

# Métodos de determinación mineral en la exploración espacial

FERNANDO RULL<sup>1,2</sup> Y JESÚS MARTÍNEZ-FRÍAS<sup>1,2</sup>

<sup>(1)</sup> Unidad Asociada UVA-CSIC al Centro de Astrobiología. Facultad de Ciencias, Prado de la Magdalena s/n, 47006, Valladolid

<sup>(2)</sup> Centro de Astrobiología CSIC-INTA, Asociado al NASA Astrobiology Institute, Crtra. de Ajalvir s/n, 28850, Torrejón de Ardoz, Madrid

## RESUMEN

En este trabajo se exponen algunas ideas sobre la metodología de análisis mineral con aplicación a la exploración espacial. Se hace especial énfasis en las técnicas espectroscópicas pues representan la base de una nueva generación de instrumentos que van a ser embarcados en próximas misiones, sobre todo a Marte y se discuten sus ventajas e inconvenientes y sus potenciales aplicaciones.

**PALABRAS CLAVE:** Mineralogía espacial, espectroscopia Raman, misiones espaciales, Marte

## INTRODUCCIÓN

Hace unas pocas décadas, Astromineralogía era un término prácticamente desconocido en el ámbito científico. Se puede decir que comienza, como una aplicación de la astronomía a la identificación de minerales en el espacio, usando sobre todo, detección en el infrarrojo. Pero en la actualidad es un nuevo y excitante campo de la ciencia que se asocia fundamentalmente con la exploración espacial.

No cabe duda de que una gran parte de la expansión de esta rama de la Geología o si se quiere, de la Mineralogía en sentido amplio, se debe a los logros tecnológicos asociados con las misiones a la Luna (sobre todo las misiones humanas de los proyectos Apolo), a Marte y a otros cuerpos en el sistema solar incluidos cometas.

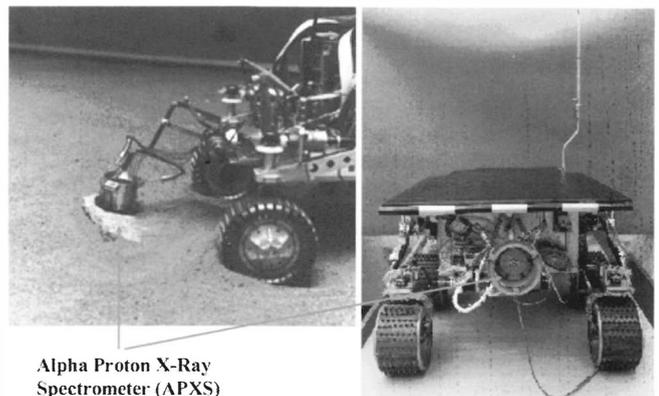
A pesar de esto, al hablar de la mineralogía en exploración espacial no solo se ha de pensar en los instrumentos embarcados en vehículos robotizados o tripulados que recorren la superficie de un planeta o satélite. Desde un punto de vista más amplio la Astromineralogía también comprende, el estudio de meteoritos, polvo interestelar, hielo cometario, etc. Y comprende además, un aspecto más reciente y muy interesante, el del estudio de los análogos terrestres. Estos pueden ser los grandes desiertos, la Antártida o, en el caso particular de Marte, sitios privilegiados como Río Tinto o el Barranco del Jaroso, situados en nuestro país.

Dentro de este amplio contexto, intentaremos ilustrar en este trabajo algunas recientes aplicaciones sobre la ciencia y la instrumentación que se debe desarrollar para

la identificación mineral en las condiciones del espacio fuera de nuestro planeta.

