que es un sistema de cómputo numérico que nos ofrece un entorno integrado (IDE) con un lenguaje de programación propio, el lenguaje M.

Este software nos ha permitido crear un programa que nos permite automatizar todo el trabajo, desde la manipulación y preparación de los espectros (tales como el recorte, la corrección de la línea de base y cálculo de la SNR, habiendo en todo momento previsualizado la elección óptima de estos parámetros en SpectPro), así como la aplicación de las funciones necesarias para el análisis de datos y el cálculo del ratio F_o/F_a (empleando las ecuaciones encontradas en la literatura, para múltiples espectros).

Hemos empezado creando este programa implementando los diferentes métodos encontrados en la literatura (ecuaciones de la sección 4.3.1) que nos permiten calcular el ratio F_o/F_a conociendo únicamente la posición exacta de los picos del doblete característico del olivino.

Posteriormente hemos automatizado el análisis de todos los espectros implementando diferentes funciones que nos permiten recortar, eliminar la línea de base y normalizar los diferentes espectros para así, trabajar con espectros en los que las condiciones sean las mismas para todos. A demás, para cada espectro, se calcula su valor de SNR que será un parámetro importante para los análisis de los resultados.

La parte central del programa es aquella que nos permite obtener la posición de los picos del doblete del olivino a partir de los aparentes picos de los espectros. Para ello, trabajamos con la función de MATLAB *Peak fitting to either Voight or LogNormal line shapes* [28] cuya parte principal del programa es la función DC de mathworks. Esta función DC ajusta los picos de los espectros por curvas convolución de curvas Lorentzianas y Gaussianas cuyos vértices nos indican dónde estaría exactamente la posición de los picos del doblete ya que, al no tratar con espectros perfectos para este estudio, la posición exacta de los picos no queda bien definida, como se ejemplifica en la Figura 5

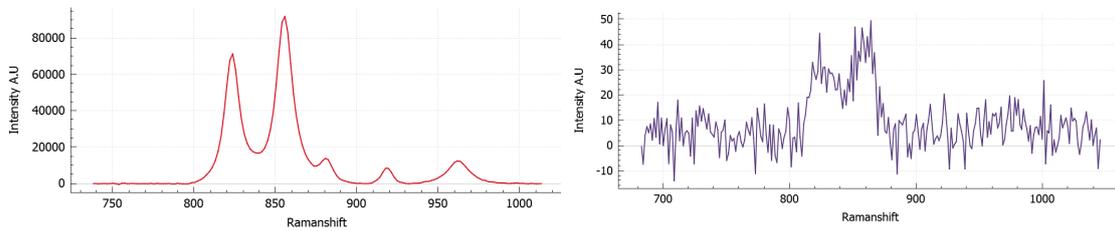


Figura 5: Comparación entre los espectros de alta calidad (izquierda) y los espectros empleados en este estudio (derecha), donde podemos ver que la posición de los picos en nuestros espectros no queda bien determinada.

Una vez conocidas las posiciones exactas del doblete para cada espectro, procedemos a calcular, haciendo uso de las ecuaciones encontradas en la literatura, los ratios F_o/F_a que da cada ecuación para cada uno de los espectros, con lo que ya tendríamos los elementos necesarios como para realizar el análisis de datos.

4. Resultados

4.1. Análisis elemental - XRF

El instrumento de fluorescencia de rayos X (XRF) ha sido utilizado para el análisis elemental de toda la superficie de cada pastilla de olivino preparada. Este instrumento devuelve, por cada muestra, un espectro promedio del área analizada.

En nuestro estudio, nos hemos enfocado en la evaluación del contenido de hierro y de magnesio siendo estos los elementos que permiten clasificar los olivinos dentro de la solución solida entre la forsterita y la fayalita.

El software que controla el instrumento empleado está equipado con una herramienta analítica que, evaluando las intensidades de los picos detectados y comparándolas con rectas de calibrado externas, devuelve valores semi-cuantitativos de los elementos que componen la muestra en porcentaje de peso (wt %). Los valores de concentración de Fe y Mg de cada muestra han sido empleados para extrapolar el ratio F_o/F_a de las mismas.

Así, los resultados presentados en la Tabla 1 son los usados como valores de referencia para estimar la fiabilidad de los resultados obtenidos con las ecuaciones, que se detallan en la sección 4.3.3.

4.2. Análisis molecular - Raman

Para la elaboración de este estudio, hemos realizado medidas Raman para obtener dos tipos de espectros bien diferenciados.

Los primeros son espectros de olivinos que se han realizado en condiciones óptimas de medida, a una distancia de la muestra de 15 mm, una potencia del láser de 20 mW, un tiempo de adquisición entre 10 y 20 segundos y un número de acumulaciones entre 20 y 50, obteniendo así espectros de alta calidad ($\text{SNR} \approx 1000$).

Posteriormente hemos empleado SpectPro para la previsualización de los espectros y el análisis de los parámetros característicos de todos los espectros. Como se puede observar en la Figura 6, según variamos el ratio Fo/Fa se produce un desplazamiento en la posición de los picos Raman del doblete.

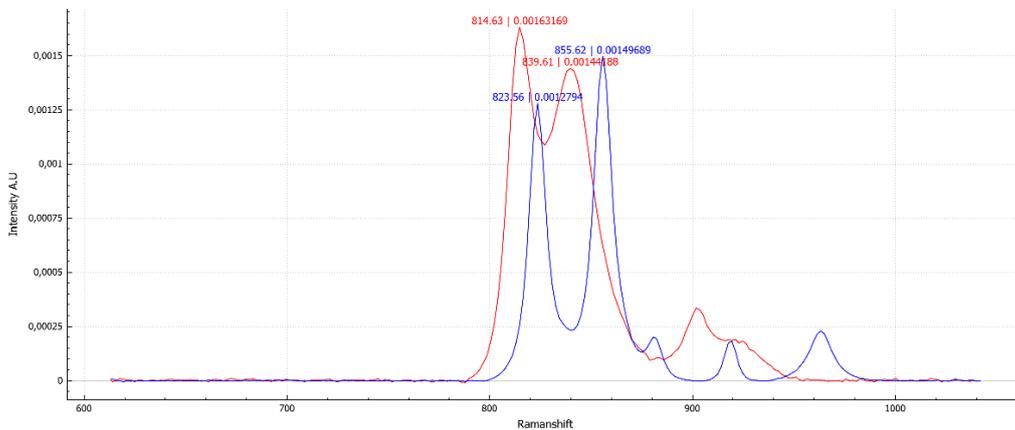


Figura 6: Representación de los espectros Raman de fayalita (rojo) y forsterita (azul). Los picos del doblete de cada muestra son (DB1; DB2): fayalita (814,63;839,61) y forsterita (823,56;855,62).

En detalle podemos observar que, de la muestra de fayalita a la forsterita, el pico DB1 pasa a estar de un Raman shift de 814.64 cm^{-1} a 823.56 cm^{-1} y el pico DB2 de 839.61 cm^{-1} a 855.62 cm^{-1} .

Este desplazamiento de los picos es lo que nosotros aprovecharemos para poder calcular los diferentes ratios Fo/Fa siguiendo los modelos propuestos en la literatura.

El segundo set de datos (obtenidos con el mismo espectrómetro) abarca los espectros a los que artificialmente les hemos reducido el ratio SNR, empleando para ello un pequeño desenfoque del láser sobre la muestra y empleando intervalos de tiempo de medidas entre 0,05 s y 10 s con una sola acumulación. Con este procedimiento conseguimos que el orden

de magnitud de las SNR de los diferentes espectros varíe, obteniendo SNR inferiores a 20 y consiguiendo así la simulación de los espectros que SuperCam está obteniendo en Marte.

