



**ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ -
ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ – ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΒΙΟΛΟΓΙΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ**

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

**Αναζήτηση Βιοϋπογραφών σε εδάφη με Φασματοσκοπία Εκπομπής
Πλάσματος Επαγόμενου από Λείζερ (LIBS)**

Αγγελική Δ. Σωφρονά

Επιβλέπων καθηγητής:
Πολυδεύκης Χατζόπουλος, Καθηγητής ΓΠΑ

Αθήνα, 2023

**ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**

Σε συνεργασία:

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ - ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ -
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ**

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Αναζήτηση Βιοϋπογραφών σε εδάφη με Φασματοσκοπία Εκπομπής
Πλάσματος Επαγόμενου από Λείζερ (LIBS)

Biosignature detection in soils using Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

Αγγελική Δ. Σωφρονά

Εξεταστική Επιτροπή:

Πολυδεύκης Χατζόπουλος, Καθηγητής ΓΠΑ (επιβλέπων)

Τρίας Θηραίου, Επίκ. Καθηγήτρια ΓΠΑ

Ηλίας Χατζηθεοδωρίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

Αναζήτηση Βιοϋπογραφών σε εδάφη με Φασματοσκοπία Εκπομπής Πλάσματος Επαγόμενου από Λείζερ (LIBS)

ΠΜΣ Βιολογία Συστημάτων

Τμήμα Βιοτεχνολογίας, ΓΠΑ

Τμήμα Μεταλλειολόγων-Μεταλλουργών Μηχανικών, ΕΜΠ

Εργαστήριο Ορυκτολογίας - Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας, ΕΜΠ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε προηγούμενη εργασία, μελετήθηκε το φάσμα της μίξης του ορυκτού μοντμοριλλονίτη με τον μύκητα *Ulocladium chartarum* μέσω ανάλυσης LIBS, με σκοπό τη διάγνωση βιοϋπογραφών.

Ωστόσο, διαπιστώθηκε πως η συμμετοχή του ατμοσφαιρικού αέρα κατά την ανάλυση δυσχεραίνει την ερμηνεία των φασμάτων για τη διάγνωση των βιοϋπογραφών, εξαιτίας του ότι ο ατμοσφαιρικός αέρας της Γης περιέχει όλα τα στοιχεία που περιέχονται και στον μύκητα. Στη σύγκριση μικτής φάσης (μοντμοριλλονίτη με *Ulocladium chartarum*) και καθαρής φάσης (σκέτος μοντμοριλλονίτης) δε διακρίνεται κάποιο αποδεικτικό στοιχείο που να μπορεί να θεωρηθεί χαρακτηριστικό βιοϋπογραφής.

Στην παρούσα εργασία, έγινε προσπάθεια της απομάκρυνσης της παρεμβολής του φάσματος του ατμοσφαιρικού αέρα, με τις αναλύσεις να γίνονται σε συνθήκες κοντά σε αυτές του κενού ή με τη χρήση θαλάμου πληρωμένου με αέριο ήλιο, και στη συνέχεια έγινε καταγραφή του φάσματος των δειγμάτων.

Η ανάλυση LIBS δοκιμάστηκε με τέσσερεις καθαρές ορυκτές φάσεις (ή εδάφη) σαν μήτρα, οι οποίες αναμίχθηκαν με τον μικροοργανισμό η καθεμιά ξεχωριστά. Ανάλυση επίσης έγινε και του ίδιου του μικροοργανισμού χωρίς την μίξη του με ορυκτή φάση. Οι τρεις πρώτες ορυκτές φάσεις που αναλύθηκαν και η μίξη τους με τον μύκητα (μοντμοριλλονίτης, χαλαζίας, και μίμηση αρειανού εδάφους), ήταν διαμορφωμένα δισκία σκόνης με χρήση υδραυλικής πρέσας. Το *Ulocladium chartarum* ωστόσο, και τα δείγματα με το τέταρτο ορυκτό (αλβίτης) αναλύθηκαν απευθείας σε μορφή χαλαρής σκόνης.

Κατά την ακτινοβόληση των δειγμάτων των τριών πρώτων εδαφών, έγινε διοχέτευση ηλίου (99.999 vol.%) με ακροφύσιο στο σημείο της ανάλυσης, ώστε να αφαιρεθεί τοπικά ο ατμοσφαιρικός αέρας, ενώ τα δείγματα του αλβίτη αναλύθηκαν σε συνθήκες κοντά σε αυτές του κενού χρησιμοποιώντας αντλία κενού που αφαιρούσε συνεχώς τον ατμοσφαιρικό αέρα από τον θάλαμο. Το ήλιο (He) είναι ευγενές αέριο, που σημαίνει ότι είναι δύσκολο να συμμετέχει σε χημικές αντιδράσεις (Lide, 2005) ενώ κυρίως αποτρέπει την ύπαρξη ατμοσφαιρικού αέρα στο σημείο της ανάλυσης, και έτσι, το φάσμα που ανακτάται τοπικά δεν περιέχει τις χαρακτηριστικές κορυφές εκπομπής που προέρχονται από τα χημικά στοιχεία της ατμόσφαιρας αλλά μόνο τις γνωστές κορυφές του ηλίου. Στόχος είναι η διάκριση των χημικών στοιχείων που προέρχονται μόνο από τον μικροοργανισμό και την ορυκτή μήτρα και όχι από την ατμόσφαιρα. Η πιθανή αντίχενυση κάποιου τέτοιου διακριτού σήματος μπορεί να θεωρηθεί «βιοϋπογραφή» και η μεθοδολογία να εφαρμοστεί τελικά στην αναζήτηση ζωής στον πλανήτη Άρη.

Επιστημονική περιοχή: Αστροβιολογία

Λέξεις κλειδιά: αστροβιολογία, βιοϋπογραφές, μιμητικό αρειανό χόμα, LIBS, πλάσμα.

Biosignature detection in soils using Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)"

MSc Systems Biology

Department of Biotechnology, AUA

Department of Geological Sciences, NTUA

Laboratory of Mineralogy, Petrology & Economic Geology, NTUA

ABSTRACT

Past work involved the study of biosignature detection from LIBS spectra acquired from the mineral montmorillonite mixed with the fungus *Ulocladium chartarum*. The presence of atmospheric air during the analysis was however misleading in the interpretation of the spectra, because the air consists of the same major volatile elements as *U. chartarum* does (i.e., H, O, N). The comparison of the spectra acquired from the mixed sample, the mineral itself and the fungus alone could not provide any secure evidence.

In the present work we removed the background of atmospheric air by performing the analysis either in helium atmosphere or in vacuum, and eventually magnify any possible differences.

Using the LIBS technique, we analyzed four different mineral and soil phases (montmorillonite, quartz, Mars simulant and albite), when mixed with the microorganism, but we also analyzed the microorganism alone. The first three mineral samples (montmorillonite, quartz, Mars simulant) were powder pellets that were shaped with the usage of a hydraulic press, while the fungus and the samples of the fourth mineral (albite) were analyzed as loose powder mixtures.

The experiment for the first three mineral samples has been made in a vacuum chamber. The chamber was filled with He gas of purity 99.999 vol.% thus the atmospheric air was removed or highly depleted in volume proportions. Helium is a noble gas that is chemically inert under all conditions (Lide, 2005). Thus, the spectrum contains no characteristic radiation originated from the elements of the atmosphere but only those from helium and which can be ignored, with the aim to distinguish the chemical elements originating only from the microorganism. The samples of albite, were analyzed in vacuum using a vacuum pump that continuously removed the atmospheric air from the chamber. Prior to any analyses, we performed background measurements, i.e., with no samples. The goal is the detection of chemical elements that come from the microorganism and the soil, and not from the atmosphere. The possible detection of such signal, can be considered as “biosignature” and the method could eventually be applied on planet mars missions.

Scientific Area: Astrobiology

Key words: astrobiology, biosignatures, LIBS, plasma.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου Δρ Ηλία Χατζηθεοδωρίδη για την καθοδήγησή του καθ'όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου και την ενθουσιώδη προθυμία του να με εντάξει στο μαγικό κόσμο της αστροβιολογίας.

Τους καθηγητές μου στο Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών που μου έδωσαν την ευκαιρία να ολοκληρώσω ένα τόσο ενδιαφέρον και υψηλού επιπέδου μεταπτυχιακό.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου που δεν έχασαν ποτέ το ενδιαφέρον τους για την πρόοδό μου και για τη συνεχή παρουσία τους και στήριξη καθ'όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου.

Με την άδειά μου, η παρούσα εργασία ελέγχθηκε από την Εξεταστική Επιτροπή μέσα από λογισμικό ανίχνευσης λογοκλοπής που διαθέτει το ΓΠΑ και διασταυρώθηκε η εγκυρότητα και η πρωτοτυπία της.

Περιεχόμενα

1.	Εισαγωγή	9
2.	Η Γη	10
3.	Μέθοδος Ραδιοχρονολόγησης	11
4.	Αστροβιολογία	14
4.1.	Πείραμα Miller και Urey	16
4.2.	Βιοϋπογραφές	18
5.	Εδάφη και ορυκτές φάσεις αναφοράς	19
5.1.	Χαλαζίας (Qz)	19
5.2.	Μοντμοριλλονίτης (MMT)	21
5.3.	Αλβίτης (Ab)	23
5.4.	Μιμητικό αρειανό χρώμα (Mars simulant)	24
6.	Φασματοσκοπία	26
6.1.	Φασματοσκοπία Εκπομπής Πλάσματος Επαγόμενου από Λείζερ (LIBS)	26
6.2.	Πειραματική διάταξη LIBS	30
6.3.	Όργανα LIBS στον Άρη	31
6.4.	NIST LIBS Database	32
6.5.	Saha Equation	33
6.6.	Κατανομή Maxwell-Boltzmann	33
7.	Εκτέλεση πειράματος	36
7.1.	Το εργαστήριό μας	36
7.2.	Προετοιμασία δειγμάτων	37
7.2.1.	<i>Ulocladium chartarum</i>	37
7.2.2.	Προετοιμασία <i>Ulocladium chartarum</i>	38
7.2.3.	Προετοιμασία προτύπων ορυκτών και εδαφών	40
7.3.	Ανάλυση δειγμάτων	41
8.	Αποτελέσματα	46
8.1.	Προετοιμασία φασμάτων και ερμηνεία	46
8.2.	Φάσμα LIBS του <i>Ulocladium chartarum</i>	46
8.3.	Φάσμα LIBS του μικτού δείγματος Αλβίτη και <i>Ulocladium chartarum</i>	47
8.4.	Φάσμα LIBS του μικτού δείγματος Χαλαζία και <i>Ulocladium chartarum</i>	48
8.5.	Φάσμα LIBS του μικτού δείγματος Μοντμοριλλονίτη και <i>Ulocladium chartarum</i>	49
8.6.	Φάσμα LIBS του μικτού δείγματος μιμητικού εδάφους του Άρη (Mars#1) και <i>Ulocladium chartarum</i>	51

8.7. Συμπεράσματα	53
9. Βελτιώσεις - Διορθώσεις	54
10. Μελλοντικές εργασίες	55
Βιβλιογραφία	56

1. Εισαγωγή

Το σύμπαν που μας περιβάλλει είναι απέραντο, και παρόλο που εμείς είμαστε πολύ μικροί μέσα σε αυτό, από τα πολύ παλιά χρόνια αναλογιζόμαστε τη λειτουργία του κόσμου και τη θέση μας μέσα σε αυτόν.

Οι κλίμακες είναι τόσο πολύ μεγάλες ή τόσο πολύ μικρές που μοιάζει σχεδόν αδύνατο να συλληφθεί ο ανθρώπινος νους αυτά τα μεγέθη. Το 1977 μέσα από το βιβλίο του με τίτλο “The Dragons of Eden” (Sagan, 1977), ο αστροφυσικός Carl Sagan έκανε μία προσπάθεια να μεταφέρει τα γεγονότα που συνέβησαν από τη δημιουργία του σύμπαντος έως σήμερα σε μία χρονική κλίμακα που θα ήταν εύκολο να την αντιληφθεί ο καθένας μας. Έφτιαξε το διάσημο κοσμικό ημερολόγιο όπου 13,8 δισεκατομμύρια χρόνια συμπίεστηκαν μέσα σε 365 ημέρες. Αν υποθέσουμε πως το πρώτο λεπτό στο ξημέρωμα της 1η Ιανουαρίου έγινε η Μεγάλη Έκρηξη, τότε ο πρωτόγονος άνθρωπος άρχισε να χρησιμοποιεί τα πρώτα εργαλεία 31 Δεκεμβρίου στις 22:24 το βράδυ! Ο homo sapiens (ο σύγχρονος άνθρωπος) άρχισε να κάνει την εμφάνισή του στις 23:52 ενώ, η πρώτη γραφή όπως και το ξεκίνημα της εποχής του Χαλκού ξεκίνησε στις 23:59:47. Δηλαδή κάθε πόλεμος στην ιστορία μας, κάθε ανακάλυψη στην επιστήμη μας ή κάθε έργο που γράφτηκε, έγιναν τα τελευταία 13 δευτερόλεπτα του κοσμικού ημερολογίου.

Μέσα σε αυτά τα 13 δευτερόλεπτα, ο άνθρωπος δεν ερευνά μόνο τις λειτουργίες του παρελθόντος αυτού του κόσμου, αλλά και του μέλλοντος. Προσπαθεί να λύσει κάθε ερώτημα που υπάρχει προσθέτοντας κάθε φορά ένα μικρό πετραδάκι στην άμμο της γνώσης.

Η εξερεύνηση του σύμπαντος αμφισβητεί την ανθρωποκεντρική μας άποψη για τον κόσμο. Μας υπενθυμίζει ότι η Γη είναι μόνο ένας πλανήτης που περιφέρεται γύρω από ένα συνηθισμένο αστέρι σε μια τεράστια έκταση διαστήματος. Αυτή η συνειδητοποίηση προκαλεί από τα πολύ παλιά χρόνια, φιλοσοφικούς στοχασμούς σχετικά με τη μοναδικότητα της ζωής και τη δυνατότητα ύπαρξης άλλων ευφυών πολιτισμών πέρα από τη Γη.

Τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει να αναπτύσσεται με όλο και μεγαλύτερους ρυθμούς ο κλάδος της «αστροβιολογίας», όπου με τον όρο αστροβιολογία νοείται η επιστήμη που επιδιώκει να κατανοήσει την προέλευση, την εξέλιξη και το μέλλον της ζωής στο σύμπαν. Είναι ένα διεπιστημονικό πεδίο που συνδυάζει γνώσεις και μεθόδους από διάφορους επιστημονικούς κλάδους όπως η βιολογία, η χημεία, η φυσική, η γεωλογία, η αστρονομία και η μηχανική μεταξύ άλλων.

Στα πλαίσια της αστροβιολογίας, και ειδικότερα της αναζήτησης ζωής σε άλλους πλανήτες, οι βιοϋπογραφές έχουν κεντρικό ρόλο. Στην παρούσα εργασία λοιπόν, μελετάμε τη δυνατότητα ανίχνευσης βιοϋπογραφών σε διάφορα εδάφη, με τη χρήση της διάταξης LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, συχνά αναφερόμενη και ως LIPS, Laser Induced Plasma Spectroscopy). Εξετάζουμε τέσσερα διαφορετικά δείγματα αποτελούμενα από εδάφη ή καθαρές ορυκτές φάσεις, αναμειγμένα με τον μικροοργανισμό *Ulocladium chartarum*, ώστε να διερευνηθεί η δυνατότητα αναγνώρισης και η μεθοδολογία αναζήτησης χημικών υπογραφών σε διάφορα εδάφη, με στόχο την πλανητική εξερεύνηση για πιθανή ύπαρξη προηγούμενης ζωής.

2. Η Γη

Για να μελετήσουμε τις δυνατότητες της ζωής αλλού στο σύμπαν, πρώτα πρέπει να κατανοήσουμε όσο καλύτερα μπορούμε το μέρος όπου ξέρουμε σίγουρα πως υπάρχει ζωή, όπως εμείς ορίζουμε και κατανοούμε αυτήν.

Η Γη μας λοιπόν, είναι ο τρίτος πλανήτης του ηλιακού μας συστήματος κατά σειρά ξεκινώντας από τον Ήλιο και η ηλικίας της εκτιμάται πως είναι περίπου 4.56 δισεκατομμύρια χρόνια (± 50 εκατομμύρια χρόνια) (Cremers & Radziemski, 2006; Noffke et al., 2013; Patterson, 1956; Wilde et al., 2001). Οι επιστήμονες έχουν σαρώσει τη Γη αναζητώντας τα αρχαιότερα πετρώματα που έχουν χρονολογηθεί με τη ραδιομετρική μέθοδο (ραδιοχρονολόγηση). Για παράδειγμα στο σύμπλεγμα Acasta Gneiss του βορειοδυτικού Καναδά, έχουν ανακαλυφθεί βράχοι ηλικίας περίπου 4,03 δισεκατομμυρίων ετών, ενώ στην Αυστραλία έχουν ανακαλυφθεί ορυκτά ηλικίας 4,3 δισεκατομμυρίων ετών (Bowring & Williams, 1999; O'Neil et al., 2008).

Δεδομένου πως τα ουράνια σώματα στο ηλιακό σύστημα είναι πιθανό να έχουν σχηματιστεί σε παρόμοιους χρόνους, οι επιστήμονες ανέλυσαν το έδαφος της σελήνης που συλλέχθηκε, όπως και τους μετεωρίτες που έχουν προσπέσει στην επιφάνεια της Γης. Μεταξύ 1969 και 1972, έξι αποστολές Apolloⁱ έφεραν πίσω 382 κιλά σεληνιακών πετρωμάτωνⁱⁱ, λατύπες, άμμο, και σκόνη από τη σεληνιακή επιφάνεια. Οι έξι διαστημικές πτήσεις επέστρεψαν 2200 ξεχωριστά δείγματα από έξι διαφορετικές τοποθεσίες εξερεύνησης στη Σελήνη. Τόσο τα υλικά από τη σελήνη όσο και αυτά των μετεωριτών, χρονολογούνται μεταξύ 4,4 και 4,5 δισεκατομμυρίων ετών.

3. Μέθοδος Ραδιοχρονολόγησης

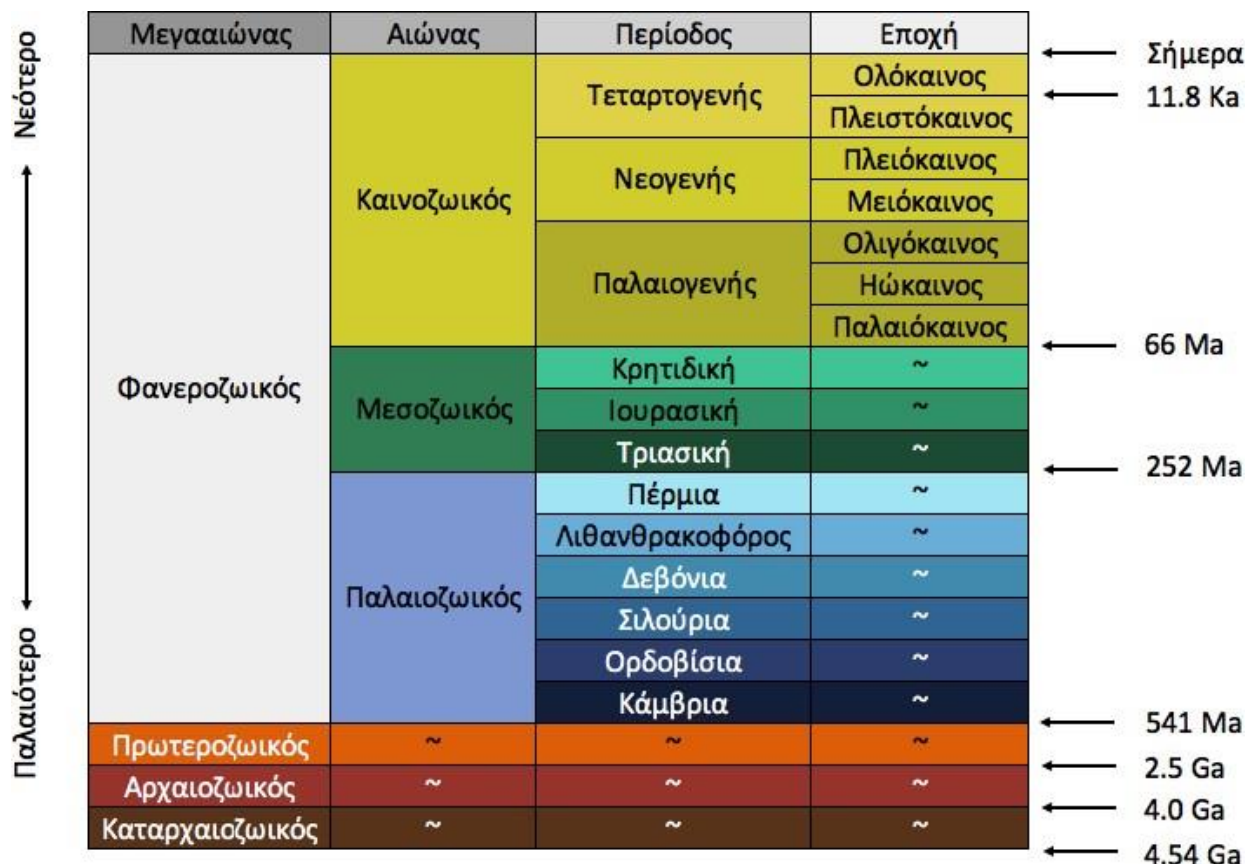
Η μέθοδος που χρησιμοποιούν οι επιστήμονες για τον υπολογισμό της ηλικίας διαφόρων πετρωμάτων, είναι η μέθοδος της ραδιοχρονολόγησης.

