



ESTUDIO MINERALÓGICO MEDIANTE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS (RAMAN-FTIR-DRX-FRX) DE MUESTRAS VOLCÁNICAS DE LA ZONA DE CHAMORGA (TENERIFE, ESPAÑA)

Mineralogical study using spectroscopic techniques (Raman-FTIR-XRD-XRF) of volcanic samples from the Chamorga outcrop (Tenerife, Spain)

Emmanuel A. Lalla¹, Aurelio Sanz-Arranz², Guillermo Lopez-Reyes², Menelaos Konstantinidis¹, Marco Veneranda², Roberto Aquilano³, Fernando Rull², María Aznar⁴, Jesús Medina² y Jesús Martínez-Frías⁵

¹Center for research in Earth and Space Science, York University, Toronto, Canada
elalla@yorku.ca

²Unidad Asociada UVA-CSIC al Centro de Astrobiología, Valladolid, España

³Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura (UNR), Rosario, Argentina

⁴FCT, Universidade de Cabo Verde, Praia, Cabo Verde

⁵Instituto de Geociencias (CSIC, UCM), Madrid, España

Abstract: *In the present work, the mineralogy of the Chamorga outcrop (Tenerife, Canary Islands, Spain) has been studied by means of combining Raman-infrared spectroscopy (through laboratory instrumentation and the ExoMars Raman Laser spectrometer simulator (RLS)), X ray diffraction (XRD) and X ray fluorescence (XRF) (through portable systems). The research carried out, which includes a field-trip analysis and laboratory studies, is focused on the mineralogical characterization of terrestrial analogs. We have detected and analyzed iron-oxides, titanium-oxides, chromium-oxides, silica, phosphates, pyroxenes, plagioclases, K-feldspars, zeolites, clays, and organics (through carbonaceous material). The applied Raman methodology allowed us to carry out a full characterization of the samples' mineralogy. Also, we have conducted a mineralogical semi-quantification (RIR) of samples by XRD that also includes the detection of elements such as Ca, Mn, Ti, and Fe obtained through XRF. The results obtained are: 1) the Raman characterization of the primary and secondary minerals; 2) the mineralogical comparison of the analog site with other nearby regions for constructing a database; 3) substantiate the importance of vibrational spectroscopy on planetary missions; 4) highlight the need to carry out this line on research for future testing of the prototypes in the field such as the ExoMars rover; and 5) to propose the Chamorga outcrop in combination with related outcrops of the Anaga Massif as a possible region of interest for a planetary database of terrestrial analogs and a possible place for astronaut simulated missions, given their mineralogy and geomorphology.*

Keywords: *Raman spectroscopy, terrestrial analog, planetary missions, ExoMars rover, mineralogy.*

Resumen: *En el presente trabajo se ha estudiado la mineralogía de la zona de Chamorga (Tenerife, Islas Canarias, España), mediante el uso combinado de espectroscopía Raman e Infrarroja (mediante sistemas de laboratorio y el simulador del espectrómetro Raman de ExoMars – Raman Laser Spectrometer RLS), y Difracción (DRX) y Fluorescencia de Rayos X (FRX) (mediante sistemas portátiles). Esta investigación, que incluye análisis in situ y*

en laboratorio, se enmarca en la caracterización mineralógica de análogos terrestres. Se han detectado y analizado óxidos de hierro, cromo y titanio, sílice, fosfatos, piroxenos, plagioclasas, feldespatos potásicos, zeolitas, arcillas y orgánicos (a través de material carbonáceo). La metodología aplicada en espectroscopía Raman permitió determinar una caracterización mineralógica completa de las muestras. Se ha realizado una semi-cuantificación mineralógica (RIR) de las muestras a través de DRX, que también incluye una detección de elementos tales como Ca, Mn, Ti, y Fe a través de FRX. De esta manera, los resultados obtenidos han permitido: 1) caracterizar mediante Raman las fases minerales primarias y secundarias; 2) comparar la mineralogía hallada para construir una descripción mineralógica de las zonas de interés; 3) reforzar la importancia de la utilización de la espectroscopía vibracional en misiones planetarias; 4) subrayar la necesidad de realizar estudios previos de este tipo, utilizando prototipos instrumentales similares a los que serán enviados a Marte para optimizar los métodos de caracterización mediante Raman; y 5) proponer la zona de Chamorga en conjunto con las otras regiones del Macizo de Anaga como una posible zona de interés para estudios de carácter planetario tanto en el ámbito de bases de datos de análogos terrestres, como zonas para posibles misiones simuladas de astronautas, debido a su mineralogía y geomorfología.

Palabras clave: Espectroscopía Raman, análogos terrestres, misiones planetarias, rover ExoMars, mineralogía.

Lalla, E.A., Sanz-Arranz, A., Lopez-Reyes, G., Konstantinidis, M., Veneranda, M., Aquilano, R., Rull, F., Aznar, M., Medina, J., Martínez-Frías, J., 2020. Estudio mineralógico mediante técnicas espectroscópicas (Raman-FTIR-DRX-FRX) de muestras volcánicas de la zona de Chamorga (Tenerife, España). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 33 (1): 71-93.

Introducción

Desde el comienzo de la exploración planetaria a Marte, se han propuesto varios “análogos terrestres” relacionados con el vulcanismo y procesos de alteración en España, teniendo en consideración la gran diversidad de procesos geológicos descubiertos en el planeta rojo. Entre ellos cabe destacar la zona de Río Tinto (Huelva) debido, entre otros aspectos, a la acidez de sus aguas (pH~3,2) y la precipitación de sulfatos, como así también, a la existencia de microorganismos (denominados extremófilos) capaces de sobrevivir en estos ambientes extremos indispensables en los estudios astrobiológicos (Amils, 2016). Otro análogo de importancia es el sistema hidrotermal del Jaroso (Almería) (Martínez-Frías *et al.*, 2004), lugar que posee una peculiar coexistencia de vulcanismo, tectónica, episodios de mineralización hidrotermal e intensos procesos evaporíticos. Este análogo presenta una mineralogía similar a la encontrada en Marte durante las misiones NASA-MER y se ha confirmado su potencial similitud en el estudio de la historia geológica de Marte (Klingelhöfer *et al.*, 2004). Entre los principales compuestos hallados se encuentran los oxi-hidróxidos (por ejemplo, hematita), así como sulfatos y sulfosales provenientes de la actividad hidrotermal asociada a la actividad volcánica del Mioceno. Además de dichos compuestos, los fluidos hidrotermales y la oxidación de minerales como la pirita han generado una gran cantidad de óxidos y sulfatos de alto interés, principalmente jarosita (Martínez-Frías *et al.*, 2004).

Otro de los entornos con gran importancia como análogos de Marte son los estratovolcanes, debido a las siguientes

características: 1) una gran diversidad mineralógica (silicatos, carbonatos, sulfatos, óxidos y productos de alteración); 2) una gran irradiación de luz ultravioleta, baja presión atmosférica y falta de nutrientes; y 3) la existencia de fumarolas, tubos volcánicos y procesos de hidrotermalismo asociado (Carracedo, 1999). Estas características las presentan las islas volcánicas jóvenes como podrían ser las islas de Hawaii, Galápagos, Canarias o Cabo Verde. Los estudios geológicos y geomorfológicos de estos lugares han sido comparados con los resultados obtenidos en las misiones espaciales a Marte como Viking Lander, Apolo, Voyager y Magallanes (Xiao *et al.*, 2012; Graham *et al.*, 2015). Estos resultados desde el punto de vista geoquímico y mineralógico fueron confirmados por las misiones espaciales como NASA-MER y MSL-Curiosity (Kuhn, 2015).

Otro complejo volcánico recientemente considerado como sistema mineralógicamente análogo a Marte es la isla de Tenerife, no solamente por su gran geodiversidad, sino por sus estructuras y edificios volcánicos similares geomorfológicamente a algunos existentes en Marte (Fig. 1). La petrología y geoquímica de determinadas zonas de la isla se han utilizado también como referencia en las investigaciones del planeta rojo (Stolper *et al.*, 2013; Lalla *et al.*, 2015a, b, 2016). Entre los ejemplos más importantes se encuentran las siguientes regiones: la región de Igueste con formación de lavas almohadilladas de una emisión volcánica basanítica (8 Ma) y otra basáltica alcalina (5,2 Ma), el afloramiento de los Azulejos (en la región de Ucanca), el vulcanismo histórico (erupciones con menos de 500 años de antigüedad) y la Caldera de las Cañadas (Lalla *et al.*, 2015a, b, 2016).

La Caldera de las Cañadas presenta una gran diversidad geomorfológica y compleja en donde se puede apreciar los efectos de colapsos como son las depresiones en los afloramientos (Fig. 1c, e y f). Aunque se han planteado muchas hipótesis sobre el origen de la Caldera, actualmente ninguna de ellas ha sido aceptada totalmente por la comunidad científica (Marti y Gudmundsson, 2000; Carracedo, 2011). La Caldera de las Cañadas se puede considerar en parte en analogía con la Caldera del Monte Olimpo en Marte ya que la estratigrafía y geomorfología de ambas es muy similar, aunque las dimensiones de ambas sean muy distintas (Lalla *et al.*, 2015b).

Las erupciones históricas hacen referencia a las erupciones que han sido registradas desde la colonización de las Islas Canarias (Lalla *et al.*, 2015a, 2019a, b). Dichas erupciones han sido catalogadas como zonas de interés para su analogía con Marte debido al vulcanismo joven y el carácter puramente basáltico de las muestras (Fig. 1b y d). De esta manera, estos afloramientos se suelen usar para compararlos con las regiones donde se encuentran las primeras erupciones volcánicas marcianas (vulcanismo antiguo) y son importantes cuando se estudia la posible existencia de vida en el pasado geológico de Marte.

El afloramiento de los Azulejos es una formación macroestructural que forma parte de la Caldera de las Cañadas y presenta una gran variedad de procesos geoquímicos y geológicos, alteración hidrotermal, actividad de fumarolas o emisión de gases difusos, que dan como resultado una argilización de los materiales volcánicos (Galindo *et al.*, 2005). Estos procesos se ponen de manifiesto o se evidencian mediante las distintas coloraciones (azul, verde, amarilla y blanca) que presenta dicho afloramiento (Fig. 1a). La mineralización hace referencia, en general, a un enriquecimiento en minerales que se corresponde a una combinación de zeolitas (analcima) y otras arcillas (esmectita e illita) y se debe a la actividad de fumarolas y a la argilización de los minerales primarios. Por otro lado, se pueden observar texturas en forma de hongos y vetas que se corresponden a sulfatos y óxidos de hierro y manganeso (Galindo *et al.*, 2005; Lalla *et al.*, 2016). Este tipo de alteración apodado de tipo “Azulejos” ha sido presentado como posible análogo debido a que la mineralogía marciana ha sido alterada posiblemente por las actividades fumarólicas y el hidrotermalismo durante las edades más tempranas del vulcanismo marciano (Lalla *et al.*, 2016).

Recientemente se ha presentado que las erupciones submarinas correspondientes a otras zonas de las Islas Canarias tienen una gran relevancia para el contexto astrobiológico (Lalla *et al.*, 2019a, b). Es el caso de las muestras de la erupción submarina de Restinga (Isla del Hierro, Islas Canarias) en 2011 que fueron analizadas y estudiadas mediante espectroscopía Raman, Difracción de Rayos X, y Microscopía electrónica. Estos resultados demostraron la hipótesis de Brasier *et al.* (2011) sobre las pumitas flotantes y su relevancia como posible sustrato para el origen de la vida, así como la hipótesis de Martínez-Frías *et al.* (2012). Dicha hipótesis propone que la pumita y materiales volcánicos como los procedentes de la erupción de la Isla del Hierro podrían haber tenido un papel importante en el

origen de la vida en la Tierra, y a su vez, haber proporcionado un hábitat importante para las primeras comunidades de microorganismos. Esto se debe a las siguientes propiedades que presentan dichos materiales volcánicos: 1) la relación superficie-área-volumen es la más alta conocida para cualquier tipo de roca; 2) es el único tipo de roca que flota en una interfaz aire-agua durante largos períodos de tiempo; 3) están sometidas a una amplia variedad de condiciones; y 4) presentan la capacidad para absorber metales, compuestos orgánicos, fosfatos y catalizadores orgánicos como zeolitas y óxidos de titanio (Brasier *et al.*, 2011; Martínez-Frías *et al.*, 2012; Lalla *et al.*, 2019b)

Además de los estudios de carácter geomorfológico, mineralógico y geoquímico, los análogos de las Islas Canarias se vienen utilizando para realizar pruebas de prototipos de futuras misiones planetarias como estudios de ensayos en protocolos de misiones espaciales (Planetary Robotics Vision Scout, 2012; Preston *et al.*, 2013; Gao, 2016). En la actualidad, las zonas anteriormente presentadas (la Caldera de Las Cañadas, Los Azulejos, Vulcanismo Histórico, El Macizo de Anaga) han sido anexadas a Planetary Terrestrial Analogues Library (PTAL), en donde se ha detallado los análisis realizados con

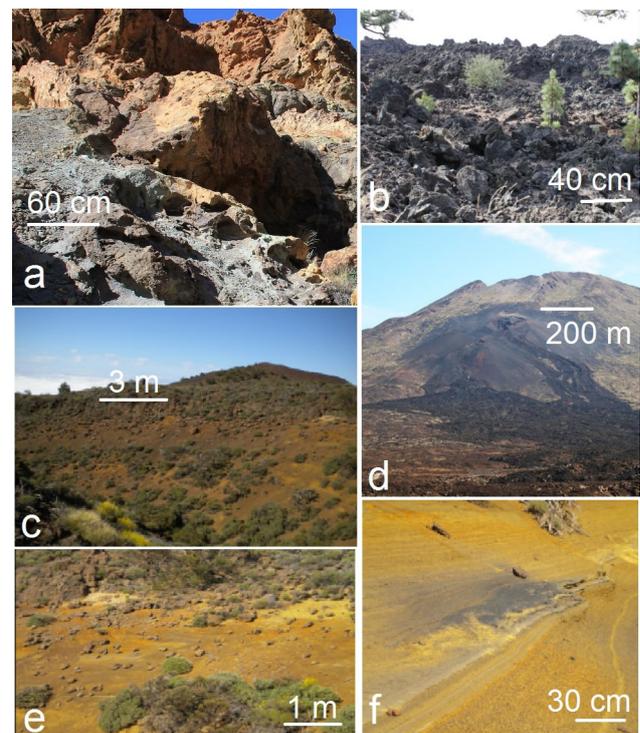


Fig. 1.- Afloramientos de la Isla de Tenerife, considerados análogos de Marte: a) Afloramiento de Los Azulejos, donde se observa el proceso de argilización de los materiales volcánicos mediante las distintas coloraciones (azul, verde, amarilla y blanca) que presenta dicho afloramiento; b) Volcán del Chinyero, siendo este un entorno volcánico íntegramente basáltico constituido por conos, lavas y malpaís que se establecen a modo de islotes; c) La Caldera de las Cañadas (posee una gran diversidad textural mineralógica debido a las anomalías en la distribución de la permeabilidad del material volcánico y las emisiones difusas a largo de la Caldera); d) Narices del Teide (donde se pueden apreciar las bocas que dieron lugar a varias coladas, lavas y piroclastos que se extienden por el sector sur de la Caldera de las Cañadas); e) y f) Izaña (Caldera de las Cañadas).

espectroscopía Raman e Infrarroja, Microscopía Electrónica y Difracción de Rayos X entre otros (Veneranda *et al.*, 2019). De esta manera, la investigación continua de este tipo de zonas es de gran importancia para: 1) incrementar nuestro conocimiento sobre el pasado geológico de Marte (actividad volcánica); y 2) probar nuevos prototipos para misiones espaciales como las futuras misiones ESA-ExoMars y NASA-Mars2020 (Rull-Pérez y Martínez-Frías, 2006).

Por otro lado, estos ambientes volcánicos podrían usarse como entornos para misiones simuladas a Marte donde se combina la interacción de científicos e ingenieros que ejecutan actividades simulando una misión planetaria, instrumentación, prototipos y simulación de situaciones durante una misión (Groemer *et al.*, 2016). Actualmente, el Foro Austríaco del Espacio (Space Austrian Forum, OeWF) ha llevado a cabo misiones simuladas en distintos entornos como glaciares (simulando la zona polar del planeta marciano), cuevas en zonas de montañas (simulando las cuevas marcianas) y zonas de alteración ácida (Rio Tinto, simulando un Marte temprano), entre otros (Groemer *et al.*, 2010, 2016; Salotti *et al.*, 2015). Este tipo de misiones simuladas se han realizado en otros entornos volcánicos como las islas de Hawaii (Lim *et al.*, 2010), pero nunca en ciertas zonas de Tenerife a pesar de que cumplen con los requerimientos necesarios para este tipo de misiones:

1) Es un complejo volcánico y mineralógico de interés para estudios planetarios relacionados con Marte y se encuentra registrado en el catálogo de análogos terrestres de la Agencia Espacial Europea (ESA) para llevar a cabo pruebas de misiones espaciales simuladas.

2) Se ha comprobado el funcionamiento de instrumentos que viajarán a Marte y prototipos que se han propuesto para futuras misiones espaciales en los distintos afloramientos mencionados.

3) Se han realizado instrucciones a astronautas en otras islas como la isla de Lanzarote.