En la Figura 7 se representan los espectros de distintas SNR tomados de la muestra de Oli 16. Este conjunto de datos ha sido empleado para estudiar la fiabilidad de los diferentes modelos en función de la SNR.

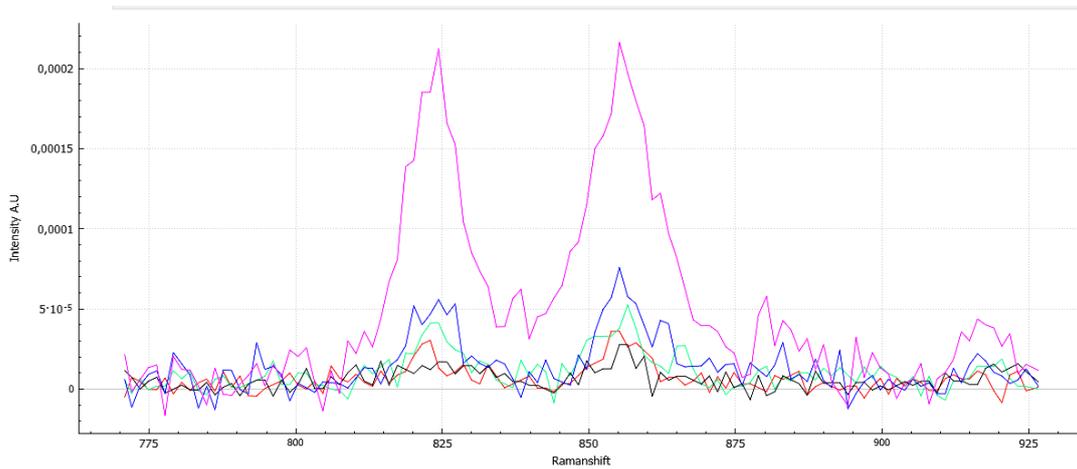


Figura 7: Diferentes espectros Raman de la muestra de Oli 16 con SNR de 7,978 (negro), 11,394 (rojo), 11,418 (verde), 13,354 (azul) y 22,835 (violeta).

4.3. Determinación Raman del ratio Fo/Fa

4.3.1. Revisión de las ecuaciones Raman para cuantificar el ratio Fo/Fa

Así como se explica en la sección 1.6, la posición de los picos Raman del mineral olivino se ve afectada por el ratio de concentración Mg/Fe en la estructura cristalina del mineral. Entre los numerosos picos detectables, los desplazamientos más evidentes se detectan en el doblete principal cuyos máximos se pueden detectar alrededor de 820 (DB1) y 850 (DB2) cm^{-1} .

En los últimos años se han publicado diferentes estudios en los cuales se presentan rectas de calibrado que permiten hacer una estimación del ratio Fo/Fa de los olivinos basándose exclusivamente en la posición característica de los picos de su doblete (DB1 y DB2) o en su diferencia w ($w=DB2-DB1$).

Después de realizar una detallada revisión bibliográfica, todas las ecuaciones Raman publicadas hasta hoy en día se presentan a continuación.

La primera ecuación fue publicada por Kuebler et al. en 2006 y, hoy en día, sigue siendo el método basado en Raman más referenciado. Como se puede ver a continuación, el paper presenta 3 ecuaciones, dos de ellas tomando en consideración la posición de un solo pico del doblete (pico DB1, y DB2 respectivamente) y la tercera teniendo en cuenta la posición de los dos picos [20].

Las ecuaciones propuestas son:

$$Mg\#(DB1) = -484679,045145550 + 1172,7260643126 * DB1 - 0,70922596841326 * DB1^2 \quad (1)$$

$$Mg\#(DB2) = -38847,125692649 + 86,908635300809 * DB2 - 0,04838169365694 * DB2^2 \quad (2)$$

$$Mg\#(DB1\&DB2) = -206232,988995287 + 80,190397775029 * DB1 + 399,350231139156 * DB2 - 0,0424363912074934 * DB1^2 - 0,2357973451030880 * DB2^2 \quad (3)$$

En 2008, Mouri et al. publicaron unas nuevas fórmulas que intentan refinar los cálculos propuestos por Kuebler, para ello, después de analizar un set de 23 olivinos naturales con muy bajo porcentaje de Mn en las muestras han propuesto un set de 3 formulas [21], basadas en la posición de los picos DB1 y DB2 respectivamente, y en su diferencia $w=DB2-DB1$.

Las ecuaciones presentadas son las siguientes:

$$Mg\#(DB1) = -3715,8 + 8,9889 * DB1 - 0,0054348 * DB1^2 \quad (4)$$

$$Mg\#(DB2) = -610,65 + 1,3981 * DB2 - 0,00079869 * DB2^2 \quad (5)$$

$$Mg\#(w) = -0,17744 - 0,050049 * w + 0,0026479 * w^2 \quad (6)$$

Posteriormente, en 2011, Ishibashi et al. publicaron unas ecuaciones para contrastar los datos obtenidos por Mouri et al., presentando así dos nuevas ecuaciones cuadráticas (Q) [22]:

$$Q - DB1 \rightarrow Mg\#_{ref} - Mg\# = 2,332(\nu_{ref} - \nu) + 0,7289(\nu_{ref} - \nu)^2 \quad (7)$$

$$Q - DB2 \rightarrow Mg\#_{ref} - Mg\# = 4,130(\nu_{ref} - \nu) + 0,03927(\nu_{ref} - \nu)^2 \quad (8)$$

donde el $Mg\#_{ref}$ y el ν_{ref} son el porcentaje de magnesio y la posición del respectivo pico de una muestra de olivino de referencia. En este caso se toma como referencia la forsterita, siendo $Mg\#_{ref} = 100$ y $\nu_{ref} = 827,77$ para el pico DB1 y $\nu_{ref} = 857,99$ para el pico DB2 según el paper publicado por estos autores.

En el año 2018 se realizó una nueva publicación en la que Breitenfeld et al. [23] propusieron una ecuación diferente para el cálculo del ratio Fo/Fa haciendo únicamente uso de la posición DB2 del pico de olivino, siendo la ecuación propuesta:

$$Mg\# = -0,179625 * DB2^2 + 310,077 * DB2 - 133717 \quad (9)$$

Recientemente, en el año 2021, se han realizado dos publicaciones proponiendo nuevas ecuaciones para el cálculo del ratio Fo/Fa en función de la posición de los picos característicos DB1 y DB2 o de su diferencia w .

Por un lado, Enami et al. [24] propusieron un conjunto de tres ecuaciones tratando de mejorar los resultados dados por las ecuaciones de Mouri et al. publicadas en el año 2008. Todas las ecuaciones son en función de $w=DB2-DB1$, siendo dos de ellas lineales y la tercera cuadrática:

$$Mg\#(LL) = 0,04869 * w - 1,0392 \quad (10)$$

$$Mg\#(LH) = 0,11922 * w - 2,8849 \quad (11)$$

$$Mg\#(Q) = 0,005446 * w^2 - 0,20259 * w + 1,8442 \quad (12)$$

Por otro lado, Torres et al. propusieron tres ecuaciones funcionales, dos de ellas basadas en la posición de uno de los picos individuales (DB1, DB2 respectivamente) y la tercera

ecuación es el promedio de las dos anteriores, mejorando el cálculo dado por las dos ecuaciones individuales [25].

$$DB1 = 0,000363 * Fo_x^2 + 0,0667 * Fo_x + 814,2 \quad (13)$$

$$DB2 = 0,0003 * Fo_x^2 + 0,142 * Fo_x + 839,6 \quad (14)$$

$$Avg = \frac{(DB1 + DB2)}{2} \quad (15)$$

Todos estos resultados son las ecuaciones en las que se basará este trabajo, estudiando y analizando las soluciones que devuelven cada una de ellas a la hora de tratar con espectros similares a los obtenidos por SuperCam.