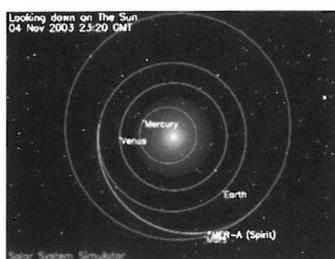
## INSTRUMENTACIÓN EN LA EXPLORACIÓN ESPACIAL

La situación ideal que podríamos desear para analizar la mineralogía de otro cuerpo planetario es la de una misión tripulada en la que participará un mineralogista y dotada de un pequeño conjunto de instrumentos analíticos capaces de determinar composición y estructura de los minerales in-situ y al mismo tiempo capaces de extraer muestras que en su retorno a los laboratorios terrestres pudieran ser analizadas en detalle. Esta situa-



Alpha Proton X-Ray Spectrometer (APXS)

FIGURA 1: Detalle del espectrómetro de R-X y protones alfa embarcado en el vehículo Sojourner asociado a la plataforma Pathfinder (Fotos NASA)



Mission Information	Spirit	Opportunity
Launch Dates	June 10, 2003	July 7, 2003
Mars arrival	January 4, 2004	January 25, 2004
Nominal mission end	April 6, 2004	April 27, 2004
Launch Vehicle	Delta II 7925	Delta II 7925H
Landing Site	Gusev Crater 15 °S, 176°E	Terra Meridiani 2°S, 355°E

FIGURA 2: Detalles de la misión MER de la NASA con los vehículos Spirit y Opportunity. Es de notar el éxito de la tecnología empleada en dichos vehículos si se compara la fecha prevista de finalización de la misión con la fecha real en la que aún ambos permanecen operativos. (Fotos NASA)

ción solo se ha dado en la fase final de las misiones Apolo (finales de los años 60 y principio de los 70) y seguramente no se dará hasta dentro de otros 20 a 25 años en las misiones tripuladas a Marte.

No obstante, en este tiempo, misiones robotizadas han estado desarrollando una precisa labor con la que nuestro conocimiento mineral sobre el entorno a la Tierra, en el sistema solar, se ha acrecentado en una gran medida.

Pero sobre todo, hay que destacar el futuro inmediato, en el que se desarrollarán (de hecho ya se están desarrollando) aun mejores y mas finos instrumentos con los que analizar el contexto geológico. Este contexto geológico es a su vez esencial, para comprender las posibilidades que un determinado cuerpo planetario o lunar tiene o ha tenido, de albergar algún tipo de vida. Lo que nos lleva a la conexión entre Astromineralogía y Astrobiología.

Un análisis medianamente detallado de estos aspectos supera con creces los límites lógicos de un artículo por lo que en este trabajo nos vamos a limitar a una parte de la instrumentación relacionada con la exploración de

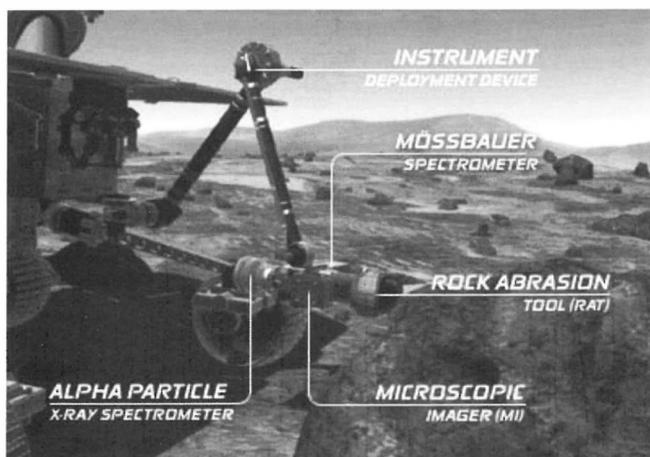


FIGURA 3: Detalle de la situación del espectrómetro Mossbauer en el brazo robotizado de los vehículos Spirit y Opportunity. (Fotos NASA)

Marte debido a que en los últimos años y en los próximos, gran parte del esfuerzo científico y tecnológico en exploración espacial está y estará encaminado al estudio de nuestro planeta vecino.

No cualquier instrumento de laboratorio para análisis mineral es susceptible de ser embarcado en una misión de exploración planetaria como Marte. De entrada, la masa y el consumo de energía presentan limitaciones dramáticas a esta posibilidad. De las muchas toneladas (depende en gran medida del tipo de lanzador) que el conjunto cohete-nave tienen a la salida en nuestra superficie terrestre, solo unos pocos kilogramos de instrumentos pueden ser realmente embarcados.