La técnica principal empleada en el presente trabajo es la espectroscopía Raman, ya que es una técnica de análisis muy relevante para exploración espacial. Actualmente, uno de los primeros sistemas Raman que viajará a Marte será el Raman Laser Spectrometer (RLS) a bordo de la misión ESA-ExoMars en colaboración con Roscosmos. Además, Roscosmos contribuirá con el sistema de descenso en el planeta rojo en cooperación con la Agencia Espacial Europea (Rull *et al.*, 2017). El instrumento RLS es uno de los tres instrumentos incluidos en el laboratorio analítico del rover de ExoMars y representa uno de los primeros sistemas Raman en el mundo calificados para misiones espaciales. Estos instrumentos analizarán muestras de la sub-superficie marciana, a 2 metros de profundidad, en busca de orgánicos o restos de vida presente o pasada, pero también para estudiar la composición mineralógica del planeta y empezar a comprender la geología de la zona. El instrumento RLS permite realizar análisis fiables y rápidos, obteniendo una caracterización mineralógica completa incluso de muestras heterogéneas, gracias a que trabaja a escala micro, pero analizando múltiples puntos de la muestra. Las principales ventajas de la espectroscopía Raman en general son: 1) es no destructiva, porque la irradiación láser en

la muestra está por debajo del umbral para producir ablación o daños por un aumento drástico de la temperatura de la muestra; 2) no necesita preparación de la muestra; 3) se puede utilizar en modos micro, macro, y tele (según las distancias), sin contacto físico con las muestras; 4) es muy rápida (pueden registrarse espectros con condiciones óptimas en pocos segundos); y 5) las bandas espectrales proporcionan caracterización estructural definitiva de la composición del material (Rull *et al.*, 2017). Además, la espectroscopía Raman también posee algunas desventajas que serán cubiertas mediante la combinación analítica de los otros instrumentos. Entre las desventajas más grandes cabría mencionar: 1) el efecto de fotoluminiscencia de materiales que contengan trazas de tierras raras puede enmascarar la información obtenida mediante espectrometría Raman; 2) la potencia del láser usado puede causar alteración de ciertos compuestos orgánicos y minerales debido a sensibilidad al quemado láser o termolabilidad; 3) el efecto Raman necesita de una estructura molecular o cristalina.

En este trabajo, se presentan los resultados de análisis espectroscópicos obtenidos en una nueva zona de interés de la isla de Tenerife, la zona de Chamorga. Se han incluido análisis mediante la utilización combinada de espectroscopía Raman a distinta longitud de onda, FT-Raman, FT-IR, Difracción de Rayos X (DRX) y Fluorescencia de Rayos X (FRX). La principal motivación de la investigación es presentar esta nueva zona de Tenerife para incluirla como posible análogo volcánico, en combinación con los otros ya existentes, dado su fácil acceso, geomorfología y mineralogía. Esta zona sería de interés para realizar misiones simuladas tanto humanas como robóticas (Groemer, *et al.*, 2016; Osinski *et al.*, 2019a, b). Además, se realiza una comparación con los datos mineralógicos obtenidos en dicha zona y en otras cercanas, en el Macizo de Anaga.

Contexto geológico del afloramiento de Chamorga, Macizo de Anaga

El Macizo de Anaga se encuentra ubicado en el extremo noroeste de la isla de Tenerife y pertenece a la zona de Parques Nacionales de la isla de Tenerife. El macizo posee una extensión de 26 x 12 km con una disposición de todos sus materiales volcánicos orientados con suave inclinación hacia el sur (Figs. 2 y 3). El terreno está conformado por una extensa red de barrancos y riscos. Además, la variedad del entorno geomorfológico se debe a la heterogeneidad de los procesos y materiales de origen volcánico, aunque mayoritariamente dominan los de carácter piroclástico, los cuales se encuentran erosionados en diferentes torrenteras (Ancochea *et al.*, 1990; GrafCAN).

La región se originó mediante dos ciclos principales de formación denominados Primer ciclo y Segundo ciclo, según el Servicio de Cartografía de Canarias (GrafCAN). Las principales formaciones geológicas del Primer ciclo son el Complejo del Arco de Taganana y el grupo volcánico posterior que lo cubre discordantemente, conformado por coladas y escorias basálticas apiladas. Las edades de estas formaciones, obtenidas mediante datación radiométrica de K-Ar, van de 4 a 8 Ma para este tramo (Ancochea

et al., 1990). El Segundo ciclo está conformado fundamentalmente por la Formación de Chamorga y la Formación de Chinamada-Batanes. Según los estudios realizados por Ancochea *et al.* (1990) y el Servicio de Cartografía de Canarias (GrafCAN), las edades para el tramo superior varían entre 3,2 a 3,7 Ma. Atendiendo a estudios más recientes, la región del Macizo de Anaga es una de las más complejas de la isla ya que su geomorfología y geoquímica combina procesos submarinos, erosivos, emisiones volcánicas y de hidrotermalismo (Rodríguez-Losada *et al.*, 2000; Llanes *et al.*, 2005). Es bien aceptado que la región de Anaga pertenece a la serie basáltica antigua de Tenerife (Serie 1), representando la etapa de erosión en la formación del escudo basáltico de la isla (Herve *et al.*, 2004). Las mediciones realizadas mediante 40K-Ar por Herve *et al.* (2004) han mostrado que la región del Macizo de Anaga posee entre 4,9 a 3,9 Ma aproximadamente, siendo más precisas a las ya aportadas anteriormente por Ancochea *et al.* (1990).

En el presente trabajo, se seleccionó la Formación Chamorga debido a la buena exposición y extensión de sus afloramientos ya que aparece principalmente en el sector oriental de la zona de cumbres de la dorsal norte de la isla. Esta zona posee además una gran variedad de entornos geológicos y gran variedad petrológica y mineralógica (Figs. 2 y 3 y Tabla 1) (Ancochea *et al.*, 1990; GrafCAN). De esta manera, la morfología del terreno como inclinación, acumulación de material volcánico, orientación de las estructuras, etc. podrían servir para misiones simuladas de rover como CanMars o CanMoon (Osinski *et al.*, 2019a, b) llevados a cabo por la Agencia Espacial Canadiense (CSA) en la isla de Lanzarote.

Desde el punto de vista mineralógico, en zonas puntuales del Macizo de Anaga se han identificado procesos hidrotermales de mineralización de sílice amorfa rica en hierro, celadonita y óxidos de hierro (Rodríguez-Losada *et al.*, 2000; Bustillo y Martínez-Frías, 2003). Además, otros minerales como calcita, siderita, cuarzo y magnetita fueron también detectados. La zona presenta minerales indicativos de procesos hidrotermales durante las etapas tempranas de formación submarina del macizo, aunque se ha sugerido que la zona puede haber sufrido efectos de alteración como oxidación y posible caolinización.

En ciertas zonas del Macizo de Anaga también se han identificado lavas almohadilladas, siendo parte de las primeras etapas de formación de la isla (Lalla *et al.*, 2015a). Este tipo de formación podría tener analogías con Marte debido a que ciertas formaciones marcianas tienen gran similitud con la geomorfología de Tuyas Terrestres (Leverington, 2011; Martínez-Alonso *et al.*, 2011). En estudios previos, estas lavas almohadilladas fueron estudiadas mediante espectroscopía Raman, espectroscopía Infrarroja y Difracción de Rayos X. Los resultados obtenidos mostraron la existencia de óxidos (magnetita, hematita y sílice amorfa), carbonatos (calcita e hidrotalcita), fosfatos (apatito) y silicatos (piroxenos: augita y diópsido; olivinos: forsterita; y feldespatos y plagioclasas) (Lalla *et al.*, 2015a). De esta manera, la zona del Macizo de Anaga presenta un complejo volcánico donde se han registrado afloramientos plutónicos, sub-volcánicos, submarinos, sedimentos y lavas almohadillas, entre otros (Rodríguez-Losada *et al.*, 2000; Bustillo y Martínez-Frías, 2003).

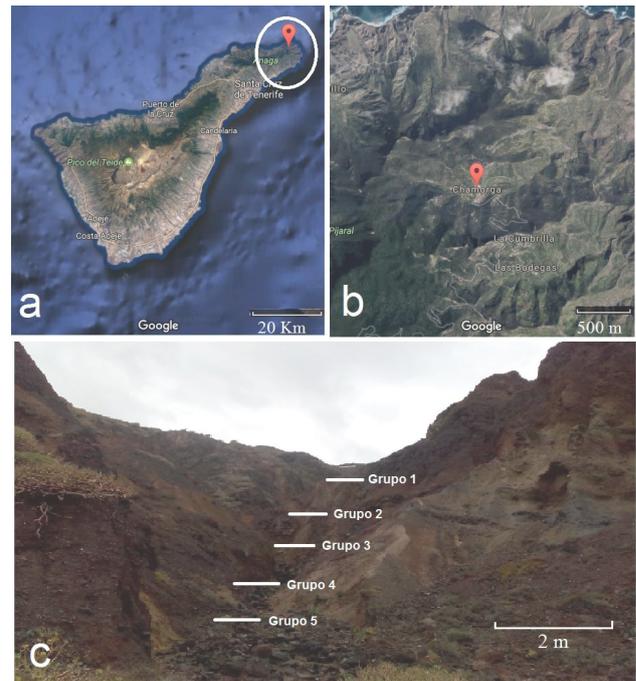


Fig. 2.- Ubicación del afloramiento de la Formación Chamorga (a y b: tomado desde Google Maps) y c) fotografía del afloramiento seleccionado y de las zonas de recolección de los grupos de muestras estudiadas a distintas elevaciones.

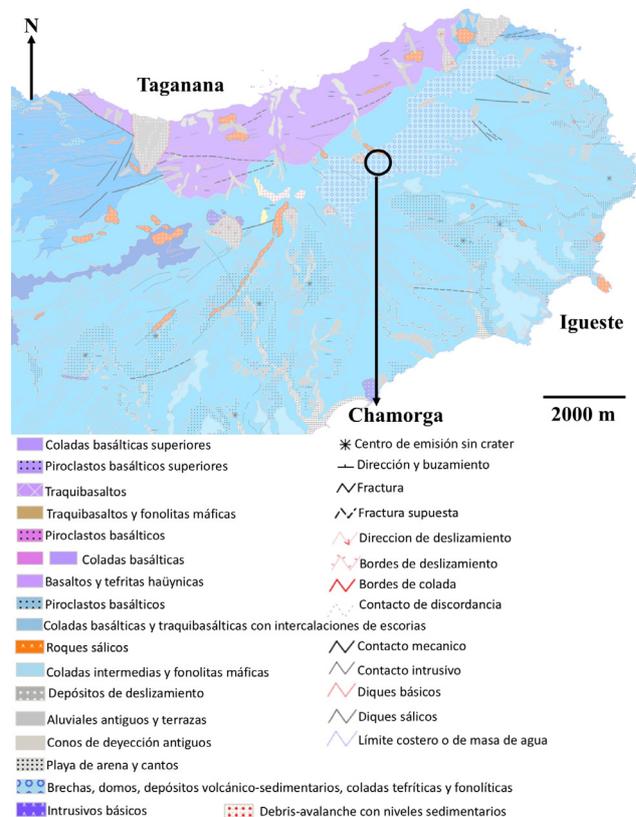


Fig. 3.- Mapa geológico del Macizo de Anaga y región de Chamorga (adaptado del Servicio de Cartografía de Canarias, GrafCAN - visor.grafcan.es/).

Muestreo

La campaña principal de muestreo se llevó a cabo entre 2014 (Septiembre) y 2017 (Julio) donde se recolectaron 19 muestras del afloramiento señalado en la Figura 2. Para ello, se contó con el apoyo de las autoridades del parque nacional siguiendo en todo momento los protocolos establecidos y criterios geotécnicos, seleccionando e integrando un conjunto de muestras que fueran representativas para la realización de los análisis. Las muestras fueron recogidas en el afloramiento de Chamorga en las coordenadas 28°34'21.74"N y 16°09'07.69"O a una elevación de 366 m sobre el nivel del mar por el sendero del barranco hacia el Roque Bermejo, siendo un afloramiento de actividad humana nula y sin contaminación aparente. Las muestras proceden de un afloramiento de brechas, domos, depósitos volcánico-sedimentarios con coladas tefríticas y fonolíticas (Fig. 3), siendo diferentes a los presentados por Lalla *et al.* (2015b) y Rodríguez-Losada *et al.* (2000).

Por otro lado, las muestras fueron seccionadas para estudiar la zona fresca de dichos basaltos y evitar posibles contaminaciones externas como las producidas por actividad biológica. Las muestras se agruparon de acuerdo con las distintas alturas (Fig. 2c): Grupo 1 son las muestras que se corresponden a la zona más alta accesible y sucesivamente bajando hasta llegar al Grupo 5 que se corresponden a la zona más baja siguiendo distintas elevaciones. Dichas muestras fueron catalogadas (Fig. 4) y analizadas mediante espectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR), Difracción de Rayos X (DRX) y Fluorescencia de Rayos X (FRX) y simulador Raman del espectrómetro Raman de la futura misión ExoMars a Marte (RLS).

Metodología y análisis

Los análisis mineralógicos mediante espectroscopía Raman se realizaron en la Unidad Asociada al Centro de Astrobiología de la Universidad de Valladolid. El equipo micro-Raman (con una longitud de onda de 632,8 nm) usado en dichos análisis está compuesto por: 1) un Láser He-Ne de 632,8 nm, de 35 mW de potencia modelo LSRP-3501 Research Electro-Optics; 2) un espectrómetro 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} ; 3) un detector Andor CCD modelo Idus DV420A-OE-130 con una resolución 1024×128 de pixel con un tamaño de pixel de 26×26 μm ; 4) una platina motorizada en 3D: Prior Proscan II modelo

H3V04 con posibilidad de programación automática; 5) un microscopio Nikon modelo Eclipse E600 con posibilidad de magnificación de 10×, 20×, 50× y 100×; 6) un cabezal Raman Jobin-Yvon 633 nm, tipo UMS; y 7) una cámara CCD para microscopio JVC modelo TK-C1381EG PAL con una resolución de 768×576 píxeles. El software usado para las medidas pertenece al paquete informático Matlab desarrollado para HoloSpec donde se encuentra automatizado el método de medida. Las medidas FT-Raman con una longitud de onda de 1064 nm se realizaron con un sistema Bruker RFS100/S. El sistema está equipado con un láser Klasech, Senza series (1064 nm) y un detector CCD Bruker D418-T. Las condiciones experimentales fueron una apertura de rendija de 10 mm, una resolución de 4 cm^{-1} y una velocidad de escaneo de 1.6 KHz con 1024 acumulaciones.

Las medidas de espectroscopía Raman con una longitud de onda de 532 nm, se realizaron mediante un equipo Raman compuesto por: 1) un sistema láser Elforlight G4-30 PSU; 2) un cabezal Raman Kaiser OSI HFPH-FC-S-532 acoplado a un objetivo Zeiss 20x LF; y 3) un espectrómetro y una cámara CCD de un equipo Horiba-JY Induram. El diámetro de *spot* láser sobre las muestras fue de 100 μm aproximadamente y la potencia de láser de 5 mW. El tiempo de medida, integración y acumulaciones fueron variables dependiendo de la fluorescencia que muestra la zona estudiada. El análisis mineralógico se ha realizado mediante un análisis de identificación de picos mediante

Formaciones geológicas	Descripción petrológica	Mineralogía
Brechas, domos, depósitos, coladas tefríticas y coladas fonolíticas-máficas	El material dominante se corresponde a rocas a modo de brechas muy compactas donde destacan pequeños microlitos feldespatoideos y cristales alterados de feldespatoideos	Feldespatos Sílice amorfa Óxidos de hierro Piroxenos
Coladas intermedias y fonolitas máficas	Se constituyen básicamente por lavas sub-horizontales muy cercanas a las cumbres y organizadas con buzamiento hacia el mar. Las coladas fonolíticas se encuentran con extensiones en horizontal de hasta 100 m. La naturaleza mayoritaria es tefrito-fonolíticas con gran cantidad de feldespatos	Feldespatos Plagioclasas Óxidos Anfibol Olivino (posiblemente)

Tabla 1.- Resumen de las especies minerales y descripción petrológica de los distintos afloramientos en la Formación Chamorga realizado por el Servicio de Cartografía de Canarias (GrafCAN). Disponible en el catálogo de IDE Canarias (Infraestructura de Datos Espaciales de Canarias) – Mapa Geológico de Canarias 2002-2003 (Identificador de proyecto: Spagrafcán_131MGEO2003_20160101).

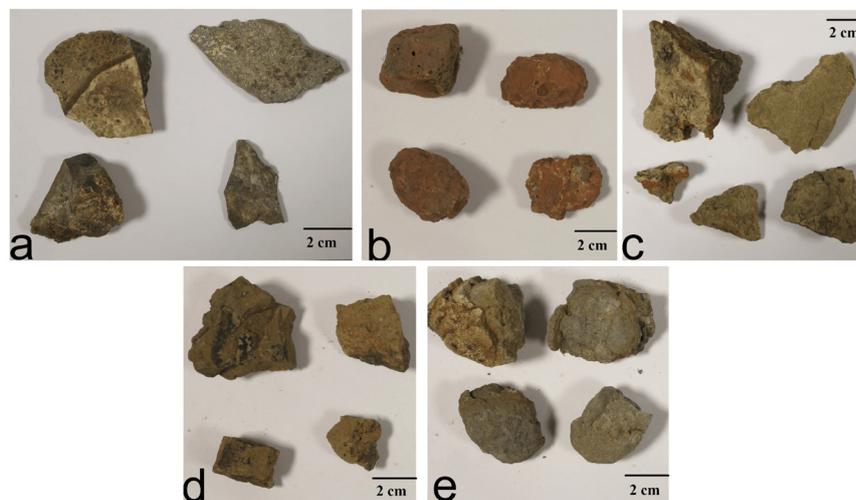


Fig. 4.- Catalogación de las muestras recogidas en la zona de Chamorga: a) Grupo 1, b) Grupo 2, c) Grupo 3, d) Grupo 4 y e) Grupo 5.

el programa Crystal Sleugh del proyecto RRUFF (Lafuente *et al.*, 2015) y los sistemas de análisis que serán usados en la misión ExoMars (Hermosilla *et al.*, 2012). Además, se utilizaron métodos de caracterización mineralógica Raman detallados a lo largo del manuscrito. El protocolo seguido para el tratamiento de los datos, previo al análisis, se ha basado en la corrección del ruido de fondo, eliminación de ruidos de la señal (*denoising*) y renormalización del espectro Raman mediante software como OPUS Bruker y Origin 8.0 (Ferraris *et al.*, 2012). El software OPUS cuenta con varios paquetes matemáticos como: 1) algoritmos Filtros Savitzky Golay, filtros FFT, etc. para eliminación de ruido; 2) corrección de la línea de base mediante Splines o mediante corrección polinómica de manera interactiva; y 3) deconvolución de bandas mediante ajustes de picos gaussianos, lorentzianos o Voigt dependiendo del espectro. Además, se usaron otros programas específicos desarrollados para los futuros análisis de datos del futuro instrumento RLS de la misión ExoMars (Lopez-Reyes *et al.*, 2020).