4.3.2. Cálculo del ratio Fo/Fa basado en espectros Raman ideales

Una vez recopiladas todas las ecuaciones presentes en la bibliografía, el programa creado en Matlab ha sido empleado para extrapolar de manera automática la posición correcta de las posiciones de los picos DB1 y DB2 del set de espectros Raman de alta calidad.

En detalle, el programa lee un fichero de texto por cada espectro que queramos analizar, donde cada uno de ellos tiene como entradas las posiciones del Raman shift y las posiciones de las respectivas intensidades. Estos elementos se guardan en una matriz de dimensión variable (en función del número de espectros que analicemos) con la que posteriormente trabajaremos.

A continuación, debido a que los picos característicos del olivino aparecen en las regiones bajas del espectro, recortamos el rango a la región deseada con la función "cutSpectrum-fn" (Anexo). Empleando esta función, se ha aplicado un recorte entre 175 y 1700 cm^{-1} ya que para poder calcular el ratio del SNR, hace falta comparar la zona del doblete (entre 800 y 900 cm^{-1}) con una zona en la que no haya ningún pico característico (entre 1000-1700 cm^{-1}).

Una vez los espectros han sido recortados, eliminamos la línea de base de cada uno de los ficheros de los espectros con la función "subtractBaseline-fn" (Anexo) y los normalizamos haciendo uso de la función "normalizeSpectrum-fn" (Anexo) para así trabajar con todos ellos en las mismas condiciones.

Una vez en este punto, utilizamos la función DC (Anexo) obtenida de la función de MATLAB: *Peak fitting to either Voight or LogNormal line shapes* [28], para leer nuestra matriz con los diferentes datos de Raman shift y de intensidad. Esta función realiza un ajuste de bandas o "Band-fitting" para cada espectro. El resultado es una curva convolución de una curva Loretziana y una curva Gaussiana con pesos correspondientes para que se ajuste perfectamente a la forma del pico que estamos analizando. El paso a paso del tratamiento de datos descrito se representa en la Figura 8.

Para que esta función opere correctamente, debemos indicarle como inputs en qué región del espectro debe buscar esos picos, cuántos de ellos debe buscar y en torno a partir de qué intensidad se considera ya como pico. Tomando esto en cuenta, hemos considerado una región comprendida entre 750-1000 cm^{-1} seleccionando un número de picos igual a 2

(correspondientes al doblete) y de intensidades entre 0-1 al estar los espectros normalizados.

El output de esta función es, entre otras cosas, la posición del pico del ajuste de bandas, es decir, la posición en la que el pico de nuestro espectro se encontraría. De esta manera, nos quedamos con estos dos datos de la posición de los dos picos DB1 y DB2 que son lo que a continuación utilizaremos como inputs para la siguiente función.

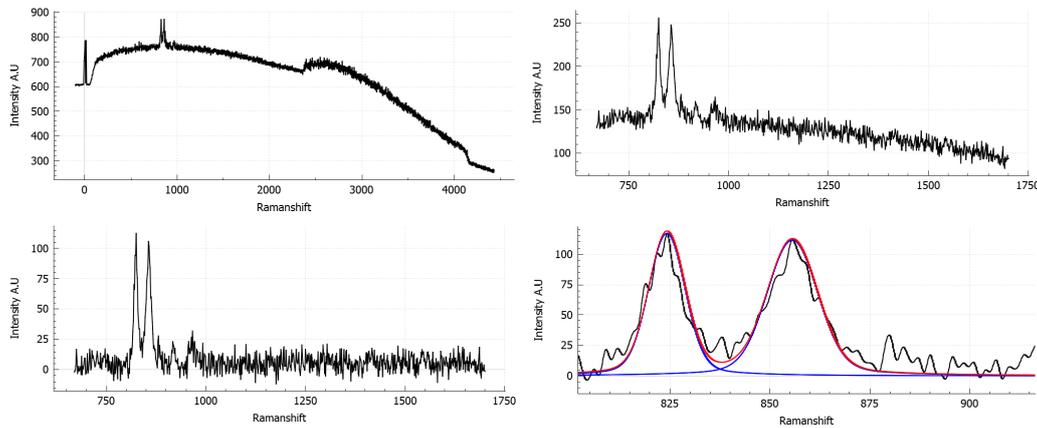


Figura 8: Representación de los pasos que lleva a cabo el programa para cada espectro a analizar, utilizando como ejemplo un espectro del Oli 16. La primera imagen es el espectro que introducimos al programa (arriba izquierda). La segunda imagen es el espectro recortado y sin el dark (arriba derecha). La tercera imagen es el espectro al que se le ha eliminado la línea de base (abajo izquierda). La cuarta imagen es el esquema del band-fitting que realiza el programa.

Para obtener los valores de los ratios F_o/F_a , una vez sabemos los valores en Raman shift de las posiciones de los picos para cada uno de los espectros, utilizamos la función “RAMAN-modificado” (Anexo) introduciendo como inputs estos valores de los picos.

Esta función tiene implementada todas las ecuaciones mencionadas en la literatura, de manera que para cada espectro Raman que lea el programa, obtendremos como output el valor de los diferentes ratios F_o/F_a calculados por cada una de las ecuaciones y guardando dichos resultados en una matriz.

Comparando los datos de esta matriz con el ratio real F_o/F_a determinado mediante XRF, generamos otra matriz que contendrá la información de la desviación de los datos obtenidos por las ecuaciones respecto a los reales. Para ello, se resta al output de “RAMAN-modificado” con el valor real del ratio y se toma su valor absoluto.

En un primer lugar, el programa desarrollado ha sido empleado para extrapolar el ratio F_o/F_a de los espectros Raman de alta calidad, y con todas las ecuaciones presentes en bibliografía.

Luego, para cada una de las ecuaciones descritas en la sección 4.3.1, se ha generado una gráfica en donde el valor Raman F_o/F_a ha sido representado frente al valor F_o/F_a de referencia obtenido por XRF. Dichas gráficas se presentan en la Figura 9, las cuales ofrecen una valiosa panorámica general que ayuda a evaluar cómo de bien se comportan las diferentes ecuaciones en comparación con el valor obtenido en el laboratorio, es decir, realizando una regresión lineal del ajuste y obteniendo el valor del coeficiente de correlación.