Η ανακάλυψη της ραδιενέργειας το 1896 από τον Γάλλο φυσικό Ανρί Αντουάν Μπεκερέλ (1852 - 1908), βοήθησε σε αυτήν την τεχνική. Ο Μπεκερέλ ανακάλυψε πως από κάποιες ορυκτές φάσεις εκπέμπεται “ακτινοβολία” που αποδείχθηκε πως είναι ενεργά σωματίδια τα οποία αποβάλλονται από ασταθή άτομα χημικών στοιχείων. Έτσι, το αρχικό άτομο μετατρέπεται σε ένα διαφορετικό χημικό ισότοπο του ίδιου στοιχείου, ή σε ένα τελείως διαφορετικό στοιχείο.

Με βάση τα ραδιοϊσότοπα που υπάρχουν σε ένα πέτρωμα, μπορεί να υπολογιστεί η ηλικία αυτού του πετρώματος, υπολογίζοντας πρώτα την ποσότητα του αρχικού στοιχείου και πόσο από αυτό έχει μεταστοιχειωθεί. Παρ’ όλα αυτά, και δεδομένου ότι ο φλοιός της Γης αλλάζει συνεχώς λόγω των τεκτονικών κινήσεων στα περιθώρια των πλακών, είναι δύσκολο να βρεθούν στοιχεία για τα αρχικά υλικά του σχηματισμού της Γης (Halдар & Tisljар, 2014).

Οι μέθοδοι ραδιοχρονολόγησης έχουν χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό της ηλικίας της Γης, της ηλικίας του παλαιότερου επιφανειακού πετρώματος, των κύριων σημείων της γεωλογικής κλίμακας χρόνου και των χρόνων πραγματοποίησης των τελευταίων αναστροφών του γεωμαγνητικού πεδίου.

Η εικόνα 1 αναπαριστά τη γεωλογική χρονολογική κλίμακα και δείχνει την διάρκεια κάθε γεωλογικής περιόδου.



Εικόνα 1: Απεικόνιση της Γεωλογικής χρονολογικής κλίμακας στο Earth@Home projectⁱⁱⁱ. Η παραπάνω γεωλογική χρονική κλίμακα δεν είναι κλιμακούμενη στο χρόνο και ως επί το πλείστον αντιπροσωπεύει τον Φανεροζωικό Αιώνα. Ka: "kilo anum," δηλ. μία χιλιάδα έτη πριν. Ma: "mega anum," δηλ. ένα εκατομμύριο έτη πριν. Ga: "giga anum," δηλ. ένα δισεκατομμύριο έτη πριν.

Η εικόνα για την εξέλιξη του πρώιμου φλοιού ήταν άγνωστη μέχρι την ανακάλυψη των ζirkονίων από την περιοχή Τζακ Χιλς (Jack Hills) στη νοτιοδυτική Αυστραλία (Wilde et al., 2001). Το ζirkόνιο είναι ένα ανθεκτικό ορυκτό με χημικό τύπο $ZrSiO_4$. Τα ζirkόνια του Jack Hills είναι εξαιρετικά μικρά εγκλείσματα μέσα σε άλλα ορυκτά, και χρονολογούνται περίπου στα 3,4 Ga (δισεκατομμύρια χρόνια). Τα ζirkόνια αποτελούν έναν από τους πιο συνήθεις, μικρούς «χρονομετρητές» της εξέλιξης της Γης και των γεωλογικών διεργασιών αυτής, μιας και περιέχουν ραδιενεργά χημικά στοιχεία.

Η ραδιομετρική ανάλυση χρονολόγησης των κόκκων ζirkονίου Jack Hills αποδίδει ημερομηνίες 4.404 Ga πριν. Αυτό είναι το παλαιότερο υλικό της Γης που ανακαλύφθηκε μέχρι σήμερα, που σχηματίστηκε μόλις ~ 150 Ma¹ μετά την ίδρυση της Γης (Wilde et al., 2001). Αυτό μας λέει ότι σε αυτά τα 150 εκατομμύρια χρόνια, ολόκληρη η Γη σχηματίστηκε σε μεγάλο βαθμό, με το εσωτερικό της να έχει ήδη διαφοροποιηθεί και ψυχθεί αρκετά ώστε να έχει ένα στερεό φλοιό κοματιίτη (βασαλτικά ηφαιστειακά πετρώματα) και, που με την εκ νέου τήξη παρήγαγε διαφοροποιημένο μάγμα όπου το ορυκτό ζirkόνιο κρυσταλλώθηκε σαν εγκλείσματα σε ορυκτές φάσεις που συνθέτουν συμπαγείς πέτρες, και έχουν σύσταση παρόμοια με του ηπειρωτικού μας

¹ Ένα εκατομμύρια χρόνια συντομογραφούνται ως Ma για το "mega annum".

φλοιού^{iv} όπως τον ξέρουμε σήμερα. Ενώ τα ζιρκόνια των λόφων Τζακ Χιλς μας λένε ότι τα μητρικά πετρώματα στα οποία σχηματίστηκαμ είχαν ηλικία σίγουρα γύρω στα 4.404 Ga, αυτά τα πετρώματα ή άλλα που να είναι τόσο παλαιά δεν έχουν βρεθεί ακόμη κυρίως λόγω της ανακύκλωσης του φλοιού της Γης λόγω των κινήσεων των τεκτονικών πλακών κατά την συνεχή δημιουργία και καταστροφή αυτών.

4. Αστροβιολογία

Ένας πλανήτης μόνο βράχους και νερό. Η ατμόσφαιρα πιθανώς αποτελούταν από υδρογόνο, αμμωνία, μεθάνιο, υδρατμούς και άλλα αέρια χωρίς ίχνος οξυγόνου - δηλαδή μία ατμόσφαιρα κυρίως δηλητηριώδη. Ηλεκτρικές εκκενώσεις και υπεριώδης ακτινοβολία που έφτανε στην επιφάνεια της Γης ανεμπόδιστη από τον ήλιο. Συνθήκες που ήταν φαινομενικά αντίξοες για το ξεκίνημα της ζωής στον πλανήτη μας.

(απόσπασμα από το βιβλίο “Η Κόμη της Βερενίκης”, του Γιώργου Γραμματικάκη, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 2018) (Γραμματικάκης, 2018)

Ο τομέας της αστροβιολογίας ακμάζει και αναπτύσσεται σε όλο τον κόσμο, με το πρόγραμμα Αστροβιολογίας της Εθνικής Υπηρεσίας Διαστήματος της Αμερικής (NASA) να πρωτοστατεί.

Χάρη στην έρευνα της αστροβιολογίας, έχουμε πλέον μια βαθιά κατανόηση του τρόπου με τον οποίο η ζωή και το περιβάλλον έχουν συν-εξελιχθεί στη Γη, γεγονός που βοηθά τους αστροβιολόγους να εντοπίσουν πιθανά κατοικήσιμα περιβάλλοντα στο ηλιακό μας σύστημα και πέρα από αυτό (Catling, 2013).

Το 1970 ξεκίνησαν οι αποστολές Viking της NASA στον Άρη, οι οποίες παρ’όλο που δεν εντόπισαν ενδείξεις ζωής εκεί, ήταν εξαιρετικά επιτυχείς. Από τότε η NASA έχει ξεκινήσει μια σειρά από ολοένα και πιο επιτυχείς αποστολές στον Κόκκινο Πλανήτη. Τα Mars Exploration Rovers Spirit^v και Opportunity^{vi}, ξεπέρασαν τις προσδοκίες και έκαναν νέες ανακαλύψεις σχετικά με τις προηγούμενες συνθήκες κατοικησιμότητας του Άρη.

Η νεότερη αποστολή, το ρόβερ Perseverance^{vii} και το ελικόπτερο Ingenuity^{viii}, εξερευνούν έναν πιθανότατα αρχαίο βιότοπο στον κρατήρα Jezero^{ix}, όπου μπορεί να έχουν διατηρηθεί ενδείξεις προηγούμενης ζωής, και συλλέγουν δείγματα από τα πετρώματα που βρίσκονται εκεί τα οποία θα παραλάβουν και θα επιστρέψουν στην Γη σε μια επόμενη αποστολή που υπολογίζεται να γίνει το έτος 2030. Τα σχέδια βρίσκονται σε εξέλιξη για αυτή την αποστολή επιστροφής δειγμάτων από τον Άρη - μία κορυφαία προτεραιότητα για τους αστροβιολόγους εδώ και δεκαετίες.



Εικόνα 2: Τρισδιάστατη απεικόνιση του Mars Perseverance rover. Credits: NASA/JPL-Caltech.



Εικόνα 3: Λήψη δείγματος από έδαφος στον Άρη. Αυτή η φωτογραφία επιλέχθηκε με ψηφοφορία του κοινού και παρουσιάστηκε ως "Εικόνα της Εβδομάδας" για την εβδομάδα 41 (21-27 Νοεμβρίου 2021) της αποστολής του οχήματος Perseverance στον Άρη. Το Mars Perseverance rover της NASA απέκτησε αυτή την εικόνα χρησιμοποιώντας την ενσωματωμένη δεξιά κάμερα πλοήγησης (Navcam). Αυτή η εικόνα αποκτήθηκε στις 24 Νοεμβρίου 2021 (Sol 271). Πηγή εικόνας: NASA/JPL-Caltech.

Οι αστροβιολόγοι μπορούν να εργαστούν μόνοι τους σε συγκεκριμένα επιστημονικά ερωτήματα, αλλά συχνά συνεργάζονται με επιστήμονες από διαφορετικούς επιστημονικούς κλάδους ώστε να

εξετάσουν περίπλοκα ερωτήματα στα οποία κανένας τομέας δεν μπορεί να απαντήσει μόνος του. Αυτές οι ερωτήσεις καλύπτουν θέματα όπως:

- Πώς ξεκίνησε η ζωή στη Γη και πώς εξελίσσεται εξετάζοντας τις πρώιμες συνθήκες.
- Ακραία περιβάλλοντα στη Γη, όπως υδροθερμικά περιβάλλοντα, ατμίδες βαθέων υδάτων στις μεσωκεάνιες ράχες, όξινες λίμνες, και πολικές περιοχές, για να κατανοήσουν τα όρια της ζωής και τις δυνατότητές της σε παρόμοια περιβάλλοντα κάπου αλλού.
- Την πιθανή κατοικησιμότητα άλλων ουράνιων σωμάτων στο ηλιακό μας σύστημα, όπως ο Άρης, η Ευρώπη, ο Εγκέλαδος κ.α., αναζητώντας σημάδια που θα μπορούσαν να αποτελούν ένδειξη ή ακόμη και απόδειξη ύπαρξης της ζωής (βιοϊπογραφές). Αυτό γίνεται αναλύοντας δεδομένα από διαστημικές αποστολές, τηλεσκόπια και ρόβερ, όπως επίσης και σε μεγαλύτερη κλίμακα με την εξερεύνηση εξωπλανητών (δηλαδή πλανήτες που είναι σε τροχιά γύρω από άλλα αστέρια).
- Ποιο είναι το μέλλον της ανθρωπότητας στη Γη και πέρα από αυτήν;

Ενώ η αστροβιολογία είναι ένας σχετικά νέος τομέας, έχει ένα ασφαλές και πολλά υποσχόμενο μέλλον. Η αστροβιολογική έρευνα έχει σημαντικό αντίκτυπο στον τρόπο με τον οποίο οργανισμοί όπως η Εθνική Υπηρεσία Αεροναυπηγικής και Διαστήματος (NASA) και η Ευρωπαϊκή Υπηρεσία Διαστήματος (ESA) σχεδιάζουν τις τρέχουσες και μελλοντικές διαστημικές αποστολές. Για παράδειγμα, πολλές αποστολές έχουν επικεντρωθεί στην εξερεύνηση του δικού μας ηλιακού συστήματος συμπεριλαμβανομένου του Άρη (Phoenix, Pathfinder, Global Surveyor κ.α.) και του Τιτάνα (Cassini-Huygens). Ταυτόχρονα, σημαντικές πρόοδοι και επενδύσεις στην τεχνολογία των τηλεσκοπίων (Kepler, James Webb Space Telescope) επέτρεψαν στους ερευνητές να αρχίσουν να σχεδιάζουν και να αναζητούν κατοικήσιμους πλανήτες σε άλλα ηλιακά συστήματα.

Στις Ηνωμένες Πολιτείες, η NASA και το Ινστιτούτο Αστροβιολογίας της NASA (NAI) είναι κορυφαίοι φορείς χρηματοδότησης της αστροβιολογίας. Διεθνώς, έχουν δημιουργηθεί δίκτυα και ινστιτούτα αστροβιολογίας στην Ευρώπη (π.χ., το *European Astrobiology Network Association* EANA, το *European Astrobiology Institute* EAI, καθώς και το *Network of Researchers for the Chemical Emergence of Life* NoCEL), την Αυστραλία, τον Καναδά, το Μεξικό και τη Νότια Αμερική, συμπεριλαμβανομένου και του *Centro de Astrobiologia* στην Ισπανία, του *Nordic Network of Astrobiology Graduate Schools* και του *Australian Centre for Astrobiology*.

4.1. Πείραμα Miller και Urey

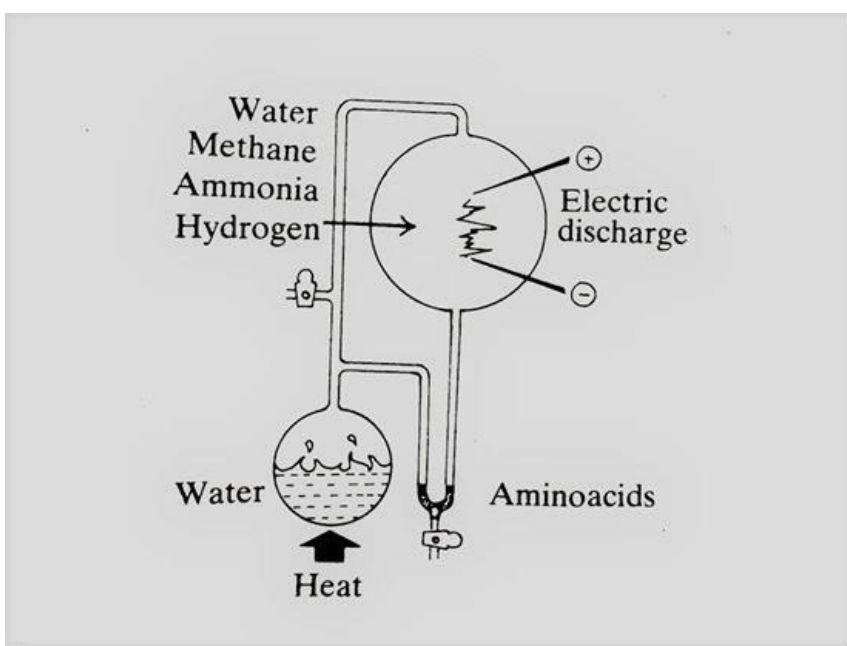
Σε μία εργασία με κύριο θέμα την αστροβιολογία, δε θα μπορούσε να λείπει αναφορά στο πείραμα Miller και Urey, όπου οι δύο χημικοί προσπάθησαν να προσομοιάσουν σε εργαστηριακή διάταξη τις συνθήκες της πιο διαδεδομένης θεωρίας της αβιογένεσης και των συνθηκών που επικρατούσαν στον πλανήτη μας πριν από δισεκατομμύρια χρόνια.

Το 1953, οι ερευνητές του Πανεπιστημίου του Σικάγο Stanley Miller και Harold Urey διεξήγαγαν το διάσημο πείραμα Miller και Urey στο οποίο κατάφεραν να σχηματιστούν μερικές από τις οργανικές ενώσεις που θεωρούνται βασικά δομικά στοιχεία της ζωής όπως η γλυκίνη.

Παρ' όλα αυτά, το κενό μεταξύ των χημικών αυτών ενώσεων μέχρι την εμφάνιση του κυττάρου είναι μεγάλο. Ένα κύτταρο αποτελεί τη σύνθεση δισεκατομμυρίων μορίων σε σχηματισμούς πολύπλοκων δομών (Miller & Urey, 1959).

Το πείραμα Miller - Urey ήταν ένα πείραμα που προσομοίαζε τις συνθήκες στην πρώιμη Γη και δοκίμαζε την ιδέα ότι η ζωή, ή πιο συγκεκριμένα τα οργανικά μόρια αυτής, δεν θα μπορούσαν να έχουν σχηματιστεί μόνο από απλές χημικές αντιδράσεις.

Η επιστήμη έχει αποδείξει με πειράματα πως, με τις τότε συνθήκες της Γης μπορούν να δημιουργηθούν χημικές ενώσεις και έχει αποδείξει και ότι αυτές οι χημικές ενώσεις αποτελούν τα δομικά στοιχεία των βιολογικών οργανισμών. Υπάρχει όμως ακόμα ένα κενό γνώσης εκεί ανάμεσα, που θα έπρεπε να εξηγεί πότε αυτές οι χημικές ενώσεις αρχίζουν και ονομάζονται "ζωή". Ποιο είναι το στάδιο που σηματοδοτεί την έναρξη της ζωής;



Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση του πειράματος Miller - Urey

Η πρώτη δεκαετία της αστροβιολογίας έχει θέσει σημαντικές βάσεις για την κατανόηση της γένεσης και της εξέλιξης της ζωής στο σύμπαν. Η έρευνα σε αυτόν τον κλάδο παρείχε απολιθώματα, οργανισμούς και οικοσυστήματα που οδήγησαν σε σημαντική γνώση της πρώιμης Γης, πιθανά μοντέλα προέλευσης και τεράστια επέκταση των αναγνωρισμένων περιβαλλοντικών ορίων της ζωής. Η εργαστηριακή έρευνα, σε συνδυασμό με την αστρονομική παρατήρηση, έχει συμβάλει σε σημαντικό βαθμό και συνεχίζει να παρέχει ενδείξεις και να βελτιώνει τα μοντέλα. Δεδομένης της διαχρονικής γοητείας με τα ερωτήματα σχετικά με την προέλευση και την επικράτηση της ζωής, η αστροβιολογία έχει ακόμα πολύ δρόμο μπροστά της.

4.2. Βιοϋπογραφές

Οι βιοϋπογραφές είναι σημαντικός στόχος ανίχνευσης για πολλούς αστροβιολόγους τα τελευταία χρόνια. Βιοϋπογραφή είναι οποιοδήποτε αντικείμενο (απολίθωμα), χημική/γεωχημική ουσία ή βιοορυκτό, ή ακόμη και μοτίβο (ίχνος κίνησης) του οποίου η προέλευση απαιτεί κάποιον βιολογικό παράγοντα για να δημιουργηθεί και επομένως μπορεί να αποτελεί απόδειξη ύπαρξης ζωής, είτε παρελθούσα είτε παρούσα (Marais et al., 2003).

Για να χαρακτηριστεί κάτι ως βιοϋπογραφή, θα πρέπει να είναι σε αφθονία και να μην μπορεί να δημιουργηθεί χωρίς την παρουσία ζωής. Δηλαδή ο σχηματισμός τους με μη βιολογικές διεργασίες να είναι εξαιρετικά απίθανος. Για παράδειγμα, βιοπολυμερή όπως το DNA ή τα πολυπεπίδια, θα ήταν παραδείγματα βιοϋπογραφών, που είναι εξαιρετικά απίθανο να προκύψουν εν απουσία βιολογίας (Universe, 2019).

Επίσης, η επιστημονική σημασία οποιοδήποτε σημείου προηγούμενης ζωής δεν προέρχεται μόνο από την πιθανότητα να το παρήγαγε η ζωή, αλλά και από το πόσο απίθανο είναι να μην υπάρχουν βιολογικές διεργασίες που να το παράγουν (Universe, 2019).



Εικόνα 5: Ο τριλοβίτης *Arctinurus boltoni* της Σιλούριας περιόδου, που συλλέχθηκε στην κομητεία Νιάγκαρα της Νέας Υόρκης. Το δείγμα εκτίθεται στο Museum of the Earth, στην Ιθάκη της Νέας Υόρκης.



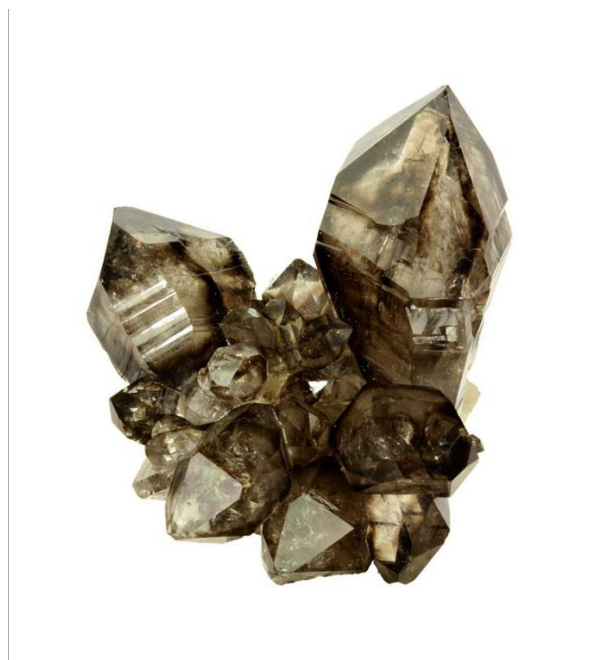
Εικόνα 6: Απολιθώματα αρχαιοκυάθων (*Archaeocyath*) από τη διδακτική συλλογή του Ιδρύματος Παλαιοντολογικών Ερευνών στην Ιθάκη της Νέας Υόρκης. Εικόνα από την Jaleigh Q.