Estos instrumentos han de soportar además, tremendas vibraciones y aceleraciones en el despegue, han de viajar «dormidos» a temperaturas cercanas a 150-160° bajo cero durante al menos varios meses, deben sopor-



FIGURA 4: Representación artística del proyecto EXLIBRIS. Un instrumento Raman-LIBS integrado para la caracterización química y estructural de minerales y posibles biomarcadores en superficies planetarias

tar el tremendo impacto en la llegada, «despertar» y funcionar y tomar datos perfectamente calibrados, como si en la Tierra se tratase.

De ahí que se comprenda fácilmente, que aquellos instrumentos que usan algún tipo de radiación excitatriz externa, como la visible o el infrarrojo emitido por los minerales sean particularmente preferidas. No obstante, estas técnicas permiten un análisis mineral limitado y han de ser complementadas con técnicas que suministren información de la composición química y estructural de los minerales, mas precisa.

Los espectrómetros de Rayos-X y protones alfa embarcados desde las primeras misiones son un buen ejemplo de ello. Gracias a sus datos se pudo establecer desde el viaje de Pathfinder en 1975 (ver Fig.1) la composición química e isotópica promedio de las muestras analizadas, lo que resultó clave para la posterior identificación en la Tierra de los meteoritos marcianos.

En el caso particular de los campos de hematites de Marte, la espectroscopia Moessbauer tiene particulares ventajas y su inclusión en el brazo robotizado de los vehículos Spirit y Opportunity ha permitido grandes descubrimientos como el de la identificación de la jarosita, prueba fundamental de que el agua ha participado en procesos secundarios de mineralización en Marte. (Figuras 2 y 3)

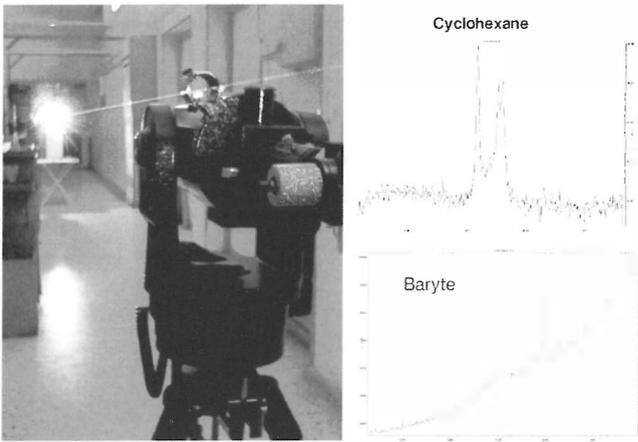


FIGURA 5: Espectrómetro Raman remoto tomando espectros a una distancia de 10 metros. Se muestran las bandas obtenidas correspondientes al CH del ciclohexano y las SO<sub>4</sub> de la barita.

No obstante, nuevas generaciones de instrumentos están siendo desarrolladas para las futuras misiones de la NASA y la ESA basadas sobre todo en la espectroscopia y también en la difracción de los R-X. Un difractor de R-X de alrededor de 1kg de peso está siendo desarrollado en el proyecto MAX y tiene previsto participar en el análisis mineral dentro del laboratorio analítico de Pasteur de la misión EXOMARS prevista para 2011.

Para nosotros, el mayor interés está relacionado con las técnicas espectroscópicas, sobre todo Raman y LIBS en las que nuestro grupo de investigación lleva trabajando muchos años.

La espectroscopia de dispersión Raman, ha experimentado en los últimos años un tremendo crecimiento basado en las mejoras tecnológicas introducidas en los distintos componentes que configuran el sistema experimental. Entre ellas, podemos citar, las derivadas del uso de fibras ópticas, las mejoras en los sistemas de detección por CCD, la reducción espectacular en el tamaño de los espectrómetros y finalmente lo que tal vez constituya su mayor éxito, el acoplamiento al microscopio petrográfico, que ha conducido a la micro-espectroscopia.