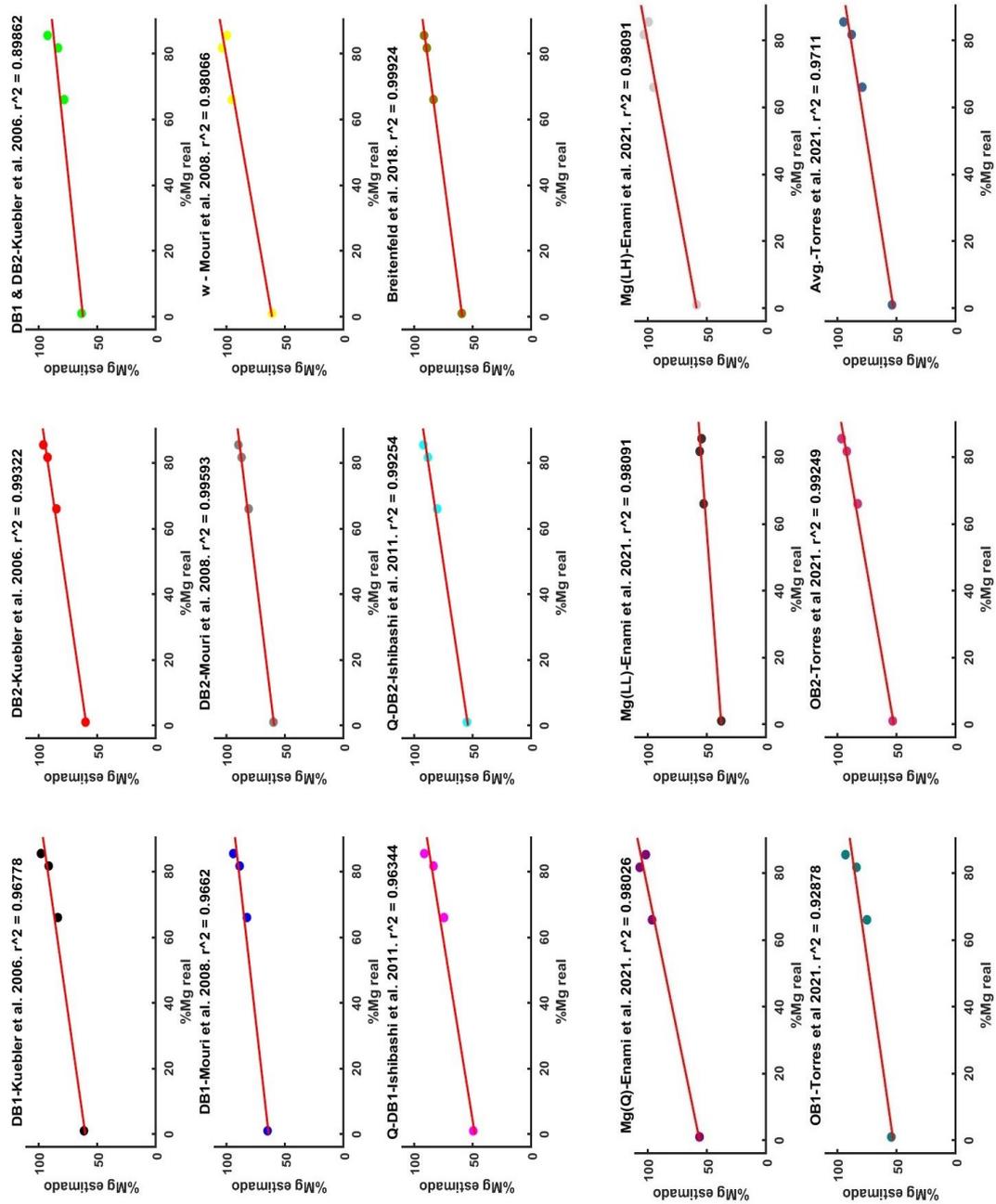


Figura 9: Veracidad de los datos de % Mg estimado por las ecuaciones respecto al %Mg real dado por el XRF. Para este gráfico hemos utilizado de entre todos los espectros de cada olivino, el de mayor tiempo de medida, que es el que más definido tiene el pico y por lo tanto el que presenta una mayor calidad, es decir, con una SNR alta.

Podemos observar que, cuando se trabaja con espectros Raman de alta calidad, todos los modelos devuelven un ratio Fo/Fa muy similar al obtenido con el XRF. De hecho, todas las ecuaciones devuelven un coeficiente de correlación r^2 por encima del 0.9.

De entre todos estos destacamos aquellos que tienen un r^2 superior a 0.99, que son los dados por las ecuaciones de DB2-Kuebler et al.2006 ($r^2= 0.99322$), DB2-Mouri et al. 2008 ($r^2= 0.99593$), Q-DB2-Ishibashi et al. 2011 ($r^2= 0.99254$), Breitenfeld et al. 2018 ($r^2=0.99924$) y OB2-Torres et al. 2021 ($r^2= 0.99249$).

Podemos resaltar que todas las anteriores ecuaciones tienen en común que utilizan la posición del pico DB2 para el cálculo del ratio Fo/Fa. A demás, visualizando la figura anterior, podemos destacar que, de manera general, los resultados obtenidos por el cálculo empleando el pico DB2 es más exacto que los resultados empleando ya bien sea DB1 o w.

4.3.3. Cálculo del ratio Fo/Fa basado en espectros Raman representativos en Marte

Finalmente, el mismo programa de Matlab descrito en la sección 4.3.2 ha sido empleado para extrapolar el ratio Fo/Fa de los espectros Raman de baja calidad. Como se ha explicado anteriormente, dichos espectros se consideran como representativos de Marte, ya que presentan una SNR similar a los espectros de olivinos obtenidos por el instrumento SuperCam (por debajo de 20), si bien el estudio se ha extendido a un rango amplio de valores de SNR, evaluando la robustez de los diferentes modelos.

Por lo general cabe destacar que, al interpretar espectros con baja SNR, los ratios Fo/Fa extrapolados a través de las ecuaciones descritas anteriormente son muy diferentes a los obtenidos con los espectros con alta SNR, devolviendo resultados que se alejan de los valores de referencia (obtenidos por el XRF).

Para representar las gráficas de la Figura 10 no hemos tenido en cuenta los espectros de fayalita ya que aportan una gran dispersión de datos (esta temática se discutirá más adelante). Esta observación coincide con lo que se describe en la literatura, ya que en algunos manuscritos se recomienda el uso de las ecuaciones para muestras de olivino con altas concentraciones de magnesio. Esta misma imagen, pero teniendo en cuenta la fayalita la presentaremos más adelante, en la Figura 13.

En detalle, como se puede observar en la Figura 10, los modelos que en el caso anterior devolvían una buena correlación, siguen siendo los que mejor se ajustan a los valores dados por el XRF, dando un coeficiente de correlación r^2 superior a 0.8. A estas, también se le suma la ecuación de Avg-Torres et al. 2021 con un coeficiente de correlación $r^2=0,87434$.

Una vez evaluada la fiabilidad de las rectas, hemos investigado más en detalle cuáles de las ecuaciones devuelven los mejores resultados frente a espectros con baja SNR. Para ello hemos representado y evaluado la posible relación entre el error que presentan las diferentes ecuaciones (desviación del valor obtenido por estas menos el real, en valor absoluto) en función de la SNR. Basándonos en los resultados representados en la Figura 11, hemos buscado las ecuaciones que tiendan a tener un comportamiento lineal cercano al cero en cuanto a la desviación, ya que eso nos indicará que esa ecuación tiene un buen comportamiento a la hora de trabajar con espectros con baja SNR.

