

L'applicazione della spettroscopia Raman allo studio delle meteoriti e dei minerali delle collezioni Museo di Scienze Planetarie della Provincia di Prato

Vanni Moggi Cecchi

Via La Pira, 4. I-50121 Firenze. E-mail: vanni.moggicecchi@unifi.it

RIASSUNTO

Il Museo di Scienze Planetarie della Provincia di Prato svolge attività di ricerca nei settori della mineralogia e dello studio e della classificazione delle nuove meteoriti. A tale scopo è stata recentemente usata la spettroscopia Raman, una tecnica non invasiva che permette un rapido screening delle fasi mineralogiche presenti sia in sezione sottile che su campioni massivi. Una versione modificata della tecnica, denominata SERS, è stata applicata allo studio dell'interazione tra nucleobasi ed un substrato roccioso di origine marziana, allo scopo di verificare l'applicabilità di questa tecnica all'analisi delle tracce di vita sul pianeta Marte. Infine è stato intrapreso uno studio sistematico dei minerali del gruppo del serpentino e dei carbonati di origine sedimentaria, allo scopo di ottenere un database completo degli spettri Raman delle fasi mineralogiche di alterazione tipiche dei basalti e dei minerali sedimentari potenzialmente presenti sulla superficie del suolo marziano.

Parole chiave:

Raman, meteoriti, minerali, nucleobasi, SERS.

ABSTRACT

The application of the Raman spectroscopy to the study of meteorites and minerals belonging to the collections of the Museo di Scienze Planetarie della Provincia di Prato.

The Museum of Planetary Sciences of the Province of Prato carries out research activity in the fields of meteoritics and mineralogy, focusing on the classification of newfound meteorites. Recently, one of the most used techniques has been the Raman spectroscopy, a non-invasive technique that allows a fast screening of the mineral phases present both on thin sections and on massive samples. A modified version of the technique named SERS has been then applied to the study of the interaction between nucleobases and a rocky substrate consisting of a martian meteorite, in order to verify the feasibility of this technique to the analysis of life traces on the planet Mars. Finally a systematic study of Raman spectra of the serpentine group minerals and of sedimentary carbonates, has been performed in order to provide a complete database of Raman spectra of the typical basalt alteration phases and of the sedimentary minerals potentially detectable on the martian surface.

Key words:

Raman, meteorites, minerals, nucleobases, SERS.

INTRODUZIONE

Il Museo di Scienze Planetarie della Provincia di Prato svolge attività di ricerca nel settore dello studio delle meteoriti e della mineralogia. La principale attività di ricerca consiste nella classificazione delle nuove meteoriti acquisite alle collezioni a vario titolo (donazione, raccolta o acquisto) condotta con tecniche sia tradizionali che innovative. Tra le tecniche tradizionali rientrano la microscopia ottica in luce trasmessa e riflessa, grazie alla quale è possibile ottenere le informazioni preliminari utili per una prima classificazione delle meteoriti. In particolare l'uso della fotocamera ad alta risoluzione per l'acquisizione delle immagini

abbinata al microscopio permette di effettuare misure lineari ed areali utili alla determinazione dell'analisi modale delle fasi presenti (fig. 1).

METODOLOGIE E STRUMENTAZIONE

Spettroscopia Raman: tra le tecniche innovative la spettroscopia Raman, in particolare, è una tecnica non invasiva che permette un rapido screening delle fasi mineralogiche presenti sia in sezione sottile che su campioni massivi. Grazie a questa tecnica è stato possibile confermare o smentire la natura meteoritica di molti dei campioni analizzati. La tecnica è basata sull'interazione di un fascio di luce monocromatica con