5. Εδάφη και ορυκτές φάσεις αναφοράς

5.1. Χαλαζίας (Qz)

Μία από τις ορυκτές φάσεις που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτήν την εργασία είναι ο χαλαζίας (Qz (Warr, 2021)).

Η χημεία του χαλαζία είναι απλή. Ο χημικός του τύπος (SiO_2 , το διοξείδιο του πυριτίου) είναι ίδιος με τουλάχιστον 15 πολύμορφα του χαλαζία, κρυσταλλικά ή άμορφα. Πολύμορφα λέγονται οι ορυκτές φάσεις που έχουν την ίδια στοιχειομετρική σύνθεση αλλά διαφορετικές κρυσταλλικές δομές (Götze et al., 2021). Ο χαλαζίας SiO_2 αποτελεί το πιο κοινό ορυκτό στη φύση, το δεύτερο σε αφθονία στο στερεό φλοιό της γης, μετά τα ορυκτά της ομάδας των αστρίων (Helffrich & Wood, 2001). Το όνομα του ορυκτού προέρχεται από τη λέξη "χάλαζα" λόγω της ομοιότητας του χρώματος του κοινού γαλακτόχρωμου χαλαζία με το χαλάζι (Tomkieweff, 1941). Έτσι, οι διάφορες ποικιλίες του χαλαζία παίρνουν το όνομά τους από το χρώμα ή τη μορφή τους.

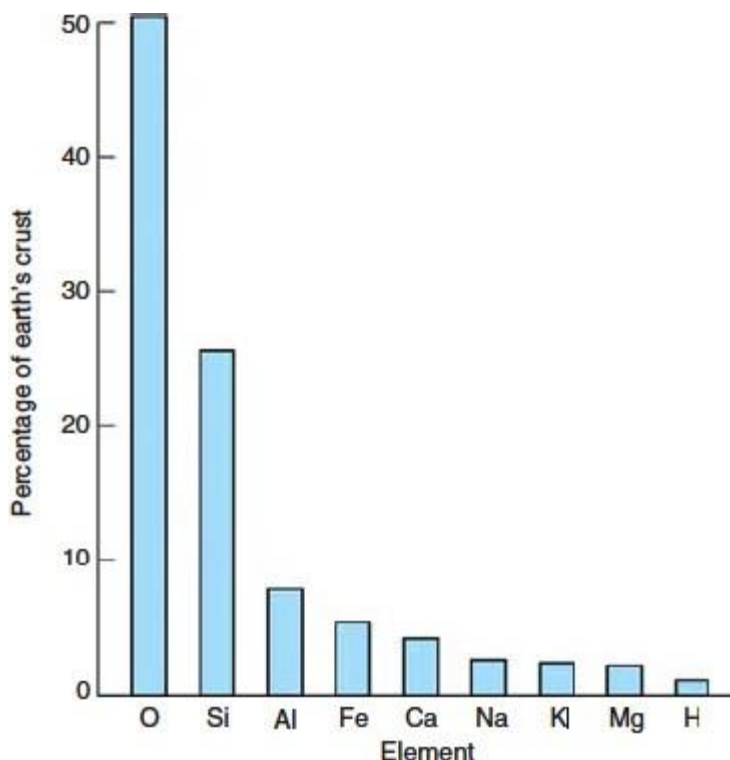


Εικόνα 7: Mooralla, Southern Grampians Shire, Victoria, Australia, από τη βάση δεδομένων Mindat.

Ο χαλαζίας είναι πολύ διαδεδομένος στη χρήση του. Μερικές εργασίες στις οποίες χρησιμοποιείται ο χαλαζίας είναι στην υαλουργία, τη μεταλλουργία, την κατασκευή πυρίμαχων, ως λειαντικό, ή στις διάφορες δομικές κατασκευές και στην οδοποιία για την κατασκευή της ασφάλτου στους δρόμους (Davila et al., 2008).

Υπάρχουν διάφορες ποικιλίες του χαλαζία που χρησιμοποιούνται ως πολύτιμοι και ημιπολύτιμοι λίθοι και η αυξανόμενη παγκόσμια κατανάλωση ενός ευρέος φάσματος εφαρμογών υψηλής τεχνολογίας, σημαίνει ότι υπάρχει αυξανόμενη ζήτηση για πρώτες ύλες φυσικού χαλαζία υψηλής καθαρότητας, χωρίς ιχνοστοιχεία. Σε μορφή σκόνης εφαρμόζεται στη βιομηχανία πορσελάνης και χρωμάτων, ενώ ως πέτρωμα, χρησιμοποιείται στις οικοδομές. Επίσης, ο χαλαζίας εφαρμόζεται σε διάφορα οπτικά όργανα όπως είναι οι φακοί και τα πρίσματα. (Pan et al., 2022)

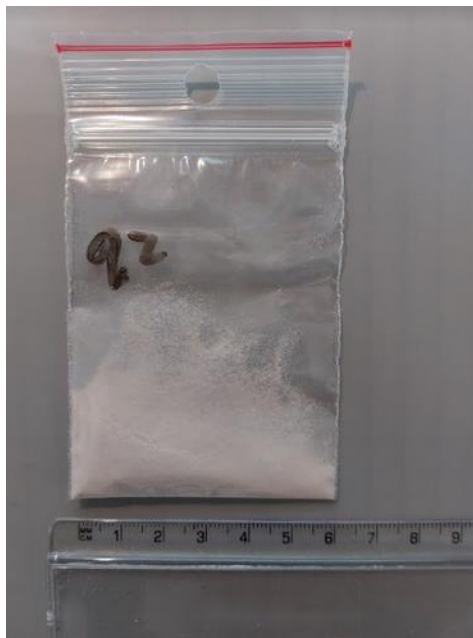
Η χαλαζιακή άμμος του ποταμού Αξιού θεωρείται πως είναι η καλύτερη της χώρας μας ποιοτικά, ενώ υπάρχει αφθονία χαλαζιακής άμμου σε διάφορες χερσαίες και ποτάμιες περιοχές της Ελλάδας (Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων, 1979).



Εικόνα 8: Εδώ φαίνεται η κοινή διαθεσιμότητα χαλαζία και πυριτίου και η σχετική αφθονία των στοιχείων στο φλοιό της γης (Davila et al., 2008).

Ο χαλαζίας υπάρχει σε περισσότερες από μία κρυσταλλικές δομές στη φύση. Η πιο κοινή και πιο σημαντική κρυσταλλική δομή είναι ο τριγωνικός χαλαζίας, χαμηλής θερμοκρασίας άλφα-χαλαζίας, ο οποίος είναι σταθερός της επιφανειακής συνθήκης της Γης (Davila et al., 2008).

Ο Χαλαζίας που χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα εργασία, ανήκει στη συλλογή ορυκτών του Εργαστηρίου Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας της Σχολής Μεταλλειολόγων-Μεταλλουργών Μηχανικών, στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, και είναι α-χαλαζίας.



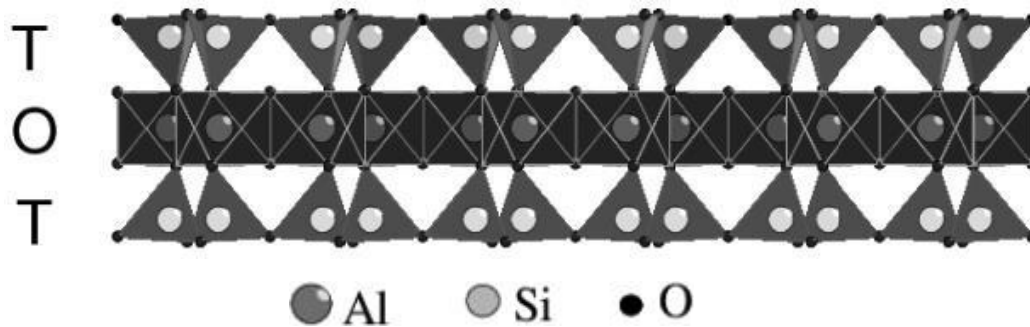
Εικόνα 9: Πούδρα Χαλαζία που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία.

5.2. Μοντμοριλλονίτης (MMT)

Το επόμενο ορυκτό αναφοράς (καθαρή ορυκτή φάση) που χρησιμοποιήθηκε για την εργασία είναι ο Μοντμοριλλονίτης.

Ο χημικός τύπος του Μοντμοριλλονίτη είναι: $(Na, Ca)_{0.33}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot n(H_2O)$ με μοριακό βάρος 549,07 g σύμφωνα με τη μεγαλύτερη ανοιχτή βάση δεδομένων ορυκτών, πετρωμάτων και μετεωριτών Mindat.org^x.

Ανήκει στα φυλλοπυριτικά ορυκτά, και η βασική δομή του αποτελείται από ένα φύλλο οκταέδρων του αλουμινίου (Al) που βρίσκεται ανάμεσα σε δύο φύλλα τετραέδρων του πυριτίου (Si) όπως φαίνεται στην εικόνα 10 (Zhou et al., 2019).

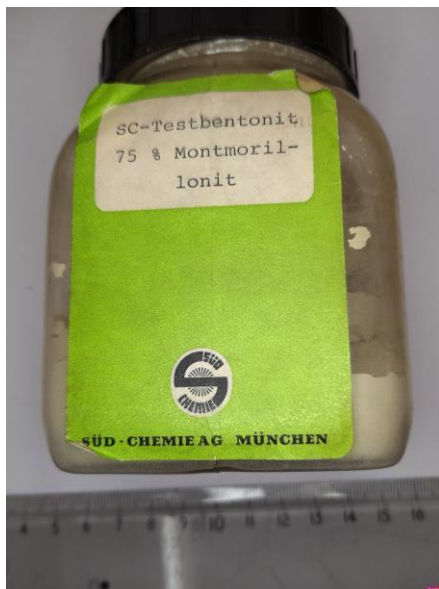


Εικόνα 10: Σχηματική αναπαράσταση της δομής Μοντμοριλλονίτη.

Το ορυκτό μοντμοριλλονίτης σχηματίζεται όταν πολλές από τις παραπάνω δομικές μονάδες στιβάζονται η μία πάνω στην άλλη, όπου η διεπαφή των δύο δομικών μονάδων γίνεται μέσω του φύλλου πυριτίου της μίας δομικής μονάδας και του φύλλου πυριτίου της άλλης μονάδας. Τα άτομα οξυγόνου σε κάθε άκρη στα φύλλα του πυριτίου (Si) συνδυάζονται με τα ιόντα OH και των δύο πλευρών με δεσμούς υδρογόνου. Καθώς ο δεσμός είναι αρκετά ισχυρός, η βασική δομική μονάδα του ορυκτού μοντμοριλλονίτη είναι επίσης σταθερή. Το πάχος της βασικής δομικής μονάδας του Μοντμοριλλονίτη είναι $9,2 \text{ \AA}^2$ και το ειδικό βάρος του κυμαίνεται από 2.0 έως 2.7 (Deer et al., 2013). Βρίσκεται σε χρώματα λευκό, ανοιχτό γκρι, κίτρινο, καστανοκίτρινο ή πρασινοκίτρινο (Uddin, 2016).

Ο Μοντμοριλλονίτης σχηματίζεται σε περιοχές με χαμηλές βροχοπτώσεις, υψηλού pH και υψηλής συγκέντρωσης ηλεκτρολυτών. Συνήθως σχηματίζεται από βασικά και ενδιάμεσα πυριγενή πετρώματα και πιο συγκεκριμένα, σχηματίζεται από τη διάβρωση της ηφαιστειακής τέφρας υπό κακές συνθήκες αποστράγγισης ή σε περιβάλλον υψηλής περιεκτικότητας σε άλατα (Uchiyama & Masui, 1962)

Ο Μοντμοριλλονίτης και ο Μπεντονίτης έχουν παρόμοιες ιδιότητες και πολλές φορές αναφέρονται ως συνώνυμα. Πιο συγκεκριμένα, ο Μπεντονίτης περιέχει σχεδόν 99% Μοντμοριλλονίτη (Uddin, 2016). Αποτελεί σημαντικό ορυκτό για τα πειράματά μας μια και ανάλογα ορυκτά υπάρχουν στον πλανήτη Άρη σε μεγάλες εκτάσεις και μέσα σε αυτά μπορεί να συσσωρεύεται οργανική ύλη και να συντηρείται χωρίς να διασπάται.



Εικόνα 11: Πούδρα Μοντμοριλλονίτη που χρησιμοποιήθηκε για την εργασία

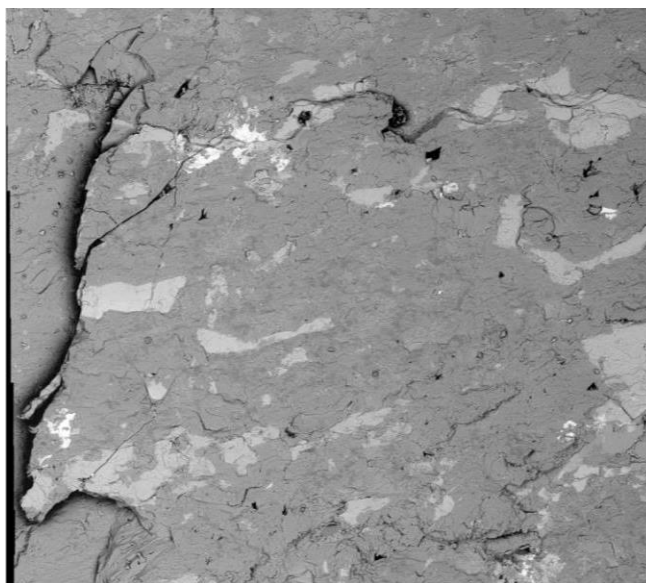
$$^2 1\text{\AA} = 0,0000000001\text{m} = 10^{-10}\text{m}$$

5.3. Αλβίτης (Ab)

Ο αλβίτης ταξινομείται ως τεκτοπυριτικό άλας της ομάδας των αστρίων και είναι το νατριούχο τελικό μέλος τόσο της σειράς των πλαγιόκλαστων (Na-Ca) όσο και των αλκαλικών (Na-K) αστρίων και ο χημικός του τύπος είναι: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Είναι από τα πιο συνηθισμένα μέλη των αστρίων και βρίσκονται στα περισσότερα εδάφη και ιζήματα, ενώ από τη σύστασή τους μπορούμε να βγάλουμε συμπεράσματα σχετικά με την προέλευση των μητρικών υλικών του εδάφους (Deer et al., 2013). Ομοίως, ο άστριος με σύσταση και πλαγιοκλάστου (Ca,Na) αλλά και αλκαλικού αστρίου (K, Na) υπάρχει επίσης στον πλανήτη Άρη.



Εικόνα 12: Άστριος πλαγιόκλαστο πλούσιος σε νάτριο. Εικόνα: Robin Rohrback, Mid-Atlantic Geo-Image.



Εικόνα 13: Άστριος πλαγιόκλαστο πλούσιος σε νάτριο. Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από τον Robin Rohrback.

5.4. Μιμητικό αρειανό χρώμα (Mars simulant)

Η εξερεύνηση του Άρη παροτρύνει όλο και περισσότερο τους επιστήμονες στην αναζήτηση εξωγήινης ζωής, την ανάπτυξη διαστημικών τεχνολογιών και τον σχεδιασμό ανθρώπινων αποστολών και κατοικιών. Γνωρίζουμε πλέον ότι ο Άρης είχε κάποτε έναν πιο ουσιαστικό υδρολογικό κύκλο, πιθανώς με ωκεανούς και λίμνες που διαμόρφωναν την επιφάνειά του και ίσως να φιλοξενούσαν μικροβιακή ζωή (Changela et al., 2021). Κατά τη διάρκεια της ιστορίας του Κόκκινου Πλανήτη, αυτός ο κύκλος του νερού, και η πυριγενής δραστηριότητα είτε μειώθηκαν είτε σχεδόν εξαφανίστηκαν (Uchiyama & Masui, 1962). Πλέον ο Άρης έχει εποχιακές αλλαγές στον πάγο και στην ατμοσφαιρική του σύνθεση. Υπόγεια υφιστάμενη μικροβιακή ζωή στον Άρη μπορεί να υπάρχει αυτή τη στιγμή στον πλανήτη (Chatzitheodoridis et al., 2014).

Τώρα πλέον χρησιμοποιούμε μηχανήματα σε τροχιά και οχήματα που έχουν προσεδαφιστεί για να εξερευνήσουμε αυτές τις δελεαστικές πιθανότητες. Το επόμενο βήμα στην εξερεύνηση του πλανήτη είναι η επιστροφή δειγμάτων και τελικά η προσεδάφιση ανθρώπων στον Άρη (Smith et al., 2020).

Η σύσταση του δείγματος μιμητικού αρειανού χρώματος (mars simulant) που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα αυτής της εργασίας, είναι: 70% βασάλτης, 15% δουνίτης και 15% αιματίτης και στην εικόνα 14 φαίνονται τα χημικά στοιχεία που το αποτελούν. Τα μιμητικά αυτά εδάφη παράχθηκαν στο εργαστήριό μας (Stavrakakis et al., 2022).

Mars simulant		
Βασάλτης	70%	Fe, Mn, Mg, Si, O, Ca, K, Na, Ti, etc
Δουνίτης	15%	Mg, Fe, O, Si
Αιματίτης	15%	Fe, O

Εικόνα 14: Σύσταση και χημικά στοιχεία μιμητικού αρειανού χρώματος (Stavrakakis et al., 2022).



Εικόνα 15.: Αριστερά μιμητικός Σεληνιακός ρεγόλιθος, δεξιά μιμητικό αρειανό χόμα (Stavrakakis et al., 2022).

6. Φασματοσκοπία

Φασματοσκοπία είναι η μελέτη της απορρόφησης ή εκπομπής ακτινοβολίας από την ύλη. Περιλαμβάνει τη «διάσπαση» του φωτός (ή αλλιώς της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας) στα μήκη κύματος που το αποτελούν (δηλαδή φάσμα), η οποία γίνεται με τον ίδιο τρόπο που ένα πρίσμα διασπά το φως σε ένα ουράνιο τόξο χρωμάτων.

Επίσης, η φασματοσκοπία περιλαμβάνει και τη μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ σωματιδίων όπως τα ηλεκτρόνια, τα πρωτόνια και τα ιόντα, καθώς και την αλληλεπίδρασή τους με άλλα σωματίδια ως συνάρτηση της ενέργειας που παράγεται από τη σύγκρουσής τους (Murray et al., 2013).

Η φασματοσκοπία χρησιμοποιείται σε πολλούς επιστημονικούς κλάδους. Τα μηχανήματα μαγνητικής τομογραφίας (MRI) και ακτίνων X χρησιμοποιούν μια μορφή φασματοσκοπίας ραδιοσυχνοτήτων, όπου μετράμε τη μοναδική σύνθεση και τις φυσικές ιδιότητες των απομακρυσμένων σωμάτων μέσω των φασμάτων και του μήκους κύματός τους (Gauglitz & Moore, 2014; Metzner et al., 2015).

Οι διαφορετικοί τύποι φασματοσκοπίας διακρίνονται από τον τύπο της ενέργειας της ακτινοβολίας που εμπλέκεται στην αλληλεπίδραση. Σε πολλές εφαρμογές, το φάσμα προσδιορίζεται με τη μέτρηση των αλλαγών στην ένταση ή τη συχνότητα της ενέργειας της ακτινοβολίας (Tkachenko, 2006). Μερικά παραδείγματα φασματοσκοπίας είναι τα παρακάτω:

- Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)
- Φασματοσκοπία υπεριώδους/ ορατής (UV/VIS)
- Φασματοσκοπία Raman
- Φασματοσκοπία ακτίνων X (X-RAY)

6.1. Φασματοσκοπία Εκπομπής Πλάσματος Επαγόμενου από Λείζερ (LIBS)³

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η Φασματοσκοπία Εκπομπής Πλάσματος Επαγόμενου από Λείζερ (LIBS).

Η τεχνική LIBS αποτελεί μία τεχνική διαγνωστικού και αναλυτικού χαρακτήρα και είναι μια μέθοδος φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής (AES)⁴ που χρησιμοποιεί το πλάσμα (το οποίο δημιουργείται από λέιζερ) ως πηγή θερμής εξάτμισης και διέγερσης και μπορεί να παρέχει ταχεία ανίχνευση πολλών στοιχείων σε πραγματικό χρόνο με ελάχιστη προετοιμασία δείγματος (Musazzi & Perini, 2014).

Ένα ακόμα καλό χαρακτηριστικό της τεχνικής LIBS είναι ότι μπορεί να εφαρμοστεί εύκολα στο πεδίο για ανάλυση από κοντά είτε σε αποστάσεις που υπερβαίνουν τα 10 μέτρα για ποσοτική και ποιοτική ανάλυση (Rai, 2014).