Las medidas DRX se tomaron mediante un sistema de difracción portátil comercial Terra-Insitu basado en el Chemin TERRA-MSL actualmente a bordo en la Misión NASA-MSL-Curiosity. El instrumento diseñado para DRX-FRX está compuesto por un detector CCD de 1024×256 en 2D refrigerado mediante una celda peltier y un detector (Mn-Ka) de 230 eV para FRX. Además, cuenta con una fuente de cobalto para DRX que puede operar a 30 Kv y 300 uA.

Se recolectaron muestras pequeñas (aproximadamente 10 g), que posteriormente fueron pulverizadas en un mortero de ágata y tamizadas para obtener una granulometría por debajo de las 100 µm mediante un tamiz vibratorio electrónico. Se midió un difractograma por muestra con las condiciones estándar del sistema Chemin (150 acumulaciones) y una duración de 30 min aproximadamente por muestra (4 medidas). La asignación e identificación mineralógica de los distintos patrones de difracción se realizó mediante el programa informático X Powder 2004.04.71 (Martin, 2004) con fichas PDF-2 (Power Diffraction file de ICDD año 2010) junto con las fichas AMCSD (American Mineralogist Crystal Structure Database) pertenecientes a la base de datos RRUFF. El método seguido para la identificación de los patrones de difracción se ha basado en: 1) sustracción del ruido de fondo; 2) asignación de los picos de interés (automática con una comprobación manual); 3) selección de las posibles especies minerales comparando con la literatura y la coincidencia de picos; y 4) cuantificación teniendo en cuenta la mineralogía seleccionada anteriormente (Martin, 2004). El método de cuantificación seguido ha sido el que se encuentra presente en el programa X powder, donde dicha cuantificación se hace sobre el perfil completo del difractograma experimental por métodos no lineales de mínimos cuadrados. Los minerales identificados se ajustan a los registros de la base de datos PDF-2 (Power Diffraction file de ICDD año 2010) teniendo en cuenta intensidad, posición de los picos y la corrección de absorción. Además, se aplican los métodos normalizados mediante RIR (Reference Intensity Ratio, Relación de Intensidad de Referencias) con respecto a la base de datos disponible (Martin, 2004). Los análisis DRX de muestras poli-cristalinas, y cuantificación se basan en la relación que existe entre las intensidades de los picos de difracción de

una fase dada con la abundancia de dicha fase en una mezcla. El método (RIR) en el presente trabajo usa el sistema desarrollado por Chung (1974), entre otros, debido a que es un sistema sencillo, rápido, ampliamente usado y eficaz. Además, la metodología RIR proporciona resultados confiables con un mínimo esfuerzo por muestra y no requiere el uso de complicadas curvas de calibración. En su forma general (1), el método RIR se basa en (1):

$$RIR_{i,s} = \left(\frac{X_s}{X_i}\right) \left(\frac{I_{(hkl)i}}{I_{(hkl)'s}}\right) \left(\frac{I_{(hkl)'s}^{rel}}{I_{(hkl)i}^{rel}}\right) \quad (1)$$

donde X corresponde a la fracción en peso, $I_{(hkl)}$ es la intensidad de difracción de rayos X en un plano seleccionado, I^{rel} es la intensidad relativa de difracción de rayos X en un plano seleccionado y los subíndices *i* y *s* son la fase por identificar y la fase usada como estándar correspondientemente. Cuando se identifican y se obtiene que todas las fases en una mezcla son conocidas, como también sus patrones de difracción con sus Relaciones de Intensidad de Referencias (RIR), la suma de todas las fracciones es igual a 1. Chung (1974) estableció que se puede usar un sistema de n ecuaciones para resolver las n fracciones de una muestra α sin la necesidad de una muestra spike a la muestra analizada en cuestión mediante la siguiente ecuación (2):

$$X_\alpha = \frac{I_{(hkl)\alpha}}{RIR_\alpha I_{(hkl)\alpha}^{rel}} \left[\frac{1}{\sum_{j=1}^{\#fases} \left(I_{(hkl)'\alpha}^{rel} / RIR_j I_{(hkl)'j}^{rel} \right)} \right] \quad (2)$$

Pero dicho método a pesar de su rapidez y simplicidad presenta ciertas limitaciones que serán discutidas en la correspondiente sección de los resultados de DRX.

Las mismas muestras fueron también analizadas mediante el Simulador del sistema ExoMars RLS, el mejor instrumento analítico que, por diseño óptico, modo de operación y propiedades espectrales permite simular los datos Raman que el RLS obtendrá en Marte durante la misión ExoMars (Lopez-Reyes *et al.*, 2013; Rull *et al.*, 2017). Las medidas adquiridas con el simulador RLS sobre superficies en polvo de cada muestra se realizaron en modo automático (adquiriendo un total de 40 espectros por muestra, con el tiempo de integración calculado automáticamente y el número de acumulaciones en cada punto). La longitud de onda del láser es 532 nm y el tamaño de spot de 50 µm. Los parámetros de adquisición se ajustaron automáticamente en cada punto.

Resultados de espectroscopía Raman, DRX y FTIR-ATR

En la Tabla 2 se resume la mineralogía detectada en las distintas muestras a partir de los análisis realizados mediante espectroscopía Raman con una excitación de 633, 532 y 1064 nm, DRX y espectroscopía Infrarroja (FTIR-ATR). Los materiales se han clasificado según las especies minerales siguiendo el orden de la clasificación de Dana (Palache *et al.*, 1952).

Análisis Raman

En la Figura 5 se muestran los espectros de los minerales más representativos hallados en las distintas muestras con las distintas longitudes de onda usadas.

Entre los óxidos se ha detectado hematita con las vibraciones a 211, 225, 245, 395, 305, 410, 490, 607 cm^{-1} y el magnón a 1323 cm^{-1} . Las bandas situadas a 245, 291 y 411 cm^{-1} son más anchas debido a su bajo grado de cristalización. Estos resultados se encuentran en consonancia con los obtenidos por otros autores como Rull *et al.* (2004). Siguiendo los criterios establecidos por otros autores para la identificación de la hematita, las bandas principales que se seleccionaron para su caracterización han sido las que se encuentran en 225, 290 y 607 cm^{-1} (Das y Hendry, 2011). Por otro lado, la magnetita natural presenta sus bandas características a 300, 504, 550 y 660 cm^{-1} aproximadamente. En nuestro caso, la vibración más notable es la que se encuentra a 660 cm^{-1} aunque la posición es variable desde 655 a 670 cm^{-1} . Las bandas de la región de 500 a 550 cm^{-1} son mucho más débiles y se encuentran enmascaradas con otras especies minerales como óxidos o feldespatos (Das y Hendry, 2011). Wang *et al.* (2004) recomiendan que en el caso de muestras naturales donde la magnetita presenta mezclas se debe usar la vibración a 660 cm^{-1} , como se ha procedido en este caso. Pero también es necesario encontrar las otras bandas nombradas anteriormente para confirmar la especie mineral.

Los óxidos de tipo cromita son una estructura tipo espinela que presenta las principales vibraciones a 685 cm^{-1} con un hombro a 650 cm^{-1} (hombro: banda de menor intensidad que se solapa parcialmente). Además, otras bandas pueden ser observadas en los espectros Raman de la cromita y estas se encuentran a ~610, ~520 y ~450 cm^{-1} . La variación en posición de la banda principal a 685 cm^{-1} se puede atribuir a la variación de estequiometría de los elementos Cr^{3+} , Al^{3+} y Fe^{3+} . En el trabajo Wang *et al.* (2004) se realizó un estudio detallado mediante espectroscopía Raman de óxidos con

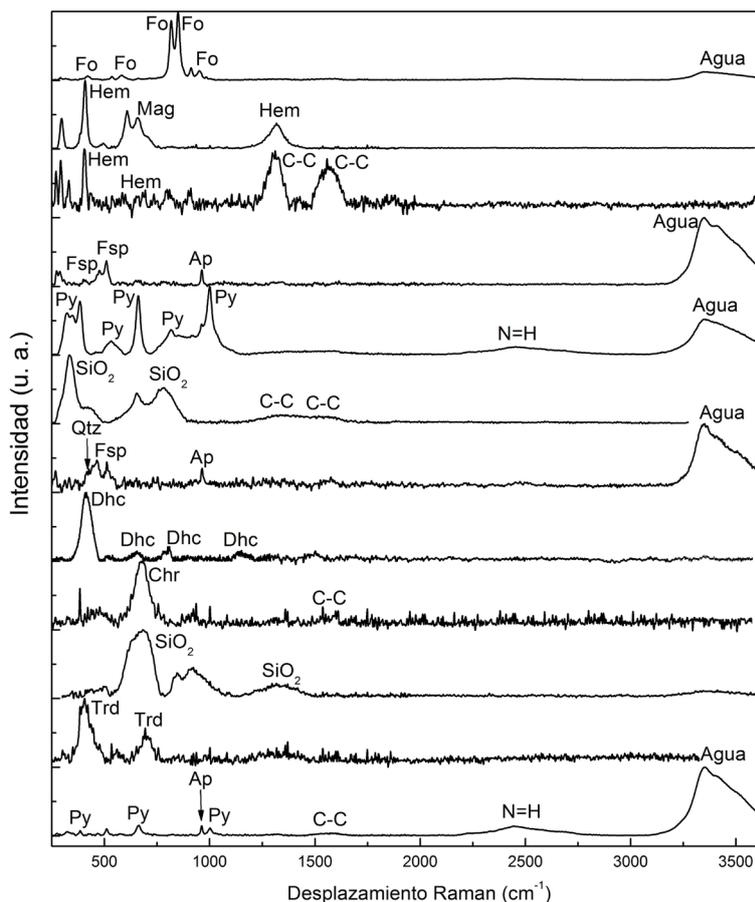


Fig. 5.- Espectro Raman de las fases minerales más representativas del afloramiento de Chamorga. Abreviación de los minerales: hematita (Hem), magnetita (Mag), goethita (Gt), feldespato (Fsp), apatito (Ap), piroxeno (Py), forsterita (Fo), Sílice amorfa (SiO_2), cromita (Chr), cuarzo (Qtz), orgánico (material carbonáceo vibración C-C), tridimita (Trd), dachiardita (Dhc) y vibraciones N=H.

Minerales y compuestos	Chamorga				
	Raman	DRX	FTIR-ATR	Grupo de muestras	Posición de las bandas Raman (en $\sim \text{cm}^{-1}$)
Óxidos					
Magnetita	X	X		1, 3, 4, 5	300, 504, 550 y 660
Hematita	X	X		1, 2, 5	211, 225, 245, 395, 305, 410,
Goethita	X	X		1	244, 299, 385, 480, 550 y 681
Rutilo	X			5	235, 448, 609 y 810
Mg-cromita	X			2, 3, 4, 5	610, 520, 450, 650 y 685
Cuarzo	X	X		1, 2, 4	205, 355 y 463
Trimidita	X			2, 3	403, 422, 449 y 457
Sílice amorfa	X		X	1, 2, 3	450-490, 605, 800 y 1250
Fosfatos					
Apatito	X			1, 2, 3, 4	563, 960 y 1017
Silicatos					
Dióxido	X	X	X	1, 2, 3, 4, 5	666 y 1008
Augita	X	X	X	1, 2, 3, 4, 5	660 y 1000
Forsterita	X	X		1, 4, 5	820 y 850
Anortoclasa	X			1, 2, 3, 4, 5	167, 279, 474 y 511
Albita	X	X		1, 2, 3, 4, 5	160, 183, 289, 407, 478 y 507
Labradorita	X			1, 2, 3, 4, 5	184, 280, 480, 510 y 570
Analcima	X			1, 4	384, 480 y 1100
Zeolita (sin clasificar)		X		1	390-470
Dachiardita	X	X		2, 3	420 y 1100
Illita	X	X	X	1, 2, 3, 4, 5	465 y 650-750
Orgánico*	X		X	1, 2, 3, 4, 5	1350, 1577, 1621 y 2900

Tabla 2.- Resumen de las especies minerales detectadas mediante espectroscopía Raman, DRX y FTIR-ATR. *(material carbonáceo a través de las bandas C-C y C-H).

variaciones en Fe-Ti-Cr en su composición de estequiometría y se presentó una clasificación y distribución de las soluciones sólidas de tipo octaédrico y tetraédrico respecto de las posiciones de las bandas Raman más importantes. En la Figura 6 se presentan los resultados obtenidos en dicho estudio y una comparación con las muestras analizadas en este trabajo, en donde se puede apreciar que la magnetita de Chamorga corresponde a magnetita tetraédrica y octaédrica y cromita con gran concentración de Mg²⁺ en su composición.

Otro óxido de hierro analizado en las muestras es la goethita. Las vibraciones Raman de este mineral se encuentran a 244, 299, 385, 480, 550 y 681 cm⁻¹ siendo utilizadas por otros autores para su identificación (de Faria y Lopes, 2007; Hanesch, 2009). Sin embargo, la vibración a 680 cm⁻¹ debe tomarse con precaución debido a que está fuertemente influenciada por el grado de cristalización (Das y Hendry, 2011; Hanesch, 2009). Así, las vibraciones más destacables para la identificación de la goethita en las mezclas basálticas son las ubicadas en 300 y 385 cm⁻¹ (Das y Hendry, 2011). En varias de las muestras se ha detectado una gran concentración de óxidos de hierro que corresponden fundamentalmente a los procesos de alteración hidrotermal de la zona, como han confirmado otros autores (Rodríguez-Losada *et al.*, 2000; Bustillo y Martínez-Frías, 2003).

El cuarzo (SiO₂) posee una vibración muy intensa a 463 cm⁻¹ y otras vibraciones menos intensas a 355 y 205 cm⁻¹ que en algunos casos no fueron detectadas debido al solapamiento de otras especies minerales (Zotov *et al.*, 1999). El grado de cristalización de la sílice puede estudiarse mediante espectroscopía Raman atendiendo al FWHM de la banda principal en ~460 cm⁻¹ ya que cuanto más ancha es la banda, más bajo es el grado de cristalización. Otro método para relacionar la sílice amorfa y la sílice con más alto grado de cristalización es teniendo en cuenta las vibraciones en 520 cm⁻¹ y la banda de cristalización entre 460 y 480 cm⁻¹ (Deschaines *et al.*, 2009). De esta manera, realizando un cálculo basado en la relación de las integrales de dichas bandas es posible estimar el grado de sílice amorfa que se encuentra en dichas muestras. En el presente estudio, las vibraciones se han encontrado enmascaradas por

las de otras especies minerales, de modo que no se han obtenido resultados concluyentes como proponen otros autores (Deschaines *et al.*, 2009). Otro método que puede aplicarse para obtener la presión residual (retención de la tensión de tracción o los remanentes de la tensión residual durante la formación) es mediante curvas de calibración ($\Delta\omega$) y los estándares obtenidos y desarrollados por Enami *et al.* (2007). La función $\Delta\omega$ se define como la diferencia en ω_1 y ω_2 entre el estándar de cuarzo α y la muestra de la siguiente manera: $\Delta\omega_1 = \omega_1(\text{estándar}) - \omega_1(\text{muestra})$, y $\Delta\omega_2 = \omega_2(\text{estándar}) - \omega_2(\text{muestra})$. Los valores de ω_1 son la distancia

desde la vibración a 464 cm⁻¹ hasta la vibración a 205 cm⁻¹. Por otro lado, el valor de ω_2 es la distancia entre la vibración a 205 cm⁻¹ y la vibración a 127 cm⁻¹ (Enami *et al.*, 2007). Debido al solapamiento de las bandas en cuestión, no fue posible determinar la tensión residual del proceso de formación del cuarzo. La tridimita fue puntualmente detectada en el Grupo 3 de las muestras recolectadas donde se puede observar que las vibraciones principales se deben a los modos de estiramiento (*stretching*) y de flexión (*bending*) de los enlaces entre Si y O (Si-O-Si). Las bandas Raman de la tridimita se encuentran ubicadas en ~403, ~422, ~449 y ~457 cm⁻¹ (Morris *et al.*, 2016).

El óxido de titanio detectado se corresponde al rutilo y se puede identificar por medio de sus bandas Raman en 235, 448, 609 y 810 cm⁻¹ aproximadamente (Balachandran and Eror, 1982; Lukačević *et al.*, 2012). Estos minerales suelen ser muy comunes como minerales accesorios en los entornos volcánicos productos de un posible proceso de alteración.