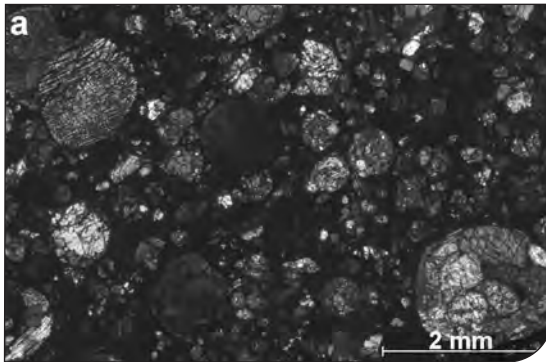


Fig. 1. Microfotografia in luce polarizzata (nicols incrociati) di una sezione sottile della meteorite Acfer 370: le aree nere sono porzioni di lega metallica, le strutture circolari più chiare sono condruli con cristalli di olivina e pirosseno.

la struttura cristallina dei campioni ed in particolare con i legami presenti nei gruppi molecolari, sottoposti a fenomeni di bending e stretching da parte della radiazione incidente. La radiazione diffusa viene esaminata mediante uno spettrometro che fornisce uno spettro caratteristico di ogni composto molecolare. Relativamente alla distinzione tra meteoriti e rocce terrestri la tecnica si è rivelata particolarmente adatta per la determinazione delle caratteristiche dei silicati presenti, permettendo di individuare in modo univoco la presenza di minerali tipicamente terrestri quali il quarzo e gli anfiboli, consentendo un'attribuzione certa dell'esemplare come roccia terrestre o come meteorite.

RAMAN-SERS

Una versione modificata della tecnica, denominata SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) è stata poi applicata allo studio dell'interazione tra alcune basi azotate presenti nella struttura del DNA e dell'RNA ed un ipotetico substrato roccioso marziano inalterato, rappresentato da un frammento della meteorite marziana DaG 670 (Folco & Franchi, 2000) appartenente alle collezioni del Museo di Scienze Planetarie (N° catalogo MSP 1385). L'utilizzo della meteorite marziana è stato scelto allo scopo di simulare una possibile condizione di analisi nella quale potrebbero venirsi a trovare le sonde inviate sul pianeta Marte, allo scopo di individuare tracce di vita presenti o passate sul pianeta e di verificare le ipotesi sulla formazione della vita in ambienti extraterrestri formulate da vari autori (Marshall et al., 2006; Alajtal et al., 2010; Tarcea et al., 2008). Obiettivo della ricerca era quello di verificare l'affidabilità ed i limiti di rivelabilità della tecnica nei confronti di tracce di biomarcatori potenzialmente presenti su un substrato simile a quello più comune sul suolo marziano (Muniz-Miranda et al., 2010; Caporali et al. 2011). La ricerca

è consistita nell'applicazione di una soluzione di adenina al substrato roccioso basaltico e nella successiva rilevazione dei relativi spettri Raman: mentre nella tecnica tradizionale gli spettri relativi al campione cosparso di adenina mostrano differenze appena percettibili rispetto a quelli ottenuti sul solo substrato, impedendo pertanto la rilevazione dei picchi caratteristici della base azotata, l'applicazione della variante SERS mette chiaramente in evidenza la presenza di adenina, anche nel caso in cui si abbiano quantità minime di questa nucleo-base (Kneipp et al., 1998; El Amri et al., 2005; Bell et al., 2006). La tecnica consiste nell'applicazione, sul substrato roccioso su cui è già stata depositata la soluzione di adenina, di uno spray contenente un solvente volatile nel quale sono disperse nano-particelle colloidali di Ag. La presenza delle nano-particelle di Ag aumenta consistentemente l'efficienza della tecnica, come dimostrato dal fatto che gli spettri ripresi dopo l'evaporazione del solvente, mostrano un segnale estremamente amplificato e ben individuabile (fig. 2).