Aunque muchas de estas características son parcialmente compartidas por los modernos espectrómetros de reflexión IR también acoplados a un microscopio, se comprende la mayor dificultad que presenta la óptica a emplear, la menor resolución alcanzable y las dificultades en conseguir espectros a largas distancias por la atenuación en los materiales que conducen la radiación.

La espectroscopia Raman es además, altamente específica de la fase a analizar (composición química-estructura) puesto que el conjunto de frecuencias vibracionales es único para una especie química en un entorno estructural. Además las bandas son bastante más estrechas que su homólogas en IR, por lo que el solapamiento espectral es muy bajo. Así, una fase mineral queda perfectamente identificada con un número relativamente bajo de picos espectrales.

Con la espectroscopia Raman se pueden realizar análisis «in situ» de muestras de muy diferente tamaño y forma sin ningún tipo de preparación previa, pudiendo abordar la identificación de granos minerales individuales por ejemplo, en el contexto de su roca o aglomerado mineral, o también sus inclusiones fluidas en estado líquido o gas.

Y finalmente, la posibilidad de usar dispositivos de fibra óptica para guiar la radiación incidente y la recogida a largas distancias (del orden de los 200 metros en la actualidad), dota a esta técnica un grado de accesibilidad para el análisis remoto de muestras en condiciones variables de presión, temperatura o presencia de ambientes agresivos, muy superior a la de cualquier otra.

La principal limitación a la espectroscopia Raman está en la fluorescencia. Cuando un material muestra fluorescencia inducida por el láser excitatriz, su intensidad es generalmente muy superior a la del espectro vibracional, así que, lo enmascara parcialmente o por completo. Este efecto se puede atenuar o eliminar variando la longitud

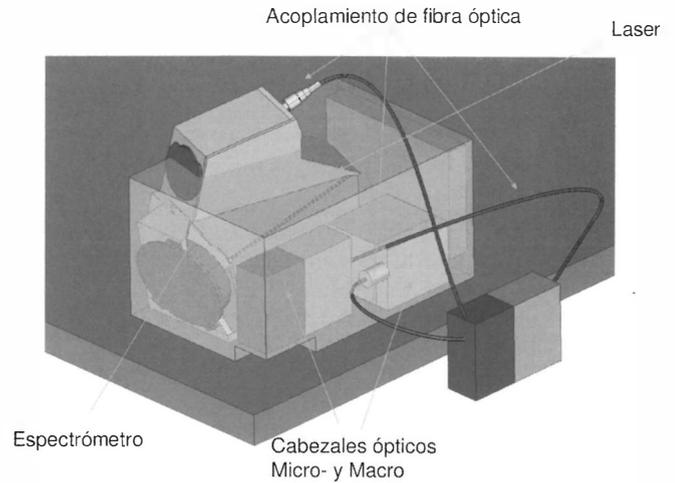


FIGURA 6: Representación 3D del modelo elegante de espectrómetro combinado Raman-LIBS propuesto para EXOMARS-PASTEUR por TNO Science&Industry (2006)

de onda incidente mediante el uso de láseres que pueden ir hasta el infrarrojo (espectrometría Raman por transformada de Fourier).

Parece lógico pensar, por lo previamente apuntado, que la espectroscopia Raman haya sido propuesta como un instrumento a usar en la exploración espacial, donde las técnicas que permiten simultáneamente el análisis de muestras sólidas, líquidas o gaseosas ya sean orgánicas o inorgánicas y en condiciones ambientales difíciles son preferentes. Este es el caso particular en la exploración de Marte donde se centran en la actualidad grandes es-