En el caso del fosfato (apatito), las vibraciones Raman se encuentran fundamentalmente en 563, 960 y 1017 cm⁻¹ comparando con otros autores (Zattin *et al.*, 2007). La simetría del apatito se corresponde a una de tipo T_d, la cual, según las referencias consultadas, genera los modos vibracionales A₁ (*stretching* a 960 cm⁻¹), F₂ (*antisymmetric stretching* a 1017 cm⁻¹) y el otro modo F₂ (*antisymmetric bending* a 517 cm⁻¹). En el caso de las muestras de Chamorga, las vibraciones principales para su identificación coincidieron con las vibraciones a 960 y 1017 cm⁻¹. El origen de este mineral se corresponde a un mineral accesorio, siendo detectado en combinación con las zeolitas.

Entre los minerales primarios, los piroxenos pueden distinguirse mediante las bandas a ~660 y ~1000 cm⁻¹ (Wang *et al.*, 2001; Lalla *et al.*, 2015a), pero el diópsido y la augita presentan ciertas diferencias en la zona de vibración entre 200 y 400 cm⁻¹. La correcta identificación se realizó mediante los métodos desarrollados por Wang *et al.* (2001) (Fig. 7), donde la identificación visual de los piroxenos se realiza teniendo en cuenta las posiciones de las bandas Raman principales. Otro método de interés para la identificación de piroxenos es mediante curvas de cali-

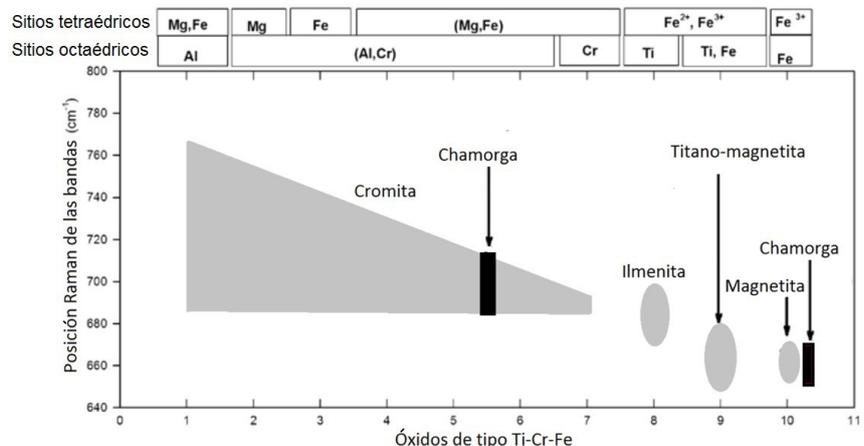


Fig. 6.- Distribución de las posiciones de las bandas Raman de cromita, ilmenita, ulvoespinela/titano-magnetita, magnetita y sus soluciones sólidas de tipo octaédrico y tetraédrico (tomado y traducido de Wang *et al.*, 2004). Se indican los resultados correspondientes al afloramiento de Chamorga en negro.

bración obtenidas a través de las posiciones de las distintas bandas Raman. En el presente trabajo se recurrió fundamentalmente a las siguientes dos ecuaciones (3) y (4) (Huang *et al.*, 2000):

$$(3) Fe_{(2)} = 10406 - 15.649 (Px_2)$$

$$(4) Fe_{(3)} = 1415 - 4.3554 (Px_3)$$

donde Px_2 se corresponde a la banda Raman en 665 cm^{-1} y Px_3 es la vibración a 325 cm^{-1} . Las ecuaciones de ajuste se basan en la serie diópsido-hedenbergita teniendo en cuenta el contenido en hierro (Fe). Los espectros Raman en las diferentes muestras apuntan a una composición mayoritariamente diópsido-augita (Tabla 3) (Huang *et al.*, 2000; Wang *et al.*, 2001).

El único tipo de olivino detectado es la forsterita con un doblete muy intenso en 820 y 850 cm^{-1} . Cabe destacar, que otros autores (Kuebler *et al.*, 2006) han desarrollado un método de identificación de olivinos para casos en los cuales las vibraciones de dicha especie mineral se encuentren solapadas con las de otros minerales. El método de identificación consiste en la división del espectro Raman por zonas: 1) la región por debajo de 400 cm^{-1} , donde se encuentran los modos rotacionales y traslacionales de la estructura SiO_4 ; 2) la zona entre 400 y 700 cm^{-1} con los modos internos de flexión (*bending*) del grupo SiO_4 ; y 3) los modos internos de estiramiento (*stretching*) entre 700 y 1000 cm^{-1} . Los análisis en las muestras de Chamorga, así como también en los otros afloramientos propuestos de la zona del Macizo de Anaga, se han llevado a cabo con dicho método, permitiendo identificar la familia de olivinos (Lalla *et al.*, 2015a). Además, mediante la distancia relativa del doblete entre 820 y 850 cm^{-1} del espectro Raman y usando los métodos de calibración de Kuebler *et al.* (2006), ver ecuación (5), y de Mouri y Enami (2008), ver ecuación (6), se puede obtener una correcta identificación de la solución sólida mineral Mg-Fe (forsterita y fayalita).

Ambas ecuaciones de calibración tienen en consideración las vibraciones principales, siendo DB_1 (820 cm^{-1}) y DB_2 (850 cm^{-1}). Consultando las referencias se puede establecer la concentración relativa de Mg-Fe. Los resultados muestran composición de olivino Fo_{90-70} mayoritariamente para las distintas muestras (Tabla 4).

$$(5) Fo(DB_1, DB_2) = -206232.988995287 + 80.190397775029 (DB_1) + 399.350231139156 (DB_2) - 0.0424363912074934 (DB_1)^2 - 0.2357973451030880 (DB_2)^2$$

$$(6) Fo(DB_2) = -610.65 + 1.3981 (DB_2) - 0.00079869 (DB_2)^2$$

$$Fo(DB_1) = -3715.8 + 8.9889 (DB_1) - 0.0054348 (DB_1)^2$$

Los feldespatos y plagioclasas suelen presentar en el espectro Raman un doblete o triplete en $460/470$, 480 y $505/510\text{ cm}^{-1}$, el cual depende de la composición. La identificación de anortoclasa, albita y labradorita fue realizada siguiendo los métodos desarrollados por Freeman *et al.* (2008). En el caso de estos tectosilicatos, las vibraciones más intensas se encuentran por debajo de 600 cm^{-1} , en donde se toma en especial consideración la región de 450 a 550 cm^{-1} (Freeman *et al.*, 2008). Pero, además, hay que tener en cuenta: 1) la región de 200 a 400 cm^{-1} producida por los modos rotacionales-traslacionales; 2) la región de 600 a 800 cm^{-1} generada por los modos de la deformación del

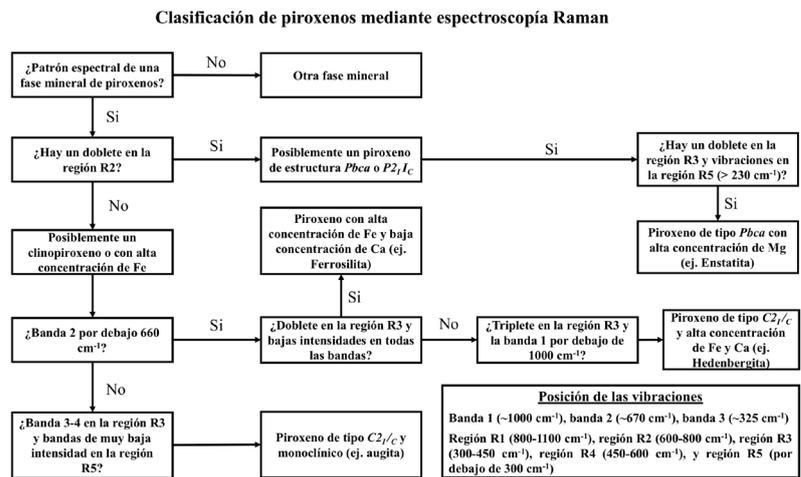


Fig. 7.- Diagrama de flujo para la identificación de piroxenos en el afloramiento de Chamorga. El diagrama de flujo se basa en la identificación de bandas Raman y su patrón, desarrollado por Wang *et al.* (2001).

Grupo de muestras	Clasificación mediante las curvas de calibración Mg/(Mg + Fe + Ca)	Lavas almohadilladas de Igueste + Mg/(Mg + Fe + Ca)
1	Diópsido + ((0.38-0.40) ± 0.1)	Diópsido + (0.4 ± 0.1)
2	Diópsido + ((0.40-0.41) ± 0.1)	
3	Diópsido + ((0.37-0.43) ± 0.1)	
4	Diópsido + ((0.30-0.37) ± 0.1)	
5	Diópsido + ((0.37-0.41) ± 0.1)	

Tabla 3.- Clasificación de los minerales y concentración relativa de Mg# en las distintas muestras comparándose con lavas almohadilladas de Igueste (Huang *et al.*, 2000; Wang *et al.*, 2001; Lalla *et al.*, 2015b).

Grupo de muestras	Clasificación mediante las curvas de calibración Mg/(Mg + Fe)	Lavas almohadilladas de Igueste Mg/(Mg + Fe)
1	Forsterita ₉₀₋₇₀	Forsterita ₉₀₋₈₀ a Forsterita ₆₀₋₄₀
2	***	
3	***	
4	Forsterita ₈₅₋₉₀	
5	Forsterita ₈₅₋₈₅	

Tabla 4.- Clasificación de los olivinos en las muestras y concentración relativa de Mg# en las distintas muestras comparándose con lavas almohadilladas de Igueste (Kuebler *et al.*, 2006; Lalla *et al.*, 2015b).

tetraedro SiO_4 ; y 3) la región de 900 a 1200 cm^{-1} asignada a los modos de estiramiento (*stretching*) de la estructura cristalina (Freeman *et al.*, 2008). Las medidas Raman apuntan a la detección de anortoclasa, albita y labradorita en las diversas muestras sin relación mineralógica aparente. La identificación de dichos feldespatos y plagioclasas se obtuvo mediante deconvolución de bandas mediante ajustes de bandas gaussianas, lorentzianas o Voigt. De esta manera, se identificó la anortoclasa a través de un doblete a ~ 474 y $\sim 511 \text{cm}^{-1}$ principalmente y otra banda menos intensa a $\sim 279 \text{cm}^{-1}$. La albita también presenta sus bandas más intensas mediante un doblete ubicado en ~ 478 y $\sim 507 \text{cm}^{-1}$. Las otras bandas menos intensas de la albita, por debajo de 450cm^{-1} , se han caracterizado parcialmente debido al solapamiento producido por las bandas de otras especies minerales como cuarzo entre otros. De la misma manera, la detección de la labradorita se obtuvo a través de sus bandas principales a ~ 480 , ~ 510 y un hombro a $\sim 570 \text{cm}^{-1}$. En las distintas muestras, la anortoclasa es la especie mineral más detectada. La albita y la labradorita se encuentran de manera puntual en la mayoría de las muestras. Los resultados obtenidos por Freeman *et al.* (2008) muestran que las variaciones estructurales y composición química de los minerales incluidos en el diagrama de fases de composición de feldespatos y plagioclasas se pueden distinguir fácilmente por el patrón espectral en espectroscopía Raman a partir de las posiciones, intensidades de pico relativas y anchos de banda. Las bandas menores presentan demasiada variación como para poder asignarse y poder clasificar los feldespatos y plagioclasas correctamente. En la Figura 8 se muestran las posiciones de las bandas Raman comparadas con los resultados usados como estándares en otras publicaciones (Freeman *et al.*, 2008). Además, hay que destacar que, según Freeman *et al.* (2008), ciertas plagioclasas presentan una variación sin una marcada tendencia en el espectro Raman causado por el contenido de cationes en la estequiometría y su puntual estructura cristalina. Por ejemplo, la labradorita (siendo una plagioclasa entre la

albita y la anortita en el diagrama de fases de composición) presenta las posiciones de la banda entre 508 y 510cm^{-1} , siendo las posiciones Raman de albita entre ~ 506 - 508cm^{-1} y de la anortita entre 503 - 505cm^{-1} (Freeman *et al.*, 2008).

La zeolita detectada se corresponde con analcima, presentando las vibraciones principales a 384 , 480 y 1100cm^{-1} . La vibración más intensa de la analcima se encuentra a 480cm^{-1} y se asigna al tetraedro del aluminio-silicato (la flexión de los enlaces $\text{O}-(\text{Al},\text{Si})-\text{O}$ (*bending*))(Presser *et al.*, 2008). Por otra parte, la segunda banda más intensa está a 1100cm^{-1} siendo producida por el estiramiento (*stretching*) de $(\text{Si},\text{Al})-\text{O}$ del mismo tetraedro y, por último, la banda a 384cm^{-1} se asigna a las vibraciones externas de los enlaces entre los tetraedros (Presser *et al.*, 2008; Frost *et al.*, 2014). En las muestras de Chamorga se han detectado principalmente las vibraciones a 480 y a 1100cm^{-1} , siendo las más usadas para identificar la especie mineral. Con respecto a la banda a 384cm^{-1} , se cree que posiblemente podría estar enmascarada por las bandas de otras especies minerales como hematita o feldespatos, ya que presentan bandas muy intensas en esa región espectral. Otra zeolita detectada puntualmente es la dachiardita cálcica en el Grupo de muestras 3, este mineral presenta las vibraciones causadas por los anillos tetraédricos de SiO_4 y AlO_4 con una banda entre 390 y 470cm^{-1} . La posición de la banda cambia dependiendo de la estequiometría, y en nuestro caso la banda se ubica a 420cm^{-1} correspondiéndose a dachiardita con alta concentración de calcio (Ca) (Mozgawa, 2001).

La illita presenta sus principales bandas en la región entre 420 - 480cm^{-1} , entre 650 - 750cm^{-1} y entre 1000 - 1100cm^{-1} . La banda más intensa de este mineral se encuentra en 460cm^{-1} y es generado por la flexión simétrica del enlace $\text{Si}-\text{O}$ (*bending*) (Farmer *et al.*, 1994; Liu, 2001). El grupo de bandas entre 650 y 750cm^{-1} se pueden asignar a las vibraciones causadas por los enlaces $\text{Al}-\text{O}$. Las vibraciones asimétricas del enlace $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ se pueden asignar a la región espectral Raman entre 1000 - 1100cm^{-1} . Nakamoto (1997) presenta otras bandas generadas por la unidad cristalina

Posiciones de bandas Raman vs Composición binaria

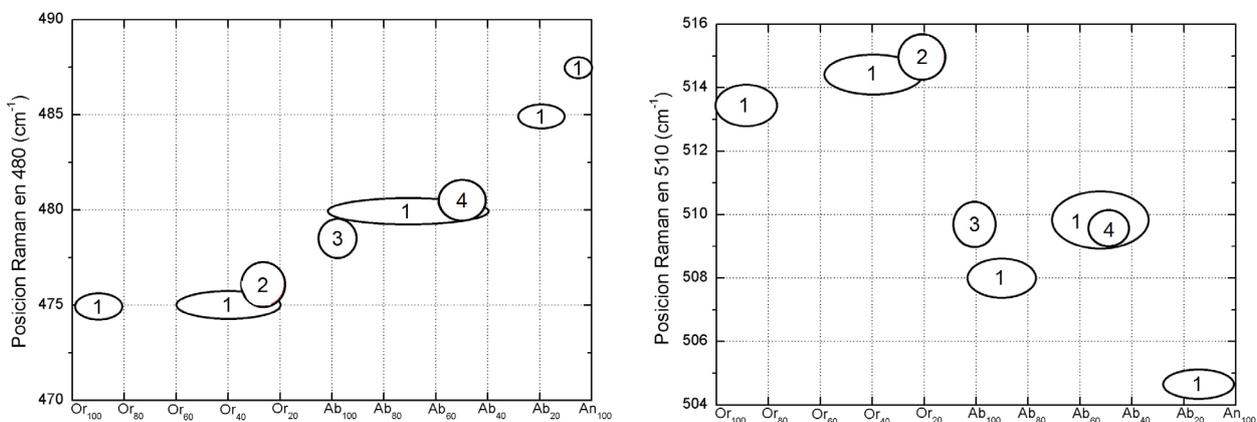


Fig. 8.- Posiciones de las vibraciones Raman de los feldespatos y plagioclasas vs la composición binaria (elaborado a partir de Freeman *et al.*, 2008): 1) estándares usados por Freeman *et al.* (2008), 2) anortoclasa, 3) albita y 4) labradorita detectadas en el afloramiento de Chamorga.

“SiO₄” correspondiente a la estructura de la illita: ν_1 (A₁) entre 750-830 cm⁻¹; ν_2 (E) entre 300-400 cm⁻¹; ν_3 (F₂) entre 800-1000 cm⁻¹; y ν_4 (F₂) entre 450-600 cm⁻¹. Estas bandas pueden sufrir una disminución de intensidad considerable y ensanchamiento de banda debido al efecto de hidratación de las arcillas. De hecho, en las muestras se ha detectado una gran concentración de agua en dichas muestras. Liu (2001) demostró mediante espectroscopía Raman y DRX que los procesos de hidratación y lixiviación producen un gran deterioro de la calidad espectral de las arcillas como la illita.

Los compuestos orgánicos detectados se pueden observar debido a las vibraciones generadas por los enlaces C-C. Estas vibraciones presentan sus bandas principales a 1350 cm⁻¹ (asignadas a las bandas D1 y D2), y a 1577 y 1621 cm⁻¹ (asignadas a la banda G1). Las bandas D1 y D2 se encuentran desde 1300 a 1450 cm⁻¹ y la banda G1 se puede observar a ~1580 cm⁻¹ en conjunto con otras bandas a 1620-1630 cm⁻¹ (Eshelman *et al.*, 2018). Además, las bandas C-H ubicadas entre 2900 y 3100 cm⁻¹ confirman el origen orgánico de las bandas C-C detectadas anteriormente.