Στη βασική του μορφή, η ανάλυση LIBS πραγματοποιείται με ιοντισμό ατόμων σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (μέχρι και περίπου στους 10^5 K) το οποίο συνεπάγεται τον σχηματισμό πλάσματος

³ Laser Induced Breakdown Spectroscopy

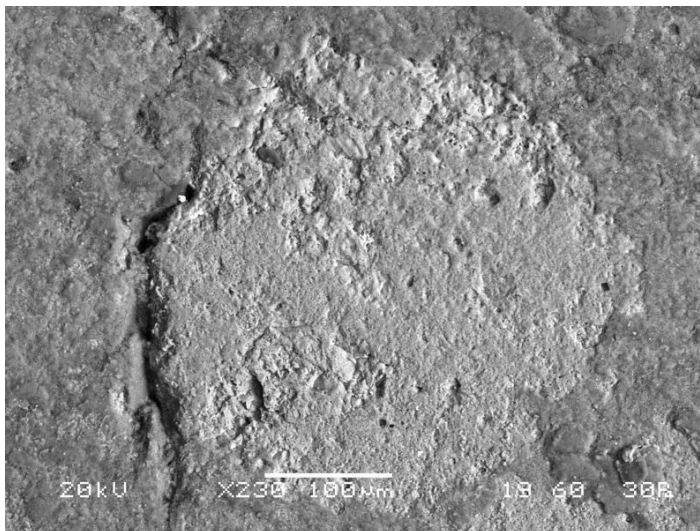
⁴ Atomic Emission Spectroscopy

με τη βοήθεια λέιζερ. Η διαδικασία γίνεται πάνω ή μέσα στο δείγμα και στη συνέχεια συλλέγεται η φασματική ανάλυση του φωτός του ίδιου του πλάσματος από ένα φασματόμετρο. Τέλος, πραγματοποιούνται ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις παρακολουθώντας τις θέσεις και τις εντάσεις των γραμμών εκπομπών (Andrej & Vincenzo, 2006).

Τα τελευταία χρόνια η LIBS τεχνική εφαρμόζεται όλο και περισσότερο στην ανάλυση και την εξακρίβωση της προέλευσης των γεωυλικών. Ο σκοπός της φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής είναι να προσδιορίσει τη στοιχειακή σύνθεση ενός δείγματος (στερεό, υγρό ή αέριο) και η ανάλυση μπορεί να κυμαίνεται από μια απλή αναγνώριση των ατομικών συστατικών του δείγματος, έως έναν πιο λεπτομερή προσδιορισμό των σχετικών συγκεντρώσεων ή των απόλυτων μαζών (Cremers & Radziemski, 2006). Τα βασικά βήματα στη φασματοσκοπία LIBS είναι:

- Εστίαση παλμικού λέιζερ στην επιφάνεια του δείγματος για να δημιουργήσει μικροπλάσμα.
- Διέγερση των ατόμων των χημικών στοιχείων του δείγματος
- Ανίχνευση του εκπεμπόμενου φωτός κατά το πρώιμο στάδιο ψύξης του πλάσματος, από φασματόμετρο.
- Κάθε στοιχείο στον περιοδικό πίνακα σχετίζεται με μοναδικές φασματικές κορυφές LIBS
- Προσδιορισμός χημικής σύνθεσης με τον εντοπισμό διαφορετικών κορυφών του αναλυόμενου δείγματος.
- Πληροφορίες σχετικά με τις εντάσεις κορυφών LIBS, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να ποσοτικοποιηθεί η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων στο δείγμα (Russo et al., 1999).

Πιο συγκεκριμένα, η δημιουργία του πλάσματος από παλμικό λέιζερ έχει μεγαλύτερη πυκνότητα φωτονίων σε σχέση με άλλες πηγές διέγερσης ατομικής εκπομπής, λόγω της ακριβούς εστίασης όπως και της μικρής διάρκειας του παλμού. Έτσι, μπορούμε να εστιάζουμε κάθε φορά σε ένα πολύ συγκεκριμένο σημείο του δείγματος που μας ενδιαφέρει και να ανακτούμε τη χημική πληροφορία από αυτό το μικρό σημείο (Russo et al., 1999).



Εικόνα 16: Αποτόπωμα εστιασμένου παλμού λέιζερ στην επιφάνεια πετρολογικού δείγματος (στην περίπτωση αυτή του Σεληνιακού μετεωρίτη BECHAR 003 που βρέθηκε στην Αλγερία το έτος 2022. Η εικόνα έγινε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο με χρήση του ανιχνευτή οπισθοσκέδασης (backscatter) που προβάλλει χημική πληροφορία ενώ εδώ συνδυάστηκε και με ανιχνευτές που προβάλλουν τοπογραφική πληροφορία.

Ο παλμός του λέιζερ διεγείρει το δείγμα στο σημείο ακτινοβολήσης ανεβάζοντας πολύ ψηλά και απότομα την τοπική θερμοκρασία (~8000 K) (Delgado et al., 2021). Το τμήμα του υλικού που θερμαίνεται οδηγείται στην παραγωγή νέφους φορτισμένων ατόμων τα οποία διεγείρονται λόγω της υψηλής θερμοκρασίας. Παρ' όλα αυτά, το πλάσμα που δημιουργείται κατά τη μέθοδο LIBS, είναι ασθενώς ιονισμένο. Δημιουργία πλάσματος παρατηρείται εφόσον η ροή ενέργειας του παλμού (F) υπερβαίνει μία τιμή κατωφλίου ($F > F_{threshold}$) χαρακτηριστική για κάθε υλικό (Singh & Thakur, 2007; Xu et al., 2022).

Με τη βοήθεια λοιπόν της λεπτομερούς διαχείρισης του συστήματος, της λεπτής δέσμης λέιζερ και του μοναδικού σημείου στο οποίο μπορεί και εστιάζεται η δέσμη, χαρτογραφείται χημικά η επιφάνεια του δείγματός μας και ως αποτέλεσμα επιστρέφονται τα φάσματα LIBS του δείγματος. Τα φάσματα αυτά είναι φάσματα εκπομπής από ουδέτερα και ιονισμένα άτομα και οι κορυφές επιτρέπουν την ανίχνευση, την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων που περιέχονται στο σημείο ενδιαφέροντος του δείγματος.

Το πλάσμα αποτελείται από ένα σύνολο ιόντων, ατόμων και ελεύθερων ηλεκτρονίων (e^-) και είναι ηλεκτρικά ουδέτερο στο σύνολό του (Bhatt et al., 2018).

Στη φυσική, το πλάσμα αναφέρεται σε μια ξεχωριστή κατάσταση της ύλης που συχνά θεωρείται η τέταρτη κατάσταση της ύλης, μαζί με τα στερεά, τα υγρά και τα αέρια. Σε αντίθεση με τις άλλες καταστάσεις της ύλης, που αποτελούνται από άτομα ή μόρια, το πλάσμα αποτελείται από φορτισμένα σωματίδια, όπως ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια. Αυτά τα φορτισμένα σωματίδια αλληλεπιδρούν έντονα μεταξύ τους όπως και με ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία.

Το πλάσμα μπορεί να βρεθεί να δημιουργείται στην φύση σε διάφορες μορφές, όπως τα αστέρια, οι κερανοί και η ιονόσφαιρα της Γης (Stubbe & Hagfors, 1997). Επιπλέον, το πλάσμα μπορεί να δημιουργηθεί τεχνητά σε εργαστήρια μέσω διαδικασιών όπως ο ιονισμός (Gekelman et al., 2020)

Οι παράμετροι που χαρακτηρίζουν το πλάσμα είναι:

- Ο βαθμός ιονισμού
- Η θερμοκρασία του πλάσματος
- Η πυκνότητα των ηλεκτρονίων

Παρακάτω, γίνεται μία προσπάθεια να περιγραφούν τα βήματα μίας τυπικής ανάλυσης LIBS.

Μια παλμική δέσμη λέιζερ εστιάζεται στην επιφάνεια ενός δείγματος το οποίο θα μπορούσε να είναι στερεό, υγρό ή αέριο (Bhatt et al., 2018) και το ότι το δείγμα μπορεί να είναι σε οποιαδήποτε μορφή για να αναλυθεί, είναι ένα μεγάλο πλεονέκτημα για την τεχνική LIBS.

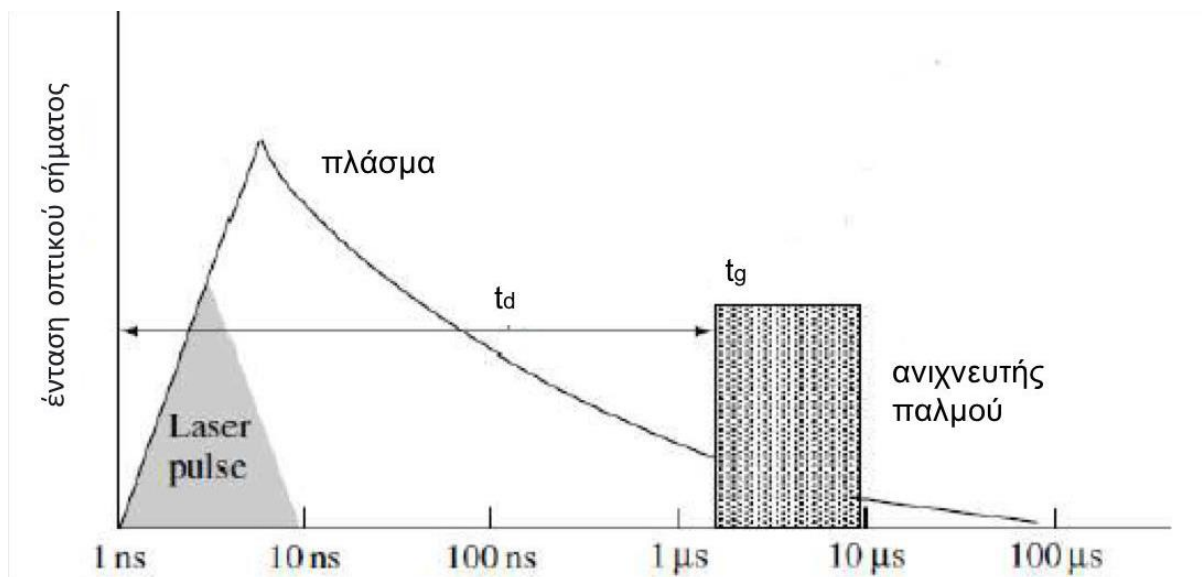
Την πρώτη χρονική στιγμή μετά από κάθε παλμό ο ιονισμός είναι πολύ υψηλός. Αμέσως μετά το τέλος του παλμού ($t > 10\text{ns}$) (Xu et al., 2022), το πλάσμα ψύχεται βαθμιαία και γρήγορα λόγω αποβολής ενέργειας προς το περιβάλλον εκπέμποντας φως (φωτόνια) και σχηματίζονται μόρια, ενώ ιόντα και ηλεκτρόνια επανασυνδέονται και επιστρέφουν στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους (Sabsabi & Cielo, 1995). Σε αυτό το σημείο γνωρίζουμε πως η εκπομπή της ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστική για κάθε χημικό στοιχείο (ατομικές γραμμές) από τα οποία αποτελείται το πλάσμα. Εάν το πλάσμα ψυχθεί περισσότερο (0.5 - 5 μs) (Xu et al., 2022), τα διεγερμένα άτομα μειώνονται σημαντικά, πράγμα που οδηγεί και σε μείωση της εκπομπής από το ίδιο το πλάσμα.

Παρακάτω βλέπουμε τη σχηματική αναπαράσταση της χρονικής εξέλιξης της εκπομπής πλάσματος (εικόνα 17) όπου:

t_d : Χρόνος καθυστέρησης (delay time). Είναι το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί από τη στιγμή άφιξης του παλμού στο δείγμα έως τη στιγμή έναρξης της καταγραφής της εκπομπής.

t_g : Χρόνος συλλογής ή χρόνος ολοκλήρωσης (gate window / integration time). Είναι το χρονικό διάστημα στο οποίο γίνεται η καταγραφή της εκπομπής (Andrej & Vincenzo, 2006).

Για να υπάρξουν αξιόπιστες καταγραφές στις μετρήσεις θα πρέπει να υπάρχει μεγάλη ακρίβεια στον προσδιορισμό του χρονισμού για την καταγραφή του σήματος. Γνωρίζοντας πως η τυπική διάρκεια του πλάσματος σε αναλύσεις LIBS κυμαίνεται μεταξύ 0.2-10 μs (Andrej & Vincenzo, 2006), οι πιο ακριβείς μετρήσεις λαμβάνονται για $t_d > 0.5 \mu\text{s}$ και $t_g \sim 1-2 \mu\text{s}$ και στις συγκεκριμένες συνθήκες το πλάσμα διατηρείται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας (Cremers & Radziemski, 2006).

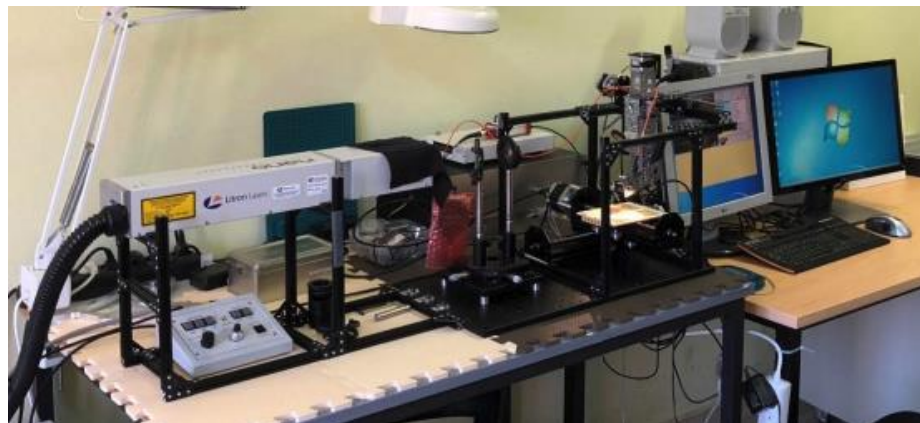


Εικόνα 17.: Χρονική εξέλιξη της εκπομπής πλάσματος. [Handbook of Laser Induced Breakdown Spectroscopy, D. A. Cremers and L. J. Radziemski, Wiley, West Sussex 2006]

6.2. Πειραματική διάταξη LIBS

Η αναλυτική διάταξη LIBS αποτελείται από:

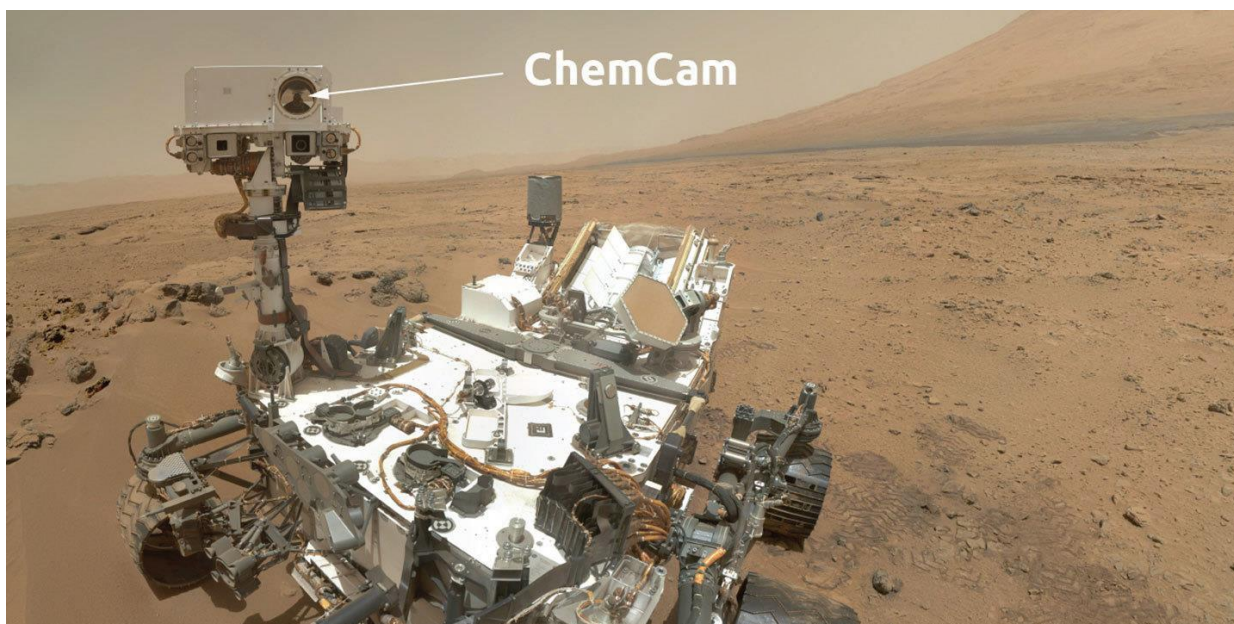
- 1) Παλμικό λέιζερ που εκπέμπει στα 1064 nm με παλμούς διάρκειας 10 ns.
- 2) Καθρέπτες και οπτικοί φακοί που βοηθούν στην κατεύθυνση και την εστίαση της δέσμης πάνω στο δείγμα σε ένα μικρό εμβαδόν (ή όγκο).
- 3) Οπτική ίνα διαμέτρου 50 μm που συλλέγει την εκπομπή πλάσματος.
- 4) Φασματογράφος Ocean Optics USB4000 ο οποίος λαμβάνει την πληροφορία μέσω της οπτικής ίνας.
- 5) Παλμογεννήτρια η οποία συγχρονίζει τον ανιχνευτή με το laser ώστε να υπάρχει ο κατάλληλος έλεγχος του χρονισμού κατά τη λήψη του φάσματος.
- 6) Κάμερα εικόνας για έλεγχο στόχευσης στην επιφάνεια του δείγματος.
- 7) Θάλαμος δείγματος (chamber).
- 8) Αντλία κενού , που δημιουργεί κενό στο θάλαμο δείγματος.
- 9) Η/Υ και λογισμικό που ελέγχει την όλη διάταξη και ανακτά τα φάσματα από το φασματόμετρο, με στόχο την επεξεργασία τους.



Εικόνα 18: Σύστημα LIBS που διαθέτει το εργαστήριο Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

6.3. Όργανα LIBS στον Άρη

Αυτή τη στιγμή υπάρχει ένα λειτουργικό όργανο LIBS το οποίο μας παρέχει πληροφορίες για τη χημική σύνθεση των πετρωμάτων, των ορυκτών και του εδάφους ενός άλλου πλανήτη, του Άρη. Το όργανο αυτό ονομάστηκε ChemCam^{xi} (από το Chemistry και Camera) και είναι ενσωματωμένο πάνω στο διαστημικό όχημα Curiosity - ένα όχημα σε μέγεθος αυτοκινήτου - το οποίο εξερευνά τον κρατήρα Gale στον Άρη, από το 2012. Αποτελείται από λέιζερ, κάμερα και φασματόμετρο, που συνεργάζονται για τον εντοπισμό της χημικής και ορυκτής σύνθεσης των πετρωμάτων και του εδάφους. Το ChemCam είναι μια διεθνής συνεργασία με επικεφαλής το Εθνικό Εργαστήριο Los Alamos στις Ηνωμένες Πολιτείες και το Institut de Recherche en Astrophysique et Planetologie στη Γαλλία.



Εικόνα 19: Το LIBS ChemCam πάνω στο ρόβερ Curiosity.

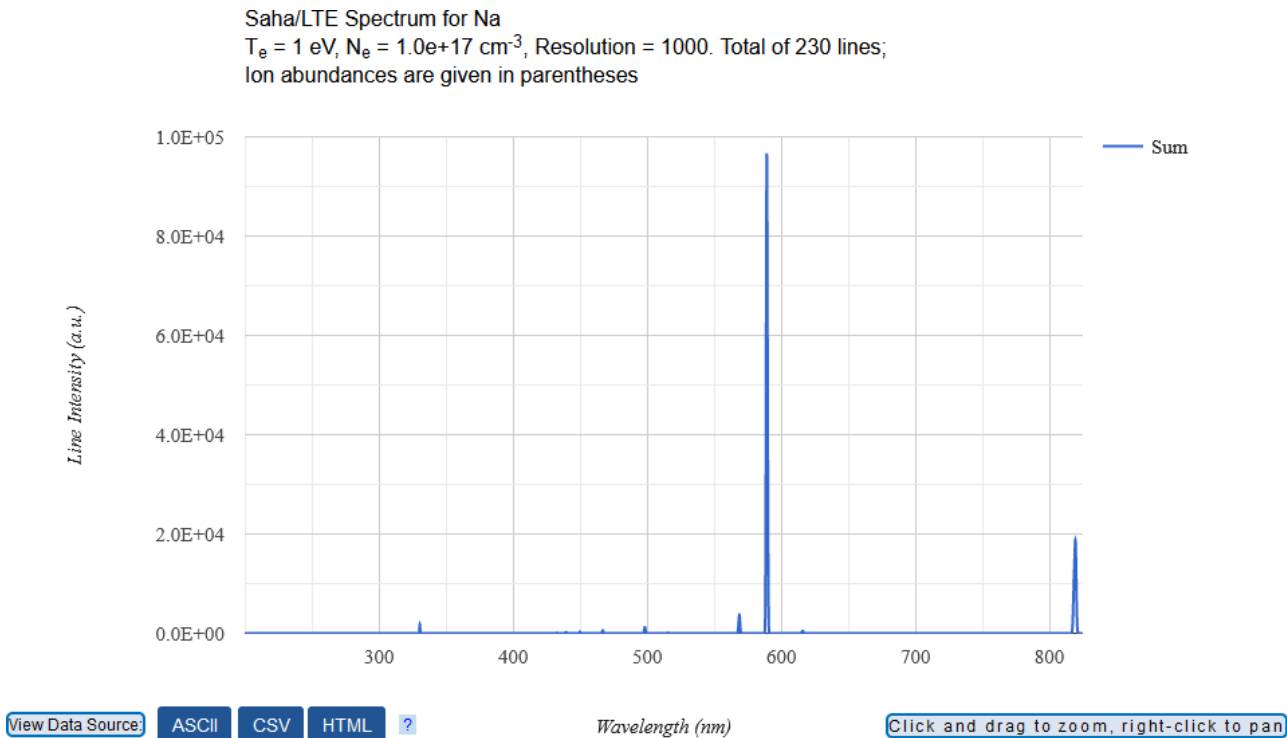
6.4. NIST⁵ LIBS Database

Η πλατφόρμα της βάσης δεδομένων Atomic Spectra Database (ASD)^{xii}, παρέχει μια βολική και απλή πρόσβαση στα δεδομένα της που σχετίζονται με τις εφαρμογές LIBS, επιτρέποντας στους χρήστες να σχεδιάζουν φάσματα σχεδόν οποιουδήποτε μείγματος χημικών στοιχείων σε τυπικές φυσικές συνθήκες πλάσματος επαγόμενου από λέιζερ και να συγκρίνουν αυτές τις γραφικές παραστάσεις με πειραματικά φάσματα.