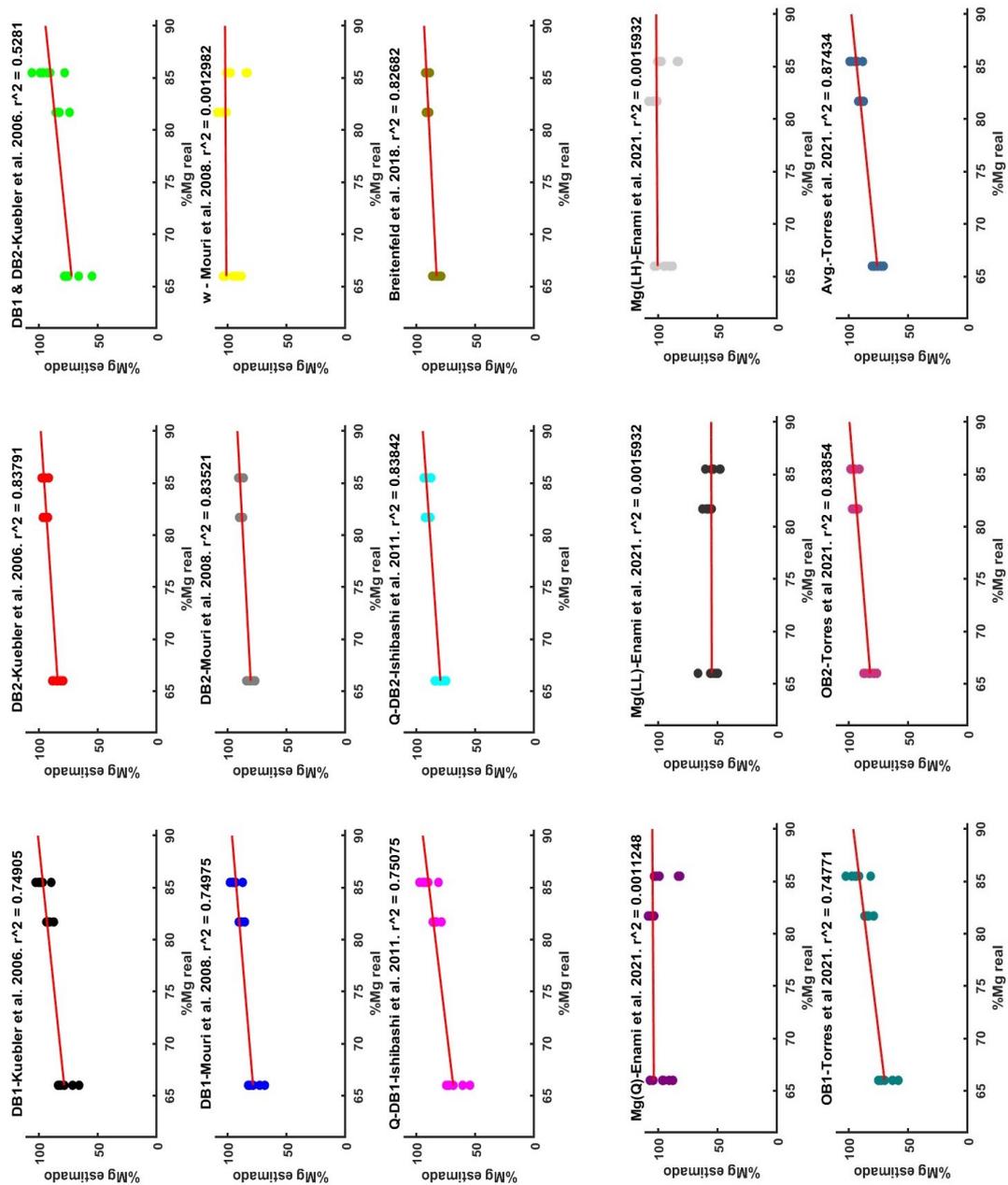


Figura 10: Veracidad de los datos de %Mg estimado por las ecuaciones respecto al %Mg real dado por el XRF. En esta gráfica hemos empleado todos los espectros con diferentes SNR y sin incluir los espectros de fayalita para poder ver de una mejor manera la tendencia de las ecuaciones

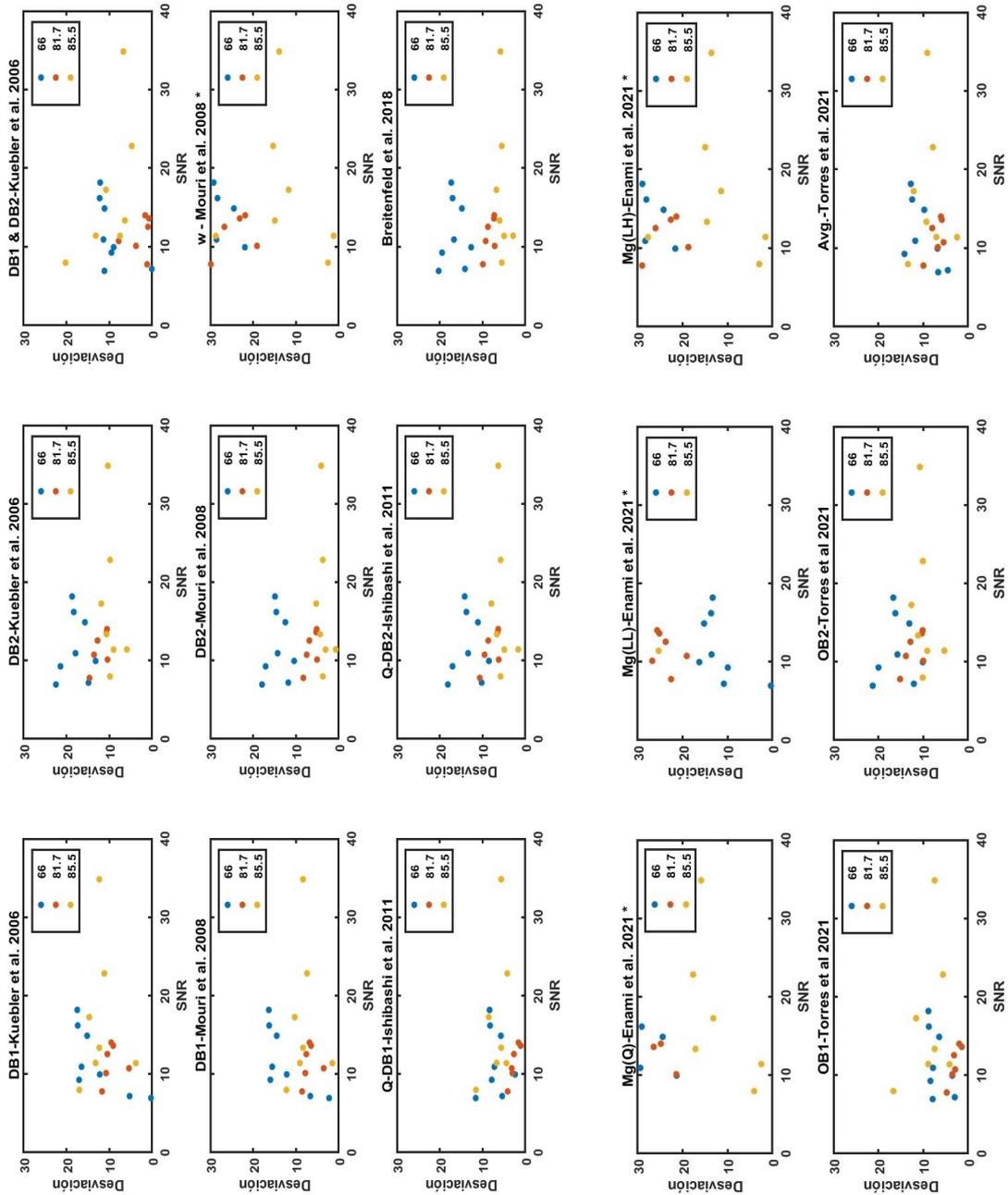


Figura 11: Representación de la desviación de los datos dados por las ecuaciones respecto a los datos por el XRF en función de la SNR. Hemos tenido que dejar fuera de la representación los datos de la fayalita para poder observar de mejor manera la tendencia de la desviación dada por los diferentes modelos. Las dos representaciones que presentan un * es debido a que tienen valores que se salen de la escala utilizada.