La espectroscopía Raman es capaz de predecir la composición elemental de las sílices amorfas y este método ha sido propuesto recientemente por Di Genova *et al.* (2015) y Konstantinidis *et al.* (2019) para este fin. Dicho método se basa en la consideración de que la mayoría de los vidrios volcánicos son de carácter despolimerizado. De esta manera, los espectros se pueden dividir en las siguientes regiones espectrales: 1) las bandas de la región de bajo número de onda entre 250 y 650 cm⁻¹ (generado por las vibraciones de los puentes de oxígeno en la red de SiO₄); 2) las bandas de la región de número de onda de rango medio desde 650 a 850 cm⁻¹ (generado por el efecto combinado de las vibraciones de los estiramientos de Si-O, el movimiento de los Si-O-Si y el movimiento de los iones de Si dentro de la estructura cristalina); y 3) la región de número de onda alta entre 850 a 1250 cm⁻¹, donde las bandas provienen de un efecto estructural causado por la concentración de cationes (Si⁴⁺, Al³⁺, Fe³⁺) y su modificación en la red cristalina (Di Genova *et al.*, 2015, 2016). La base de datos usada para la predicción de los elementos se ordena y está catalogada con respecto a un diagrama TAS (wt% en SiO₂ frente al contenido de Na₂O, MgO, Al₂O₃, FeO, CaO, K₂O en wt%) desde composiciones riolíticas a basálticas. De esta manera, los espectros se ex-

presan mediante una combinación lineal de estos y posteriormente se pueden derivar parámetros matemáticos para cada una de las mezclas incluidas en el modelo. Los parámetros obtenidos se expresan a través de un polinomio de segundo grado para estimar la composición en óxidos de una muestra desconocida utilizando cada espectro Raman correspondiente. El desarrollo detallado puede encontrarse en Di Genova *et al.* (2015, 2016) y Konstantinidis *et al.* (2019). En estas muestras desde el Grupo 1 al Grupo 5, se han medido varios espectros correspondientes a varias muestras y la composición estimada se encuentra detallada en la Tabla 5.

Análisis DRX y FRX

Los resultados de DRX (Difracción de Rayos X) indican para varias de las muestras una mineralogía similar a la obtenida mediante Raman. De esta manera, los óxidos de hierro (magnetita, hematita y goethita), sílices (cuarzo, tridimita posiblemente), piroxenos (augita y diópsido), olivinos (forsterita), fosfatos (posiblemente apatito) y feldspatos (entre algunos sin clasificar y otros como albita),

Grupo	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	PO ₂
1	52,53	0,52	11,09	14,60	0,14	8,74	6,74	3,79	1,25	0,60
1	49,04	0,57	10,73	16,61	0,14	10,29	7,79	3,32	0,75	0,76
1	49,04	0,57	10,73	16,61	0,14	10,29	7,79	3,32	0,75	0,76
2	52,42	0,52	11,08	14,66	0,14	8,78	6,77	3,78	1,24	0,60
2	54,44	0,50	11,23	13,55	0,14	7,92	6,17	4,02	1,52	0,51
3	49,04	0,57	10,73	16,61	0,14	10,29	7,79	3,32	0,75	0,76

Tabla 5.- Predicción estadística elemental Raman de las muestras de Chamorga usando el método matemático (Di Genova *et al.*, 2015) para la predicción de la sílice amorfa.

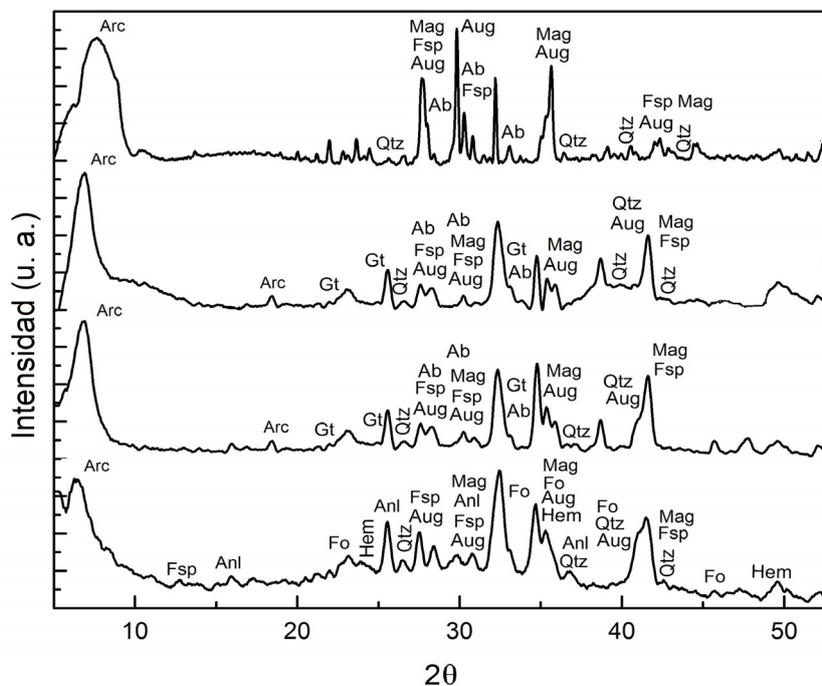


Fig. 9.- Patrones de difracción de algunas muestras representativas del afloramiento de Chamorga (cuantificación en la Tabla 6). Abreviación de los minerales: Fsp (feldspatos), Anl (analcima), Arc (arcillas), Fo (forsterita), Hem (hematita), Qtz (cuarzo), Aug (augita), Mag (magnetita), Gt (goethita), Ab (albita). Solo se encuentran identificados los picos más intensos de las especies minerales mencionadas.

plagioclasas (labradorita) y arcillas (posiblemente illita) han sido hallados.

En el caso de las posibles arcillas detectadas, este grupo mineral no se puede identificar correctamente por DRX sin la medición de las fracciones orientadas de la arcilla (glicolación). Los patrones de difracción se han comparado y se han identificado con ficheros tipo JCPDS y PDF-2 (Fig. 9). Dichos resultados se han basado en la detección realizada mediante espectroscopía Raman. Además, se han obtenido otras fases cristalinas como basanita en las muestras de los grupos 2 y 3, las cuales se encuentran formadas por olivinos, clinopiroxenos, feldespatos y algunas plagioclasas. Además, se ha realizado una semi-cuantificación de la distribución mineralógica en cada una de las muestras mediante el sistema que posee el programa Xpowder a través de cálculos RIR (Relative Intensity Reference). De esta manera, los resultados presentan limitaciones debido a factores como la instrumentación usada, preparación de las muestras y métodos de cálculos. El sistema Terra-Insitu empleado tiene ciertas limitaciones como puede ser la resolución de DRX que se encuentra entre 0.3 a 1°, en comparación con otros sistemas de laboratorio que pueden estar por debajo de 0.1°. En el caso de la metodología empleada, los cálculos semi-cuantitativos basados en RIR son un método universal que utiliza cualquier librería de DRX, capaz de semi-cuantificar usando estándares geológicos conocidos y no es necesario un alto grado de conocimientos cristalográficos. Además, la metodología RIR también presenta ciertas limitaciones. Una de las principales restricciones es que arcillas, zeolitas y ciertos silicatos no poseen una composición química específica y varían dependiendo de la muestra geológica y consistentemente los parámetros de cada reflexión DRX se verán afectados complicando los métodos de cuantificación RIR (Brindley, 1980). Otra limitación se debe a los desórdenes estructurales de algunos estándares geológicos (variación de cationes en la composición mineral) que se ven representados en las intensidades, siendo estos difíciles de

Grupo Muestras 1		
Especie Mineral	%W Xtal	%W Xtal+A
Oxidos de hierro	6,3	5,7
Piroxenos	27,7	25,2
Olivinos	7,7	07,0
Feldespatos	24,9	22,7
Arcillas	33,4	30,4
Fase amorfa		9,2
Densidad 3,06 (g·cm ⁻³)	μ/Dx = 63,6 cm ² ·g ⁻¹	
Especie Mineral	%W Xtal	%W Xtal+A
Oxidos de hierro	9,5	8,1
Arcillas	21,8	18,5
Basanita	17,3	14,7
Piroxenos	20,7	17,5
Feldespatos	30,6	26,0
Fase amorfa		15,0
Densidad 3,24 (g·cm ⁻³)	μ/Dx = 60,1 cm ² ·g ⁻¹	
Especie Mineral	%W Xtal	%W Xtal+A
Oxidos de hierro	4,8	4,3
Arcillas	26,3	18,5
Basanita	9,4	9,3
Piroxenos	11,9	10,6
Feldespatos	46,6	41,5
Fase amorfa		10,9
Densidad 3,15 (g·cm ⁻³)	μ/Dx = 59,9 cm ² ·g ⁻¹	
Especie Mineral	%W Xtal	%W Xtal+A
Oxidos de hierro	9,6	8,8
Basanita	24,2	22,1
Piroxenos	31,7	28,8
Feldespatos	34,5	31,5
Fase amorfa		8,9
Densidad 3,42 (g·cm ⁻³)	μ/Dx = 70,5 cm ² ·g ⁻¹	

Tabla 6.- Cuantificación más representativa de la distribución mineralógica en las muestras catalogadas como Grupo 1 mediante Xpowder.

Grupo Muestras 2		
Especie Mineral	%W Xtal	%W Xtal+A
Piroxenos	19,7	19,7
Óxidos de hierro	49,7	41,4
Arcillas	30,6	25,6
Fase amorfa		16,5
Densidad 3,944 (g·cm ⁻³)	μ/Dx = 50,7 cm ² ·g ⁻¹	
Especie Mineral	%W Xtal	%W Xtal+A
Arcillas	13,9	12,0
Sílice	4,5	3,9
Óxidos de titanio	13,5	11,6
Piroxenos	22,2	19,2
Fosfatos	9,1	7,8
Óxidos de hierro	8,9	7,7
Fase amorfa	27,7	37,7
Densidad 2,93 (g·cm ⁻³)	μ/Dx = 97,1 cm ² ·g ⁻¹	

Tabla 7.- Cuantificación más representativa de la distribución mineralógica en las muestras catalogadas como Grupo 2 mediante Xpowder.

Grupo de Muestra 3		
Especie Mineral	%W Xtal	%W Xtal+A
Arcillas	12,5	11,4
Óxidos de hierro	15,7	14,3
Sílice	15,5	14,1
Piroxenos	18,0	16,4
Feldespatos	38,3	34,9
Fase amorfa		8,7
Densidad 2,753 (g·cm ⁻³)	μ/Dx = 82,9 cm ² ·g ⁻¹	

Tabla 8.- Cuantificación más representativa de la distribución mineralógica en las muestras catalogadas como Grupo 3 mediante Xpowder.

eliminar o corregir (Brindley, 1980). El método de refinamiento y cuantificación Rietveld es más exacto, pero requiere un grado mucho más alto de procesamiento además de medidas más extensas (solamente logradas con equipos DRX de laboratorio). Este método se basa en el uso de todos los picos DRX, como también, el refinamiento de parámetros cristalográficos basado en punto a punto (o paso a paso) del difractograma antes que en la relación de intensidad de cada reflexión (Rietveld, 1969; Bish, 1993).

La presencia de fase amorfa se determina a partir de la dispersión que refleja las propiedades de distribución de intensidad del material amorfo. De esta manera, X Powder genera un factor pseudo-RIR para el material amorfo global que está optimizado para cada tipo de estándar mineral usado y considerando su composición química general (Martin, 2004). El factor de material amorfo se calcula a partir de un paquete estadístico que incluye la desviación estándar de la totalidad de las cuentas del

Grupo de Muestra 5		
Especie Mineral	%W Xtal	%W Xtal+A
Zeolitas	8,9	6,6
Óxidos de hierro	7,0	4,5
Sílice	27,3	25,0
Basanita	48,2	45,6
Arcillas	5,6	2,9
Piroxenos	7,9	5,4
Fase amorfa		32,4
Densidad 3,06 (g cm ⁻³)	$\mu/Dx = 63,6 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	

Tabla 9.- Cuantificación más representativa de la distribución mineralógica en las muestras catalogadas como Grupo 5 mediante X powder.

difractograma y la relación de ‘cuentas cristalinias vs. las cuentas de fondo’, desde los valores inicialmente para dicha cuantificación (Martin, 2004).

Los resultados obtenidos más representativos de los distintos grupos de muestras se encuentran en las tablas 6 a 9. Los minerales detectados se han agrupado por especie mineral mayoritaria (olivinos, piroxenos, arcillas, óxidos, silicatos y feldespatos). Los resultados obtenidos en el Grupo 4 no se han representado ya que son muy similares a los del Grupo 3 y Grupo 5.

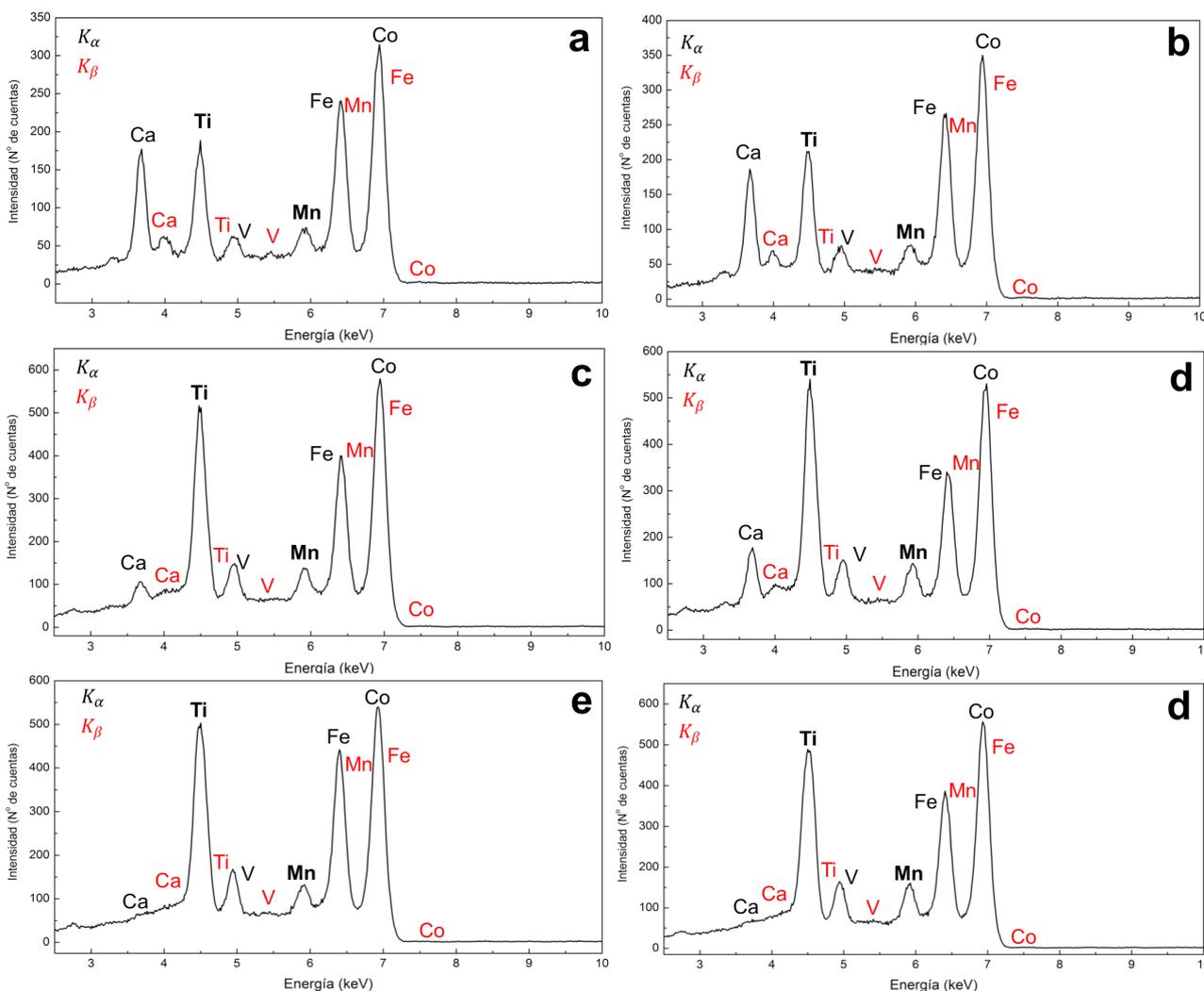


Fig. 10.- Fluorescencia de Rayos X de las muestras más representativas. a) Grupo de muestras 1; b) Grupo de muestras 2; c) Grupo de muestras 3; d) Grupo de muestras 4; y e y f) Grupo de muestras 5.

En la Figura 10 se muestran los espectros obtenidos a través del analizador por FRX (Fluorescencia de Rayos X) que funciona en sinergia con el DRX en el sistema ChemMin. Los elementos que se han identificado mayoritariamente son Ca, Mn, Ti, y Fe que se corresponden con los elementos que forman la estequiometría de los minerales identificados. Hay que destacar que el modo de FRX del sistema Terra-Insitu posee algunas limitaciones debido a que dicho modo se diseñó como método de soporte para complementar los resultados de la DRX (Sarrazin *et al.*, 2005; Blake *et al.*, 2012). Según las especificaciones técnicas del diseño, la sensibilidad del sistema se ve reducida por debajo de las transiciones del Si en fluorescencia y esto se debe al tipo de ventana y detector CCD de adquisición utilizados. De esta manera, elementos como Si y Al no pueden ser correctamente asignados e identificados. Además, el sistema funciona con una fuente de cobalto que causa picos difractados muy intensos enmascarando los picos de los otros elementos. Por último, el sistema presenta una excesiva estimación de los elementos de Fe, Mn, Co y Cr debido a la aleación de la estructura y a la contaminación en la CCD de adquisición de datos causado por la fuente (Sarrazin *et al.*, 2005; Blake *et al.*, 2012).