Σε αυτήν την πλατφόρμα, μπορεί κανείς να καθορίσει μια σύνθεση πλάσματος και αρχικές παραμέτρους παρατήρησης, όπως η θερμοκρασία και η πυκνότητα ηλεκτρονίων, το εύρος μήκους κύματος και η φασματική ανάλυση. Η αρχική μοντελοποίηση Saha-Boltzmann γίνεται από τον διακομιστή και όλα τα σχετικά δεδομένα, όπως φασματικές γραμμές και δεδομένα ενεργειακών επιπέδων, μεταδίδονται στον υπολογιστή του χρήστη, όπου σχεδιάζεται το προσομοιωμένο φάσμα. Στη συνέχεια, είναι δυνατό για τον χρήστη να αλλάξει την εμφάνιση της γραφικής παράστασης κάνοντας μεγέθυνση και σμίκρυνση ή επιλέγοντας γραφήματα για μεμονωμένα είδη και να υπολογίσει εκ νέου το προσομοιωμένο φάσμα με τροποποιημένες παραμέτρους. Επιπλέον, ο χρήστης μπορεί να φορτώσει ένα πειραματικό φάσμα στην ίδια γραφική παράσταση και να το συγκρίνει με την προσομοίωση, και τέλος να κατεβάσει στον υπολογιστή του το φάσμα οποιουδήποτε χημικού στοιχείου θέλει. Στο παράδειγμα της εικόνας 20 φαίνεται το διάγραμμα του νατρίου (Na) με τις εντάσεις και τα μήκη κύματος των κορυφών του.

Στην τρέχουσα έκδοση που κυκλοφόρησε για πρώτη φορά τον Ιούνιο του 2017, η προσαρμογή του πειραματικού φάσματος μπορεί να γίνει μόνο χειροκίνητα, αλλάζοντας τη θερμοκρασία, την πυκνότητα, την ανάλυση ή τις συγκεντρώσεις στοιχείων.

⁵ National Institute of Standards and Technology



Εικόνα 20: Φάσμα νατρίου (Na), 100 - 850 nm, άθροισμα Na I, Na II και Na III.

6.5. Saha Equation

Η εξίσωση saha μας λέει το ποσό του ιονισμού που αναμένεται σε ένα αέριο σε θερμική ισορροπία.

$$\frac{n_i}{n_n} \approx 2.4 \times 10^{21} \frac{T^{3/2}}{n_e} e^{-U_i/KT}$$

Εδώ, το n_i και το n_n είναι η πυκνότητα (δηλ. αριθμός ατόμων ανά m^3) των ιονισμένων ατόμων και ουδέτερων ατόμων αντιστοίχως, T είναι η θερμοκρασία αερίου σε Kelvin, K είναι η σταθερά Boltzmann, και U_i είναι η ενέργεια ιονισμού του αερίου (δηλ. η ποσότητα των joules που απαιτούνται ώστε να απομακρυνθεί το ηλεκτρόνιο από την εξωτερική στοιβάδα ενός ατόμου) (Chen, 2016).

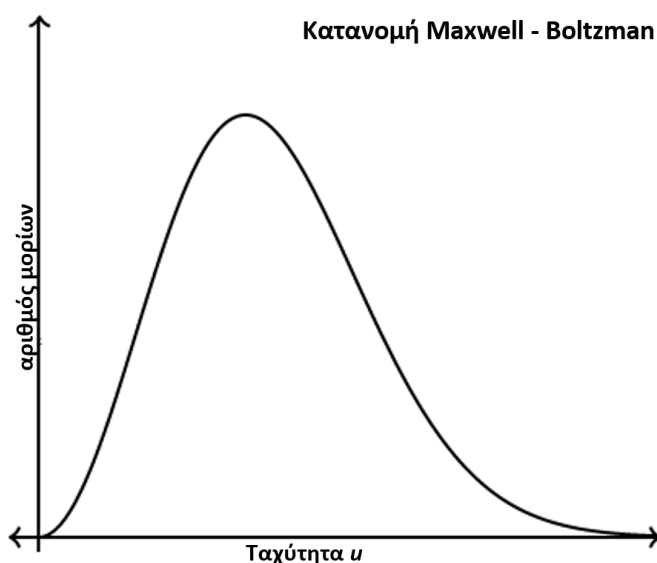
6.6. Κατανομή Maxwell-Boltzmann

Τα μόρια του αέρα που μας περιβάλλουν δεν ταξιδεύουν με την ίδια ταχύτητα, ακόμα κι αν ο αέρας βρίσκεται σε μια ενιαία θερμοκρασία. Μερικά από τα μόρια του αέρα θα κινούνται εξαιρετικά γρήγορα, μερικά θα κινούνται με μέτριες ταχύτητες και μερικά από τα μόρια του αέρα δύσκολα θα κινούνται έστω λίγο. Εξαιτίας αυτού, δεν μπορούμε να κάνουμε ερωτήσεις όπως "Ποια είναι η ταχύτητα ενός μορίου αέρα σε ένα αέριο;" δεδομένου ότι ένα μόριο σε ένα αέριο θα

μπορούσε να έχει οποιαδήποτε από έναν τεράστιο αριθμό πιθανών ταχυτήτων. Έτσι, αντί να ρωτάμε για ένα συγκεκριμένο μόριο αερίου, κάνουμε ερωτήσεις όπως, "Ποια είναι η κατανομή των ταχυτήτων σε ένα αέριο σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία;"

Στα μέσα έως τα τέλη του 1800, ο James Clerk Maxwell και ο Ludwig Boltzmann βρήκαν την απάντηση σε αυτό το ερώτημα, και αυτή είναι η κατανομή Maxwell-Boltzmann, η οποία μας δείχνει πώς κατανέμονται οι ταχύτητες των μορίων για ένα ιδανικό αέριο. Η κατανομή Maxwell-Boltzmann συχνά αναπαρίσταται με το ακόλουθο γράφημα της εικόνας 21.

$$f(v) = \sqrt{\left[\frac{m}{2\pi kT}\right]^3} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$



Εικόνα 21: Κατανομή Maxwell – Boltzmann.

Ο άξονας y του γραφήματος Maxwell-Boltzmann μπορεί να θεωρηθεί ότι δίνει τον αριθμό των μορίων ανά μονάδα ταχύτητας. Έτσι, εάν το γράφημα είναι υψηλότερο σε μια δεδομένη περιοχή, σημαίνει ότι υπάρχουν περισσότερα μόρια αερίου που κινούνται με αυτές τις ταχύτητες.

Επίσης φαίνεται ότι το γράφημα δεν είναι συμμετρικό. Υπάρχει μακρύτερη ουρά στο δεξιό άκρο του γραφήματος (υψηλότερη ταχύτητα). Το γράφημα συνεχίζει προς τα δεξιά σε εξαιρετικά μεγάλες ταχύτητες, αλλά προς τα αριστερά το γράφημα τελειώνει στο μηδέν (καθώς ένα μόριο δεν μπορεί να έχει ταχύτητα μικρότερη από το μηδέν) (Landau & Lifshitz, 1971).

Η κατάσταση του πλάσματος μετράται με τη μέθοδο κατανομής Boltzmann και την εξίσωση Saha (Musazzi & Perini, 2014).

Λόγω της φύσης των σωματιδίων που αποτελούν το πλάσμα, θα περιμέναμε ότι η κινητική, η διέγερση, ο ιονισμός και η ακτινοβολία θα συμβάλουν στην περιγραφή της κατάστασης του συστήματος. Οι κατανομές που αντιστοιχούν στις προαναφερθείσες μορφές ενέργειας περιγράφονται αντίστοιχα από τις συναρτήσεις Maxwell – Boltzmann και Saha.

Έτσι, η θερμοκρασία ηλεκτρονιακής διέγερσης του πλάσματος T_e , και η πυκνότητα ηλεκτρονίων n_e που μπορεί να προκύψει από τα δεδομένα εκπομπής πλάσματος, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την περιγραφή των χαρακτηριστικών του πλάσματος (Andrej & Vincenzo, 2006).

7. Εκτέλεση πειράματος

7.1. Το εργαστήριό μας

Όλα τα πειράματα και οι αναλύσεις για την παρούσα διπλωματική, έγιναν στο εργαστήριο Ορυκτολογίας - Πετρολογίας και Κοιτασματολογίας της Σχολής Μεταλλειολόγων-Μεταλλουργών Μηχανικών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Το εργαστήριο διευθύνεται από τον καθηγητή Ηλία Χατζηθεοδωρίδη και αποτελείται από την ομάδα Πλανητικών Επιστημών όπου φοιτητές και συνεργάτες ασχολούνται με την έρευνα της Αστροχημείας-Αστροβιολογίας, αλλά και τεχνολογικών εφαρμογών για το διάστημα, όπως π.χ. ανάπτυξη αναλυτικών οργάνων, σύνθεση ρηγιόλιθου και εδαφών προσομοίωσης, φασματοσκοπικές μεθόδους χαρακτηρισμού υλικών κ.α.



Εικόνα 22: Σχολή Μεταλλειολόγων - Μηχανικών Μεταλλείων, ΕΜΠ.



Εικόνα 23: Τομέας Γεωλογίας της Σχολής Μεταλλειολόγων-Μηχανικών Μεταλλείων, ΕΜΠ



Εικόνα 24: Φωτογραφία από τα μέλη της ομάδας LIBS στο εργαστήριο Ορυκτολογίας - Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας

7.2. Προετοιμασία δειγμάτων

7.2.1. *Ulocladium chartarum*

Ο μικροοργανισμός που χρησιμοποιήθηκε σε αυτήν την εργασία, είναι ο μύκητας *Ulocladium chartarum*. Είναι ένας αναμορφικός μύκητας, δεν έχει αναφερθεί στάδιο τηλεόμορφου και είναι μυκηλιακός, δηλαδή το σώμα του απαρτίζεται από ένα σύνολο υφών. Αναπτύσσεται με βλαστικό τρόπο πολλαπλασιασμού, που σημαίνει πως κάθε κομμάτι μυκηλίου μπορεί να αναπτυχθεί σε ένα καινούριο μυκήλιο και οι υφές του είναι πολυκύτταρες (Dörter & Momany, 2017).



Εικόνα 25: Αποικία *Ulocladium chartarum* που αναπτύξαμε στο εργαστήριο.

Η έκθεση του ανθρώπου στα είδη *U. chartarum* συμβαίνει συχνά σε εσωτερικό περιβάλλον, καθώς ανιχνεύονται συνήθως μέσα σε κτίρια με υγρασία. Υπάρχουν 15 αναγνωρισμένα είδη *U.*

chartarum τα οποία είναι καταγεγραμμένα στη βάση δεδομένων UniProt^{xiii}, όπως επίσης και πάνω από 20 μη αναγνωρισμένες σειρές. Το *Ulocladium chartarum* είναι από τα είδη που σχετίζονται πιο συχνά με μόλυνση σε εσωτερικούς χώρους και διάφορες επιπτώσεις στην υγεία, γι' αυτό και επιλέχθηκε από το εργαστήριό μας να μελετηθεί ως πιθανός μικροοργανισμός μόλυνσης σε διαστημικά ταξίδια. Είναι ένα είδος μούχλας που βρίσκεται τόσο σε εσωτερικούς όσο και σε εξωτερικούς χώρους σε πολλές χώρες. Βρίσκεται στο χώμα, στο ξύλο, στη σκόνη, στον αέρα και σε φυτά που βρίσκονται σε διαδικασία αποσύνθεσης. (Pfeiffer et al., 2021)

Το είδος *U. chartarum* αναπτύσσεται σε θερμοκρασίες από 5 έως 34 °C και χρειάζεται περιβάλλον με υγρασία για να αναπτυχθεί. Παρ' όλα αυτά μπορεί να επιβιώσει για μεγάλα χρονικά διαστήματα και σε κατάσταση έντονου στρες και σε ξηρό περιβάλλον (Pfeiffer et al., 2021). Ο μικροοργανισμός αυτός μελετήθηκε παλαιότερα από το εργαστήριό μας σε συνθήκες μικροβαρύτητας (Gomoiu et al., 2016), μέσα από αποστολή στον Διεθνή Διαστημικό Σταθμό (ISS), και είναι η πρώτη φορά που Ελληνικό εργαστήριο συμμετείχε σε τέτοια έρευνα (Gomoiu et al., 2013).

7.2.2. Προετοιμασία *Ulocladium chartarum*

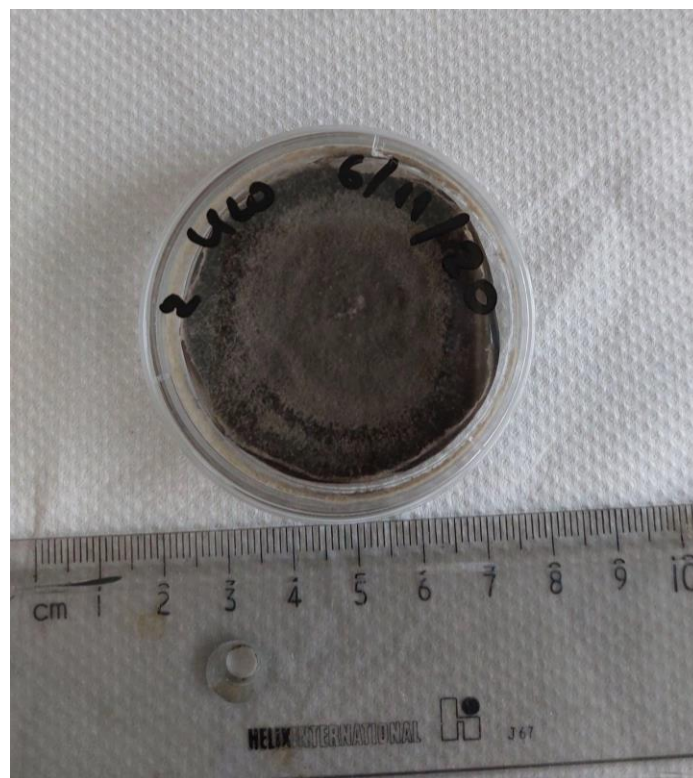
Όπως ήδη αναφέραμε, στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκαν σπόροι από παλαιότερες αποικίες *U. chartarum* οι οποίες είχαν συμπεριληφθεί σε προηγούμενο πείραμα που έγινε το 2011 από το εργαστήριο Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας της Σχολής Μεταλλειολόγων – Μεταλλουργών Μηχανικών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Gomoiu et al., 2013). Το *U. chartarum* CM-1 αρχικά, είχε απομονωθεί από τοιχογραφίες στη Ρουμανία και έχει καταχωρηθεί ως IBCC 41 στη συλλογή Βιολογικής Καλλιέργειας του Ινστιτούτου Βιολογίας στο Βουκουρέστι.

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν για την προετοιμασία του θρεπτικού υλικού στο παρόν πείραμα ήταν τα παρακάτω:

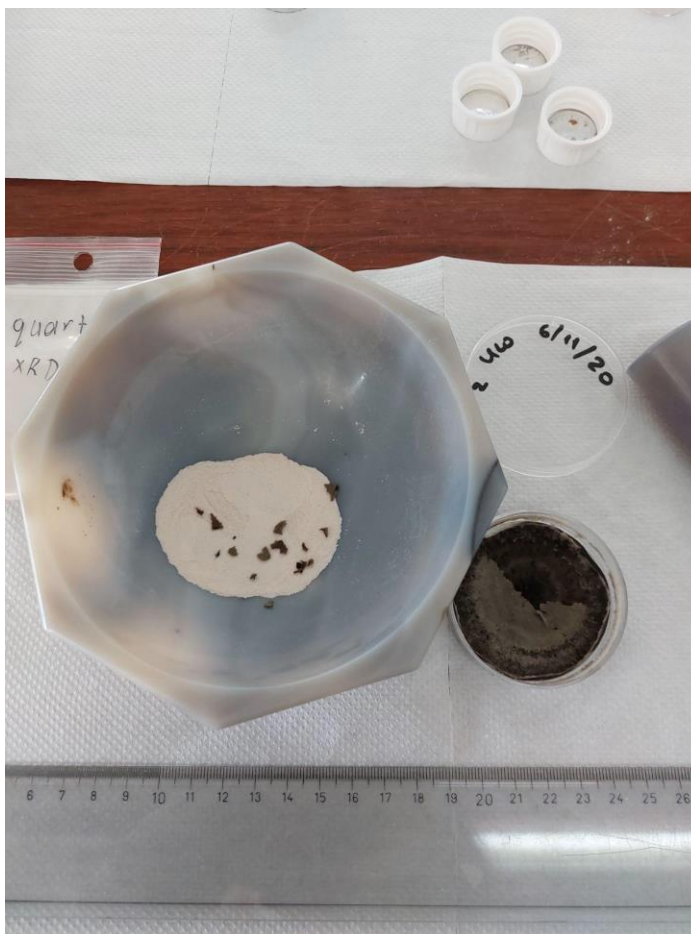
- Χρησιμοποιήσαμε δοσομετρητή των 80 ml όπου βάλαμε 80 ml αποσταγμένο νερό και 3,12 g άγαρ σε σκόνη (Η αναλογία είναι 39 g άγαρ σε 1 L νερό).
- Βάλαμε το μείγμα να βράσει. Μόλις πήρε βράση, ανακατέψαμε πολύ καλά ώστε να ομογενοποιηθεί το μείγμα.
- Για την αποφυγή ανάπτυξης επιμόλυνσης από άλλους μικροοργανισμούς, προσθέσαμε 0.1mg/ml χλωραμφαινικόλη, δηλαδή 8mg για 80 ml θρεπτικό.
- Μοιράσαμε το μείγμα σε 6 πιατάκια πετρί των 60mm και τα αφήσαμε με μισάνοιχτα καπάκια για περίπου 30 λεπτά ώστε να πήξουν σε θερμοκρασία δωματίου.
- Όταν πλέον το άγαρ είχε πήξει, προσθέσαμε σπόρους *U. chartarum* από τις παλαιότερες αποικίες που διαθέταμε στο εργαστήριό μας.
- Οι πρώτες υφές άρχισαν να φαίνονται στις 3 ημέρες από την ημέρα παραγωγής του πειράματος.



Εικόνα 26: Άγαρ δεξτρώζης πατάτας 500mg που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή αποικιών.



Εικόνα 27: Αποικία *Ulocladium chartarum* που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση του πειράματος.


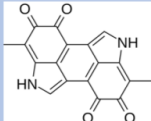


Εικόνα 28: Παραδειγματική φωτογραφία κατά τη μίξη πούδρας Χαλαζία με *Ulocladium chartarum*.

7.2.3. Προετοιμασία προτύπων ορυκτών και εδαφών

Στο πείραμά μας χρησιμοποιήσαμε τρία διαφορετικά ορυκτά (Χαλαζία, Μοντμοριλλονίτη και Αλβίτη) καθώς και μιμητικό έδαφος του πλανήτη Άρη το οποίο κατασκευάστηκε στο εργαστήριό μας, σε συνεργασία με το διδακτορικό φοιτητή Έκτορα Σταυρακάκη.

Για την ανάλυση και των τεσσάρων τύπων γεωλογικών υλικών, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα αναφοράς για το κάθε ένα ξεχωριστά (π.χ., χαλαζίας, μοντμοριλλονίτης, αλβίτης και μιμητικό χώμα) όπως επίσης και μεικτά δείγματα για το κάθε χώμα ξεχωριστά μαζί με τρίμματα του μικροοργανισμού *Ulocladium chartarum* τυχαίων ποσοτήτων.

