

Bizkaiko itsaspeko sumendiaren analisi geokimikoa (Geochemical analysis of the submarine volcano of Biscay)

Garazi Fernández-González*, Patricia Ruiz-Galende, Imanol Torre-Fernández,
Julene Aramendia, Gorka Arana, Kepa Castro, Juan Manuel Madariaga

Kimika Analitiko saila, Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU)

LABURPENA: Marteko iraganeko lurzoruan agerian utzitako ur-likidoaren aztarna geomorfologikoak noizbait izandako bizigarritasun-baldintzen berri ematen du, eta honek, bizitzari buruzko galderak egitera eramaten gaitu. Galdera hauek erantzuteko asmoarekin, 2020. urtean ESA-k eta NASA-k Martera ibilgailu robotiko bana bidaliko dituzte. Lortutako emaitzak ulertzeko eta interpretatzeko, garrantzitsua da lurreko arroka eta mineral analogoen ikerketak egitea. Ikerketa lan honetan, Armintza proposatu da Kretazeo garaian gertatutako izaera alkalinodun itsaspeko sumendiaren ondoriozko azaleratzea Marteko analogo gisa. Laginen ikerketa geokimikoa egiteko, hurrengo Marteko misioetan erabiliko diren Raman eta Vis-NIR espektroskopia teknikak erabili dira. Espero zen bezala, konposatu nagusiak silikatoak (filosilikatoak) dira; hala ere, karbonatoak, sulfatoak eta oxidoak ere karakterizatu dira. Filosilikatoek garrantzi handia dute lehen mailako arroka magmatikoen meteorizazio-prozesuen adierazleak direlako eta ura beharrezkoa dutelako beren eraketarako. Gainera, filosilikatoak Marten aurkitu dira, bereziki Oxia Planumen, ESA-ren Marteko ExoMars 2020 misioaren lurerratze-tokia baita Jezero kraterrean ere, NASA-ren Mars 2020 misioaren lurerratze-tokia.

HITZ GAKOAK: Armintza, Martetar analogoa, filosilikatoak, Raman, Vis-NIR.

ABSTRACT: Evidence of geomorphology traces of past liquid water on the surface of Mars suggests that this planet once had habitable conditions and leads to question about life. To investigate that, in 2020 ESA and NASA space explorations organizations will send two rovers. For this reason, the necessity for the proper understanding and interpretation of the results obtained implies the study of terrestrial rocks and minerals Martian analogues. In this work, Armintza, the Cretaceous alkaline submarine volcano outcrop has been studied and proposed as a Martian analogue. The samples were geochemically characterizes by Raman and Vis-NIR spectroscopies, considering that they are the two techniques that will go on-board the rovers of the next planetary missions. As was expected, silicates (phyllosilicates) were the major minerals but also compounds such as carbonates, sulphates and oxides could be detected. Phyllosilicates have special importance because they are indicators of aqueous weathering processes of primary magmatic rocks and they need liquid water for their formation. In addition, these compounds have been reported to be present in the Mars surface, specifically in Oxia Planum, the landing site for the Exomars2020 rover of the ESA mission as well as in Jezero crater, the landing site for the Mars 2020 rover of the NASA mission.

KEYWORDS: Armintza, Martian analogue, phyllosilicates, Raman, Vis-NIR.

* **Harremanetan jartzeko / Corresponding author:** Garazi Fernández-González, Kimika Analitiko saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, 644 PK, 48080 Bilbao, Espainia Euskal Herria. – gara95.fer@gmail.com – <https://orcid.org/0000-0003-2668-9961>.

Nola aipatu / How to cite: Fernández-González, Garazi; Ruiz-Galende, Patricia; Torre-Fernández, Imanol; Aramendia, Julene; Arana, Gorka; Castro, Kepa; Madariaga, Juan Manuel (2020). «Bizkaiko itsaspeko sumendiaren analisi geokimikoa»; *Ekaia*, 37, 2020, 83-101. (<https://doi.org/10.1387/ekaia.20856>).

Jasoa: 15 maiatza, 2019; Onartua: 10 urria, 2019.

ISSN 0214-9001 - eISSN 2444-3255 / © 2020 UPV/EHU



Obra hau Creative Commons Atribución 4.0 Internacional-en lizentziapean dago

1. SARRERA

Bizitzaren natura eta duen goiztiar historia dela eta, Lurretik hurbilen dagoen Marte ikertzera eramaten du. Lurra eta Marte geologikoki nahiko antzekoak diren planeta arrokatuak dira; haien arroka nagusia ignea da; hala ere, hareharriak eta ebaporitak aurkitu dira [1]; hori dela eta, Martek Lurraren jatorriari buruzko informazioa eman dezake. Nahiz eta Marten oraindik ur likidoraren ebidentziarik ez aurkitu, ura izotz moduan, eta iraganeko ur-likidoaren aktibitatearen aztarna geomorfologikoak aurkitu dira. Hori dela eta, ESAk eta NASAk 2020. urtean ibilgailu robotiko bana Martera bidaliko dute bizitza aztarnak bilatzen jarraitzeko eta hango uraren historia ikertzeko.

ESAREN etorkizuneko Marteko misioa (Exomars 2020) Oxia Planum-en (18.14 N, 335.76 E) lurreratuko da. ESAk, Mars Express eta MRO misioen bidez, ondorioztatu zuen Noach garaian eratutako arroketan filosilikatoak mineral nagusiak zirela; $\sim 1,4$, $\sim 1,9$ eta $\sim 2,3$ μm -ko Vis-NIR (ikusgai eta infragorri hurbileko islapen-espektroskopia) absortzio bandak direla eta, hauek tokiaren %80 betetzen dutela ondoriozta daiteke [2]. Gainera, uraren bi gertakari garrantzitsu aurkezten dira [3] eta nagusiki CO_2 -z osatuta dagoen atmosfera meheak eragindako baldintza lehorrak, tenperatura baxuak, Eguzkiaren izpi ultramoreek (UM) eta izpi kosmikoek mikroorganismo guztien biziraupena saihesten dute, eta arrazoi horregatik, ESA-k 2 m-ko sakonean dagoen materia ere aztertuko da bizitza-aztarnak bilatzeko [3].

Filosilikatoek, geruza tetraedriko eta oktaedrikoen proportzio aldakorrez osatuta daude, eta hori dela eta, egitura oso antzekoak dituzten mineral desberdinak sortzen dira, baina propietate fisiko eta kimiko desberdinekin [4]. Hala ere, aldaketa garrantzitsuenak ordezkapen isomorfikoak dira, hau da, aluminio edo silizio atomoen ordezkapen beste elementu batzuk aurkezten dira egituraren geruzetan aldaketa garrantzitsurik eragin gabe. Ordezkapenaren karga ordezkatu gabeko kargarena baino baxuagoa denean, karga negatiboz osatutako sarea eratzen da, non geruzen artean beste katioien sarrerarekin orekatzen den. Geruzaren kargaren eta katioi motaren arabera, geruzen arteko tokian uraren kantitate aldakorrak ere xurga ditzake [5]. Lavikainen-ek dioenez [5], esmektitek ura adsorbatzeko gaitasun handia dute, haien geruzetan Na^+ eta Ca^{2+} bezalako katioi hidratatuak erakartzeko beharrezkoa den karga dutelako, eta, beraz, erdiko geruza hidrofilikoa izatea ahalbidetzen dute. Esmektitak, oro har, ingurune neutroan edo alkalinoan eratzten dira, ingurune ozeaniko eta sedimentarioetan, baina denboran zehar haien egonkortasuna txikitu egiten da ingurune urtsuetan [6], eta, ondorioz, sarritan beste filosilikatoetan eraldatzen dira.

Amils *et al.*-en [7] ustez, ura likido egoeran bizitzaren eta, ondorioz, bizigarritasunaren baldintza garrantzitsua da: ondorioz, mineral mota hauei buruzko ikerketak gitea garrantzitsua da. Izan ere, ura beharrezkoa dute

beren eraketarako, ur-arroka interakzioaren ondorioz [8], eraldaketa hidrotermalen [9] edo baldintza neutro edo azido bigunetan emandako meteorizazioaren ondoriozkoak direla uste delako [10]. Beraz, azter daiteke nolako bilakaera izan duen agian izandako hasierako baldintza bero eta hezeetatik gaur egungo baldintza hotz eta lehorrak arte [11].