Análisis FTIR-ATR

Los análisis de espectroscopía FTIR-ATR se encuentran ilustrados en la Figura 11, en donde están asignadas las vibraciones en infrarrojo más intensas. Estas vibraciones más intensas entre 900 y 1000 cm^{-1} se corresponden a las generadas por los silicatos como pueden ser los piroxenos, feldespatos, olivinos y minerales secundarios. Por otro lado, la vibración ubicada en 1630 cm^{-1} se debe a la interacción del Al con los hidroxilos del OH o debido a los enlaces de Al-OH presentes en silicatos hidratados como zeolitas y arcillas. Aunque las muestras fueron trituradas y el polvo se mezcló homogéneamente, las fases minerales menores se encuentran enmascaradas por las fases minerales mayoritarias de la matriz y con mayor sensibilidad para la espectroscopía infrarroja. Dichas fases minoritarias no pueden detectarse en los espectros debido a su umbral de detección relativamente alto inherente a este tipo de técnica.

Además, la espectroscopía Infrarroja es muy sensible al enlace de hidrógeno del OH⁻ a 3300 cm^{-1} y la vibración del agua a 3600 cm^{-1} . Esta característica es importante en la determinación de la identificación de minerales hidratados en muestras naturales como son los minerales secundarios.

Medidas realizadas con el simulador del sistema RLS de ExoMars

El sistema RLS cuenta con dos modos operativos, un modo de análisis automático y un modo de escaneo inteligente. En el primer modo, el instrumento tomará un mínimo de 20 disparos realizando un mapeo sobre puntos distribuidos uniformemente de una muestra siguiendo un conjunto predefinido de movimientos. El segundo modo de análisis inteligente se realizará a partir

de las imágenes generadas desde el sistema MicroOmega IR y cualquier otro objetivo de interés. El método automático cuenta con un tamaño de spot laser de 50 μm , un nivel de irradiancia de 0,6–1,2 kW cm^{-2} y con un láser de onda continua de 532 nm. La configuración del sistema RLS consiste en un sistema de posicionamiento micrométrico en el eje Z para el cabezal Raman y en el plano XY los correspondientes contenedores dentro de un carrusel capaces de colocar la muestra pulverizada bajo el cabezal de análisis. De esta manera, el RLS permite el análisis de muestras en una dirección a lo largo del carrusel con una precisión de 2,5 mm.

Además, las cámaras internas y externas del laboratorio analítico se configuran para permitir la adquisición de imágenes de posibles muestras y para adaptarse a diferentes campos de visión. De esta manera, el laboratorio analítico de ExoMars (Analytical Laboratory Drawer, ALD)

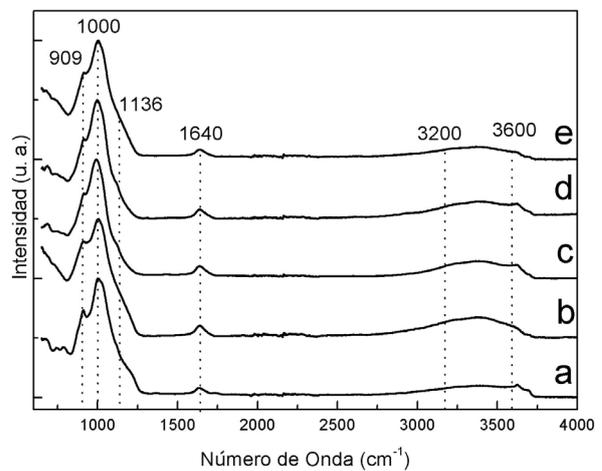


Fig. 11.- Espectros de espectroscopía Infrarroja (FTIR-ATR) de las muestras de Chamorga: a) Grupo de muestras 1; b) Grupo de muestras 2; c) Grupo de muestras 3; d) Grupo de muestras 4; y e) Grupo de muestras 5.

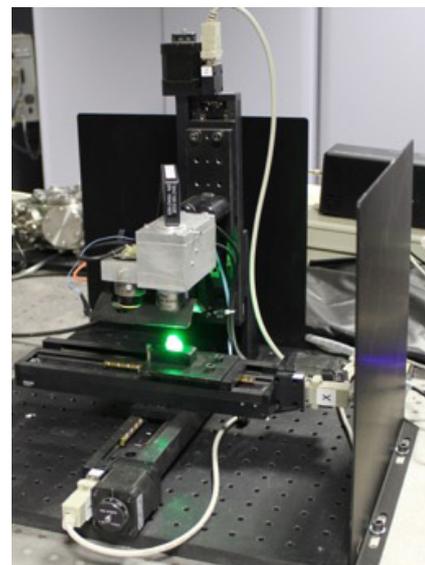


Fig. 12.- Sistema de simulador del Espectrómetro Raman de ExoMars (Raman Laser Spectrometer - RLS).

cuenta con un sistema compartido de preparación y distribución de las muestras que se obtendrán de la superficie de Marte. Para maximizar la producción científica del instrumento RLS es necesario probarlo en experimentos de alta fidelidad, sistemas que simulen los protocolos de trabajo y en condiciones representativas. De esta manera, se desarrolló el simulador del sistema Raman de ExoMars (Raman Laser Spectrometer, RLS) (Fig. 12), en donde se llevaron a cabo varios experimentos relacionados con los protocolos de la misión. Además, del procedimiento experimental sobre el modo automático e inteligente, también se llevaron a cabo mejoras en los algoritmos relevantes para la automatización, identificación mineral, de operación del instrumento y los análisis posteriores (Lopez-Reyes *et al.*, 2013).

El modo de operación usado está constituido por una serie de métodos operativos y algorítmicos que permiten la obtención efectiva de espectros Raman de alta calidad sujetos a restricciones de tiempo en el modo automático. Entre los modos de operación se encuentran el enfoque del láser, el ajuste de la muestra, la minimización de la fluorescencia y la optimización de los parámetros de adquisición. Los resultados, además, son sometidos a un procesamiento del Raman de tres pasos generales como consta a continuación: 1) cálculo de la intensidad de Raman de los picos de principio para cada una de las fases para cada punto; 2) cálculo de la relación de intensidad de pico a intensidad total para cada punto; y 3) cálculo del parámetro de cuantificación (Lopez-Reyes *et al.*, 2013; Rull *et al.*, 2017).

Los resultados obtenidos mediante los análisis automáticos del simulador de RLS se pueden observar en la Tabla 10 para cada uno de los distintos grupos de muestras. Por otro lado, los espectros Raman de los distintos minerales hallados en las distintas muestras analizadas se muestran en la Figura 13. Los análisis se realizaron en la misma colección de muestras (Grupo 1 a Grupo 5).

Los resultados del simulador RLS ExoMars son similares a los obtenidos por espectroscopía Raman, espectroscopía FTIR-ATR y DRX. Se han podido detectar los minerales mayoritarios que constituyen la composición de las muestras. Por otro lado, RLS ha sido capaz de detectar otro tipo de piroxenos como la hedenbergita y minerales secundarios como la calcita. Cuando se realiza el análisis de muestras en polvo, en algunas muestras se pierde la distribución espacial de las especies.

Si se comparan los análisis realizados de las muestras pulverizadas con las muestras no pulverizadas, se puede apreciar que algunas fases minerales menores no pueden ser detectadas, mientras que otras, no visualmente diferenciables, se pueden detectar más fácilmente en el análisis automático del polvo. De esta manera los análisis automatizados aumentan las posibilidades de detectar fases no visualmente visibles (Lopez-Reyes *et al.*, 2013).

Por último, la potencia del láser tiene que ser elegida cuidadosamente y se debe tener en cuenta el rendimiento general del instrumento y el riesgo de dañar las especies minerales termolábiles. Este es el caso de algunos minerales termolábiles como podría ser la goethita.

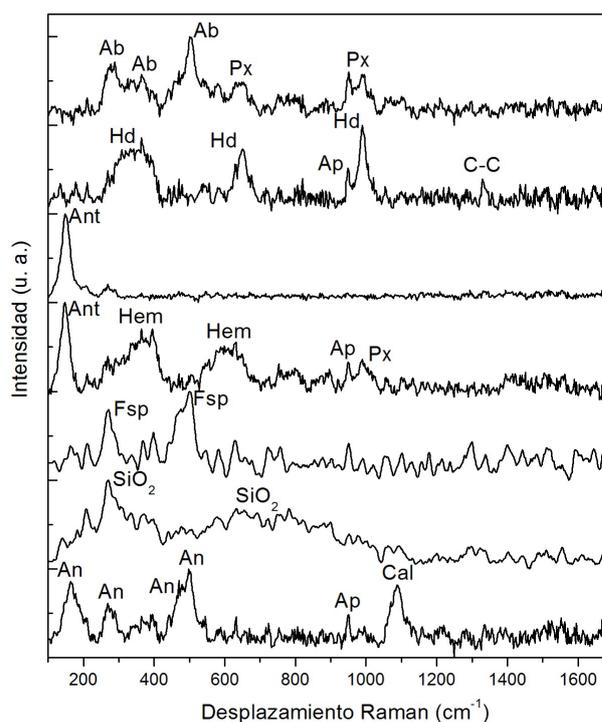


Fig. 13.- Espectro Raman de las muestras realizado con el Simulador RLS. Abreviación: anortita (An), apatito (Ap), calcita (Cal), sílice amorfa (SiO_2), feldespato (Fsp), anatasa (Ant), hematita (Hem), piroxeno (Px), Hedenbergita (Hd), orgánico (material carbonáceo vibración C-C) y albita (Ab).

Minerales y compuestos	Chamorga	
	RLS	Grupo de muestras
Oxidos		
Magnetita	X	1, 2
Hematita	X	1, 2, 3, 4
Goethita		
Anatasa	X	1, 3
Rutilo		
Mg-cromita		
Cuarzo		
Trimidita		
Sílice amorfa	X	
Carbonatos		
Calcita	X	3
Fosfatos	X	1, 5
Apatito		
Silicatos		
Diópsido		2, 3, 4, 5
Augita	X	1, 3
Hedenbergita	X	1, 3, 5
Forsterita		
Anortoclase		
Albita	X	1, 5
Anortita	X	1
Sanidina	X	
Labradorita	X	1, 5
Analcima		
Dachiardita		
Orgánico*	X	1, 2, 3, 4

Tabla 10.- Resumen de las especies minerales detectadas mediante el simulador RLS. *Material carbonáceo a través de las bandas C-C y C-H.

Discusión de los resultados

Comparación de resultados con los obtenidos en otras zonas del Macizo de Anaga

En la Tabla 11 se encuentra la compilación de todas las especies minerales detectadas en el presente estudio y su comparación con estudios previos de otros autores de regiones del Macizo de Anaga (GrafCan; Rodríguez-Losada *et al.*, 2000; Lalla *et al.*, 2015b). Así pues, los estudios realizados en el presente trabajo permiten complementar la información geoquímica y mineralógica de las distintas regiones estudiadas anteriormente en la isla de Tenerife. Se han detallado especies minerales como óxidos, feldespatos, olivinos, piroxenos, zeolitas y arcillas no documentadas anteriormente en el afloramiento de Chamorga, aunque sería de especial interés seguir con un estudio de otros afloramientos del Macizo de Anaga, dada la relevancia que presenta desde el punto de vista geoquímico, mineralógico y geológico con especial enfoque como análogo terrestre.

Los resultados obtenidos en relación a los piroxenos en las muestras seleccionadas son muy similares a los hallados en las otras expediciones (2009) en los afloramientos de lavas almohadilladas en Igueste (Lalla *et al.*, 2015b), tanto en la clasificación como en el ratio Mg/(Mg + Fe + Ca).

En el caso de los olivinos, las medidas obtenidas coinciden con los resultados de las lavas almohadilladas de Igueste, como también con la descripción mineralógica realizada en dicha zona (Lalla *et al.*, 2015b). Las lavas almohadilladas de Igueste presentan una variación Forsterita₉₀₋₈₀ a Forsterita₆₀₋₄₀ posiblemente generada durante la formación submarina de la isla como se ha estudiado en Lalla *et al.* (2015b). Esta variación en la composición se debe principalmente a la actividad volcánica en conjunto con el entorno acuoso submarino, las erupciones de gas y las actividades magmáticas que afectaron al material volcánico durante las primeras etapas de formación de la isla de Tenerife.

Los métodos de caracterización de los olivinos mediante la concentración relativa de Mg frente a Fe y las otras mediante clasificaciones por identificación han coincidido para las especies minerales estudiadas. La relevancia de los olivinos en la zona, en especial la forsterita, se podría asignar a la detección de un área en Nili Fossae (Marte), de 300.000 km², rica en olivinos. Los datos analizados revelan que el com-

plejo geológico se corresponde a una fosa tectónica con una cuenca originada por un impacto (Hoefen *et al.*, 2003). Las zonas posteriores al impacto meteorítico han expuesto capas de sub-superficie rica en olivinos. Además, Hoefen *et al.*, (2003) establecieron, a través de las medidas de emisión térmica Infrarroja del instrumento TES, que dichos olivinos tienen una distribución superficial del 30% y la composición se corresponde a Forsterita₇₀₋₃₀ como las distintas zonas del Macizo de Anaga. Morrison *et al.* (2018) establecieron, a través del instrumento CheMin a bordo del rover Mars Science Laboratory (MSL) de NASA, que los olivinos detectados se corresponden con una abundancia entre 52 y 72%.

En comparación con los estudios previos de las otras zonas del Macizo de Anaga (Lalla *et al.*, 2015a), en relación con los feldespatos, la labradorita se ha detectado en ambas zonas (Chamorga y lavas almohadilladas de Igueste), pero la albita y la anortoclasa se han confirmado en la zona de Chamorga a pesar de que la distribución mineralógica de las plagioclasas y los feldespatos depende de las muestras seleccionadas. La albita (presente en el afloramiento

Especies Minerales detectadas en los afloramientos del Macizo de Anaga	Chamorga (Presente estudio)	Chamorga (GrafCan)	Lavas almohadilladas (Lalla <i>et al.</i> , 2015b)	Punta Poyata (Taganana) (Rodríguez-Losada <i>et al.</i> , 2000)
Oxidos	X	X	X	X
<i>Magnetita</i>	X		X	X
<i>Hematita</i>	X		X	X
<i>Goethita</i>	X			
<i>Anatasa</i>	X			X
<i>Rutilo</i>	X			X
<i>Cuarzo</i>	X			X
<i>Tridimita</i>	X			
<i>Mg-Cromita</i>	X			
<i>Sílice amorfa</i>	X	X		X (jaspe y ópalo)
<i>Ilmenita</i>				X
Carbonatos			X	X
<i>Calcita</i>	X		X	X
<i>Hidrotalcita</i>			X	
<i>Siderita</i>				X
<i>Ankerita</i>				X
Fosfatos	X			
<i>Apatito</i>	X			
Silicatos				
<i>Piroxenos</i>	X	X	X	
<i>Diópsido</i>	X		X	
<i>Augita</i>	X		X	
<i>Hedenbergita</i>	X			
<i>Anfiboles</i>		X		X
<i>Kaersusita</i>				X
<i>Olivinos</i>	X	X	X	
<i>Forsterita</i>	X		X	
<i>Feldespatos</i>	X	X	X	
<i>Anortoclasa</i>	X			
<i>Sanidina</i>	X			
<i>Anortita</i>	X			
<i>Albita</i>	X			
<i>Oligoclasa y Andesina</i>			X	
<i>Labradorita</i>	X		X	
<i>Zeolitas</i>	X			
<i>Analcima</i>	X			
<i>Dachiardita</i>	X			
<i>Celadomita</i>				X
<i>Arcillas</i>	X			
<i>Illita</i>	X			

Tabla 11.- Resumen de todas las especies minerales detectadas en cada una de las zonas del Macizo de Anaga. X) Mineral detectado y X) Grupo/Familia mineral.

de Chamorga) podría ser un mineral de carácter secundario y tener su origen debido a una alteración hidrotermal de baja temperatura como apuntan algunos autores (Sigurdsson *et al.*, 1999). La relevancia de los feldespatos hallados y los posibles procesos de alteración que hayan sufrido dichos minerales adquieren relevancia a través de los resultados recientemente aportados por Morrison *et al.* (2018). Dichos resultados obtenidos mediante el instrumento CheMin apuntan que la región del cráter de Gale en Marte contiene una alta concentración de olivinos, plagioclasas y feldespatos. Las plagioclasas detectadas se corresponden en un rango de An₃₀ a An₆₃ y feldespatos alcalinos de Or₇₀, los cuales coinciden con los resultados reportados en el presente estudio y los realizados anteriormente en otras zonas de Tenerife (Lalla *et al.*, 2015a, b, 2016, 2019a, b; Morrison *et al.*, 2018).

La tridimita es un polimorfo de la sílice que se encuentra en las cavidades de las rocas volcánicas, especialmente en las de carácter félsico. Hasta ahora, solo se ha reportado este mineral en la zona de Timanfaya en la isla de Lanzarote por Aparicio *et al.* (2006). La zona de estudio se corresponde a la zona de la erupción volcánica de Timanfaya ocurrida entre 1730 y 1736. Dicha zona presenta sílice de carácter xenolítico con una mezcla de cuarzo, tridimita y cristobalita entre otros (Aparicio *et al.*, 2006). La relevancia planetaria de este mineral se debe a que el rover Mars Science Laboratory descubrió gran abundancia de tridimita en la región de Marias Pass en Aeolis Mons, Marte (Morris *et al.*, 2016). Este hallazgo en Marte es un hecho inesperado dada la rareza del mineral en la Tierra (aunque común en zonas volcánicamente activas como Canarias). Todavía no se ha encontrado ninguna explicación de su origen en Marte (Morris *et al.*, 2016). De esta manera, el estudio en detalle de las distintas zonas de Canarias donde existe una alta concentración de tridimita, podría ayudar a entender la asociación mineral que define sus fases de formación (Morris *et al.*, 2016).