Καθαρές βάσεις εδαφών	200 mg Χαλαζίας (SiO ₂)	200 mg Μοντοριλλονίτης (Na, Ca) _{0.33} (Al, Mg) ₂ (Si ₄ O ₁₀) (OH) ₂ ·nH ₂ O	200 mg Αλβίτης NaAlSi ₃ O ₈	200 mg μιμητικό χώμα Άρη (70% Βασάλτης, 15% Δουνίτης, 15% Αιματίτης)
Οργανισμός	 <p>Μύκητας <i>Ulocladium chartarum</i> με πυκνή ανάπτυξη σπορίων (σκούρο πράσινο προς μαύρο λόγω μελανίνης)</p>		 <p>Μελανίνη</p>	
Μικτές φάσεις	Μείξη: Χαλαζίας + <i>U. chartarum</i>	Μείξη: Μοντοριλλονίτης + <i>U. chartarum</i>	Μείξη: Αλβίτης + <i>U. chartarum</i>	Μείξη: Μιμητικό χώμα + <i>U. chartarum</i>

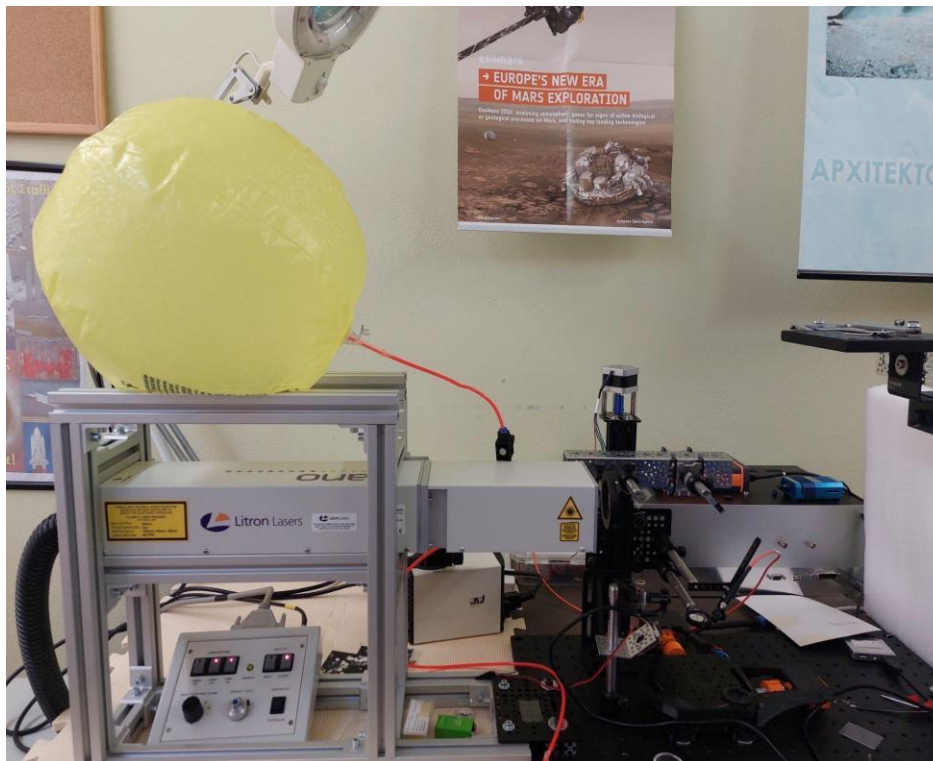
Εικόνα 29: Συνδυασμοί υλικών που προετοιμάστηκαν για ανάλυση.

7.3. Ανάλυση δειγμάτων

Κάθε δείγμα συμπίεστηκε σε υδραυλική πρέσα στους 5 έως 6 τόνους ώστε να δημιουργηθούν μηχανικά σταθερές παστίλιες, εκτός από τα δείγματα με βάση τον αλβίτη τα οποία εξετάστηκαν χωρίς καμία επεξεργασία.

Στα αναμειγμένα δείγματα (τα δείγματα που περιέχουν και το *U. chartarum*), προστέθηκαν τρίμματα από περιοχές του μύκητα που είχαν άφθονα σπόρια (που είναι πλούσιες σε μελανίνη) και από περιοχές με υφές.

Είδαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο τη διάταξη του συστήματος LIBS που διαθέτουμε στο εργαστήριό μας (εικόνα 30). Η κατασκευή του συστήματος LIBS καθώς και το λογισμικό ανάλυσης δεδομένων ‘spaceLIBS’, αναπτύχθηκαν στο εργαστήριό μας.



Εικόνα 30: Σύστημα LIBS με μπαλονιού γεμάτο με αέριο ήλιο (He) για ελεγχόμενη ατμόσφαιρα ανάλυσης χωρίς την εφαρμογή πρόσθεση υψηλών πιέσεων κατά την ροή αερίου.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, σε προηγούμενη εργασία (Σπανού, 2021), μελετήθηκε το φάσμα της μίξης ορυκτού μοντμοριλλονίτη με τον μύκητα *Ulocladium chartarum* μέσω της ανάλυσης LIBS, με σκοπό τη διάγνωση βιοϋπογραφών. Παρ' όλα αυτά η παρουσία του ατμοσφαιρικού αέρα δυσκόλεψε την ερμηνεία των αποτελεσμάτων καθώς ο ατμοσφαιρικός αέρας της Γης περιέχει όλα τα στοιχεία που περιέχονται και στον μύκητα.

Αυτή τη φορά λοιπόν, έγινε προσπάθεια να αφαιρεθεί ο ατμοσφαιρικός αέρας από την περιοχή του δείγματος ώστε να ληφθούν τα φάσματα με τις λιγότερες κατά το δυνατό ατμοσφαιρικές προσμίξεις. Το κίτρινο μπαλόνι που φαίνεται στην εικόνα 30 είναι γεμάτο με αέριο ήλιο (He) και συνδέεται μέσω λεπτών σωλήνων, με ένα μικρό θάλαμο (chamber) όπου τοποθετήθηκε και απομονώθηκε το δείγμα (εικόνα 31). Η χρήση του μπαλονιού έγινε για να είναι η πίεση και η ροή αερίου στον θάλαμο αρκετά μικρή, λίγο μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής ώστε να υπάρχει διέξοδος του αερίου του ηλίου ξεπλένοντας συνεχώς τον μικροθάλαμο ανάλυσης από ατμοσφαιρικό αέρα.



Εικόνα 31: Μικρός θάλαμος (chamber) στο οποίο τοποθετούνται τα δείγματα.

Ο μικρός θάλαμος τοποθετείται σε κινητή τράπεζα στο σύστημα LIBS και καλύπτεται με λεπτό τζαμάκι που αφήνει την ακτίνα του λέιζερ να φτάσει στο δείγμα αναλλοίωτη.

Για τη λήψη των φασμάτων, χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο Ocean Optics USB4000 εύρους 350 - 1100 nm και μία οπτική ίνα συνδεδεμένη πάνω σε αυτό, εστιασμένη στο ίδιο σημείο του δείγματος που εστιάζει και η ακτίνα λέιζερ.

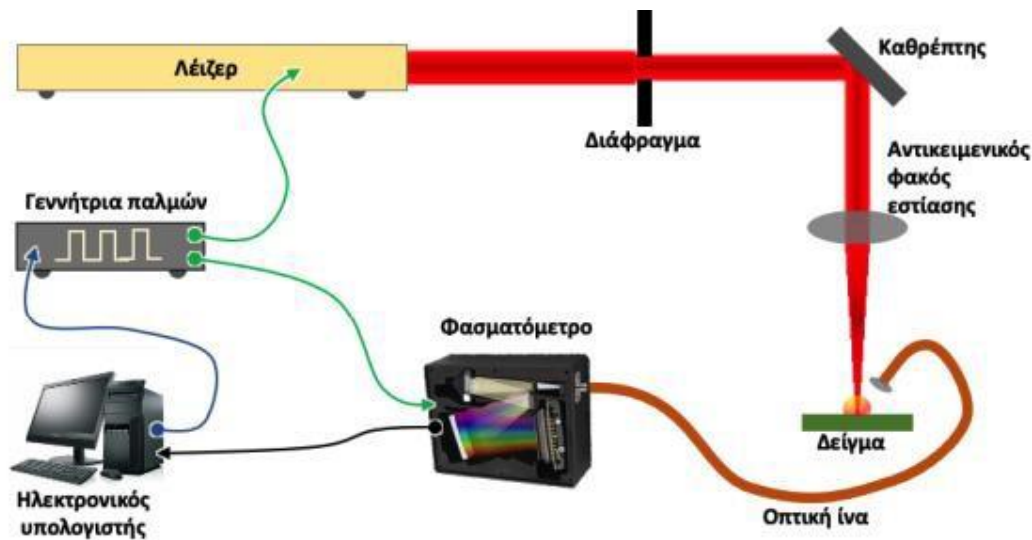


Εικόνα 32: Φασματόμετρο της εταιρείας Ocean Optics που διαθέτουμε στο εργαστήριό μας και χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη των φασμάτων.

Specification	Value
Detector range	200-1100 nm
Gratings	14 gratings available
Entrance aperture	5, 10, 25, 50, 100 or 200 μm wide slits
Order-sorting filters	Installed longpass and bandpass filters
Focal length	42 mm input; 68 mm output
Optical resolution	Depends on grating and size of entrance aperture
Dynamic range	3.4×10^8 (system); 1300:1 for a single acquisition
Fiber optic connector	SMA 905 to single-strand optical fiber (0.22 NA)
Data transfer rate	Full scans into memory every 4 milliseconds with USB 2.0 port
Integration time	3.8 ms to 10 seconds (detector's limit is ~15 sec)
Interfaces	USB 2.0, 480 Mbps (USB 1.1 compatible); RS-232 (2-wire) @ 115.2 K baud
Operating systems	Windows 98/Me/2000/XP, Mac OS X, and Linux when using the USB port. Any 32-bit Windows operating system when using the serial port.
Onboard GPIO	8 user-programmable digital I/Os
Analog channels	No

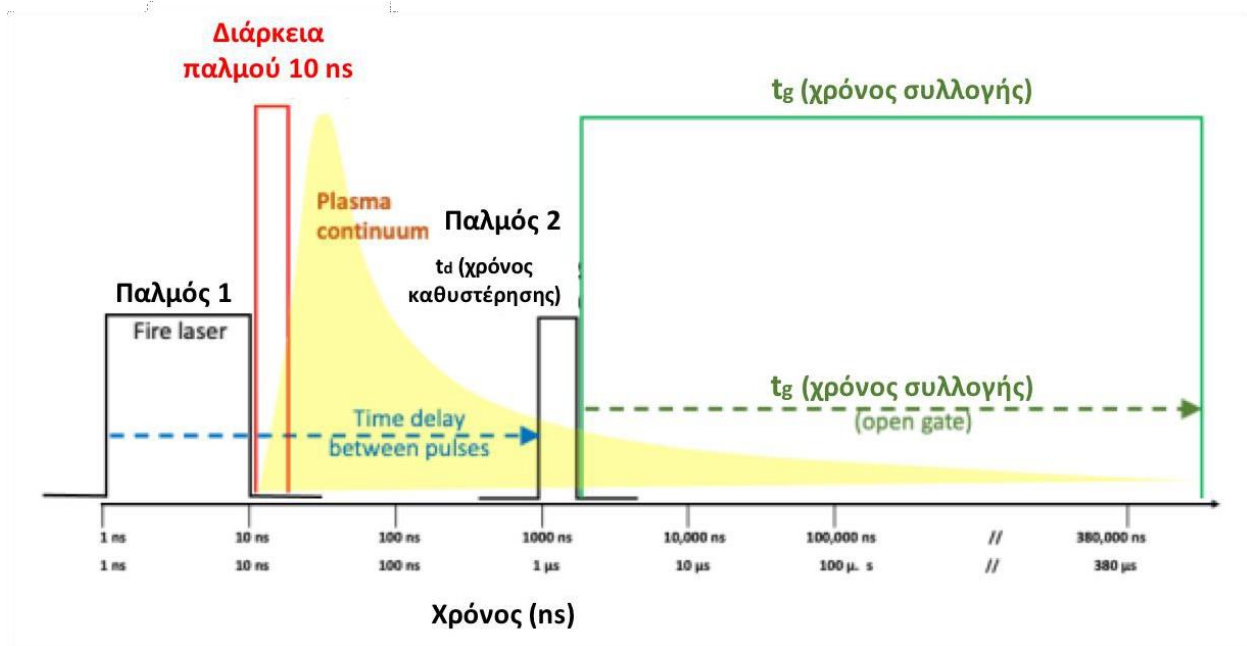
Εικόνα 33: Τα χαρακτηριστικά του φασματόμετρου Ocean Optics που διαθέτουμε στο εργαστήριό μας και χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη των φασμάτων.

Επιπλέον χρησιμοποιήθηκε μία γεννήτρια παλμών η οποία παράγει έναν παλμό τάσης 5 Volt και διαθέτει δύο εξόδους. Από τη μία έξοδο στέλνει παλμό προς το λέιζερ και αμέσως μετά (~1.5 - 2 μs αργότερα) στέλνει δεύτερο παλμό στο φασματόμετρο (εικόνα 34). Η διάρκεια του παλμού είναι μικρότερη των 10 ns. Αφού γίνει η μέτρηση από το φασματόμετρο, το φάσμα μεταφέρεται στον Η/Υ μέσω καλωδίου USB. Η ανάκτηση των φασμάτων από το φασματόμετρο έγινε με το λογισμικό OceanOptics, ενώ η επεξεργασία αυτών με λογισμικό που αναπτύχθηκε στο εργαστήριό μας.



Εικόνα 34: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης του συστήματος LIBS που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

Στην εικόνα 35 φαίνονται τα γεγονότα με τη σειρά που συνέβησαν σε κάθε ανάλυση LIBS που έγινε στα δείγματά μας.



Εικόνα 35: Χρονισμός γεγονότων όπως συνέβησαν κατά τα πειράματά μας.

8. Αποτελέσματα

Τα στοιχεία που απαρτίζουν το *Ulocladium chartarum* και αναμένουμε να δούμε στα φάσμα για να διαγνωστούν ως βιοϋπογραφή είναι τα O, N, P, C, S, H, Cl, Na ενώ έγινε σύγκριση και με στοιχειακές αναφορές από τη βάση δεδομένων NIST LIBS. Από αυτά, το οξυγόνο (O), το θείο (S), και το νάτριο (Na) απαντώνται σε ορυκτές φάσεις, καθώς και ο φώσφορος (P) όταν υπάρχουν αντίστοιχα ορυκτά, με πιο συνηθισμένο τον απατίτη. Το άζωτο (N) και το μοριακό του ιόν (N₂) αλλά φυσικά και το οξυγόνο με τον άνθρακα (C) είναι συστατικά της ατμόσφαιρας και σε όλες τις περιπτώσεις ίχνη αυτών θα απαντώνται στις αναλύσεις μας μια και δεν μπορούμε να αποφύγουμε πλήρως τον ατμοσφαιρικό αέρα.

Το υδρογόνο υπάρχει και αυτό στον ατμοσφαιρικό αέρα, αλλά και πολύ συχνά σε ένυδρες ορυκτές φάσεις, όπως τα αργιλικά ορυκτά, τα υδροξείδια, και κάποια θειικά όπως η γύψος. Σύμφωνα με τα παραπάνω, το εγχείρημα αναγνώρισης βιοϋπογραφών μπορεί μόνο να βασιστεί στην σύγκριση φασμάτων καθαρού ανόργανου υλικού με το μείγμα αυτού με οργανικό υλικό. Η προσέγγιση αυτή εφαρμόστηκε εδώ, και στην συνέχεια μπορούμε να διακρίνουμε από μια σειρά πειραμάτων εάν αυτό επαληθεύεται.

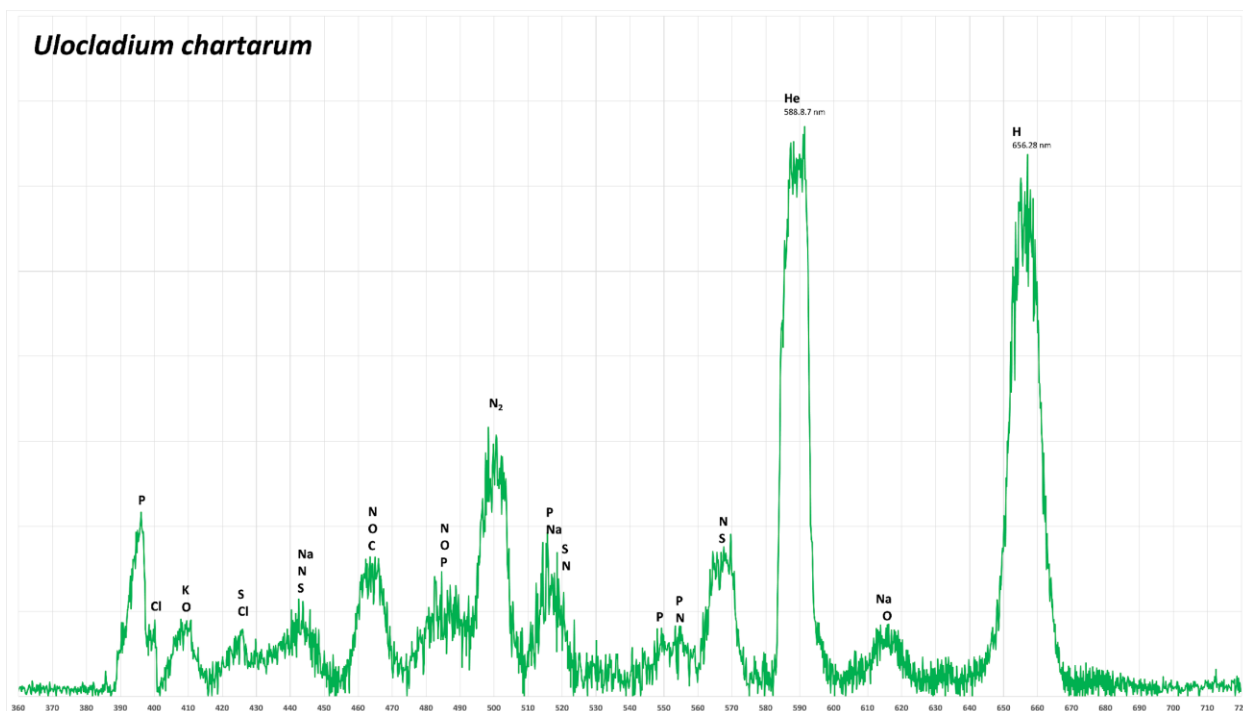
8.1. Προετοιμασία φασμάτων και ερμηνεία

Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων έγινε μετά από λήψη 50 φασμάτων από το κάθε δείγμα και τον υπολογισμό του M.O. Από τα δείγματα με τον αλβίτη, λήφθηκαν άλλα 50 φάσματα σε διαφορετική χρονική στιγμή μέσα στην ίδια ημέρα.

Χρησιμοποιήθηκε το Microsoft Excel για την επεξεργασία και οπτικοποίηση των δεδομένων, καθώς και το λογισμικό spaceLIBS για τη σύγκριση των φασμάτων με τα φάσματα αναφοράς της βάσης δεδομένων NIST LIBS.

8.2. Φάσμα LIBS του *Ulocladium chartarum*

Στην εικόνα 36 δίνεται το φάσμα του *Ulocladium chartarum* σε ατμόσφαιρα ηλίου. Εκτός από τις κορυφές του ηλίου (ατμόσφαιρα περιβάλλοντος), του οξυγόνου και του αζώτου που επίσης μπορεί να είναι υπολείμματα του ατμοσφαιρικού αέρα στον θάλαμο ανάλυσης, αλλά ταυτόχρονα υπάρχουν και στον μύκητα, υπάρχουν στοιχεία που είναι χαρακτηριστικά αυτού και σίγουρα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σαν βιοϋπογραφές, όπως για παράδειγμα ο φώσφορος (P), το θείο (S), το νάτριο (Na), αλλά και η εξαιρετικά έντονη κορυφή του υδρογόνου (H). Στο διάγραμμα δίνονται οι πιθανές ερμηνείες για την κάθε κορυφή όπως υπάρχουν στη βάση δεδομένων NIST LIBS. Μία επιπλέον παρατήρηση είναι ότι όλες οι κορυφές έχουν μεγάλο πλάτος και αυτό μπορεί επίσης να είναι ένα επιπλέον διακριτικό χαρακτηριστικό.