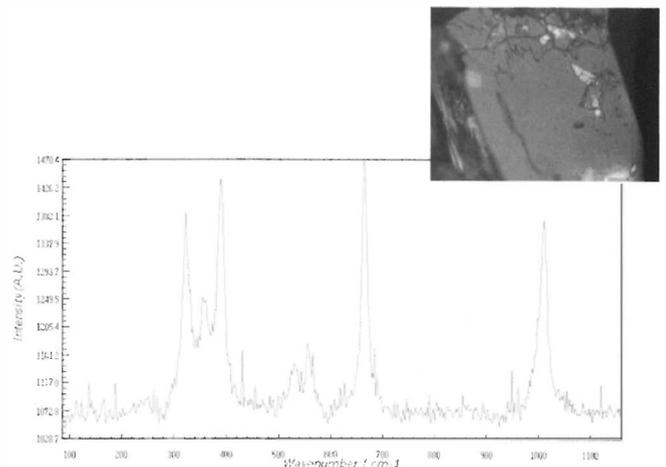


FIGURA 7: Espectro Raman de un microcristal de clinopiroxeno identificado en el meteorito de Nakhla

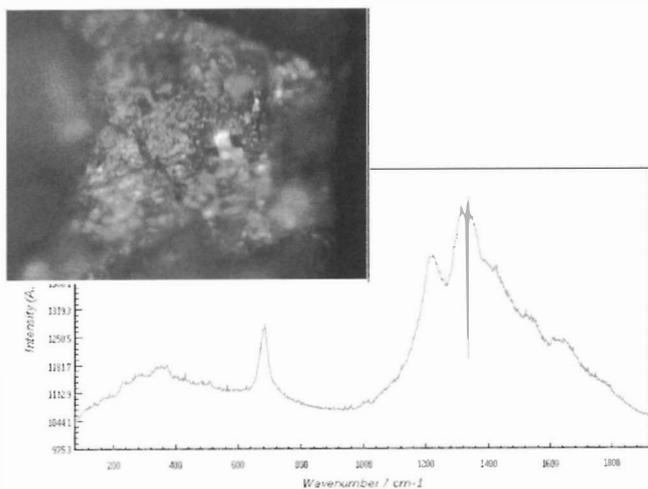


FIGURA 8: Espectro Raman de magnetita identificada en el meteorito de Naklha

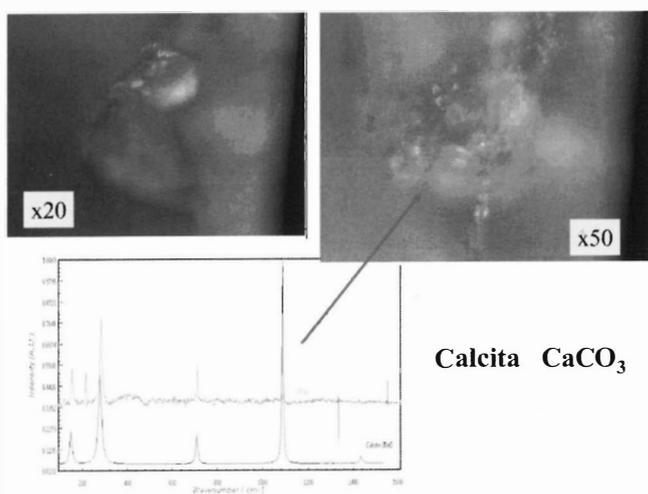


FIGURA 9: Espectro Raman de un glóbulo de calcita identificada en el meteorito de Naklha comparado con espectro de calcita terrestre de referencia

fuerzos para detectar signos de vida extraterrestres. Aquí, la mineralogía, como ciencia que permite describir los escenarios geológicos donde las formas posibles de vida pueden emerger, tiene una gran importancia. Y la espectroscopia Raman, en este contexto, juega ya un papel relevante y su futuro se presenta muy prometedor.

Las primeras iniciativas para incluir un espectrómetro Raman en misiones espaciales datan, a mi conocimiento de 1996 en una reunión en Point Clear, Alabama auspiciada por la NASA (Exobiology Instrumentation Workshop, 1996). A partir de ahí surgen varias iniciativas relacionadas con la construcción de espectrómetros miniaturizados para ser embarcados en misiones a Marte (Véase por ejemplo, Wang et al. 1998 y publicaciones relacionadas de la NASA). Pero ninguno de estos instrumentos ha llegado realmente a volar en una misión.

Los nuevos programas de la Agencia Espacial Europea (EXOMARS y su carga de instrumentos Pasteur) y la NASA, (Mars Science Laboratory-MSL) han relanzado el interés y varios prototipos se encuentran ya en los bancos de laboratorio con posibilidades reales de vuelo a Marte.