Los gráficos representados en la Figura 10, nos permiten observar qué modelos dan una menor desviación respecto a los valores obtenidos por el XRF para todos los olivinos en función de la SNR, luego nos da la información de qué modelo se ajusta de manera más general a los valores reales cuanto menor es la SNR.

De entre todos los modelos destacamos uno que con diferencia presenta una menor desviación en función de la SNR:

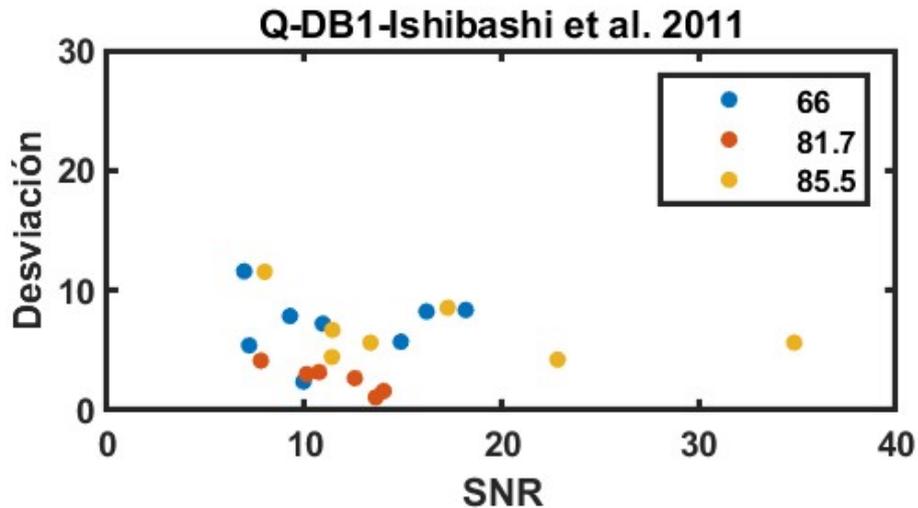


Figura 12: Figura del modelo que menor desviación presenta en función de la SNR

Este modelo es el que, para todas las muestras de olivinos empleadas, presenta una menor desviación de los datos en función de la SNR. Cabe destacar que este modelo no era uno de los que mejor coeficiente de correlación presentaba ($r^2=0,75075$). De esta manera, el presente trabajo demuestra que los modelos que aseguran el mayor coeficiente de correlación no coinciden necesariamente con los modelos que menor desviación presentan a bajas SNR.

A demás, podemos observar que, por lo general, la fiabilidad de las ecuaciones disminuye según aumenta la concentración de Fe. De hecho, según como se muestra en la Figura 11, las muestras de #Mg=66 tienen, por lo general, una desviación mucho mayor, a igual SNR, que las muestras de olivino con #Mg=81,7 y #Mg=85 (la única excepción es la ecuación Mg(LL)-Enami et al. 2021, la cual presenta una tendencia opuesta). Esta tendencia es aún más marcada cuando se toma en consideración también la desviación estándar de la muestra de fayalita (Figura 14).

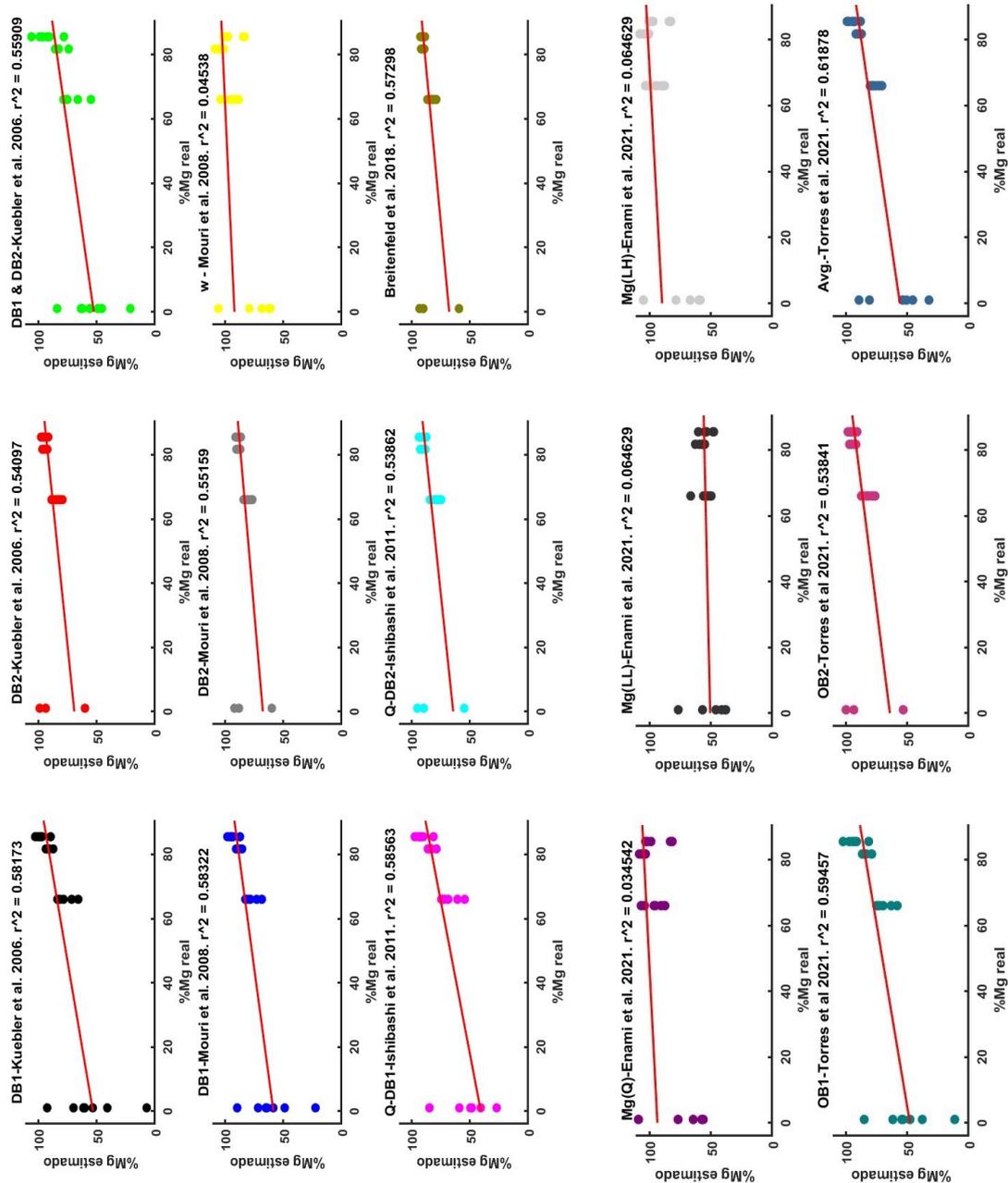


Figura 13: Veracidad de los datos de %Mg estimado por las ecuaciones respecto al %Mg real dado por el XRF. En esta gráfica hemos empleado todos los espectros con diferentes SNR incluyendo ahora los espectros de fayalita.