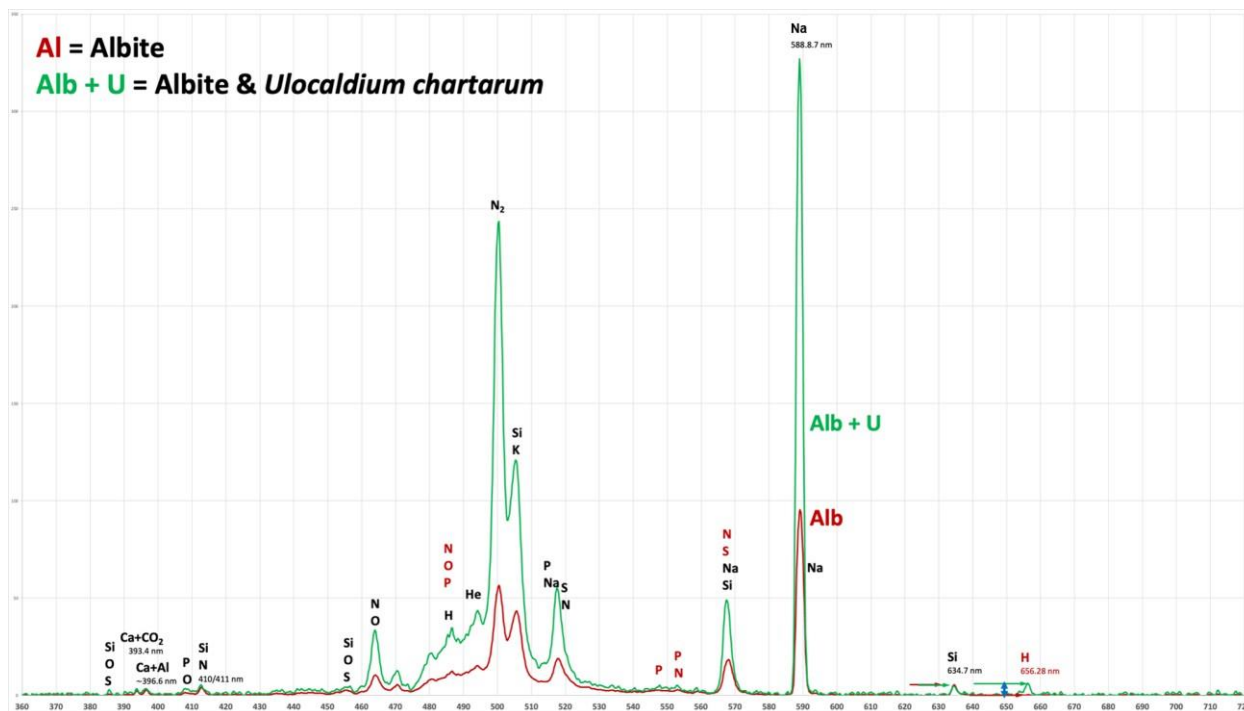


Εικόνα 36: Φάσμα του *Ulocladium chartarum* σε ατμόσφαιρα ηλίου.

8.3. Φάσμα LIBS του μικτού δείγματος Αλβίτη και *Ulocladium chartarum*

Το φάσμα που προκύπτει από την μίξη αλβίτη με *U. chartarum* (πράσινο), καθώς επίσης και του καθαρού αλβίτη (κόκκινο), φαίνονται στην εικόνα 37. Σε σύγκριση με το δείγμα του μύκητα, οι κορυφές είναι πολύ πιο στενές. Ταυτίσαμε τα δύο φάσματα έτσι ώστε η κορυφή του πυριτίου στα 634.7 nm να έχει το ίδιο ύψος και στις δύο περιπτώσεις. Αυτό δεν σημαίνει ότι σε απόλυτες τιμές οι άλλες κορυφές πρέπει επίσης να έχουν το ίδιο ύψος, αλλά στην συγκεκριμένη περιοχή, αυτό μπορεί να συμβαίνει. Επίσης η κορυφή του αερίου αζώτου (N_2) καθώς και οι άλλες κορυφές αζώτου, αλλά σίγουρα και του ηλίου, μπορεί να διαφέρουν στο ύψος λόγω μικρών διαφορών στην εστίαση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Μικρή διαφορά εστίασης εκτός της επιφάνειας του υλικού, αναλύει μεγαλύτερο όγκο αέρα περιβάλλοντος και άρα ηλίου.

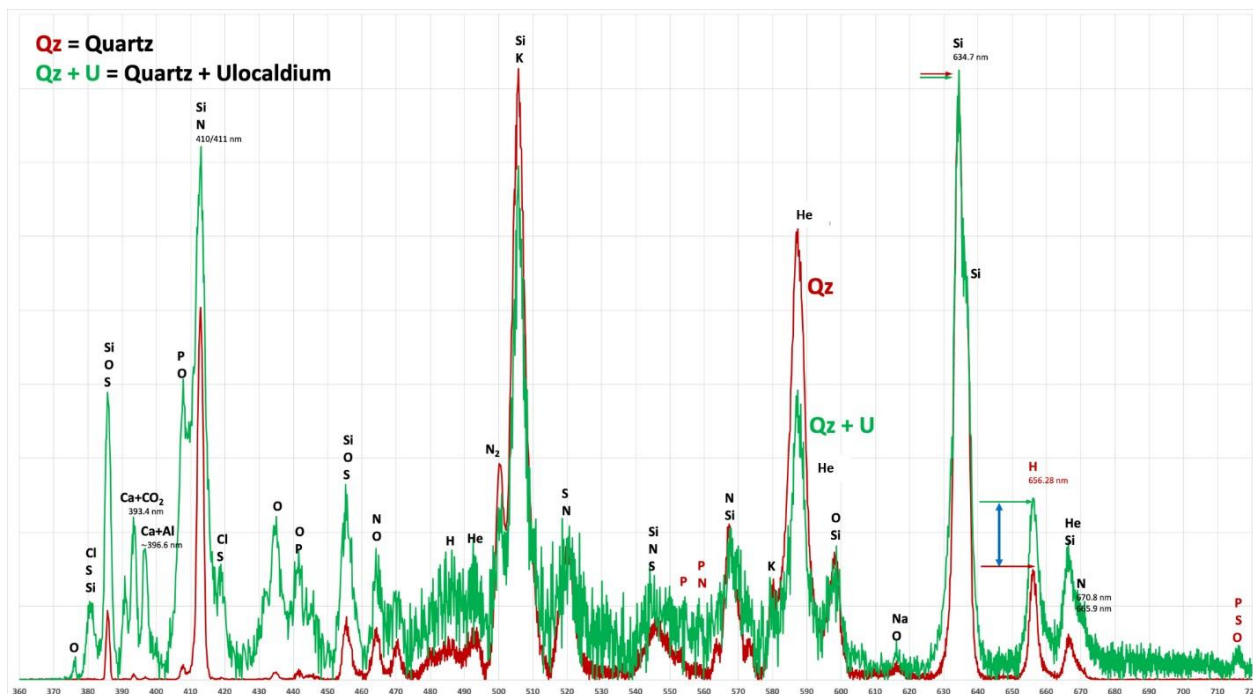
Τα βασικά χημικά συστατικά του αλβίτη είναι το πυρίτιο, το ασβέστιο και αργίλιο, αλκάλια (νάτριο και κάλιο) και το οξυγόνο. Το ορυκτό επίσης δεν είναι ένυδρο και δεν αναμένουμε κορυφή υδρογόνου. Στο διάγραμμα της εικόνας 37, οι κορυφές με τις κόκκινες σημειώσεις ανήκουν πιθανότατα σε στοιχεία του μύκητα γιατί δεν αναμένονται σε μεγάλες ποσότητες στον άστριο, όπως φαίνεται και από το φάσμα με την κόκκινη γραμμή. Εκεί που πιθανότατα εμφανίζεται ο μύκητας είναι στην περιοχή μεταξύ 480-490 nm, όπου υπάρχουν ίχνη φωσφόρου, όπως επίσης και στην περιοχή 540-560 nm. Ωστόσο, είναι εύκολα διακριτή η διαφορά στο υδρογόνο στα 656.28 nm. Η κορυφή αυτή δεν υπάρχει καθόλου στον άστριο, και είναι αναμενόμενο μια και ο άστριος δεν περιέχει νερό στο κρυσταλλικό του πλέγμα (όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, δεν είναι ένυδρο ορυκτό), ενώ αυτό υπάρχει στο μίγμα του με τον μύκητα. Συνεπώς, υπάρχουν κάποια στοιχεία που μας υποδεικνύουν την ύπαρξη του μύκητα στον άστριο, ωστόσο δεν είναι εύκολα αναγνωρίσιμα.



Εικόνα 37: Φάσμα καθαρής φάσης Αλβίτη (κόκκινο) σε σύγκριση με το φάσμα του μείγματος Αλβίτη – *U. chartarum* (πράσινο) σε ατμόσφαιρα κοντά στο κενό.

8.4. Φάσμα LIBS του μικτού δείγματος Χαλαζία και *Ulocladium chartarum*

Ο χαλαζίας είναι πυριτικό ορυκτό με χημικό τύπο SiO_2 , άρα τα αναμενόμενα στοιχεία που θα εντοπίσουμε είναι το πυρίτιο και το οξυγόνο, εκτός βέβαια από αυτά της ατμόσφαιρας που σε αυτήν την περίπτωση είναι κυρίως το ήλιο. Ωστόσο, όπως προκύπτει από το φάσμα του καθαρού χαλαζία στην εικόνα 38 (κόκκινο ίχνος γραμμής), υπάρχουν ίχνη κορυφών που αντιστοιχούν στο ασβέστιο (Ca), αλουμίνιο (Al) αλλά και πιθανότατα κάλιο (K). Αυτό συμβαίνει γιατί το φυσικό δείγμα χαλαζία που αναλύθηκε είναι ίζημα άμμου και πάντα περιέχει και άλλες φάσεις ορυκτών, όπως π.χ. αστρίους που δικαιολογούν την ύπαρξη των παραπάνω στοιχείων. Ομοίως με τον άστριο (προηγούμενη παράγραφος), το ορυκτό υλικό της μήτρας (φυσικός χαλαζίας) δεν περιέχει νερό στο κρυσταλλικό πλέγμα, αν και υπάρχει κορυφή υδρογόνου στο φάσμα στα 656.28 nm. Αυτό μπορεί να προέρχεται από υγρασία στο δείγμα σκόνης. Ωστόσο, η αυξημένη περιεκτικότητα σε υδρογόνο στο μικτό δείγμα με τον μύκητα μπορεί και πάλι να υποδεικνύει την ύπαρξη αυτού. Μια ακόμη ένδειξη της ύπαρξης του μύκητα πιθανότατα μπορεί να ερμηνευθεί και από την κορυφή μεταξύ 710-720 nm, που εκεί ανιχνεύονται τα στοιχεία φώσφορος, θειάφι και οξυγόνο. Αυτά τα στοιχεία, μαζί με τις σχετικά μεγάλες εντάσεις των κορυφών χλωρίου (Cl) και φωσφόρου (P) ή θείου (S) στην περιοχή μεταξύ 418-450 nm, αν και παρουσιάζονται σε ίχνη και στο φάσμα του καθαρού χαλαζία μπορεί πάλι να αποτελούν ενδείξεις της ύπαρξης του μύκητα. Ωστόσο, αυτό δεν είναι ισχυρή ερμηνεία, μια και μικρές διαφορές στην απόσταση της εστίας του λέιζερ από την επιφάνεια του δείγματος μπορεί να επιφέρει μεταβολές στο ύψος των καμπυλών. Πράγματι, αυτό μπορεί να φανεί από την κορυφή του ηλίου στον καθαρό χαλαζία που είναι υψηλότερη από αυτήν της μίξης με τον μύκητα, που δείχνει ότι η τελευταία ανάλυση έγινε με την εστίαση της δέσμης λέιζερ πιο κοντά στο δείγμα, άρα μεγαλύτερη δειγματοληψία από το ίδιο το δείγμα και όχι από την ατμόσφαιρα (ήλιο, He).



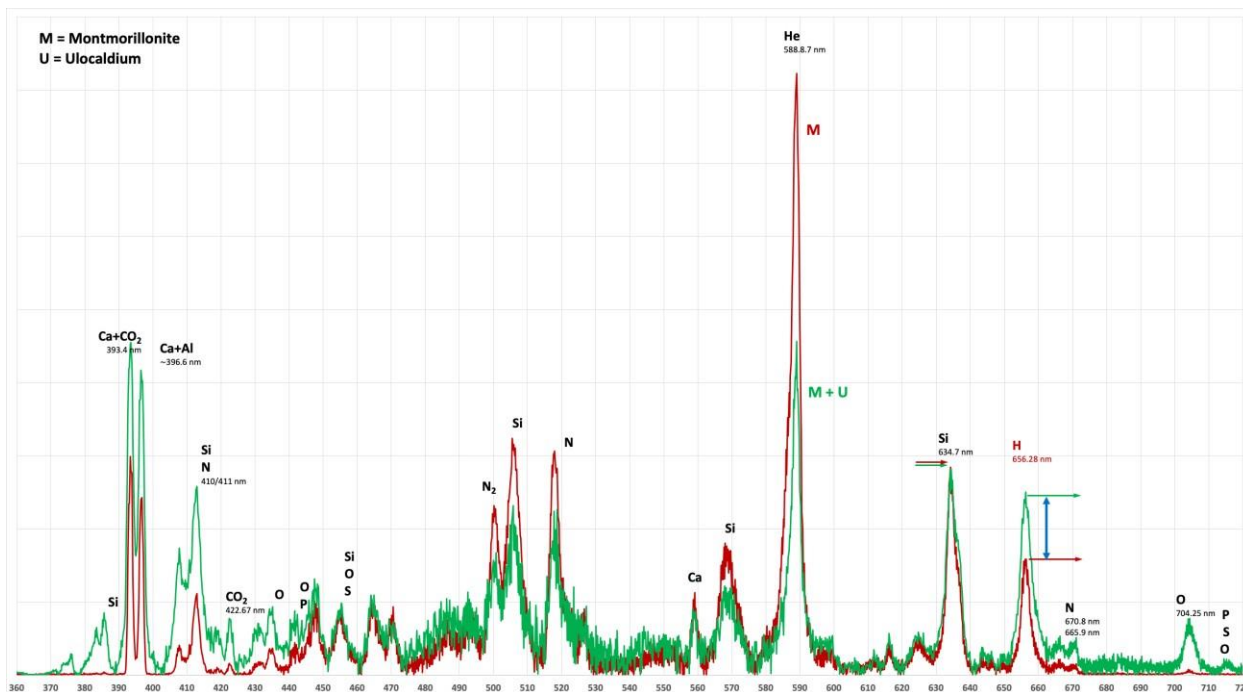
Εικόνα 38: Φάσματα LIBS καθαρής φάσης Χαλαζία (κόκκινο) και μίξη Χαλαζία με *U. chartarum* (πράσινο) σε ατμόσφαιρα ηλίου (He).

8.5. Φάσμα LIBS του μικτού δείγματος Μοντμοριλλονίτη και *Ulocladium chartarum*

Στην εικόνα 39 παρατηρούμε ότι οι διαφορές μεταξύ των δύο φασμάτων (καθαρής φάσης Μοντμοριλλονίτη και μίξη Μοντμοριλλονίτη με *U. chartarum*) είναι πολύ μικρές. Συνήθως τα φάσματα LIBS παρουσιάζουν υπόβαθρο συνεχούς ακτινοβολίας που ανάλογα με τις συνθήκες ανάλυσης (χρονισμός λέιζερ-φασματομέτρου, θέση εστίασης, ατμόσφαιρα περιβάλλοντος) διαφέρει από φάσμα σε φάσμα, ακόμη και μεταξύ φασμάτων του ίδιου δείγματος. Κάποιες κορυφές επίσης δεν εμφανίζονται στην ίδια ένταση λόγω φαινομένων που σχετίζονται με την δημιουργία και ψύξη του πλάσματος (π.χ., αυτό-απορρόφηση). Βελτίωση αυτών των διαφορών μπορεί να υπάρξει εάν συλλέγουμε και προσθέσουμε (ή υπολογίσουμε τον μέσο όρο) πολλά φάσματα. Σε αυτήν την εργασία τα φάσματα που παρουσιάζονται είναι το άθροισμα τριάντα (30) φασμάτων.

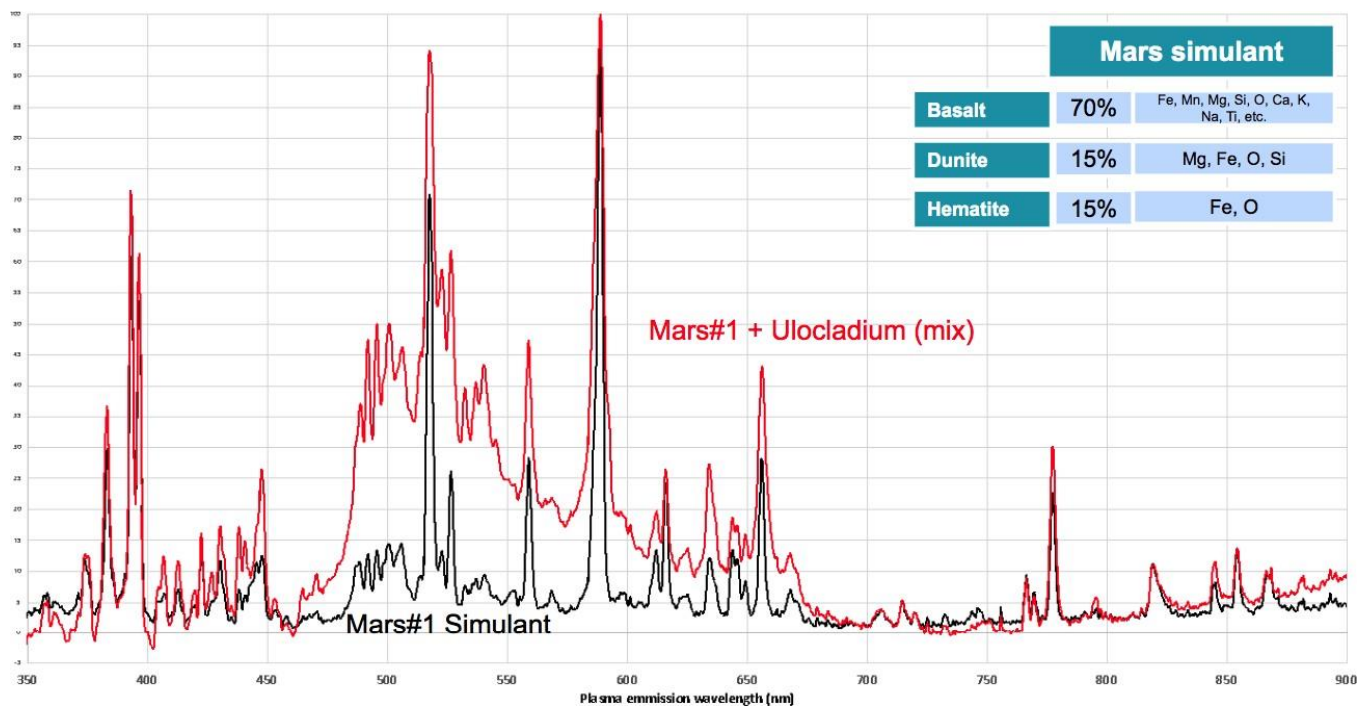
Κατά τα παραπάνω, η αναζήτηση ακριβούς αντιστοίχισης κατά την σύγκριση δύο φασμάτων δεν καταλήγει σε σίγουρα συμπεράσματα. Για παράδειγμα, η ύπαρξη διαφοράς στην ένταση της κορυφής του Ηλίου μεταξύ των φασμάτων της εικόνας 39 οφείλεται σε μεγάλο βαθμό από την θέση εστίασης της δέσμης του λέιζερ σε σχέση με την επιφάνεια του δείγματος. Η συνεχής εκπομπή υποβάθρου που αφαιρείται από τα φάσματα εισάγει μεγαλύτερες διαφορές.

Παρά τις παραπάνω δυσκολίες, διερευνήθηκε η δυνατότητα σύγκρισης φασμάτων για την αναζήτηση βιοϋπογραφών (π.χ. από δείγμα καθαρού μοντμοριλλονίτη και δείγμα που προκύπτει από την μίξη του ίδιου μοντμοριλλονίτη με μικρή ποσότητα μύκητα). Για να υπάρχει κοινή αναφορά, το ένα από τα δύο φάσματα ενισχύθηκε κατά ένα ποσοστό ώστε να ταυτιστούν τα ύψη των κορυφών του πυριτίου στα 634.7 nm, και παράλληλα διατηρήθηκε ίδιο το υπόβαθρο. Εάν υποθεθεί ότι η κορυφή του υδρογόνου στα 656.28 nm, που βρίσκεται πολύ κοντά σε αυτήν του πυριτίου, έχει επηρεαστεί με τον ίδιο τρόπο, τότε και αυτή θα πρέπει να έχει το ίδιο ύψος. Ωστόσο, παρατηρείται ότι η κορυφή του υδρογόνου στο δείγμα με τον μύκητα είναι υψηλότερη. Εάν η υπόθεσή μας είναι σωστή, τότε η αυξημένη συγκέντρωση υδρογόνου στο δείγμα θα μπορούσε να αποτελεί βιοϋπογραφή, λόγω την συμμετοχής του μύκητα που έχει μεγάλη συγκέντρωση σε νερό. Ο μοντμοριλλονίτης είναι ένυδρο ορυκτό, και σύμφωνα με τα παραπάνω, διαφορές στα ύψη των κορυφών μπορεί να υπάρχουν και είναι αδύνατον να εκτιμήσουμε. Άρα, η παρατηρούμενη διαφορά δεν αποτελεί ισχυρή ένδειξη ύπαρξης βιολογικού υλικού στο δείγμα μας.