Los óxidos de hierro encontrados son magnetita, hematita y goethita. La goethita es un mineral secundario procedente de la oxidación de minerales con hierro. En comparación con las lavas almohadilladas de Igueste y zonas puntuales como el arco Tagana, las mineralizaciones de óxidos con alto contenido de hierro son comunes, como apunta este estudio y los realizados previamente (Rodríguez-Losada *et al.*, 2000; Bustillo y Martínez-Frías, 2003; Lalla *et al.*, 2015a, b).

Las zeolitas, como la analcima, han sido detectadas mediante Raman en casi todas las muestras y solo en algunas mediante DRX (aunque no totalmente confirmada). Este mineral puede tener su origen como material primario en las rocas volcánicas básicas como podría ser el caso de estas muestras, aunque también podrían tener su origen mediante una cristalización hidrotermal dentro de vesículas en asociación con otras zeolitas. La diferenciación entre un origen magmático o hidrotermal no es fácil de realizar y no hay un método preciso para ello (Sigurdsson *et al.*, 1999). Tanto las arcillas como las zeolitas son minerales de alto interés para entender los distintos procesos de alteración geoquímica de los materiales ígneos precursores en Marte. Entre los resultados hallados en Marte, las zeolitas

más relevantes son filipsita, chabazita y estilbita (Le Deit *et al.*, 2013, Lalla *et al.*, 2019b).

El apatito es un mineral accesorio en muchos tipos de rocas y además este tipo de mineralización aparece en casi todos los materiales ígneos desde el básico al ácido. En nuestro caso, el apatito podría corresponderse a flúor-apatito debido a que es el fosfato más dominante en las rocas ígneas. Son necesarias más bandas Raman para poder determinar si se corresponde a hidro-apatito o fluor-apatito. Además, el sistema DRX Terra-Insitu pierde resolución dada la portabilidad del sistema; el tipo de apatito se puede determinar si la medición tiene suficiente resolución. En futuros estudios se realizarán medidas más detalladas con sistemas estándares de DRX.

La arcilla detectada podría corresponderse a illita teniendo en cuenta las posiciones de los picos de DRX, en 2 θ más intensos, entre ellos caben destacar $\sim 8^\circ$, a $\sim 18^\circ$ y a $\sim 27^\circ$. Con respecto a las técnicas usadas, se puede apreciar que las arcillas, como en este caso illita, en la espectroscopía Raman presentan bandas de baja intensidad con una alta fluorescencia. Además, la calidad espectral de las arcillas se ve afectada por el estado de hidratación, baja cristalinidad y procesos de lixiviación. Blanco *et al.* (2017) estudiaron las arcillas en muestras procedentes de otros análogos terrestres confirmando que las arcillas producen espectros Raman de baja calidad. Las causas principales son: 1) el tamaño de partícula $< 2 \mu\text{m}$; 2) el bajo grado de cristalinidad, que depende de los procesos de formación y los procesos de alteración; y 3) la materia orgánica en masa, que producen un fondo con alta fluorescencia solapando el espectro de las arcillas. La combinación de diferentes sistemas como se presentan en las futuras misiones a Marte es de vital interés para la completa determinación de la mineralogía y su inferencia geológica.

Aplicación de las técnicas de identificación mineralógica

El estudio y caracterización estructural mediante espectroscopía Raman ha permitido identificar las especies minerales sin ambigüedad y establecer su posible origen teniendo en cuenta los minerales en conjunto. Una compilación detallada de dichos métodos abarcando toda la mineralogía del afloramiento o de muestras seleccionadas es necesaria para el éxito de futuras expediciones a dicho afloramiento. Los resultados fueron complementados con los distintos métodos y protocolos establecidos en estudios previos y por otros autores. La sinergia de trabajo con variadas técnicas (espectroscopía Raman, DRX-FRX), especialmente usando instrumentos gemelos a prototipos como CheMin de la misión MSL-Curiosity, es de crucial importancia para una correcta identificación mineralógica, aunque en futuras medidas serán necesarias otras técnicas (espectroscopía Mössbauer). Anteriormente, en los otros afloramientos de la isla de Tenerife propuestos como análogos de Marte, se han llevado a cabo estudios de especial interés con el sistema MIMOS-II (Miniaturized Mössbauer Instrument) debido a la participación en las misiones NASA-MER y el sistema CheMin de la misión NASA-MSL Curiosity (Fleischer *et al.*, 2012; Bish *et al.*, 2013; Lalla *et al.*, 2015a,

Técnica	Estructura y cristalinidad	Tamaño de partícula	Detección de orgánicos	Estados de oxidación	Estequiometría	*Inferencias geológicas
Espectroscopía Raman e IR	Si	No	Si	No	Potencialmente	Si
Difracción de Rayos X**	Si	Si	No	No	No	Si (Potencialmente)
Fluorescencia de Rayos X**	No	No	No	No	Si (Limitado)	No

Tabla 12.- Comparación de las limitaciones y virtudes de la instrumentación usada en el presente trabajo.

b, 2016). Para futuras expediciones en los afloramientos seleccionados como análogos terrestres es de interés el uso de otros instrumentos del consorcio ESA-ExoMars o NASA 2020 como pueden ser ISEM - Infrared Spectrometer o CLUPI - Close - UP Imager, entre otros (Bost *et al.*, 2015). En la Tabla 12 se adjunta una comparación de las distintas técnicas y la posibilidad de su sinergia en la investigación planetaria.

Por otro lado, estos análisis en conjunto servirán como base para entender los resultados que se realizarán con otros prototipos como el Sensor LIBS-RAMAN (LIBS-Raman Sensor -LIRS) desarrollado para la Agencia Espacial Canadiense (Cote *et al.*, 2019; Konstantinidis *et al.*, 2019). De esta manera, las muestras van a ser analizadas mediante otras técnicas como espectroscopía de ruptura inducida por láser (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), espectroscopía de Fluorescencia inducida por láser en ultravioleta (UV-Laser Induced Fluorescence), espectroscopía en tiempo resuelto en ultravioleta (UV-Time resolved spectroscopy) y espectroscopía Raman en ultravioleta (UV-Raman spectroscopy) que no se han realizado hasta el momento. El análisis combinado de instrumentos en misiones actuales, futuras y prototipos para misiones futuras a través de análogos terrestres, misiones simuladas tanto humanas como robóticas, permitirán un mejor entendimiento de la geología de Marte.

Interés del área de Chamorga como análogo

La zona de Chamorga estudiada podría servir para complementar otras zonas de la isla de Tenerife ya propuestas como análogos terrestres de Marte, como son la Caldera de las Cañadas o el afloramiento de los Azulejos (Fig. 1; Lalla *et al.*, 2015a, b). De esta manera, este afloramiento podría ser integrado con los otros propuestos en la isla para realizar chequeos de instrumentación portátil y prototipos de misiones espaciales. Una futura expedición con prototipos e instrumentos portátiles y con la detallada complementación de análisis de laboratorio permitiría incluir los datos en la base de datos de análogos como el proyecto Planetary Terrestrial Analogues Library (PTAL – ptal.eu) (Veneranda *et al.*, 2019). El proyecto PTAL tiene como objetivo realizar una caracterización de los análogos y poder extender este conocimiento a la posible habitabilidad de otros planetas, así como también la selección de las zonas óptimas para la preparación de misiones espaciales. Los datos obtenidos de cada análogo son registrados en una base de datos espectral, siendo de fundamental importancia para la comprensión de los datos recibidos en las misiones futuras

como la interpretación conjunta de los distintos instrumentos de los *rovers* (Bost *et al.*, 2015; Veneranda *et al.*, 2019). Además, los análisis espectrales serán eventualmente documentados y distribuidos a través de una base de datos abierta a la comunidad científica.

Por último, el próximo paso es llevar a cabo medidas de las muestras mediante el simulador Raman Laser Spectrometer (RLS) para comparar los resultados obtenidos con los prototipos espaciales. El uso de estos sistemas permite esclarecer las bondades y las limitaciones de las futuras medidas espaciales, así como establecer los futuros protocolos de la toma de datos y análisis en Marte (Lalla *et al.*, 2013).

Conclusiones

Se ha realizado un estudio mineralógico de muestras seleccionadas de la zona de Chamorga mediante DRX, FRX y espectroscopía IR-Raman, tres de las técnicas más usadas en las futuras misiones espaciales a través de la misión ExoMars y MSL Curiosity. Los resultados obtenidos confirman la presencia de olivinos, piroxenos, feldspatos potásicos, plagioclasas, óxidos, fosfatos, zeolitas y arcillas que también han sido potencialmente detectados en Marte y en otras zonas de Tenerife, utilizadas como análogos de Marte anteriormente. En los análisis Raman se han aplicado los protocolos de análisis Raman que validan los métodos propuestos por otros autores para la correcta identificación mineral, como también la semi-cuantificación elemental. Los resultados se han complementado con DRX, identificándose la mineralogía detectada mediante Raman y, además, se ha realizado la semi-cuantificación de distribución mineral en cada una de las muestras. Por otro lado, también se han analizado las muestras por FRX acoplado al difractor DRX. La mineralogía encontrada ha sido comparada con las otras regiones del Macizo de Anaga como la zona de las lavas almohadilladas de Igueste, la región de Taganana y los estudios geológicos de la zona realizados anteriormente. Los resultados han permitido una mejor identificación de los minerales presentes en la zona hasta el momento.

Se propone que este afloramiento de Chamorga, por su geomorfología, mineralogía y fácil acceso puede ser considerado un lugar relevante en el contexto de los análogos planetarios para campañas relacionadas con esta actividad. Un estudio de esta índole permitiría integrar las medidas en bases de datos de análogos como el proyecto PTAL e impulsar el uso de estos sistemas informáticos para las futuras misiones planetarias. El uso de técnicas espectroscópicas

de carácter vibracional, en especial la técnica Raman, será de fundamental importancia para el cumplimiento de los objetivos de la misión ESA-ExoMars y otras como NASA-Mars2020. La zona es de interés y podría ser propuesta para llevar a cabo misiones simuladas con astronautas donde se pueden proponer protocolos de recolección, análisis y preparación *in situ* como pueden ser las misiones simuladas CanMars o CanMoon.

Agradecimientos

El apoyo económico prestado para este proyecto ha sido a través de los proyectos de investigación AYA2008-04529-ES y AYA2011-30291-C02-01 del MINECO. El primer autor desea agradecer al Ontario Centres of Excellence por la financiación TalentEdge Postdoctoral Fellowship en York University (Toronto, Canada). Finalmente, agradecen especialmente la ayuda y el apoyo prestado por los revisores anónimos y la editora durante el proceso de revisión y edición.

Referencias

- Amils, R., 2016. Lessons learned from thirty years of geomicrobiological studies of Río Tinto. *Research in Microbiology*, 167: 539-545.
- Ancochea, E., Fuster, J., Ibarrola, E., Cendrero, A., Coello, J., Hernan, F., Cantagrel, J.M., Jamond, C., 1990. Volcanic evolution of the island of Tenerife (Canary islands) in the light of new K-Ar data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 44 (3-4): 231-249.
- Aparicio, A., Bustillo, M., Garcia, R., Araña, V., 2006. Meta-sedimentary xenoliths in the lavas of the Timanfaya eruption (1730–1736, Lanzarote, Canary Islands): Metamorphism and contamination processes. *Geological Magazine*, 143(2): 181-193.
- Balachandran, U., Eror, N.G., 1982. Raman spectra of titanium dioxide. *Journal of Solid State Chemistry*, 42: 276-282.
- Bish, D.L., 1993. Studies of clays and clay minerals using X-ray powder diffraction and the Rietveld method. Chapter 4. En: *Computer Applications to X-ray Powder Diffraction Analysis of Clay Minerals, CMS Workshop Lectures, vol. 5*, (R.C., Jr., Reynolds, J.R. Walker, Eds), 79e122.
- Bish, D.L., Blake, D.F., Vaniman, D.T., Chipera, S.J., Morris, R.V., Ming, D.W., Treiman, A.H., Sarrazin, P., Morrison, S.M., Downs, R.T., Achilles, C.N., Yen, A.S., Bristow, T.F., Crisp, J.A., Morookian, J.M., Farmer, J.D., Rampe, E.B., Stolper, E.M., Spanovich, N., Team M.S.L.S., 2013. X-ray Diffraction Results from Mars Science Laboratory: Mineralogy of Rocknest at Gale Crater. *Science*, 341 (6153): 1238932.
- Blake, D., Vaniman, D., Achilles, C., Anderson, R., Bish, D., Bristow, T., Chen, C., Chipera, S., Crisp, J., Des Marais, D., Downs, R.T., Farmer, J., Feldman, S., Fonda, M., Gailhanou, M., Ma, H., Ming, D.W., Morris, R.V., Sarrazin, P., Stolper, E., Treiman, A., Yen, A., 2012. Characterization and Calibration of the CheMin Mineralogical Instrument on Mars Science Laboratory. *Space Science Reviews*, 170: 341-399.
- Blanco, Y., Gallardo-Carreño, I., Ruiz-Bermejo, M., Puente-Sánchez, F., Cavalcante-Silva, E., Quesada, A., Prieto-Balasteros, O., Parro, V., 2017. Critical Assessment of Analytical Techniques in the Search for Biomarkers on Mars: A Mummified Microbial Mat from Antarctica as a Best-Case Scenario. *Astrobiology*, 17 (10): 984-996.
- Bost, N., Ramboz, C., LeBreton, N., Foucher, F., Lopez-Reyes, G., De Angelis, S., Josset, M., Venegas, G., Sanz-Arranz, A., Rull, F., Medina, J., Josset, J.-L., Souchon, A., Ammannito, E., De Sanctis, M.C., Di Iorio, T., Carli, C., Vago, J.L., Westall, F., 2015. Testing the ability of the ExoMars 2018 payload to document geological context and potential habitability on Mars. *Planetary and Space Science*, 108: 87-97.
- Brasier, M.D., Matthewman, R., McMahon, S., Wacey, D., 2011. Pumice as a Remarkable Substrate for the Origin of Life. *Astrobiology*, 11: 725-735.
- Brindley, G., 1980. Quantitative X-ray mineral analysis of clays. En: *Crystal structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification, first edition*, (G.W. Brindley, G. Brown, G., Eds), Mineralogical Society, London, 411e 438.
- Bustillo, M.A., Martínez-Frías, J., 2003. Green opals in hydrothermalized basalts (Tenerife island, Spain): alteration and aging of silica pseudoglass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 323: 27-33.
- Carracedo, J.C., 1999. Growth, structure, instability and collapse of Canarian volcanoes and comparisons with Hawaiian volcanoes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 94: 1-19.
- Chung, F.H., 1974. Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns of Mixtures. I. Matrix-Flushing Method for Quantitative Multicomponent Analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 7: 519.
- Cote, K., Lalla, E.A., Konstantinidis, M., Daly, M., Dietrich, P., 2019. A combined Raman, LIF, and micro-LIBS system with time-resolved fluorescence capabilities for planetary exploration applications. *Proceedings of the International Astronautical Congress, IAC, International Astronautical Federation, IAF*, Vol. 2019-October - N° IAC-19-A3.3B.12.
- Das, S., Hendry, M.J., 2011. Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes. *Chemical Geology*, 290: 101-108.
- de Faria, D.L.A., Lopes, F.N., 2007. Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them?. *Vibrational Spectroscopy*. 45: 117-121.
- Deschaines, T., Hodkiewicz, J., Henson, P., 2009. Characterization of Amorphous and Microcrystalline Silicon using Raman Spectroscopy. *ThermoFisher Application Note*: 51735 (2009), 3.
- Di Genova, D., Morgavi, D., Hess, K.U., Neuville, D.R., Borovkov, N., Perugini, D., Dingwell, D.B., 2015. Approximate chemical analysis of volcanic glasses using Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 46: 1235-1244.
- Di Genova, D., Kolzenburg, S., Vona, A., Oryaëlle Chevrel, M., Kai-Uwe, H., Neuville, R.D., Werner, E.-I., Claudia, R., Dingwell, D.B., 2016. Raman spectra of Martian glass analogues: A tool to approximate their chemical composition. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 121: 740-752.
- Enami, M., Nishiyama, T., Mouri, T., 2007. Laser Raman micro spectrometry of metamorphic quartz: a simple method for comparison of metamorphic pressures *American Mineralogist*, 92: 1303-1315.
- Eshelman, E., Daly, M.G., Slater, G., Cloutis, E., 2018. Detecting aromatic compounds on planetary surfaces using ultraviolet time-resolved fluorescence spectroscopy. *Planetary and Space Science*, 151: 1-10.
- Farmer, V.C. Lumsdon, D.G. 1994. An assessment of complex formation between aluminum and silicic acid in acidic solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 3331-3334.
- Ferraris, J., Caumon, M.-C. Rull, F. (Eds), 2012. *Raman spectroscopy applied to Earth sciences and cultural heritage*. European Mineralogical Union, 504 p.
- Fleischer, I., Klingelhöfer, G., Morris, R.V., Schröder, C., Rodi-