Hori dela eta, Marteko ikerketen ondorioz lortutako emaitzak behar bezala interpretatzeko, meteoritoen [12] eta lurreko arroka eta mineral analogoen [13] azterketak egitea ekarri dute, bai eta instrumentuen eta haien parametroen optimizazioa ere. Beraz, datu-base egokia prestatzea ezinbestekoa da han gertatutako aldaketa kimikoak, geologikoak eta abar azaltzeko. Ikerketa lan honen helburu nagusia da Armintza proposatzea Marteren analogo gisa, Armintzan aurkitzen den arroka bolkanikoen eta itsas sedimentuen arteko nahasketa Oxia Planum-en aurkitzea espero denaren antzekoa delako. Beraz, hurrengo Marteko misioetan lortuko diren emaitzak behar bezala interpretatzeko, lagungarria izan daiteke. Gainera, Armintzaren analisi geokimikoa egiteko, hurrengo misioetan erabiliko diren Raman eta Vis-NIR espektroskopia-tekniken osagarritasuna aztertuko da.

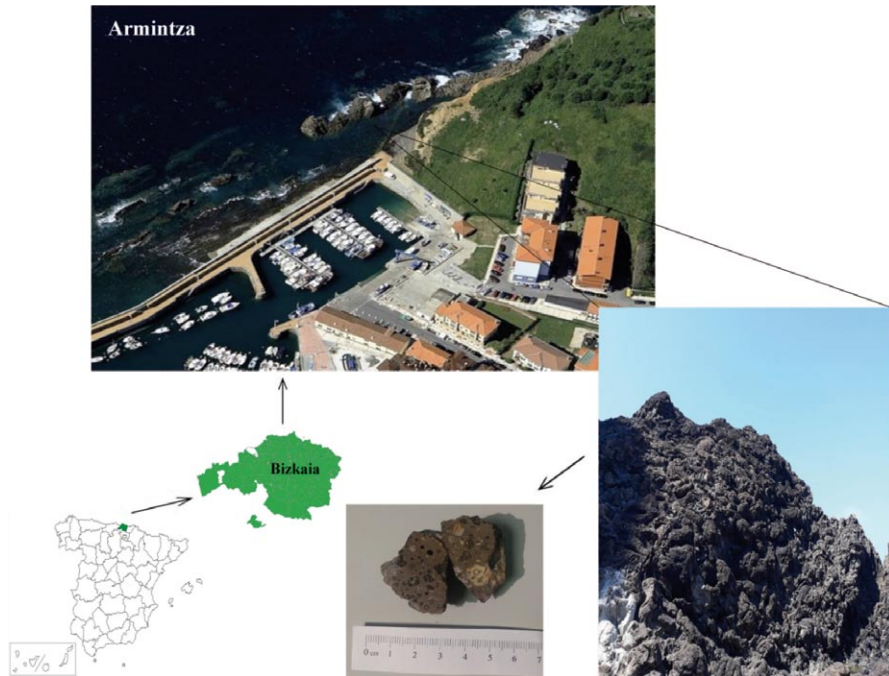
2. PROZEDURA ESPERIMENTALA

2.1. Kokapen geologikoa

Armintzaren azaleratzea (43° 25' 59.10'' I, 2° 54' 6.39'', 1. irudia) Euskal-Kantauriar arroan kokatuta dago. Euskal-Kantauriar arroak, Pirinioen jarraipena, Iberiar Penintsula gainerako Europatik banatzen du. Haren eraketak agerian uzten ditu Paleozoiko garaitik gertatutako prozesu geologikoak. Kretazeo garaian, Iberiar plakaren orratzekiko kontrako mugimenduaren eta beraz, Bizkaiko golkoaren irekitzearen ondorioz eta ondoren Europar plakarekin gertatutako talkaren ondorioz, Euskal-Kantauriar arroaren eraketa eman zen. Horrekin batera, izaera alkalinodun itsaspeko bolkanismoa gertatu zen [14].

Beraz, orain esan den moduan, Armintzan itsaspeko sumendiaren ezauzgarri adierazgarriak diren kuxin-labak eta meteorizazio-prozesuak jasan dituzten piroklastoen mota desberdinen metaketak ere ikus daitezke. Kuxin-laben motako eraketetan besikulen kantitate handiak ikus daitezke, labaren fluxuaren ondorioz kareharri bigunak karea bihurtzen direnean sortutako CO₂-aren askapenaren ondorioz sortzen direnak. Kuxin-labek eta material piroklastikoez 700-800 m-tik beherako sakonerako itsaspeko sumendiaren existentzia agerian uzten dute, fluxuetan aberatsa den magma alkalinoa bat datorrelako erupzioak eragin ditzakeen sakontasun kritikoarekin [15]. Gainera, lurperatuta zeuden arroka igneoez, mugako baldintzetan (T = 200 °C, P < 1 kbar) gertatutako mota ozeanikoaren metamorfismo hidrotermalen eragina pairatu dute, mineral primarioak (olibinoa, piroxenoa, anfibola,

Fe-Ti-zko oxidoak eta abar) sekundario bihurtuz (albita, klorita, hematita, karbonatoa eta abar) [14].



1. irudia. Armintza azaleratzearen kokapen geologikoa, agerian uzten dituen itsaspeko sumendiaren ondoriozko kuxin-labak eta aztertu diren bi lagin.

2.2. Teknikak eta instrumentazioa

Armintzaren laginen analisi geokimikoa egiteko, hain zuzen ere konposizio molekularrak determinatzeko, hurrengo Marteko misioetan erabiliko diren Raman eta Vis-NIR teknika espektroskopikoak erabili dira.

Raman espektroskopia-teknika, lagina laser monokromatikoaren bidez irradiatua izaten da, non dispersatutako fotoien zati txiki batek frekuentzia aldaketa bat pairatzen duen laginaren molekulekin izandako interakzioaren ondorioz [16]. Raman sakabanaketa gertatzeko, ezinbestekoa da loturaren deformazio elastikoan gertatutako aldiuneko polarizagarritasuna, energia infragorriaren eremuan gertatzen diren bibrazio aldaketen ondorioa izanik. Vis-NIR islapen-espektroskopia teknika, aldiz, laginaren islapenean oinarritzen da, hau da, gainazal zuri batean izpi erasotzailearen eta laginean islatutako erradiazioaren arteko erlazioan. Bibrazio modu batek momentu dipolarraren aldaketa egonkorra jasan behar du aktiboa izateko. NASaren

misioan bi teknika hauek “SuperCam” instrumentazioan ezarri dira [17], arroken mineralogia, kimika, eta konposizio atomiko eta molekularrak aztertzeko distantzia urruneko analisisien bidez, baita materia organikoa zuzenean bilatzeko ere. ESaren kasuan, aldiz, Raman eta Vis-NIR espektroskopiak bi instrumentazio desberdinetan ezarri dira: alde batetik, Raman instrumentazioa (Raman Laser Spectrometer (RLS)) [18] eta, beste aldetik, MicrOmega Vis-NIR espektrometroa [19]: biek neurketa zientifikoak bermatuko dituzte beren espektro-analisisen informazioarekin. Hori dela eta, bi teknika hauek osagarriak dira, eta, beraz, Armintzan egondako prozesu naturalei buruzko informazio gehiago emango digute.

2.2.1. *Raman espektroskopia*

Azterketa molekularra egiteko, BWTEC INC-ko InnoRam (Newark, USA) erabili da, 785 nm-ko uhin luzerako laser-kitzikapen eta Charge Couple Device (CCD) detektorea (Peltier efektuaren bidezko hozketa) duena. Instrumentua mikroskopia batekin akoplatu da eta 20× (0,4-ko N.A. (Numerical Aperture)-rekin) objetiboa erabili da Raman neurketa mikroskopikoak egiteko. Analisia puntuz puntu aurrera eraman da. Seinalezarata erlazioa ahalik eta handiena izateko, neurketa-denbora eta neurketa errepikatuen kantitateak optimizatu dira, baita laserraren potentzia ere, deskonposizio termikoak eta eraldaketa kimikoak edo mineralogikoak saihesteko. Aipatutako baldintzak neurtu nahi den laginaren eta konposatuaren araberakoak dira. Ekipoaren kalibrazioa egunero egin behar izan da siliziozko txipak duen 520,5 cm⁻¹-eko seinalea erabiliz. Emaitzak BWSpevTM softwarearekin lortu ziren, eta haien analisia egiteko eta interpretatzeko, WiRE 4.2 softwarea (Renishaw’s Windows-based Raman Environment) erabili da. Lortutako espektro guztiak datu-basean dauden konposatu puruen espektroekin alderatu dira, RRUFFTMTM *online* datu basearekin [20] eta bibliografiarekin ere bai (konposatu bakoitzean adierazita dator).