Dos tipos de aproximaciones fundamentales compiten en esta carrera. Por un lado, dispositivos de análisis mi-

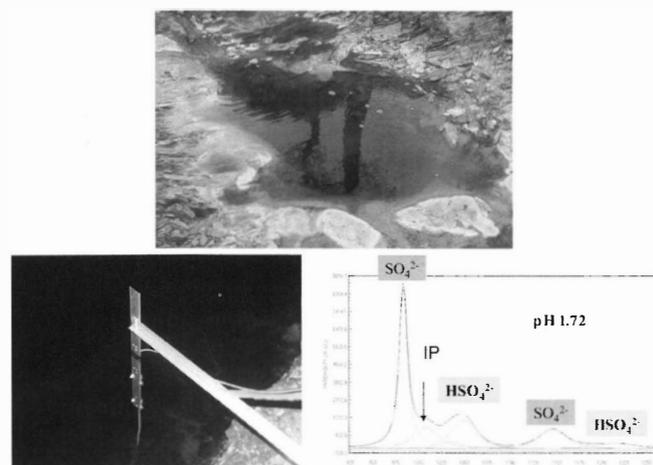


FIGURA 10: Espectros Raman tomados in-situ en las aguas ácidas de Rio Tinto e identificación de las especies químicas presentes (Ip significa par-iónico).

croscópico que permitirán el estudio de los componentes minerales y de posibles biomarcadores a pequeña escala y por otro, dispositivos remotos que podrán hacer espectros a distancia acoplados a telescopios (en el presente ya existen espectros Raman de líquidos y minerales realizados a una distancia superior a los 100 mtrs!!). Estos últimos están indicados para realizar estudios del contexto geológico, e incluso de posibles biomarcadores con gran rapidez, economizando tiempo y energía del «rover» o vehículo que lleva los instrumentos.

Por otro lado, también se han considerado técnicas mixtas que combinan Raman con fluorescencia en el visible o con LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy).

La intensidad del efecto Raman es muy baja, del orden de  $10^{-10}$  veces la radiación incidente, por lo que se necesitan sofisticados y potentes detectores en los que hay que filtrar toda luz parásita. Esto impone serias limitaciones para su uso a la luz del día (los laboratorios Raman son generalmente habitaciones en oscuridad casi total). Pero las operaciones bajo la luz solar son las más convenientes para los vehículos robotizados en la superficie planetaria, ya que en esas condiciones, disponen de la máxima potencia y del complemento de las cámaras panorámicas de visión.

Esta dificultad añadida se puede resolver usando láseres pulsados en combinación con sistemas de detección con muy corta respuesta temporal. La combinación de pulsos en el rango de 10 ns con una CCD intensificada capaz de abrir y cerrar el detector en el mismo intervalo de tiempo permite discriminar la luz solar y al mismo tiempo eliminar gran parte de la fluorescencia emitida por los minerales. Naturalmente, esta metodología, representa una mayor complejidad tecnológica. (Misra et al. 2006)

Así, un espectrómetro Raman ideal para el estudio in-situ de minerales y de compuestos orgánicos en una superficie planetaria, debe tener un espectrómetro muy pequeño, robusto y compacto trabajando de manera remota en el rango de una decena de metros y en modo pulsado.

Este concepto ha sido propuesto en el proyecto EXLIBRIS a la Agencia Espacial Europea (ESA) como respuesta al concurso de ideas para dotar de instrumentos al laboratorio Pasteur que va como carga de pago del pro-



FIGURA 11: Evaporación de las aguas ácidas de Río Tinto. Se observa la precipitación de sales mayoritariamente constituidas por sulfatos. Fases puras de Jarosita, Coquimbita, Rozenita, Romboclasa, Szomolnokita, Ferricopiapita, Barita y Yeso han sido identificadas por espectroscopia Raman en estas eflorescencias.

grama EXOMARS (Maurice y Rull 2004) tal y como se presenta en la Figura 4.