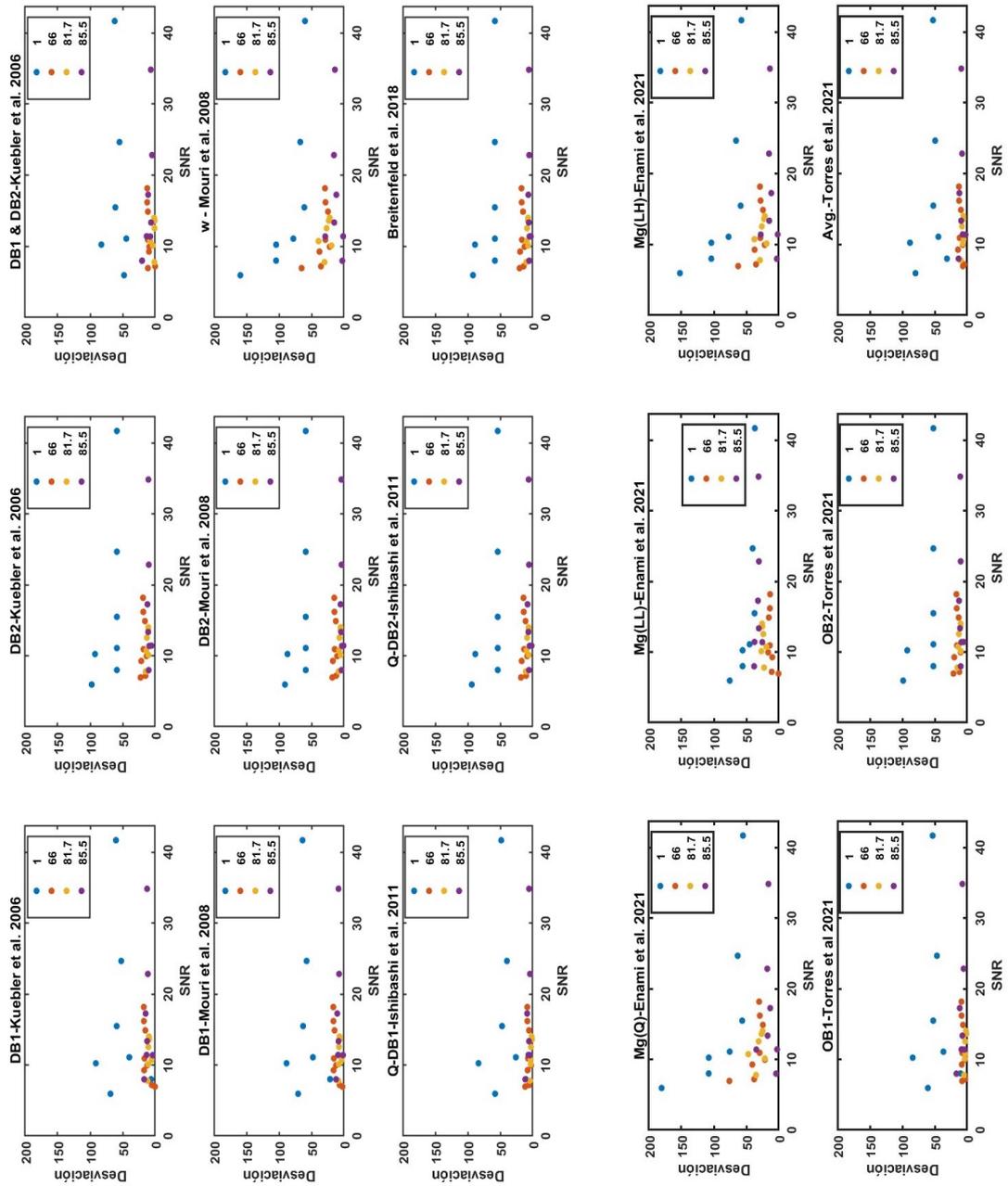


Figura 14: Representación de la desviación de los datos dados por las ecuaciones respecto a los datos por el XRF en función de la SNR teniendo ahora en cuenta la fayalita.

Como se puede observar en la Figura 13, si tomamos en cuenta los valores proporcionados por los espectros de fayalita, el coeficiente de correlación r^2 de todos los modelos baja drásticamente pasando a tener ahora un valor máximo en torno a los 0,65.

En cuanto a la gráfica de la dispersión (Figura 14) vemos que los valores devueltos por las ecuaciones cuando el Fe es abundante en las muestras se disparan, pudiendo llegar hasta valores de desviación de casi 200 para SNR muy bajas. Basándonos en estos resultados, podemos entonces confirmar que las ecuaciones evaluadas no dan resultados fiables cuando se analizan espectros de baja SNR tomados de muestras de olivino con alta concentración de hierro.

Esto afecta de manera significativa la posible aplicación de dichas ecuaciones a los espectros Raman obtenidos por el instrumento SuperCam ya que, comparados con las muestras terrestres, los olivinos Marcianos presentan una concentración de hierro muy alta.

5. Conclusiones

La elaboración de este trabajo ha permitido una mejor comprensión de la espectroscopía Raman así como un acercamiento a las herramientas de manejo empleadas actualmente para todo el tratamiento y procesamiento de los espectros Raman. Además, me ha permitido mejorar las capacidades computacionales creando un programa en Matlab, adjuntado en el Anexo, que permite el análisis automático de todos los espectros de olivino.

Frente a los resultados obtenidos y al tratamiento de los datos de los espectros, este trabajo confirma que variaciones en el ratio Mg/Fe en muestras de olivino producen desplazamientos de los picos Raman. En detalle, la posición de los máximos del doblete característico se desplaza hacia longitudes de onda más bajas según va aumentando la concentración de hierro.

Toda la recolección de las diferentes ecuaciones de la literatura que permiten calcular el ratio F_o/F_a en función de los picos característicos nos han permitido elaborar un código automatizado que permite calcular y comparar el ratio de las diferentes muestras a partir de sus espectros Raman. De esta manera, somos capaces de conocer las posiciones de los picos Raman de los diferentes olivinos y de relacionar y visualizar la veracidad de las diferentes ecuaciones con los valores reales del ratio F_o/F_a de una manera mucho más eficiente y rápida.

En cuanto a los resultados obtenidos interpretando espectros Raman con alta SNR, demostramos que las ecuaciones de DB2-Mouri et al.2008, DB2-Ishibashi et al. 2011, Breitenfeld et al. 2018 y OB2-Torres et al. 2021 son las más fiables ya que aseguran coeficientes de correlación entre 0.99254 y 0.99924.

Sin embargo, teniendo en cuenta la desviación estándar obtenida trabajando con espectros de baja SNR, las ecuaciones que mejor funcionan son diferentes a las anteriores, siendo la más significativa la de Q-DB1-Ishibashi et al. 2011.

La comparativa entre los modelos para las diferentes concentraciones de Mg/Fe demuestra que la fiabilidad de todas las ecuaciones disminuye según aumenta el contenido de Fe en las muestras. Esta limitación es mencionada en algunos de los manuscritos que describen estas ecuaciones y surge a base de que en la Tierra es muy difícil encontrar olivinos con alto contenido en Fe. Debido a esto, las ecuaciones publicadas han sido formuladas en base a sets de muestras que no cubren todo el rango de la serie del olivino, sino que solo pueblan principalmente el lado de la solución sólida cercano al miembro final forsterita, quedando todo el estudio de los olivinos ricos en Fe peor representado en las ecuaciones obtenidas.