Iluntasunean lan egitea beharrezkoa da, argiak bere Raman espektro propioa duelako. Banda hauek identifikatu nahi diren konposatuaren bandekin gainezar daitezke eta, ondorioz, emaitza okerrak lortzea eragin dezakete.

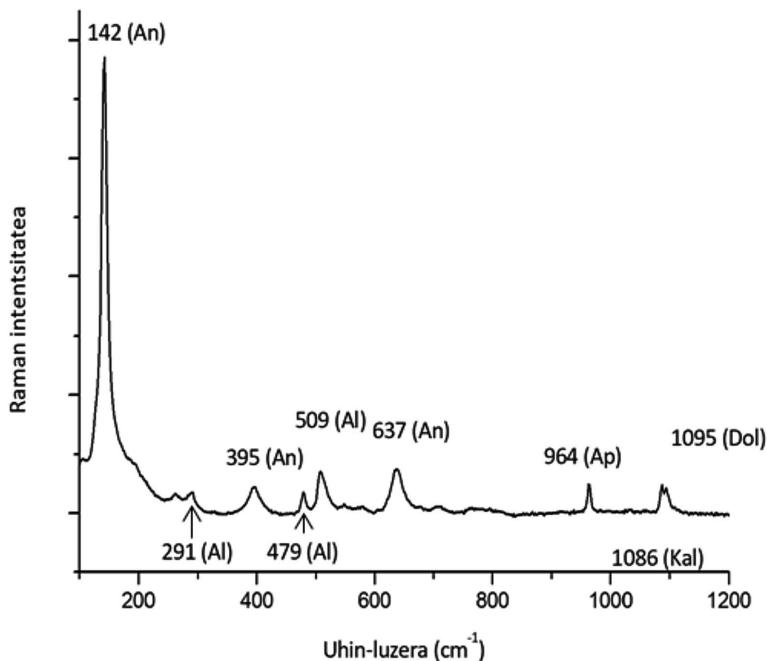
2.2.2. *Ikusgai eta infragorri hurbileko islapen-espektroskopia (Vis-NIR)*

Lagin guztien islapen-neurketak ASD High Resolution FieldSpec4 espektroradiometroa erabiliz egin dira (Analytical Spectral Devices Inc., Boulder, USA) ASD zuntzarekin urruneko analisiak egiteko. Argi iturria halogenozko lanpara bat da (ASD iluminator), laginarekiko 30 cm-ra kokatuta dagoena. Irradiatutako argiaren eta laginaren, eta laginaren eta detektorearen arteko angelua 45°-koa da bi kasuetan. Zuntzak onarpen kukuak du 25°-ko angeluarekin eta laginarekiko distantzia minimora kokatzen da neur-

keta azalera ahalik eta txikiena izateko. Instrumentu honek 350-2.500 nm-ko uhin-luzera tartean lan egiten du, eta hiru detektore desberdin erabiltzen ditu espektroskopia tarte desberdinerako: 350-1.000 nm (siliziozko fotodiodo array), 1.001-1.800 nm (InGaAs fotodiodoa) eta 1.801-2.500 nm (InGaAs fotodiodoa). Instrumentuaren bereizmena 3 nm-koa da zonalde ikuskorrean eta 6 nm-koa infragorri hurbileko zonaldean. Sentsorearen optimizazioa eta kalibrazioa Spectralon® izeneko fluoropolimero zuriaren bidez egin da lagin bakoitzaren aurretik, eta espektro bakoitza 10 neurketa jarraituen emaitza da. Espektroak RS3 software-raren bidez (ASD Inc) lortu dira, eta ViewSpecPro softwarearen bidez aztertu dira; azkenik, bibliografiarekin alderatu dira (konposatu bakoitzarekin adierazita dator).

3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

Atal honetan, Armintzatik hartutako laginen Raman eta Vis-NIR espektroskopia-tekniken bidez lortutako emaitzak aztertu dira. Espero zen bezala, mineral nagusiak silikatoak dira. Hasteko, albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, 2. irudia) izeneko feldespatoa Raman espektroskopiaren bidez detektatu da 291 (ahula, a), 479 (ertaina, e) eta 509 (gogorra, g) cm^{-1} -tara dauden banden bidez [21].

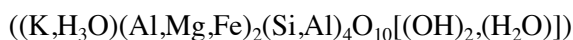


2. irudia. Albita (Al), apatita (Ap), anatasa (An), kaltzita (Kal) eta dolomitaren (Dol) arteko nahasketaren Raman espektroa.

Feldespatoen arroka igneoen % 50 baino gehiago osatzen dute, eta arroka hauen hiru etapak hobeto azaltzen dituen mineral mota da: (a) hazkunde magmatikoa, hau da, Si eta Al atomoen desordenamendua altua izanik, magmaren dinamika garrantzitsua da, feldespatoen nukleazioa eta hazkundera edo partzialki disolbatzea eragin dezakeelako; (b) postmagmatikoa, fase eraldaketa gertatzen da, eta Si eta Al-en antolaketa ere bai; eta (c) eraldaketa deuterikoak edo hidrotermikoak: deuterikoek arrokaaren konposizioan eraldaketa txikiak eragiten dituzte; hidrotermikoek, aldiz, feldespatoen beste mineralez ordezkatzeko bezalako eraldaketa gogorak eragin ditzakete. Beraz, baieztatu daitezke albita bezalako feldespatoen jatorrizko mineralak direla eta haien eraldaketen ondorioz bestelako filosilikatoak era daitezkeela [22, 23]. Feldespatoen sumendien magmarekin erlazionatuta daude, eta haien aurkikuntzak Armintzan gertatutako itsaspeko sumendiaren ideia indartzen du.

Albitarekin batera, Ca-n aberatsa den fosfata, apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$), 2. irudia) izeneko minerala aurkitu da, itsas ingurunean materia organikoaren deskonposizioaren ondorioz eratzen dena [24]. Hala ere, ondoren aztertuko diren anatasa (TiO_2), kaltzita (CaCO_3) eta dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)-ren bandak ere ikusi dira.

Lehen adierazi den moduan, feldespatoen meteorizazio-ereldaketen ondorioz, filosilikatoak era daitezke; hala ere, sulfatoak eta oxidoak ere era daitezke. Filosilikatoen kasuan, meteorizazio-prozesu garrantzitsuena hidrolisia da. Ikerketa-lan honetan, alde batetik, meteorizazio eraldaketa ahularen ondorioz eratzen diren ilita

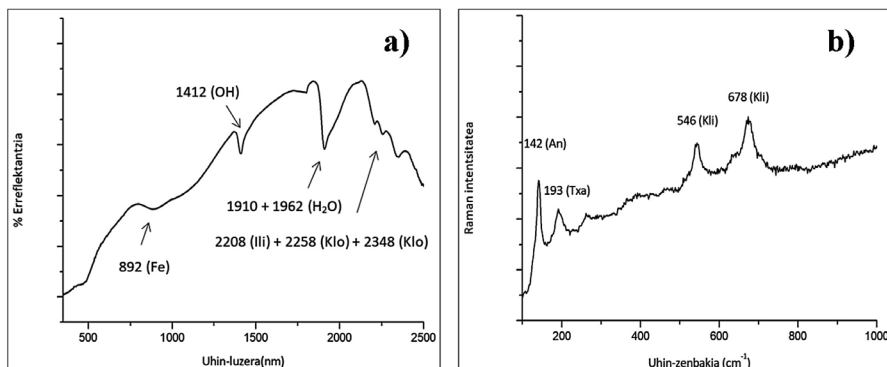


eta klorita



filosilikatoak, eta, bestetik, meteorizazio-ereldaketa gogorren ondorioz eratzen diren kaolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) eta dikita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) polimorfoak karakterizatu dira. Millotek [25] hidrolisiaren bidez, uraren OH taldeen eta feldespatoen Si-O-Si loturen oxigenoen arteko trukaketa gertatzen dela adierazi du, Si-OH lotura Si-O lotura baino indartsuagoa delako. Hori dela eta, ioi alkalinoen loturak ahultzen dira eta uraren H^+ ioiekin trukatu dira. Honen arrazoia da H^+ ioiaren potentzial ionikoa Na^+ ioiarena (ikerketa honetan aurkitu den albitaren kasuan) baino sendoagoa dela (karga berdina izanik H-ren diametroa txikiagoa da) eta, ondorioz, feldespatoen oxigenoekiko afinitate handiagoa dutela. Hidrolisiaren garrantzia handiagotu egiten da tenperatura handipenarekin, pH jaitsierarekin eta disoluzioan dauden katioi ioien eskasiarekin.