El instrumento es un espectrómetro combinado Raman-LIBS excitado por un láser pulsado con longitud de onda 1064nm para LIBS y 523nm para Raman y trabajando en modo remoto hasta un radio de 10 metros.

En la Fig.5 se presentan ensayos realizados en nuestro laboratorio de Valladolid a una distancia de 10 metros.

A pesar de que este proyecto ha sido retenido por la ESA, no está previsto ningún Raman remoto para las proximas misiones a Marte. En cambio, si está previsto un sistema combinado Raman-LIBS para la misión EXOMARS ya mencionada que tendrá lugar en 2011. Este equipo comprende un dispositivo combinado para tomar espectros a distancias de varios centímetros en un brazo robotizado al exterior y espectros sobre muestras minerales preparadas dentro del vehículo.

En la Fig.6 se muestran detalles del prototipo presentado y actualmente en desarrollo por la empresa TNO en colaboración con nuestro equipo de investigación (Rull et al. 2005).

**METEORITOS MARCIANOS**

El análisis de los meteoritos marcianos es otra importante fuente de información sobre la mineralogía, no solo de la superficie planetaria sino también de capas mas profundas dependiendo de la intensidad del impacto generador.

Hasta el presente se han descrito más de una treintena de meteoritos marcianos, de entre los cuales cabe destacar, por un lado, al ALH84001, de la serie encontrada en la Antártida, debido al impulso que su estudio ha producido en la comunidad científica en relación con la Astrobiología y la búsqueda en general de formas de vida no terrestres. Y por otro lado, la serie SNC denominada así a partir de los especímenes que dan nombre a los tres principales subgrupos (Shergortty, India, 25 de Agosto de 1865; Nakhla, Egipto, 28 de Junio de 1911 y Chassigny, Francia, 3 de Octubre de 1905).

De entre ellos, Nakhla, representante del subgrupo de Nakhlitas tiene particular interés. Está constituido por olivino y clinopiroxenos con presencia de óxidos y algunas otras fases menores como carbonatos y sulfuros.

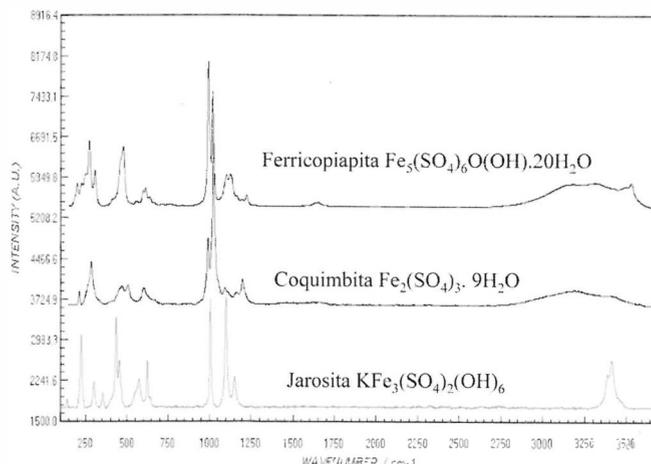


FIGURA 12: Espectros Raman de algunos sulfatos complejos identificados en las eflorescencias de Río Tinto correspondientes a la figura anterior. Es de notar la especificidad de la técnica ya que se puede distinguir entre los diferentes tipos de sulfatos, así como, entre las vibraciones OH del agua y los grupos hidroxilo.

La espectroscopia micro-Raman ha permitido un estudio exhaustivo de las fases minerales presentes y su interrelación en una forma completamente no destructiva (Rull et al. 2004a).

En las Figuras 7 a 9 se presentan algunos de los espectros obtenidos sobre granos minerales individuales.

A partir de estos espectros se puede obtener valiosa información mineralógica sobre la corteza marciana, pero además, la metodología empleada y los resultados obtenidos son a su vez, muy importantes tanto para el establecimiento de bases de datos espectrales de minerales reales marcianos, como para el desarrollo de los protocolos de análisis en las misiones robotizadas.