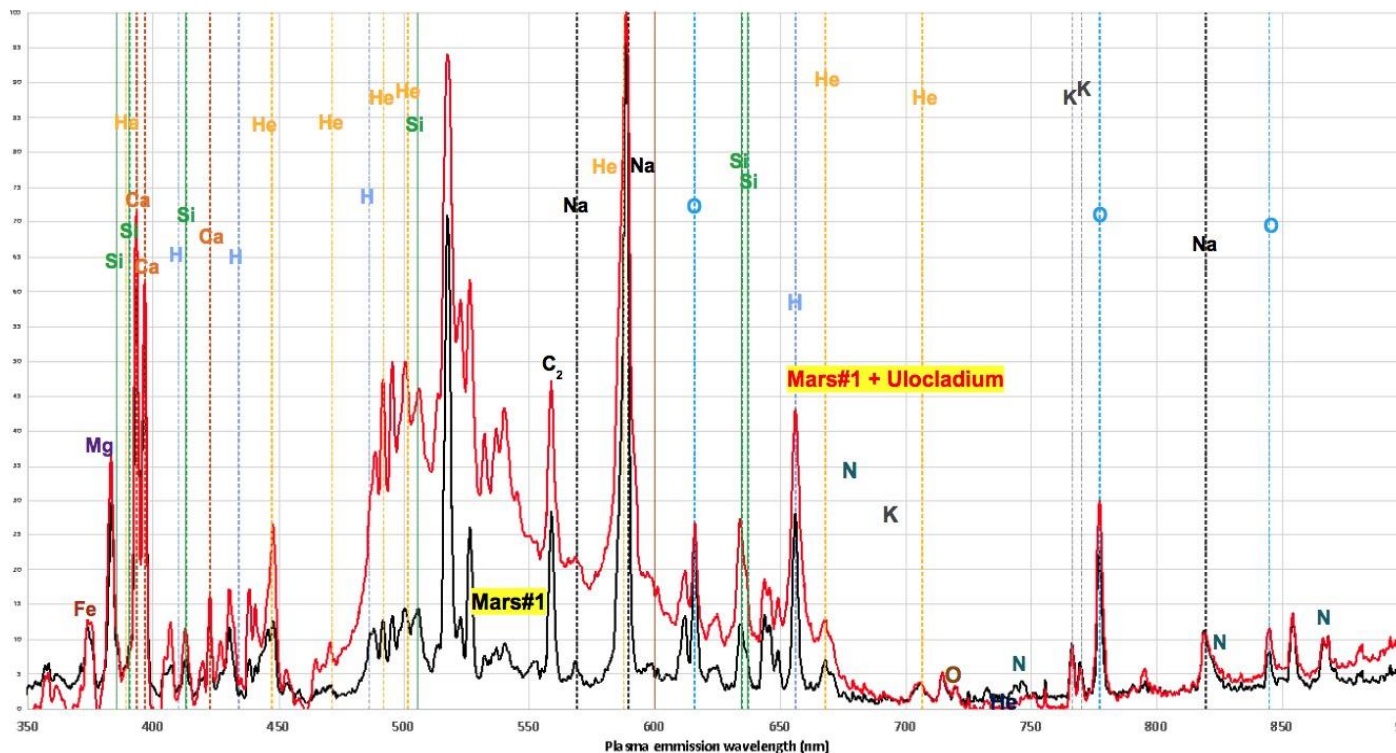
Εικόνα 39: Φάσματα LIBS καθαρής φάσης Μοντμοριλλονίτη (κόκκινο) και μίξη Μοντμοριλλονίτη με *U. chartarum* (πράσινο) σε ατμόσφαιρα ηλίου (He).

8.6. Φάσμα LIBS του μικτού δείγματος μιμητικού εδάφους του Άρη (Mars#1) και *Ulocladium chartarum*



Εικόνα 40: Φάσματα LIBS μιμητικού αρειανού χώματος (Mars simulant: με μαύρο) και μίξη Mars simulant με *U. chartarum* (με κόκκινο) σε ατμόσφαιρα ηλίου (He) από 350 έως 900 nm (μήκος κύματος).

Στο υπόμνημα με το γαλάζιο πλαίσιο της εικόνας 40, φαίνεται η σύσταση του μιμητικού χώματος που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα.



Εικόνα 41: Φάσματα LIBS μιμητικού αρειανού χώματος (Mars simulant: με μαύρο) και μίξη Mars simulant με *U. chartarum* (με κόκκινο) σε ατμόσφαιρα ηλίου (He) και στοιχειακές αναφορές από NIST LIBS από 350 έως 900 nm (μήκος κύματος).

Στα δύο φάσματα (αυτό του Mars simulant και του μείγματος με *U. chartarum*) της εικόνας 41, φαίνονται πανομοιότυπα φασματικά χαρακτηριστικά των κύριων στοιχείων που είναι κοινά στο μείγμα πετρωμάτων και ορυκτών που συνθέτουν το μιμητικό χόμα (δηλαδή, βασάλτης, δουνίτης, αιματίτης), κάτι που είναι και λογικό.

Παρ' όλα αυτά, οι έντονες διαφορές στο υπόβαθρο (παρά τις διορθώσεις) περιπλέκουν την ερμηνεία των φασμάτων.

Γνωρίζουμε ότι λίγο ατμοσφαιρικό άζωτο (N) παραμένει ακόμα στο θάλαμο όπως και εμφανίζεται και στα δύο φάσματα, οπότε δε μπορεί να αποδοθεί στο ότι προέρχεται από το *U. chartarum*.

Πιο συνοπτικά, στα δείγματα με το μιμητικό αρειανό χόμα, δεν υπάρχει κάποιο σήμα που να μπορεί να ταυτοποιηθεί ότι σχετίζεται με το *U. chartarum*.

	Εμβαδόν κορυφών			Ύψος κορυφών		
	Αναλογία	Διαφορά (counts)	Διαφορά (%)	Ratio	Διαφορά (height)	Διαφορά (%)
EXP 1	3,77	587317	58,07	3,44	40968	54,99
EXP 2	4,83	747501	65,72	3,87	42641	48,94
	4,3	667409	61,895	3,655	41804,5	51,965

Πίνακας 1: Διαφορές στις αναλογίες μεταξύ φασμάτων καθαρής φάσης αλβίτη και μείγματος αλβίτη με *U. Chartarum* για τα πειράματα 1 και 2.

8.7. Συμπεράσματα

Τα άνυδρα ορυκτά, όπως είναι ο άστριος και ο χαλαζίας, δείχνουν εμπλουτισμένο υδρογόνο (H) μόνο στο μείγμα μύκητα-ορυκτής φάσης. Αυτό σημαίνει πως πιθανότατα το υδρογόνο θα μπορούσε να αποτελέσει βιοϋπογραφή σε εδάφη τέτοιου τύπου.

Ο μοντμοριλλονίτης περιέχει ήδη υδρογόνο στο κρυσταλλικό του πλέγμα, ωστόσο και πάλι η σύγκριση των δύο φασμάτων (καθαρού μοντμοριλλονίτη και μίξης ορυκτού-μικροοργανισμού) μπορεί να αποτελέσει ένδειξη βιοϋπογραφής.

Πολύ-ορυκτολογικά δείγματα όμως, όπως το μιμητικό έδαφος του Άρη, περιπλέκουν την ερμηνεία και δε μπορεί να βγει κάποιο συμπέρασμα ανίχνευσης βιοϋπογραφής.

Ωστόσο, η τεχνική LIBS μπορεί να αναλύσει όλα τα χημικά στοιχεία του περιοδικού πίνακα, και κυρίως τα ελαφριά στοιχεία (όπως τα CHNOPS που έχουν μικρό Z) που συμμετέχουν σε μεγάλες συγκεντρώσεις στη δομή των έμβιων οργανισμών .

Επίσης, υπάρχει η δυνατότητα σύγκρισης φασμάτων που προέρχονται από καμβά σημειακών αναλύσεων πάνω στο δείγμα (χημική χαρτογράφηση) και επιτρέπει τη διάκριση χημικών διαφορών που μπορούν να αποτελέσουν ένδειξη βιοϋπογραφών, λαμβάνοντας υπόψη διαφορές που έχουμε παρατηρήσει από συστηματική ανάλυση καθαρών και μικτών φάσεων, όπως κάναμε και σε αυτήν την εργασία.

9. Βελτιώσεις - Διορθώσεις

Όπως προαναφέραμε, μέσα από τα φάσματα των τεσσάρων μειγμάτων ορυκτών με μύκητα, μόνο στα τρία υπήρξαν ενδείξεις που να μπορούν να χαρακτηριστούν ως βιοϋπογραφές - στα δείγματα μειγμάτων με μύκητα και Χαλαζία, Μοντμοριλλονίτη και Αλβίτη. Ωστόσο, υπάρχουν ακόμα δυνατότητες για βελτιώσεις ως προς τη διάταξη του λείζερ και των επιμέρους εργαλείων που μπορούν να βοηθήσουν σημαντικά στην καλύτερη εξαγωγή πληροφοριών από τα πειράματα.

Κάποιες από αυτές τις βελτιώσεις θα είναι σίγουρα ο καλύτερος έλεγχος της ενέργειας της δέσμης και της κατανομής της, όπως και καλύτερο κενό μέσα στο θάλαμο δείγματος ώστε να αποφεύγονται οι μικρο-εκρήξεις (διότι αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται κρατήρες και να χάνεται η εστίαση της δέσμης πάνω στο δείγμα).

10.Μελλοντικές εργασίες

Κάποια από τα μελλοντικά σχέδιά μας είναι τα παρακάτω:

- Κατάλληλη ρύθμιση στον χρονισμό του οργάνου LIBS ώστε να γίνει διάκριση θραυσμάτων οργανικών ενώσεων.
- Η διάκριση σε ισοτοπικές διαφορές στα πολύ ελαφριά στοιχεία, π.χ. στο υδρογόνο (υδρογόνο-δευτέριο).
- Μεγαλύτερος αριθμός επαναλήψεων σε ομοειδείς φάσεις και συνθήκες περιβάλλοντος, πριν προχωρήσουμε σε ερμηνείες.

Βιβλιογραφία

- Γραμματικάκης, Γ. (2018). *Η Κόμη της Βερενίκης*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- Σπανού, Φ.-Π. Α. Μ. . (n.d.). *Διερεύνηση της τεχνικής LIBS για την ανάλυση ατμοσφαιρών πλανητών και δορυφόρων του ηλιακού συστήματος και αναζήτησης βιοδεικτών*. ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ.
- Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων, Σ. έργο. (1979). *Ο Ελληνικός Ορυκτός Πλούτος*. Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων.
- Andrej, W. M., & Vincenzo, P. (2006). *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press.
- Bhatt, C. R., Ghany, C. T., Yueh, F. Y., Singh, J. P., & McIntyre, D. L. (2018). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Advanced Analytical Technique. In *Molecular and Laser Spectroscopy: Advances and Applications*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849883-5.00012-7>
- Bowring, S. A., & Williams, I. S. (1999). Priscoan (4.00-4.03 Ga) orthogneisses from northwestern Canada. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 134(1), 3–16. <https://doi.org/10.1007/s004100050465>
- Catling, D. C. (2013). What is astrobiology? In D. C. Catling (Ed.), *Astrobiology: A Very Short Introduction* (p. 0). Oxford University Press. <https://doi.org/10.1093/acrade/9780199586455.003.0001>
- Changela, H. G., Charles, S., John, C., Anna, K., Catharine, A., Leon, J., Jorge, L., & Stavrakakis, H. A. (2021). *Mars : new insights and unresolved questions*.
- Chatzitheodoridis, E., Haigh, S., & Lyon, I. (2014). A conspicuous clay ovoid in nakhla: Evidence for subsurface hydrothermal alteration on mars with implications for astrobiology. *Astrobiology*, 14(8), 651–693. <https://doi.org/10.1089/ast.2013.1069>
- Chen, F. F. (2016). Erratum to: Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion. In *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion* (Third Edit). Springer International Publishing Switzerland. https://doi.org/10.1007/978-3-319-22309-4_11
- Cremers, D. a., & Radziemski, L. J. (2006). *Handbook of Breakdown Spectroscopy* (2013 Secon). A John Wiley & Sons, Ltd., Publication.
- Davila, L. P., Risbud, S. H., & Shackelford, J. F. (2008). Quartz and silicas. In *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing* (pp. 71–86). https://doi.org/10.1007/978-0-387-73362-3_5
- Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (2013). An Introduction to the Rock-Forming Minerals. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. <https://doi.org/10.1180/dhz>
- Delgado, T., García-Gómez, L., Cabalín, L. M., & Laserna, J. J. (2021). Investigation on the origin of molecular emissions in laser-induced breakdown spectroscopy under Mars-like atmospheric conditions of isotope-labeled compounds of interest in astrobiology. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 179, 8. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2021.106114>
- Dörter, I., & Momany, M. (2017). Fungal cell cycle: A unicellular versus multicellular

- comparison. *The Fungal Kingdom*, 551–570. <https://doi.org/10.1128/9781555819583.ch26>
- Gauglitz, G., & Moore, D. S. (2014). *Handbook of Spectroscopy* (Second). Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA.
- Gekelman, W., Pribyl, P., Lucky, Z., Tang, S. W., Han, J., & Qian, Y. (2020). Design, construction and utilization of a university plasma laboratory. *Journal of Plasma Physics*, 86(3), 925860301. <https://doi.org/DOI: 10.1017/S002237782000063X>
- Gomoiu, I., Chatzitheodoridis, E., Vadrucci, S., & Walther, I. (2013). The Effect of Spaceflight on Growth of *Ulocladium chartarum* Colonies on the International Space Station. *PLoS ONE*, 8(4). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0062130>
- Gomoiu, I., Chatzitheodoridis, E., Vadrucci, S., Walther, I., & Cojoc, R. (2016). Fungal Spores Viability on the International Space Station. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 46(4), 403–418. <https://doi.org/10.1007/s11084-016-9502-5>
- Götze, J., Pan, Y., & Müller, A. (2021). Mineralogy and mineral chemistry of quartz: A review. *Mineralogical Magazine*, 85(5), 639–664. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.72>
- Haldar, S. K., & Tišljarić, J. (2014). *Chapter 1 - Rocks and Minerals* (S. K. Haldar & J. B. T.-I. to M. and P. Tišljarić (eds.); pp. 1–37). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-408133-8.00001-8>
- Helfrich, G. R., & Wood, B. J. (2001). The Earth's mantle. *Nature*, 412(6846), 501–507. <https://doi.org/10.1038/35087500>
- Landau, L., & Lifshitz, E. (1971). Perspectives in Theoretical Physics On the theory of excitons in semiconductors. *Physica Status Solidi (B)*, 44(2), 475–488. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220440204>
- Lide, D. R. (2005). CRC Handbook of Chemistry and Physics-. In R. C. Weast (Ed.), *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* (85th ed.). CRC Press LLC. <https://doi.org/10.1002/jctb.280500215>
- Marais, D. J. D. E. S., Allamandola, L. J., Benner, S. A., Boss, A. P., Deamer, D., Falkowski, P. G., Farmer, J. D., Hedges, S. B., Jakosky, B. M., Knoll, A. H., Liskowsky, D. R., Meadows, V. S., Meyer, M. A., Pilcher, C. B., Nealson, K. H., Spormann, A. M., Trent, J. D., Turner, W. W., Woolf, N. J., ... Al, E. T. (2003). *The NASA Astrobiology Roadmap*. 3(2). <https://doi.org/10.1089/153110703769016299>
- Metzner, R., Eggert, A., van Dusschoten, D., Pflugfelder, D., Gerth, S., Schurr, U., Uhlmann, N., & Jahnke, S. (2015). Direct comparison of MRI and X-ray CT technologies for 3D imaging of root systems in soil: potential and challenges for root trait quantification. *Plant Methods*, 11(1), 17. <https://doi.org/10.1186/s13007-015-0060-z>
- Miller, S. L., & Urey, H. C. (1959). Organic compound synthesis on the primitive earth. *Science*, 130(3370), 245–251. <https://doi.org/10.1126/science.130.3370.245>
- Murray, K. K., Boyd, R. K., Eberlin, M. N., Langley, G. J., Li, L., & Naito, Y. (2013). *Definitions of terms relating to mass spectrometry (IUPAC Recommendations 2013)*. 85(7), 1515–1609. <https://doi.org/doi:10.1351/PAC-REC-06-04-06>
- Musazzi, S., & Perini, U. (2014). *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and*

- Applications* (p. 565). Springer Heidelberg New York Dordrecht London. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-45085-3>
- Noffke, N., Christian, D., Wacey, D., & Hazen, R. M. (2013). Microbially induced sedimentary structures recording an ancient ecosystem in the ca. 3.48 Billion-year-old dresser formation, pilbara, Western Australia. *Astrobiology*, 13(12), 1103–1124. <https://doi.org/10.1089/ast.2013.1030>
- O’Neil, J., Carlson, R. W., Francis, D., & Stevenson, R. K. (2008). Neodymium-142 evidence for hadean mafic crust. *Science*, 321(5897), 1828–1831. <https://doi.org/10.1126/science.1161925>
- Pan, X., Li, S., Li, Y., Guo, P., Zhao, X., & Cai, Y. (2022). Resource, characteristic, purification and application of quartz: a review. *Minerals Engineering*, 183, 107600. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107600>
- Patterson, C. (1956). Age of meteorites and the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 10, 230–237. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(56\)90036-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(56)90036-9)
- Pfeiffer, S., Sandler, P., Raith, M., Pascal, M., Munoz-Cano, R. M., San Bartolome, C., Nöbauer, K., Quirce, S., Razzazi-Fazeli, E., Focke-Tejkl, M., Sterflinger, K., & Swoboda, I. (2021). Identification of *Ulocladium chartarum* as an important indoor allergen source. *Allergy: European Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 76(10), 3202–3206. <https://doi.org/10.1111/all.14999>
- Rai, V. (2014). *Laser-induced breakdown spectroscopy: A versatile technique of elemental analysis and its applications*.
- Russo, R. E., Mao, X. L., Liu, H. C., Yoo, J. H., & Mao, S. S. (1999). Time-resolved plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 69(7), S887–S894. <https://doi.org/10.1007/s003390051553>
- Sabsabi, M., & Cielo, P. (1995). Quantitative analysis of aluminum alloys by Laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization. *Applied Spectroscopy*, 49(4), 499–507. <https://doi.org/10.1366/0003702953964408>
- Sagan, C. (1977). *Dragons of Eden Speculations on the Evolution of Human*. Ballatine Books.
- Singh, J. P., & Thakur, S. N. (2007). *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Elsevier.
- Smith, M. G., Kelley, M., & Basner, M. (2020). A brief history of spaceflight from 1961 to 2020: An analysis of missions and astronaut demographics. *Acta Astronautica*, 175(May), 290–299. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.06.004>
- Stavarakakis, H.-A., Argyrou, D., & Chatzitheodoridis, E. (2022). Introducing the First Greek Martian and Lunar Simulants. *Europlanet Science Congress 2022*, 16(May). <https://meetingorganizer.copernicus.org/EPSC2022/EPSC2022-611.html>
- Stubbe, P., & HagforS, T. (1997). THE EARTH’S IONOSPHERE: A WALL-LESS PLASMA LABORATORY. *Surveys in Geophysics*, 18(1), 57–127. <https://doi.org/10.1023/A:1006583101811>
- Tkachenko, N. V. (2006). *Optical Spectroscopy Methods and Instrumentations* (First Edit).

Elsevier.

- Tomkeieff, S. I. (1941). On the origin of the name quartz. *Acta Carsologica*. <https://doi.org/10.3986/ac.v47i1.7021>
- Uchiyama, N., & Masui, J. ichi. (1962). Montmorillonite in a volcanic ash soil. *Soil Science and Plant Nutrition*, 8(1), 13–19. <https://doi.org/10.1080/00380768.1962.10430977>
- Uddin, F. (2016). Montmorillonite: An Introduction to Properties and Utilization. In *Intech* (Vol. 11, p. 13). <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.77987>
- Universe, C. on A. S. S. for the S. for L. in the. (2019). An Astrobiology Strategy for the Search for Life in the Universe. In *An Astrobiology Strategy for the Search for Life in the Universe*. THE NATIONAL ACADEMIES PRESS. <https://doi.org/10.17226/25252>
- Warr, L. N. (2021). IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*, 85(3), 291–320. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.43>
- Wilde, S. A., Valley, J. W., Peck, W. H., & Graham, C. M. (2001). Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago. *Nature*, 409(6817), 175–178. <https://doi.org/10.1038/35051550>
- Xu, F., Ma, S., Zhao, C., & Dong, D. (2022). Application of Molecular Emissions in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: A Review. *Frontiers in Physics*, 10(January), 1–10. <https://doi.org/10.3389/fphy.2022.821528>
- Zhou, C., Tong, D., & Yu, W. (2019). Smectite nanomaterials: Preparation, properties, and functional applications. In *Nanomaterials from Clay Minerals: A New Approach to Green Functional Materials*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814533-3.00007-7>

ⁱ Lunar Rocks and Soils from Apollo Missions: <https://curator.jsc.nasa.gov/lunar/>

ⁱⁱ Apollo 11 Lunar Samples: https://www.lpi.usra.edu/lunar/missions/apollo/apollo_11/samples/

ⁱⁱⁱ Earth at Home: <https://earthathome.org/geologic-time-scale/>

^{iv} Historical Geology: <https://opengeology.org/historicalgeology/case-studies/earths-oldest-rocks/#Summary>

^v Mars Exploration Rover – Spirit: <https://science.nasa.gov/mission/mer-spirit/>

^{vi} Mars Exploration Rover Opportunity: <https://science.nasa.gov/mission/mer-opportunity/>

^{vii} 2020 Mission Perseverance Rover: <https://mars.nasa.gov/mars2020/>

^{viii} Mars Helicopter tech demo: <https://mars.nasa.gov/technology/helicopter/>

^{ix} Perseverance Rover’s Landing Site: Jezero Crater: <https://mars.nasa.gov/mars2020/mission/science/landing-site/>

^x Mindat Database: <https://www.mindat.org/min-2821.html>

^{xi} Mars Curiosity Rover: <https://mars.nasa.gov/msl/spacecraft/instruments/chemcam/>

^{xii} Atomic Spectra Database: <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/LIBS/lib-form.html>

^{xiii} UniProt: <https://www.uniprot.org/>