Beraz, albita feldespatoarean meteorizazio-eraldaketaren ondorioz, ilita eta ondoren azalduko den kaolinita minerala eratzen dira. Baina meteorizazio-prozesua ahula edo K-an aberatsa den ingurunean gertatzen bada, ikerketa lan honetan filosilikatoen lehenengo adibidea den ilita (3.a irudia) minerala eratzen da. Hala ere, K-an aberatsa den mika taldeko muskobita minerala meteorizazio-prozesuaren ondoriozko produktua da [26]. Iilita Vis-NIR espektroskopiarekin karakterizatu da, hain zuzen ere, 2.208 nm-tan (Al-OH) dagoen bandaren bidez. Hala ere, 3.a irudian ikus daitekeen 2.258 nm-ko (Fe-OH) banda kloritari dagokiola ondoriozta daiteke, hain zuzen ere txamositari [27]. Azkenik, 2.348 nm-tako banda bi konposatuetan aurkitzen den banda dela ikusi da [27]. Gainera, burdinari dagozkion 892 (Fe²⁺-Fe³⁺ karga transferentzia) eta 1.108 nm (Fe²⁺-ren eraldaketa kristalinoa) bandak ikusi dira; bai eta OH taldearen gaintonoari dagozkion (1.412 nm) eta uraren konbinaziori dagozkion (1.910 eta 1.962 nm) bandak ere. Iilitak, lehen aipatutako muskobita mineralarekin konparatuta, K-an urritasuna eta uraren gehikuntza-aldaketak erakusten ditu [23]; hori dela eta, itsasoko arroka sedimentarioetan ohikoa den minerala da [25].



3. irudia. Meteorizazio ahulen ondorioz eratutako filosilikatoak. a) Iilita (Ili) eta kloritaren (Klo) Vis-NIR espektroa. b) Txamosita (Txa) eta klinokloro (Kli) kloriten Raman espektroa.

Orain adierazi den bezala, ilitarekin batera maila baxuko arroka metamorfikoetan [23] eta arroka igneotan Fe eta Mg-an aberatsak diren esmektiten [6] meteorizazio ahulen ondoriozko produktuak diren kloritak (3.a irudia) Vis-NIR espektroskopiaren bidez karakterizatu dira. Kloritak oktaedro: tetraedro (2:1) geruzen jarraipenaz eratuta dauden filosilikato taldea da, eta geruza multzo hauen artean M²⁺(OH)₆ oktaedroak kokatzen dira. Oktaedro hauek Fe²⁺-z (txamosita) edo Mg²⁺-z (klinokloroa) osatuta daude [6]. Ehlmann *et al.*-ek [28] kloritak sumendiekin erlazionatuta daudela ondorioztatu dute beren ikerketetan.

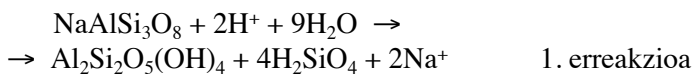
Hala ere, kloritak egonkortasun txikiko filosilikatoak dira, eta meteorizazio-prozesu gogorretan galdutako Mg^{2+} eta $Fe^{2+,3+}$ bezalako katioiak ondoren azalduko diren kaolinitara eralda daitezke, bai eta burdin oxidoetara ere [23]. Mineral hauek Nili Fossae-n aurkitu dira CRISM (MRO misioan erabilitako ikuskor eta infragorri espektrometroa) espektrometroaren bidez MRO misioan [23,28], bai eta Armintzan ikusitako ilita-klorita nahastea ere [26].

Gainera, kloritak Raman espektroskopiaren bidez ere identifikatu ahal izan dira, hain zuzen ere, txamosita eta klinokloro kloritak. Txamosita eta klinokloroa (3.b. irudia) 193 (g), eta 546 (g) eta 678 (og) cm^{-1} , hurrenez hurren, Raman banden bidez [29] karakterizatu dira. Hala ere, ondoren aztertu den anatasa ere ikusi da.

Fe/Mg filosilikatoak Marteko lurrazalean dauden mineral hidratatu nagusiak dira [30], eta, beraz, filosilikatoen karakterizazioa egitea eta haien eraldaketak ezagutzera ezinbestekoak dira Marteren jatorria eta eboluzioa ulertzeko.

Vis-NIR espektroskopiaren bidez aztertu den kaolinita (4.a. irudia) filosilikatoen azkeneko adibidea da. 1.398 eta 1.415 nm, OH taldearen gaintonoari dagokion, eta 2.162 eta 2.208 nm-tan Al-OH-konbinazio bandari dagokien bikoteen bidez baieztatu da [31]. Kasu honetan, ~1.900 nm-tan dagoen banda bikoitzaren itxura ikusita, zeina uraren konbinazio bandari dagokion, baita 2.158 nm banda eta CO_3^{2-} ioiari dagokion 2.292 nm eta 2.339 nm-an dauden bi banden bidez osatutako banda zabala ikusita [32], kaltzitari dagozkiola ondoriozta daiteke. Gainera, nahiz eta mineral hauek burdinarik ez izan, elementu hau laginean aurkitzen da, eta horregatik, Fe^{2+} -ren eraldaketa kristalinoari dagokion 1.158 nm banda ikusi da [33].

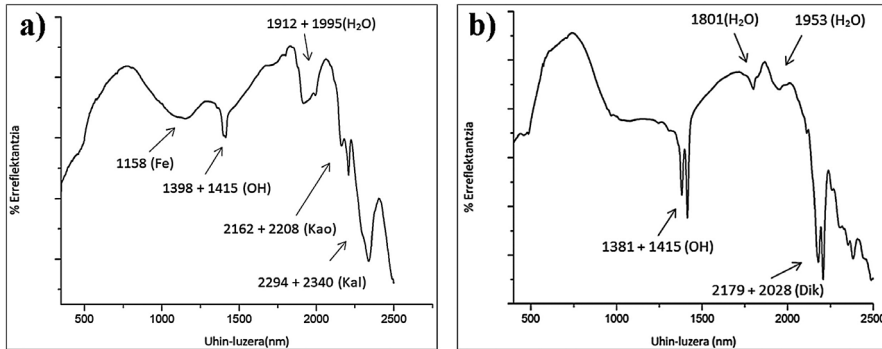
Beraz, kaolinita eratzekeo prozesua honako hau da: pirita (FeS_2 ondoren azalduko den minerala) oxidatzean sortzen den disoluzio azidoen zirkulazioen ondorioz silikato bolkanikoek meteorizazio-prozesuak jasaten dituzte [25]. Hori dela eta, kaolinita meteorizazio gogorak jasotako lekuetan aurkitzen da, eta, adibidez, lehen aipatu den bezala, ikerketa honetan aurkitu den albita feldespatorearen ondorioz eratzten da 1. erreakzioari jarraituz [22], bai eta kloriten meteorizazio-ereldaketaren ondorioz ere.



Kaolinitaren lehenengo aurkikuntza OMEGA (Mars Express misioan erabilitako infragorri espektrometroa) instrumentazioaren bidez izan zen hegoaldeko zonalde altuetan; CRISM instrumentazioak, aldiz, Nili Fossae eta Mawrth Vallisen [34].