**POSIBLES ANÁLOGOS MARCIANOS**

Los potenciales análogos terrestres de Marte son en definitiva lugares de nuestro planeta donde los procesos geológicos, la mineralogía, los procesos biogénicos o una combinación de estos factores permiten una comparación con similares procesos en Marte. Además, estos análogos tienen interés para el desarrollo y verificación de la tecnología de exploración en condiciones extremas con cierta similitud a las marcianas.

Dos áreas del sur español son ya conocidas y especialmente relevantes en este contexto:

Río Tinto y el Barranco del Jaroso.

Río Tinto, localizado en el suroeste español en la provincia de Huelva, es un modelo relativamente moderno de formación de sulfatos, donde la actividad biogénica acidófila juega un papel esencial.

El Jaroso, situado en Sierra Almagrera en la provincia de Almería, está relacionado con un modelo mucho mas antiguo de formación supergénica de sulfatos asociado con sulfuros polimetálicos y sulfosales. El Barranco del Jaroso es también la localidad tipo de la Jarosita, recientemente descubierta en Marte, como hemos mencionado anteriormente.

En ambos sistemas es posible recoger muestras para estudios en laboratorio y explorar tecnologías in-situ con potencial uso en la exploración de Marte.

En las Figuras 10 a 12 se muestran algunos ejemplos (Véase Rull et al, 2004 b, c). La espectroscopia Raman permite la identificación precisa de una gran variedad de fases minerales, su distribución espacial y el estudio de las soluciones acuosas madre. A partir de estos datos se pueden generar modelos precisos sobre la termodinámica de la génesis mineral y las secuencias de precipitación.

**REFERENCIAS**

Exobiology Instrumentation Workshop, Point Clear, Alabama, (1996), 13-17.  
 Maurice S., Rull F. (2004) EXLIBRIS (EXOMARS Laser Induced Breakdown Spectroscopy-Raman Integrated Spectrometers), See details at <http://www.esa.int/SPECIALS/Aurora/>  
 Misra A.K., Sharma S.K., Lucey P.G. (2006) Remote Raman Spectroscopic Detection of Minerals and Organics Under Illuminated Conditions from a Distance of 10 m Using a Single 532 nm Laser Pulse, *Appl. Spectrosc.* Vol.60, 223-228.  
 Rull F. et al. AURORA/EXOMARS, Combined Raman/LIBS Spectrometer Elegant Bread Board Technical Proposal Document. TNO Science and Industry (2005)  
 Rull F., Martinez-Frias J., Sansano A., Medina J., Edwards H.G.M., (2004a), Comparative micro-Raman Study of the Nakhla and Vaca Muerta Meteorites, *J. Raman Spectroscopy*, 35, 497-503.

Rull F., Sanz A., Sobron F., Sobron P., Medina J. (2004b) Spectroscopic Raman study of acidic aqueous solutions in Rio Tinto (Spain), ISSP, 11<sup>th</sup> International Symposium on Solubility Phenomena, Aveiro, Portugal 25-29, Julio, pp. 36.  
 Rull F., Martinez-Frías J., Medina J., Sanz A., Gonzalez-Pastor E., (2004c) A comparative analysis of mineral sulphates from Rio Tinto and Jarosos Ravin (Spain) using XRD, FTIR and Raman spectroscopy. GEORAMAN, 6<sup>th</sup> International Conference on Raman Spectroscopy Applied to Earth and Planetary Sciences, Hawaii, USA, 6-11, Junio, SOEST 04-02, pp. 59.  
 Wang A., Hasking L.A., Cortez E., (1998), Prototype Raman spectroscopic sensor for in-situ mineral characterisation of planetary surfaces, *Applied Spectrosc.*, 52, 477-487.

**AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo se enmarca dentro del proyecto CICYT Ref. ESP2003-0760.  
 Deseamos también agradecer a la Sociedad Española de Mineralogía y al Museo de las Ciencias de Castilla-La Mancha, en particular a su director, Jesús Madero la ayuda prestada en la organización del Curso «Astromineralogía y Mineralogía Espacial» durante la XXIV Reunión de la SEM. Y también al Centro de Astrobiología, por su colaboración en esta iniciativa.