Teniendo todo esto en cuenta, este trabajo es el primero en desvelar la magnitud del problema ante el cual nos presentamos cuando tratamos de interpretar los datos Raman adquiridos por el Rover *Perseverance*, ya que Marte presenta olivinos con alto contenido de Fe y SuperCam obtiene espectros de baja SNR.

Por lo tanto, este trabajo nos permite concluir que las ecuaciones publicadas a día de hoy no sirven para calibrar ni corregir los datos que pueda obtener SuperCam ya que los resultados dados por estas ecuaciones no son fiables bajo estas condiciones.

Para solventar todas estas adversidades, podemos concluir que es necesario desarrollar una nueva ecuación específica para SuperCam, basada posiblemente en los análisis de muestras de olivino sintéticas (compensando así la falta de muestras naturales ricas en Fe) para crear una ecuación general que sea efectiva en todo el rango de la solución sólida entre la fayalita y la forsterita y adaptada a espectros que presenten una baja SNR.

Referencias

- [1] https://www.nationalgeographic.com.es/llegada-del-hombre-a-la-luna/carrera-espacial-paso-a-paso_14369
- [2] <https://nssdc.gsfc.nasa.gov/nmc/spacecraft/display.action?id=1975-075A>
- [3] <https://mars.nasa.gov/odyssey/mission/overview/>
- [4] https://www.nasa.gov/mission_pages/mer/overview/index.html
- [5] Grotzinger, J.P., Crisp, J., Vasavada, A.R. et al. Mars Science Laboratory Mission and Science Investigation. *Space Sci Rev* 170, 5–56 (2012).
<https://doi.org/10.1007/s11214-012-9892-2>
- [6] A. Steltzner et al., "Mars Science Laboratory entry, descent, and landing system," 2006 IEEE Aerospace Conference, 2006, pp. 15 pp.-, doi: 10.1109/AERO.2006.1655796.
<https://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=1655796&isnumber=34697>
- [7] <https://mars.nasa.gov/mars2020/spacecraft/overview/>
- [8] Farley, K.A., Williford, K.H., Stack, K.M. et al. Mars 2020 Mission Overview. *Space Sci Rev* 216, 142 (2020).
<https://doi.org/10.1007/s11214-020-00762-y>
- [9] Wiens, R.C., Maurice, S., Robinson, S.H. et al. The SuperCam Instrument Suite on the NASA Mars 2020 Rover: Body Unit and Combined System Tests. *Space Sci Rev* 217, 4 (2021).
<https://doi.org/10.1007/s11214-020-00777-5>
- [10] Manrique, J.A., Lopez-Reyes, G., Cousin, A. et al. SuperCam Calibration Targets: Design and Development. *Space Sci Rev* 216, 138 (2020).
<https://doi.org/10.1007/s11214-020-00764-w>
- [11] Rostron P., Gaber S., Gaber D. Raman Spectroscopy, Review. *International Journal of Engineering and Technical Research (IJETR)* ISSN: 2321-0869 (O) 2454-4698 (P), Volume-6, Issue-1, September 2016
- [12] Kenneth H. Williford, Kenneth A. Farley. The NASA Mars 2020 Rover Mission and the Search for Extraterrestrial Life. *From Habitability to Life on Mars 2018*, Pages 275-308.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809935-3.00010-4>
- [13] Brian K. Muirhead et al. Mars Sample Return Campaign Concept Status. *Acta Astronautica* 176 (2020), 131-138.
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.06.026>
- [14] John A. Grant, Sharon A. Wilson et al. The science process for selecting the landing site for the 2020 Mars rover. *Planetary and Space Science*, Volume 164, 1 December 2018, Pages 106-126.
<https://doi.org/10.1016/j.pss.2018.07.001>
- [15] <https://mars.nasa.gov/mars2020/mission/science/landing-site/>
- [16] <https://mars.nasa.gov/mro/mission/instruments/crism/>
- [17] Brown, A. J., Viviano, C. E., & Goudge, T. A. (2020). Olivine-Carbonate Mineralogy of the Jezero Crater Region. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 125, e2019JE006011.
<https://doi.org/10.1029/2019JE006011>.

- [18] Zastrow, A. M., & Glotch, T. D. (2021). Distinct carbonate lithologies in Jezero crater, Mars. *Geophysical Research Letters*, 48, e2020GL092365.
<https://doi.org/10.1029/2020GL092365>
- [19] Lamadrid, H., Rimstidt, J., Schwarzenbach, E. et al. Effect of water activity on rates of serpentinization of olivine. *Nat Commun* 8, 16107 (2017).
<https://doi.org/10.1038/ncomms16107>
- [20] Karla E. Kuebler et al. Extracting olivine (Fo–Fa) compositions from Raman spectral peak positions. Department of Earth and Planetary Sciences and the McDonnell Center for Space Sciences, Washington University, St. Louis, MO 63130, USA, 2006.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.07.035>
- [21] Mouri T. & Enami M.. Raman spectroscopic study of olivine-group minerals. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, Volume 103, page 100-104, 2008.
<https://doi.org/10.2465/jmps.071015>
- [22] Ishibashi, H., Arakawa, M., Yamamoto, J. and Kagi, H. (2012), Precise determination of Mg/Fe ratios applicable to terrestrial olivine samples using Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.*, 43: 331-337.
<https://doi.org/10.1002/jrs.3024>
- [23] Breitenfeld, Laura B., Dyar, M. Darby, Carey, C.J., Tague Jr., Thomas J., Wang, Peng, Mullen, Terry and Parente, Mario. "Predicting olivine composition using Raman spectroscopy through band shift and multivariate analyses." *American Mineralogist*, vol. 103, no. 11, 2018, pp. 1827-1836.
<https://doi.org/10.2138/am-2018-6291>
- [24] Enami M. et al. Fe-rich olivine from an andesite dike in Miocene Shitara volcanic rocks, central Japan: a revised relationship between Mg/Fe ratio and Raman spectrum in olivine. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, Volume 116, page 113-120, 2021.
<https://doi.org/10.2465/jmps.201204>
- [25] Torre-Fdez, I., Garcia-Florentino, C., Huidobro, J., Coloma, L., Ruiz-Galende, P., Aramendia, J., Castro, K., Arana, G., and Madariaga, J. M.: Characterization of olivines and their metallic composition: Raman spectroscopy could provide an accurate solution for the active and future Mars missions, Europlanet Science Congress 2021, online, 13–24 Sep 2021, EPSC2021-586.
<https://doi.org/10.5194/epsc2021-586>
- [26] Veneranda, M., Sanz-Arranz, A., Manrique, J. A., Saiz, J., Garcia-Prieto, C., Pascual-Sánchez, E., Medina, J., Konstantinidis, M., Lalla, E., Moral, A., Nieto, L. M., Rull, F., Lopez-Reyes, G., *J Raman Spectrosc* 2022, 53(3), 364.
<https://doi.org/10.1002/jrs.6215>
- [27] Veneranda, M., Saiz, J., Lopez-Reyes, G., Manrique, J. A., Sanz Arranz, A., Garcia-Prieto, C., Werner, S. C., Moral, A., Madariaga, J. M., Medina, J., and Rull, F.: PTAL, ADAMM and SpectPro: novel tools to support ExoMars and Mars 2020 science operations, Europlanet Science Congress 2020, online, 21 September–9 Oct 2020, EPSC2020-1018.
<https://doi.org/10.5194/epsc2020-1018>
- [28] [https://es.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/52321-peak-fitting-to-either-voigt-or-lognormal-line-shapes?tab=\\$reviews](https://es.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/52321-peak-fitting-to-either-voigt-or-lognormal-line-shapes?tab=$reviews)