Laginek duten silikato matrizeak eragindako luminiszentziaren ondorioz OH-ren bibrazio moduak Ramanen bidez ez ikustea eragin du, luminiszentzia honen seinalea Raman banden intentsitatea baino handiagoa de-

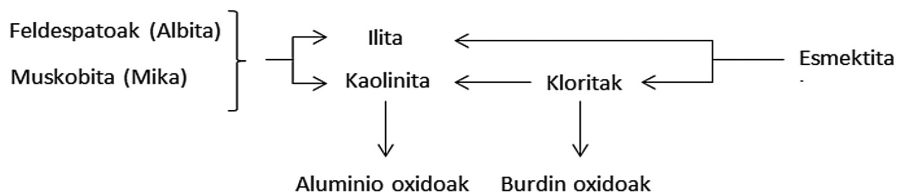
lako (7.a. irudia). Beraz, Vis-NIR espektroskopiaren bidez bakarrik ikusi ahal izan da.



4. irudia. a) Kaolinita (Kao) eta kaltzitararen (Kal) Vis-NIR espektroa b) Dickitararen (Dik) Vis-NIR espektroa.

Halaber, tenperatura eta presioa handiagotzearen ondorioz, kaolinita diktita eraldaketa gertatzen da [35]. Beraz, diktita 2.500 eta 3.000 m-tako sakontasunean dauden arroka sedimentarioetan aurkitzen da [39]. Haren Vis-NIR espektroa (4.b. irudia) OH taldearen gaintonoari dagozkion 1.381 eta 1.415 nm bandak, eta 2.179 eta 2.028 nm-tan Al-OH konbinazio bandari dagozkion bikoteen bidez karakterizatu da [37]. Ikerketa lan honetan diktitararen karakterizazioa egitea garrantzi handikoa da, hain zuzen ere Marten Mawrth Vallisen aurkitu delako [35].

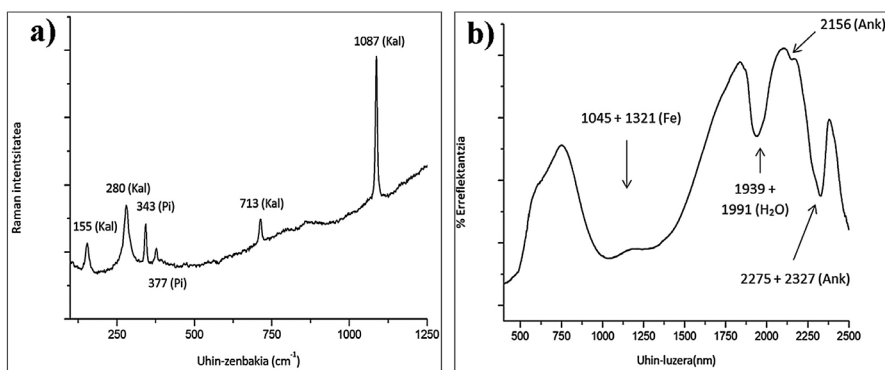
Beraz, orain aztertutako filosilikatoetan gertatutako meteorizazio-eraldaketen ondorioz lehenik katioi alkalinoen, ondoren lurralkalinoen galtzearen joera ikus daiteke, eta bai egituraren garrantzia ere. Hau da, oktaedro egiturek hidrolisiarekiko sentikorragoak dira tetraedroak baino. Tetraedroen kasuan, aldiz, katioiaren disolbagarritasuna desberdintasunen eragilea da, non Al pH azidoetan disolbagarriagoa den eta Si, aldiz, pH neutroetan. pH basikoetan disolbagarritasun antzekoa erakusten dute. Hori dela eta, bibliografiak [25] adierazten duen moduan, eraldaketa gogorrenetan alumina hidratatua eta ondoren aztertuko diren burdin oxidoak lortzen dira. Beraz, 5. irudian ikus daitekeen eraldaketa-jarraipena gertatu dela ondoriozta daiteke.



5. irudia. Ikerketa lan honetan aurkitu diren filosilikatoen meteorizazio eraldaketen ondoriozko eraldaketa-jarraipena.

Hori dela eta, filosilikato hauen identifikazioa lagungarria da tenperatura aldaketak eta fluxuen konposizioak aztertzeko.

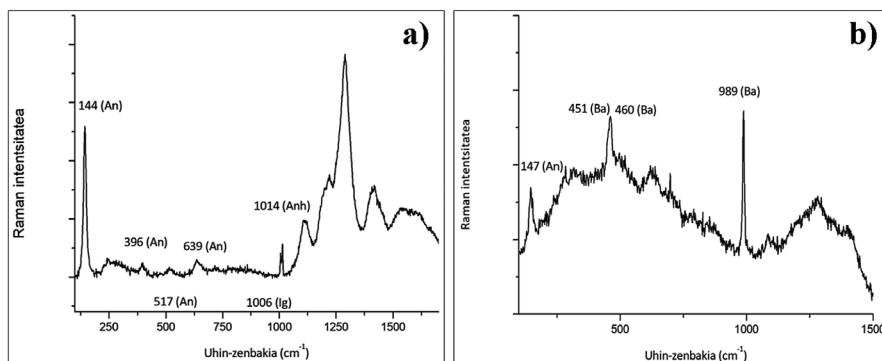
Lehen aipatu den moduan, sufredun konposatuak aztertu dira. Alde batetik, arroka igneo eta metamorfikoetan ohikoa den [38] piritita minerala Raman espektroskopiaren bidez karakterizatu da (6.a. irudia). Kristalizazioaren azkeneko etapa dela kontsidera daiteke, haren eraketa 800 °C-tan gertatzen delako [39]. Magmaren zatikapenaren ondorioz sortutako H₂S kontzentrazioak sufre aktibitatearen gehikuntza eragiten du, piritita ezegonkortuz eta piritara eraldatuz [38]. Haren oxidazio atmosferiko eta urtsuaren ondorioz eraturako ingurune azidoan filosilikatoak eraldatzeaz gain [25] sulfatoak eta burdin oxidoak hauspeatzen dira [40]. Zolotov *et al.*-ek [40] adierazi dute Meridiani Planumen gertatutako beroketen ondorioz piritaren metaketak eratu zirela sulfuroetan aberatsak diren uren askapena gertatu zelako. Gainera, piritaren oxidazioak sulfatoen eraketa eta burdin oxihidroxidoen eraketa ahalbidetu zuela adierazi dute. Beraz, honek ikerketa-lan honetan Raman espektroskopiaren bidez aurkitu diren anhidrita (CaSO₄, 7.a. irudia), igeltsua (CaSO₄·H₂O, 7.a. irudia) eta barita (BaSO₄, 7.b. irudia) sulfatoen garrantzia agerian uzten du; bai eta ondoren azalduko diren goethita (α-FeOOH, 8.a. irudia), hematita (Fe₂O₃, 8.b. irudia) eta magnetita (Fe₃O₄, 8.c. irudia) burdin oxidoen garrantzia ere.



6. irudia. a) Piritita (Pi) eta kaltzitaren (Kal) Raman espektroa. b) Ankeritaren (Ank) Vis-NIR espektroa.

Orain aipatu den moduan, sulfatoak garrantzi handiko mineralak dira urarekin harreman garrantzitsua dutelako. Gainera, sulfatoen kasuan meteorizazio-prozesu garrantzitsuena kristal hidratatuen eraketa da; honen adibide onena da anhidritaren hidratazioaren ondorioz gertatzen den igeltsuaren kristalizazioa, bolumenaren eta presioaren handipena gertatzen delarik [25]. Hala ere, kaltzio sulfatoen eraketa uraren eta feldespatoen (albita adibidez) arteko interakzioaren ondorioz gertatzen dela adierazi dute, sumendiak eragindako sufredun ingurunean (H₂S, SO₂) [41]. Mineral hauek

Marten aurkitu dira, Gale kraterrean [42]. Baritari dagokionez, informazio garrantzitsua ematen du denboran zehar itsasoak jasan dituen aldaketa kimikoak, fluxuak eta arroka sedimentarioen erreox-erreakzioak eta prozesu hidrotermaletik hurbil dagoen lurrazalaren eraldaketak aztertzeko, [43] eta hau ere Marten aurkitu izan da, hain zuzen ere, Terra Meridianin [44].