- onov, D., de Souza, P.A., 2012. In-situ Mössbauer spectroscopy with MIMOS II. *Hyperfine Interact.*, 207: 97-105.
- Freeman, J.J., Wang, A., Kuebler, K.E., Jolliff, B.L., Haskin, L.A., 2008. Characterization of natural feldspars by Raman spectroscopy for future planetary exploration. *The Canadian Mineralogist*, 46: 1477-1500.
- Frost, R.L., Lopez, A., Theiss, F.L., Romano, A.W., Scholz, R., 2014. A vibrational spectroscopic study of the silicate mineral analcime – $\text{Na}_2(\text{Al}_4\text{SiO}_4\text{O}_{12}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – A natural zeolite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133: 521-525.
- Galindo, I., Soriano, C., Martí, J., Pérez, N., 2005. Graben 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: 73-87.
- Gao, Y., 2016. *Contemporary Planetary Robotics: An approach toward autonomous systems*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 432 p.
- GrafCAN (Mapas de Canarias – Cartográfica de Canarias S.A.). Descripción de las unidades geológicas de Tenerife (http://www.idecanarias.es/resources/GEOLOGICO/TF_LITO_unidades_geológicas.pdf).
- Graham, L., Graff, T.G., Aileen Yingst, R., ten Kate, I.L., Russell, P., 2015. 2012 Moon Mars Analog Mission Activities on Mauna Kea, Hawaii. *Advances in Space Research*, 55: 2405-2413.
- Groemer, G., Gruber, V., Bishop, S., Peham, D., Wolf, L., Högl, B., 2010. Human performance data in a high workload environment during the simulated Mars expedition “Austro-Mars.” *Acta Astronautica*, 66: 780-787.
- Groemer, G., Losiak, A., Soucek, A., Plank, C., Zanardini, L., Sejkora, N., Sams, S., 2016. The AMADEE-15 Mars simulation. *Acta Astronautica*, 129: 277-290.
- Hanesch, M., 2009. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy) hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophysical Journal International*, 177: 941-948.
- Hermosilla, I., Lopez-Reyes, G., Catalá, A., Sanz, A., Llanos, D.R., Rull, F., 2012. Raman spectra processing algorithms and database for RLS-ExoMars. *Proceedings European Planetary Science Congress*, 7: 23-28.
- Herve, G., Carracedo, J.C., Paris, R., Perez-Torrado, F.J., 2004. Implications for the early shield-stage evolution of Tenerife from K/Ar ages and magnetic stratigraphy. *Earth and Planetary Science Letters*, 222: 2,599-614.
- Hoefen, T.M., Clark, R.N., Bandfield, J.L., Smith, M.D., Pearl, J.C., Christensen, P.R., 2003. Discovery of Olivine in the Nili Fossae Region of Mars. *Science*, 80 (302): 627-630.
- Huang, E., Chen, C.H., Huang, T., Lin, E.H., Xu, J.A., 2000. Raman spectroscopic characteristics of Mg-Fe-Ca pyroxenes. *American Mineralogist*, 85: 473-479.
- Klingelhöfer, G., Morris, R.V., Bernhardt, B., Schröder, C., Rodionov, D.S., de Souza, P.A., Yen, A., Gellert, R., Evlanov, E.N., Zubkov, B., Foh, J., Bonnes, U., Kankeleit, E., Güttlich, P., Ming, D.W., Renz, F., Wdowiak, T., Squyres, S.W., Arvidson, R.E., 2004. Jarosite and Hematite at Meridiani Planum from Opportunity’s Mössbauer Spectrometer. *Science*, 306: 1740-1745.
- Konstantinidis, M., Cote, K., Lalla, E.A., Zhang, G., Daly, M.G., Gao, X., Dietrich, P., 2019. On the application of a novel linear mixture model on laser-induced breakdown spectroscopy: Implications for Mars. *Journal of Chemometrics*: e3174.
- Kuebler, K.E., Jolliff, B.L., Wang, A., Haskin, L.A., 2006. Extracting olivine (Fo-Fa) compositions from Raman spectral peak positions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 6201-6222.
- Kuhn, N., 2015. Overview of Mars. En: *Experiments in Reduced Gravity*, (N.B.T. Kuhn, Ed). Elsevier, Oxford, 17-26.
- Lafuente, B., Downs, R. T., Yang, H., Stone, N., 2015. The power of databases: the RRUFF project. En: *Highlights in Mineralogical Crystallography*, (T. Armbruster, M.R. Danisi, Eds). Berlin, Germany, W. De Gruyter, 1-30.
- Lalla, E.A., Lopez-Reyes, G., Rull, F., Medina, J., Martínez-Frías, J., Sansano, A., Navarro, R., 2013. Raman analysis of basaltic samples from Tenerife island (Cañadas, Azulejos, and Historical eruptions) with the ExoMars RLS instrument. *44th Lunar and Planetary Science Conference, Houston, Texas, abstracts*: 2403.
- Lalla, E.A., Lopez-Reyes, G., Sansano, A., Sanz-Arranz, A., Martínez-Frías, J., Medina, J., Rull-Pérez, F., 2015a. Raman-IR vibrational and XRD characterization of ancient and modern mineralogy from volcanic eruption in Tenerife island: Implication for Mars. *Geoscience Frontiers*, 7 (4): 673-681.
- Lalla, E.A., Lopez-Reyes, G., Sansano, A., Sanz-Arranz, A., Schmanke, D., Klingelhöfer, G., Medina-García, J., Martínez-Frías, J., Rull-Pérez, F., 2015b. Estudio espectroscópico y DRX de afloramientos terrestres volcánicos en la isla de Tenerife como posibles análogos de la geología marciana. *Estudios Geológicos*, 71: 1-19.
- Lalla, E.A., Sanz-Arranz, A., Lopez-Reyes, G., Sansano, A., Medina, J., Schmanke, D., Klingelhöfer, G., Rodríguez-Losada, J.A., Martínez-Frías, J., Rull, F., 2016. Raman-Mössbauer-XRD studies of selected samples from “Los Azulejos” outcrop: A possible analogue for assessing the alteration processes on Mars. *Advances in Space Research*, 57: 2385-2395.
- Lalla, E.A., Sanz-Arranz, A., Lopez-Reyes, G., Cote, K., Daly, M., Konstantinidis, M., Rodríguez-Losada, J.A., Groemer, G., Medina, J., Martínez-Frías, J., Rull-Pérez, F., 2019a. A micro-Raman and X-ray study of erupted submarine pyroclasts from El Hierro (Spain) and its astrobiological implications. *Life Sciences in Space Research*, 21: 49-64.
- Lalla, E.A., Lopez-Reyes, G., Lozano-Gorrin, A.D., Rull, F., 2019b. Combined vibrational, structural, elemental and Mössbauer spectroscopic analysis of natural phillipsite (zeolite) from historical eruptions in Tenerife, Canary Islands: Implication for Mars. *Vibrational Spectroscopy*, 101: 10-19.
- Le Deit, L., Mangold, N., Forni, O., Cousin, A., Lasue, J., Schröder, S., Wiens, R. C., Sumner, D., Fabre, C., Stack, K.M., Anderson, R.B., Blaney, D., Clegg, S., Dromart, G., Fisk, M., Gasnault, O., Grotzinger, J.P., Gupta, S., Lanza, N., Le Mouélic, S., Maurice, S., McLennan, S.M., Meslin, P.-Y., Nachon, M., Newsom, H., Payré, V., Rapin, W., Rice, M., Sautter, V., Treiman, A.H., 2013. The potassic sedimentary rocks in Gale Crater, Mars, as seen by ChemCam on board Curiosity. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 121: 784-804.
- Leverington, D.W., 2011. A volcanic origin for the outflow channels of Mars: Key evidence and major implications. *Geomorphology*, 132: 51-75.
- Lim, D. S.S., Warman, G.L., Gernhardt, M.L., McKay, C.P., Fong, T., Marinova, M.M., Davila, A.F., Andersen, D., Brady, A.L., Cardman, Z., Cowie, B., Delaney, M.D., Fairén, A.G., Forrest, A.L., Heaton, J., Laval, B.E., Arnold, R., Nuytten, P., Osinski, G., Reay, M., Reid, D., Schulze-Makuch, D., Shepard, R., Slater, G.F., Williams, D., 2010. Scientific field training for human planetary exploration. *Planetary and Space Science*, 58: 920-930.
- Liu, W., 2001. Modeling description and spectroscopic evidence of surface acid-base properties of natural illites. *Water Research*, 35, 17: 4111-4125.
- Llanes, P., Muñoz, A., Muñoz-Martín, A., Acosta, J., Herranz, P., Carbó, A., Palomo, C., ZEE Working Group, 2005. Morphological and structural analysis in the Anaga offshore massif, Canary Islands: fractures and debris avalanches

- relationships. *Marine Geophysical Researches*, 24: 91-112.
- Lopez-Reyes, G., Rull, F., Venegas, G., Westall, F., Foucher, F., Bost, N., Sanz, A., Catalá-Espí, A., Vegas, A., Hermosilla, I., Sansano, A., Medina, J., 2013. Analysis of the scientific capabilities of the ExoMars Raman Laser Spectrometer instrument. 10th GeoRaman Conference, *European Journal of Mineralogy*, 25: 721-733
- Lopez-Reyes, G., Pilorget, C., Moral, A.G., Manrique, J., Sanz, A., Berrocal, A., Veneranda, M., Rull, F., Medina, J., Hamm, V., Bibring, J., Rodriguez, J., Perez Canora, C., Mateo-Marti, E., Prieto-Ballesteros, O., Lalla, E., Vago, J., 2020. Raman Laser Spectrometer (RLS) calibration target design to allow onboard combined science between the RLS and MicrOmega instruments on the ExoMars rover. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2020: 1-13.
- Lukačević, I., Gupta, S.K., Jha, P.K., Kirin, D., 2012. Lattice dynamics and Raman spectrum of rutile TiO₂: The role of soft phonon modes in pressure induced phase transition. *Materials Chemistry and Physics*, 137: 282-289.
- Marti, J., Gudmundsson, A., 2000. The Las Cañadas Caldera (Tenerife, Canary Islands): An overlapping collapse caldera generated by magma-chamber migration. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 103 (1):161-173.
- Martin, J.D., 2004. *Using X Powder: a software package for powder X-ray diffraction analysis (Versión 2004.04.82)*. Granada, Spain, 134 p.
- Martínez-Alonso, S., Mellon, M.T., Banks, M.E., Keszthelyi, L.P., McEwen, A.S., 2011. Evidence of volcanic and glacial activity in Chryse and Acidalia Planitiae, Mars. *Icarus*, 212: 597-621.
- Martínez-Frías, J., Lunar, R., Rodríguez-Losada, J.A., Delgado, A., Rull, F., 2004. The volcanism-related multistage hydrothermal system of El Jaro (SE Spain): Implications for the exploration of Mars. *Earth, Planets and Space*, 56: v-viii.
- Morris, R.V., Vaniman, D.T., Blake, D.F., Gellert, R., Chipera, S.J., Rampe, E.B., Ming, D.W., Morrison, S.M., Downs, R.T., Treiman, A.H., Yen, A.S., Grotzinger, J.P., Achilles, C.N., Bristow, T.F., Crisp, J.A., Des Marais, D.J., Farmer, J.D., Fendrich, K.V., Frydenvang, J., Graff, T.G., Morookian, J.-M., Stolper, E.M., Schwenzer, S.P., 2016. Silicic volcanism on Mars evidenced by tridymite in high-SiO₂ sedimentary rock at Gale crater. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113: 7071-7076.
- Morrison, S.M., Downs, R.T., Blake, D.F., Vaniman, D.T., Ming, D.W., Hazen, R.M., Treiman, A.H., Achilles, C.N., Yen, A.S., Morris, R.V., Rampe, E.B., Bristow, T.F., Chipera, S.J., Sarrazin, P.C., Gellert, R., Fendrich, K.V., Morookian, J.M., Farmer, J.D., Des Marais, D.J., Craig, P.I., 2018. Crystal chemistry of martian minerals from Bradbury Landing through Naukluft Plateau, Gale crater, Mars. *American Mineralogist*, 103: 857-871.
- Mouri, T., Enami, M., 2008. Raman spectroscopic study of olivine-group minerals. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 103: 100-104.
- Mozgawa, W., 2001. The relation between structure and vibrational spectra of natural zeolites. *Journal of Molecular Structure*, 596: 129-137.
- Nakamoto, K., 1997. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. 5th ed. Wiley, New York, 257-261.
- Osinski, G.R., Battler, M., Caudill, C.M., Francis, R., Haltigin, T., Hipkin, V.J., Kerrigan, M., Pilles, E.A., Pontefract, A., Tornabene, L.L., Allard, P., Bakambu, J.N., Balachandran, K., Beaty, D.W., Bednar, D., Bina, A., Bourassa, M., Cao, F., Christoffersen, P., Choe, B.-H., Cloutis, E., and the CanMars Team, 2019a. The CanMars Mars Sample Return analogue mission. *Planetary and Space Science*, 166: 110-130.
- Osinski, G.R., Cloutis, E.A., Morse, Z.R., Bourassa, M., Marion, C., Hill, P.J.A., Newman, J.D., Pilles, E., Tornabene, L.L., 2019b. Overview of the 2019 Csa-lead CanMoon lunar sample return analogue mission. *NASA Exploration Science Forum Program, @ NASA Ames Research Center: NESF2019-071*.
- Palache, C., Berman, H., Frondel, C., 1952. Dana's System of Mineralogy. *Geologiska Föreningens I Stockholm Förhandlingar*, 74: 218-219.
- Planetary Robotics Vision Scout, 2012. <http://www.proviscout.eu/>
- Presser, V., Kloužková, A., Mrázová, M., Kohoutková, M., Berthold, C., 2008. Micro-Raman spectroscopy on analcime and pollucite in comparison to X-ray diffraction. *Journal of Raman Spectroscopy*. 39: 587-592.
- Preston, L., Grady, M., Barber, S., 2013. *CAFE - Concepts for Activities in the Field for Exploration – Executive Summary Report*. ESA contract #4000104716/11/NL/AF, 2013.
- Rietveld, H., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2: 65e71.
- Rodríguez-Losada, J., Martínez-Frías, J., Bustillo, M., Delgado, A., Hernández-Pacheco, A., de la Fuente Krauss, J., 2000. The hydrothermally altered ankaramite basalts of Punta Poyata (Tenerife, Canary Islands). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 103: 367-376.
- Rull-Pérez, F., Martínez-Frías, J., 2006. Raman spectroscopy goes to Mars. *Spectroscopy Europe/Asia*, 18: 18-21.
- Rull, F., Martínez-Frías, J., Sansano, A., Medina, J., Edwards, H.G.M., 2004. Comparative micro-Raman study of the Nakhla and Vaca Muerta meteorites. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35: 497-503.
- Rull, F., Maurice, S., Hutchinson, I., Moral, A., Pérez, C., Diaz, C., Colombo, M., Belenguer, T., Lopez-Reyes, G., Sansano, A., Forni, O., Parot, Y., Striebig, N., Woodward, S., Howe, C., Tarcea, N., Rodriguez, P., Seoane, L., Santiago, A., Rodriguez-Prieto, J. A., Medina, J., Gallego, P., Canchal, R., Santamaría, P., Ramos, G., Vago, J. L., Team, on behalf of the R.L.S., 2017. The Raman Laser Spectrometer for the ExoMars Rover Mission to Mars. *Astrobiology*, 17 : 627-654.
- Salotti, J.-M., Laithier, C., Machut, B., Marie, A., Bruneau, A., Grömer, G., Foing, B.H., 2015. Small rover exploration capabilities. *Advances in Space Research*, 55: 2484-2491.
- Sarrazin, P., Blake, D., Feldman, S., Chipera, S., Vaniman, D., Bish, D., 2005. Field deployment of a portable X-ray diffraction/X-ray fluorescence instrument on Mars analog terrain. *Powder Diffraction*, 20: 128-133.
- Sigurdsson, H., Bruce, H., Rymer, H., John, S., McNutt, S., 1999. *Encyclopedia of Volcanoes*. Academic Press, 1456 p.
- Stolper, E.M., Baker, M.B., Newcombe, M.E., Schmidt, M.E., Treiman, A.H., Cousin, A., Dyar, M.D., Fisk, M.R., Gellert, R., King, P.L., Leshin, L., Maurice, S., McLennan, S.M., Minitti, M.E., Perrett, G., Rowland, S., Sautter, V., Wiens, MSL-Team (Equipo MSL), 2013. The Petrochemistry of Jake M: A Martian Mugearite. *Science*, 341 (6153): 1239463.
- Veneranda, M., Sáiz, J., Sanz-Arranz, A., Manrique, J.A., Lopez-Reyes, G., Medina, J., Dypvik, H., Werner, S.C., Rull, F., 2019. Planetary Terrestrial Analogues Library (PTAL) project: Raman data overview. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2019: 1-19.
- Wang, A., Jolliff, B.L., Haskin, L.A., Kuebler, K.E., Viskupic, K.M., 2001. Characterization and comparison of structural and compositional features of planetary quadrilateral pyroxenes by Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 86: 790-806.
- Wang, A., Kuebler, K.E., Jolliff, B.L., Haskin, L.A., 2004. Raman spectroscopy of Fe-Ti-Cr-oxides, case study: Martian meteorite EETA79001. *American Mineralogist*, 89: 665 LP-680.

- Xiao, L., Huang, J., Christensen, P.R., Greeley, R., Williams, D.A., Zhao, J., He, Q., 2012. Ancient volcanism and its implication for thermal evolution of Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 323-324: 9-18.
- Zattin, M., Bersani, D., Carter, A., 2007. Raman microspectroscopy: A non-destructive tool for routine calibration of apatite crystallographic structure for fission-track analyses. *Chemical Geology*, 240: 197-204.
- Zotov, N., Ebbsjö, I., Timpel, D., Keppler, H., 1999. Calculation of Raman spectra and vibrational properties of silicate glasses: Comparison between $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ and SiO_2 glasses. *Physical Review B*, 60 (9): 6383-6397.

MANUSCRITO RECIBIDO EL: 31-1-2020

RECIBIDA LA REVISIÓN EL: 27-3-2020

ACEPTADO EL MANUSCRITO REVISADO EL: 5-4-2020