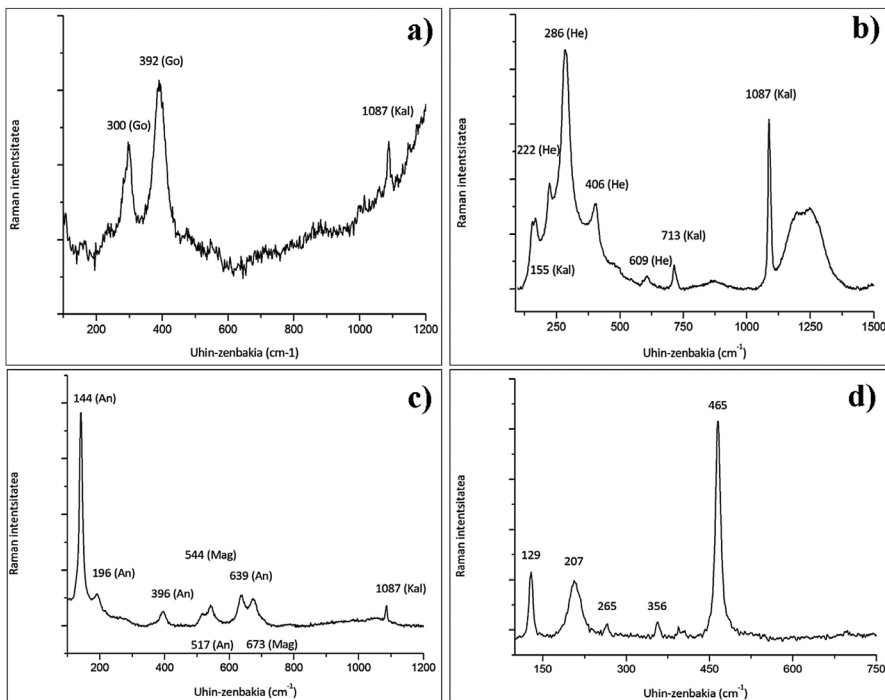
7. irudia. Sulfatoen Raman espektroak. a) Igeltsua (Ig), anhidrita (Anh) eta anataasa (An). b) Barita (Ba) eta anataasa (An).

Itsaspeko sumendiek kanporatutako disoluzio hidrotermalen ondorioz hauspeatzen [45] den kaltzita karbonatoa Vis-NIR (4.a. irudia) eta Raman (6.a. irudia) tekniken bidez karakterizatu da. Hau da, sedimentuek edo arrokek jasandako temperatura altuko ur-fluxuen ondoriozko produktua da, non Ca^{2+} katioiak CO_3^{2-} ioiarekin erreazionatzean haren disolbagarritasuna jaisten den. Hala ere, ingurune azidoan disolbagarria da; beraz, karbonatoak garrantzi handiko mineralak dira CO_2 -dun atmosferan gertatutako uraren eta basaltoaren meteorizazio-prozesuen produktuak direlako [46], bai eta fluxuen ikerketak egiteko ere, karbonatoek baldintza neutroan edo alkalinoetan eratzten eta mantentzen direlako [47]. Sumendien inguruan dauden karbonatita arroak nagusiki kaltzitaz osatuta daude; hala ere, ikerketa-lan honetan Raman espektroskopiaren bidez aztertu den dolomitaz (2. irudia) eta Vis-NIR espektroskopiaren bidez aztertu den ankeritaz ($\text{CaFe}^{2+}(\text{CO}_3)_2$, 6.b. irudia) ere osatuta daude, baina kopuru txikiagoan [48]. Beraz, Marten iraganean egondako urari buruzko informazioa eman dezakete; bai eta sumendiekiko harremana ulertzeko ere.

Aurretik komentatu den moduan, meteorizazio-eraldaketen bidez eratzten diren oxidoak bezalako konposatuak ere identifikatu dira. Alde batetik, goethita, magnetita eta hematita burdin oxidoak karakterizatu dira. Kasu honetan, burdinaren oxidazio/erredukzio eraldaketak gertatzen dira, egituraren oreka apurtzea eragiten dutelarik [25]. Goethita (8.a. irudia), lepidokrozita ($\gamma\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$) bezalako burdin mineralaren meteorizazio pro-

zesuaren bidez eratzten da [49] edo lehen adierazitako kaolinita mineralatik ere bai. Nahiz eta zabalera txikiko egitura kristalinoa izan, ur kantitate handiak ditu eta deshidratazioaren bidez Raman espektroskopiaren bidez aztertu den magnetitara (8.c. irudia) [50] eraldatzen da. Hau gehiago oxidatuz termikoki egonkorra den eta Raman espektroskopiaren bidez aurkitu den hematita (8.b. irudia) polimorfoa eraldatzen da. Hala ere, hematita burdinan aberatsak diren silikatoen tenperatura baxuko lixibiazioaren ondorioz eratzten da [51]. Burdin oxidoak Marteren toki desberdinetan aurkitu dira, eta Marteren kolore gorriaren erantzule nagusiak dira [52].

Beste alde batetik, Raman espektroskopiaren bidez titanio dioxidoaren anatasa polimorfoa (8.c. irudia) ere aztertu da. Arroka bolkanikotik ohikoak diren ilmenita (FeTiO_3) bezalako Ti-zko mineralen eraldaketan ondoriozko produktua da anatasa. Tenperatura baxuko polimorfoa da; hala ere, egonkorra da 700 °C-arte, baina batzuetan rutilora eralda daiteke ~600 °C-an. TiO_2 -ren polimorfo honek, jatorri hidrotermalaren ideiarra eramatean gaitu, zeina Armintzan gertatu izan daitekeen itsaspeko sumendiaren jatorria duelako [53]. Marten, Gale kraterrean aurkitu da [54].



8. irudia. Oxidoen Raman espektroak. a) Goethita (Go) eta kaltzita (Kal). b) Hematita (He) eta kaltzita (Kal) c) Magnetita (Mag), anatasa (An) eta kaltzita (Kal). d) Kuartzoa.

Azkenik, SiO₂-ren temperatura eta presio baxuetako polimorfo egonkorrena den kuartzoa (SiO₂, 8.d. irudia) karakterizatu da Raman espektroskopiaren bidez. Marten mineral bitxia da, Antoniadi kraterrean bakarrik aurkitu delako [55]. Ikerketa-lan honetan, egiaztatu da aztertutako albita feldespatoa presio altuetan edo urarekin temperatura baxuetan (~127-227 °C) erreakzionatzean kuartzora deskonposatzen dela [56].

4. ONDORIOAK

Ikerketa-lan honetan ikus daitekeen moduan, Marten aurkitu diren konposatuetako asko analogo gisa proposatu den Armintzan aurkitu dira. Alde batetik, Raman espektroskopiaren bidez aurkitu den mineral mota nagusiak filosilikatoak, karbonatoak eta oxido mineral mota desberdinak dira; hala ere, fosfatoak eta sulfatoak karakterizatu dira. Bestalde, Vis-NIR espektroskopiaren bidez filosilikatoak eta karbonatoak bakarrik aztertu dira. Hala ere, zenbait mineral ez dira bi tekniken bidez aztertu; hori dela eta, mota honetako laginen ikerketa sakonak egiteko bi teknikak beharrezkoak direla ondoriozta daiteke. Ondorioz, etorkizuneko Marteko misioetan bi teknika hauek erabiltzea aproposa dela uste dugu Marteko lurzoruaren laginen karakterizazioa egiteko.

Ur-eraldaketek jasandako mineralen karakterizazioa egitea garrantzi handikoa da Marteko iraganeko klima eta lurrazalean hipotetikoki izandako ur likidoaren presentzia ikertzeko. Hori dela eta, ikerketa honetan, garrantzitsuak dira, besteak beste, ~1.900 nm-ri dagokion uraren konbinazio Vis-NIR bandaren bidez karakterizatuak izan diren filosilikatoak, sarreran azaldu den bezala, uraren presentziaren erakusleak direlako, eta, beraz, bizigarritasunaren adierazleak izan daitezkeelako. Filosilikato hauen jatorria meteorizazio-eraldaketen ondoriozkoa da, zeinak Marte eta Armintzakoak bezalako sumendien inguruneetan gertatzen diren. Gainera, oro har karbonatoak eta sulfatoak uraren adierazleak ere badira, haien eraketarako ura behar dutelako. Azkenik, ikertutako oxido desberdinak, kasu honetan titanio eta burdinazkoak, garrantzitsuak dira haien eraketarako beharrezkoak diren baldintzak aztertzeke.

Beraz, ikerketa-lan honetan Armintzan hartutako laginetan karakterizatutako mineralak eta haien meteorizazio-eraldaketak aztertuz, Marteren analogo aproposa izan daitekeela ondoriozta daiteke, jakinda bi tokien jatorria antzekoa izan zela eta Armintzan aurkitutako mineral guztiak Marten ere aurkitu direla.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] Mars exploration program, the Planet https://mars.nasa.gov/#red_planet/2 (Otsailak 5, 2019).
- [2] CIARLETTI V., CLIFFORD S., PLETTEMEIER D., LE GALL A., HERVÉ Y., QUANTIN-NATAF C., BENEDIX W.-S., SCHWENZER S., PETTINELLI E., HEGGY E., HERIQUE A., BERTHELIER J.J., KOFMAN W., VAGO J.L. eta HAMRAN S.E. 2017. «The WISDOM Radar: Unveiling the Subsurface Beneath the ExoMars Rover and Identifying the Best Locations for Drilling». *Astrobiology*, **17**, 565-584.
- [3] WESTALL F., EDWARDS H.G., WHYTE L., FAIRÉN A.G., BIBRING J.P., BRIDGES J., HAUBER E., ORI G.G., WERNER S., LOIZEAU D., KUZMIN R., WILLIAMS R.M.E., FLAHAUT J., FORGET F., VAGO J.L., RODIONOV D., KORABLEV O., WITASSE O., KMINEK G., LORENZONI L., BAYLE O., JOUDRIER L., MIKHAILOV V., ZASHIRINSKY A., ALEXASHKIN S., CALANTROPIO F. eta MERLO A. 2014. «Recommendation for the Narrowing of ExoMars 2018 Landing Sites». *Recommendation for the Narrowing of ExoMars 2018 Landing Sites*.
- [4] NDLOVU B., FORBES E., FARROKHPAY S., BECKER M., BRADSHAW D. eta DEGLON D. 2013. «A preliminary rheological classification of phyllosilicate group minerals». *Minerals Engineering*, **55**, 190-200.
- [5] LAVIKAINEN L. 2006. *The structure and surface of 2:1 phyllosilicate clay minerals*. Finlandia Ekialdearen Unibertsitatea, Finlandia.
- [6] BISHOP J.L., LANE M.D., DYAR M.D. eta BROWN A.J. 2008. «Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates: smectites, kaolinite-serpentines, chlorites and micas». *Clay Minerals*, **43**, 35-54.
- [7] AMILS R., FERNÁNDEZ-REMOLAR D. eta the IPBSL Team. 2014. «Río Tinto: A Geochemical and Mineralogical Terrestrial Analogue of Mars». *Life*, **4**, 511-534
- [8] BARRE P., FERNANDEZ-UGALDE O., VIRTO I., Velde B. eta CHENU C. 2014. «Impact of phyllosilicate mineralogy on organic carbon stabilization in soils: incomplete knowledge and exciting prospects». *Geoderma*, **235-236**, 382-395.
- [9] GAVIN P., CHEVRIER V., SAYYED M.R.G. eta ISLAM R. 2012. «Spectral analysis of deccan intrabasaltic bole beds: Implications for phyllosilicate formation on Mars». *43rd Lunar and Planetary Science Conference*, **1621**.
- [10] GRAIG P., CHEVRIER V., SAYYED M.R.G. eta ISLAM R. 2017. «Spectral analysis of Deccan intrabasaltic bole beds: Implications for the formation and alteration of phyllosilicates on Mars». *Planetary and Space Science*, **135**, 55-63.
- [11] MORSE J.W. eta MARION G.M. 1999. «The role of carbonates in the evolution of early Martian oceans». *American Journal of Science*, **299**, 738-761.

- [12] COONEY T.F., SCOTT E.R.D., KROT A.N. SHARMA S.K. eta YAMAGUCHI A. 1999. «Vibrational spectroscopic study of minerals in the Martian meteorite ALH84001». *American Mineralogist*, **84**, 1569-1576.
- [13] RUIZ GALENDE P., TORRE-FDEZ I., ARAMENDIA J., GÓMEZ-NUBLA K., CASTRO K., ARANA G. eta MADARIAGA J.J. 2019. «Study of terrestrial Martian analogue: Geochemical characterization of the Meñakoz outcrops (Biscay, Spain)». *Journal of Raman Spectroscopic*, 1-10.
- [14] CARRACEDO-SÁNCHEZ M., SARRIONANDIA F. eta JUTEAU T. 2012. «El Vulcanismo Submarino de Edad Cretácica de la Cuenca Vasco-Cantábrica». *Revista de la sociedad española de mineralogía*, **16**, 260-267.
- [15] CARRACEDO M., LARREA F.J. eta ALONSO A. 1999. «Estructura y organización de las coladas submarinas: Características de las lavas almohadilladas de edad Cretácica que afloran en la cordillera Vasco-Cantábrica». *Estudios Geológicos*, **55**, 209-222.
- [16] ESPINILLA P.F. 2014. *Ph.D. Una contribución a la investigación de la espectroscopia Raman en el análisis de pigmentos: resultados teóricos y experimentales*, Kataluniako Unibertsitate Politeknikoa, Espainia.
- [17] Mars 2020 Mission, SuperCam for scientists <https://mars.nasa.gov/mars2020/mission/instruments/supercam/for-scientists/> (Otsailak 17, 2019).
- [18] RULL F., MAURICE S., HUTCHINSON I., MORAL A., PEREZ 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., SANTAMARIA P., RAMOS G., VAGO J.L. eta RLS Team. 2017. «The Raman Laser Spectrometer for the ExoMars Rover Mission to Mars». *Astrobiology*, **17**, 627-654.
- [19] BIBRING J.-P., HAMM V., PILORGET C., VAGO J.L. eta MicrOmega Team. 2017. «The MicrOmega Investigation Onboard ExoMars». *Astrobiology*, **17**, 621-626.
- [20] LAFUENTE B., DOWNS R.T., YANG H. eta STONE N. 2015. *The power of databases: the RRUFF project. In Highlights in Mineralogical Crystallography*. De Gruyter, Berlin.
- [21] WHITE S.N., KIRKWOOD W., SHERMAN A., BROWN M., HENTHORN R., SALAMY K., WALZ P., PELTZER E.T. eta BREWER P.G. 2005. «Development and deployment of a precision underwater positioning system for in situ laser Raman spectroscopy in the deep ocean». *Deep Sea Research I*, **52**, 2376-2389.
- [22] BROWN W.L. eta PARSONS I. 1994. *Feldspars and their reactions*. Springer, Erresuma Batua, 449-499.
- [23] CHURCHMAN G.J. eta LOWE D.J. 2012. *Alteration, formation and occurrence of minerals in soils*. CRC Press, Australia.
- [24] MOJZSIS S.J. eta ARRHENIUS G. 1998. «Phosphates and carbon on Mars: Exobiological implications and sample return considerations». *Journal of Geophysical Research*, **103**, 28495-28511.

- [25] MILLOT G. 1970. *Geology of clays*. Springer-Verlag Wien Gmbh, Frantzia.
- [26] EHLMANN B.L., MUSTAR J.F., CLARK R.N., SWAYZE G.A. eta MURCHIE S.L. 2011. «Evidence for low-grade metamorphism, hydrothermal alteration, and diagenesis on Mars from phyllosilicate mineral assemblages». *Clays and Clay Minerals*, **59**, 359-377.
- [27] SIMPSON M.P. eta RAE A.J. 2018. «Short-wave infrared (SWIR) reflectance spectrometric characterisation of clays from geothermal systems of the Taupō Volcanic Zone, New Zealand». *Geothermics*, **73**, 74-90.
- [28] EHLMANN B.L., MUSTARD J.F., SWAYZE G.A., CLARK R.N., BISHOP J.L., POULET F., DES MARAIS D.J., ROACH L.H., MILLIKEN R.E., WRAY J.J., BARNOUIN-JHA O. eta MURCHIE S.L. 2009. «Identification of hydrated silicate minerals on Mars using MRO-CRISM: Geologic context near Nili Fossae and implications for aqueous alteration». *Journal of geophysical research*, **114**, E00D08.
- [29] GOPAL N.O., NARASIMHULU K.V. eta RAO J.L. 2004. «Optical absorption, EPR, infrared and raman spectral studies of clinocllore mineral». *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **65**, 1887-1893.
- [30] MANCARELLA F., FONTI S., ALEMANNO G., OROFINO V. eta BLANCO A. 2017. «Aqueous alteration detection in Tikhonravov crater, Mars». *Planetary and Space Science*, **152**, 165-175.
- [31] CHENG H., HAO R., ZHOU Y. eta FROST R. L. 2017. «Visible and near-infrared spectroscopic comparison offive phyllosilicate mineral samples». *Spectrochimica Acta A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **180**, 19-22.
- [32] FOX N., PARBHAKAR-FOX A., MOLTZEN J., FREIG S., GOEMANN K. eta HUNTINGTON J. 2017. «Applications of hyperspectral mineralogy for geoenvironmental characterisation». *Minerals Engineering*, **107**, 63-77.
- [33] CLOUTIS E.A., CRAIG M.A., KRUZELECKY R.V., JAMROZ W.R., SCOTT A., HAWTHORNE F.C. eta MERTZMAN S.A. 2007. «Spectral reflectance properties of minerals exposed to simulated Mars surface conditions». *Icarus*, **195**, 140-168.
- [34] MUSTARD J.F., MURCHIE S.L., PELKEY S.M., EHLMANN B.L., MILLIKEN R.E., GRANT J.A., BIBRING J.-P., POULET F., BISHOP J., NOE DOBREA E., ROACH L., SEELOS F., ARVIDSON R.E., WISEMAN S., GREEN R., HASH C., HUMM D., MALARET E., MCGOVERN J.A., SEELOS K., CLANCY T., CLARK R., DES MARAIS D., IZENBERG N., KNUDSON, A., LANGEVIN Y., MARTIN T., MCGUIRE P., MORRIS R., ROBINSON M., ROUSH T., SMITH M., SWAYZE G., TAYLOR H., TITUS T. eta WOLFF M. 2008. «Hydrated silicate minerals on Mars observed by the Mars Reconnaissance Orbiter CRISM instrument». *Nature*, **454**, 305-309.
- [35] FIALIPS C.-I., MAJZLAN J., BEAUFORT D. eta NAVROTSKY A. 2003. «New thermochemical evidence on the stability of dickite vs. kaolinite». *American Mineralogist*, **88**, 837-845.

- [36] MEUNIER A. 2005. *Clays*. Springer, Frantzia.
- [37] DALM M., BUXTON M.W.N. eta VAN RUITENBEEK F.J.A. 2015. *Application of near-infrared (NIR) spectroscopy to sensor based sorting of an epithermal Au-Ag ore (revised version)*. Scientific Publishing, Alemania.
- [38] HALL A.J. 1986. «Pyrite-pyrrhotine redox reactions in nature». *Mineralogical Magazine*, **50**, 223-229.
- [39] MACÍAS M.T. 2015. *Ph.D. Alteración hidrotermal asociada a los yacimientos de sulfuros masivos de la faja pirítica suribérica*, Huelvako Unibertsitatea, Espainia.
- [40] ZOLOTOV M.Y. eta SHOCK E.L. 2005. «Formation of jarosite-bearing deposits through aqueous oxidation of pyrite at Meridiani Planum, Mars». *Geophysical Research Letters*, **32**, L21203.
- [41] LANGEVIN Y., POULET F., BIBRING J.-P. eta GONDET B. 2005. «Sulfates in the North Polar Region of Mars Detected by OMEGA/Mars Express». *Science*, **307**, 1584-1586.
- [42] VANIMAN D.T., MARTINEZ G.M., RAMPE E.B., BRISTOW T.F., BLAKE D.F., YEN A.S., MING W., RAPIN W., MESLIN P.-Y., MOROKIAN J.M., DOWNS R.T., CHIPERA S.J., MORRIS R.V., MORRISON S.M., TREIMAN A.H., ACHILLES C.N., ROBERTSON K., GROTTZINGER J.P., HAZEN R.M., WIENS R.C. eta SUMNER D.Y. 2018. «Gypsum, bassanite, and anhydrite at Gale crater, Mars». *American Mineralogist*, **103**, 1011-1020.
- [43] GRIFFITH E.M. eta PAYTAN A. 2012. «Barite in the ocean – occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications». *The Journal of the International Association Sedimentologists*, **59**, 1817-1835.
- [44] ARVIDSON R.E., POULET F., BIBRING J.-P., WOLFF M., GENDRIN A., MORRIS R.V., FREEMAN J.J., LANGEVIN Y., MANGOLD N. eta BELLUCCI G. 2005. «Spectral Reflectance and Morphologic Correlations in Eastern Terra Meridiani, Mars». *Science*, **307**, 1591-1593.
- [45] BONATTI E. 1966. «Deep-Sea Authigenic Calcite and Dolomite». *Science*, **153**, 534-537.
- [46] EHLMANN B.L., MUSTARD J.F., MURCHIE S.L., POULET F., BISHOP J.L., BROWN A.J., CALVIN W.M., CLARK R.N., DES MARAIS D.J., MILLIKEN R.E., ROACH L.H., ROUSH T.L., SWAYZE G.A. eta WRAY J.J. 2008. «Orbital Identification of Carbonate-Bearing Rocks on Mars». *Science*, **322**, 1828-1832.
- [47] VIVIANO-BECK C.E., SEELOS F.P., MURCHIE S.L., KAHN E.G., SEELOS K.D., TAYLOR H.W., TAYLOR K., EHLMANN B.L., WISEMAN S.M., MUSTARD J.F. eta MORGAN M.F. 2014. «Revised CRISM spectral parameters and summary products based on the currently detected mineral diversity on Mars». *Journal of Geophysical Research: Planets*, **119**, 1403-1431.
- [48] HAY R.L. 1983. «Natrocarbonatite tephra of Kerimasi volcano, Tanzania». *Geology*, **11**, 599-602.

- [49] NAGANO T., MITAMURA H., NAKAYAMA S. eta NAKASHIMA S. 1999. «Formation of goethite and hematite from neodymium-containing ferrihydrite suspensions». *Clays and Clay minerals*, **47**, 748-754.
- [50] DE FARIA D.L.A. eta LOPES F.N. 2007. «Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them». *Vibrational Spectroscopy*, **45**, 117-121.
- [51] GLOTCH T.D., MORRIS R.V., CHRISTENSEN P.R. eta SHARP T.G. 2004. «Effect of precursor mineralogy on the thermal infrared emission spectra of hematite: Application to Martian hematite mineralization». *Journal Geophysical Research*, **109**, E07003.
- [52] CULL S., CRAVOTTA C.A., KLINGES J.G. eta WEEKS C. 2014. «Spectral masking of goethite in abandoned mine drainage systems: Implications for Mars». *Earth and Planetary Science Letters*, **403**, 217-224.
- [53] RUIZ-GALENDE P., TORRE-FDEZ I., ARAMENDIA J., GOMEZ-NUBLA L., CASTRO K., ARANA G. eta MADARIAGA J.M. 2018. «Formation of titanium oxide (TiO₂) polymorphs in an emerged submarine volcano environment: Implications for Mars». *European Planetary Science Congress*, **12**.
- [54] RAMPE E.B., MING D.W., BLAKE D.F., BRISTOW T.F., CHIPERA S.J., GROTZINGER J.P., MORRIS R.V., MORRISON S.M., VANIMAN D.T., YEN A.S., ACHILLES C.N., CRAIG P.I., DES MARAIS D.J., DOWNS R.T., FARMER J.D., FENDRICH K.V., GELLERT R., HAZEN R.M., KAH L.C., MOROOKIAN J.M., PERETYAZHKO T.S., SARRAZIN P., TREIMAN A.H., BERGER J.A., EIGENBRODE J., FAIRÉN A.G., FORNI O., GUPTA S., HUROWITZ J.A., LANZA N.L., SCHMIDT M.E., SIEBACH K., SUTTER B. eta THOMPSON L.M. 2017. «Mineralogy of an ancient lacustrine mudstone succession from the Murray formation, Gale crater, Mars». *Earth and Planetary Science Letters*, **471**, 172-185.
- [55] SMITH M.R. eta BANDFIELD J.L. 2012. «Geology of quartz and hydrated silica-bearing deposits near Antoniadi Crater, Mars». *Journal of Geophysical Research*, **117**, E06007.
- [56] BROWN W.L. 1983. *Feldspars and Feldspathoids. Structures, Properties and Occurrences*. Springer, Frantzia.