SUBSTRATO EVAPORITICO

Un nuovo filone di ricerca è stato dedicato allo studio degli spettri Raman di carbonati e solfati su campioni terrestri di origine sedimentaria. Dall'analisi dei dati di

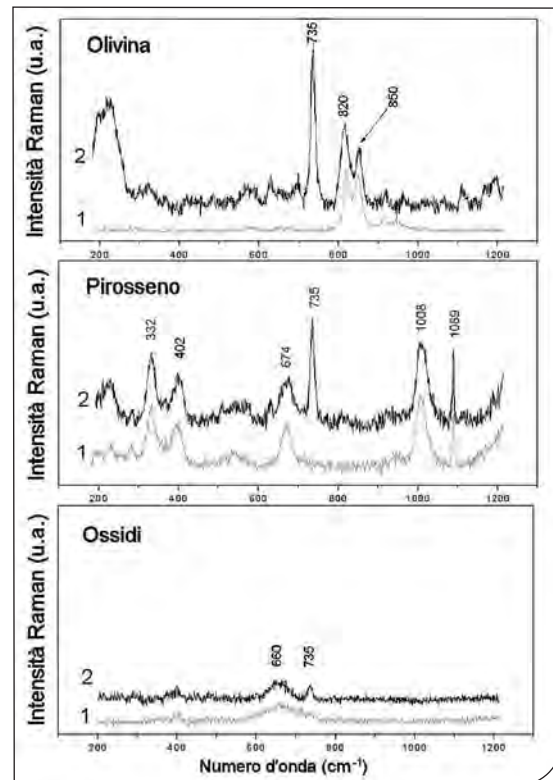


Fig. 2. Spettri Raman-SERS raccolti su cristalli di olivine, pirosseni e ossidi di Fe prima (linea 1 grigia) e dopo (linea 2 nera) l'aggiunta di adenina.

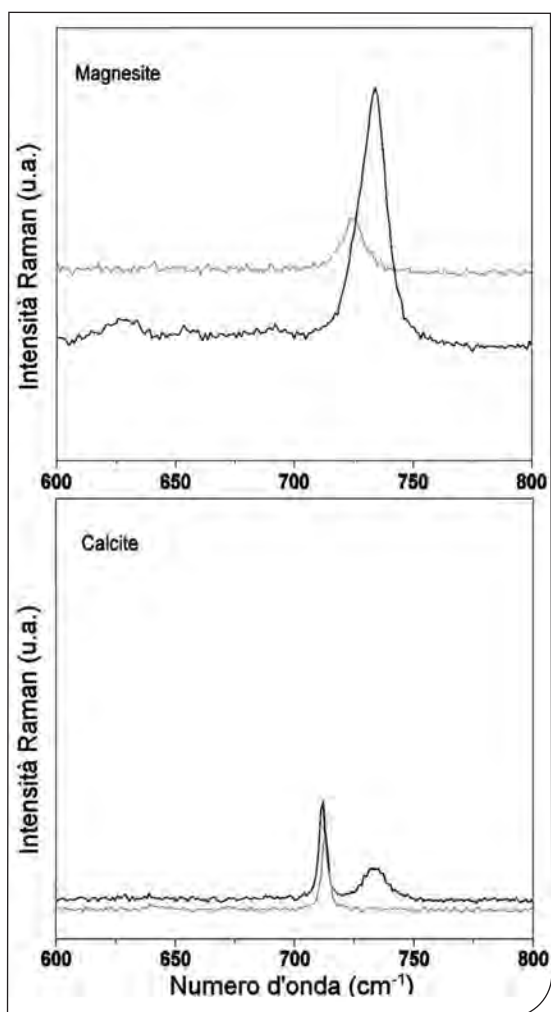


Fig. 3. Spettri Raman-SERS raccolti su cristalli di magnesite e calcite prima (linea grigia) e dopo (linea nera) l'aggiunta di adenina.

tipo geologico e mineralogico inviati dalle numerose sonde e dai rover che hanno esplorato la superficie di Marte è emerso infatti che ampie zone del pianeta sono coperte da rocce di tipo sedimentario, ed in particolare da rocce ricche di carbonati e solfati (Edwards et al., 2005). Inoltre questo substrato è stato da più parti indicato come quello potenzialmente più adatto ad aver ospitato in passato (o ad ospitare tuttora) forme di vita primordiali. Sulla base di queste considerazioni sono stato dapprima raccolti una serie di spettri Raman di carbonati e solfati evaporitici e poi è stata verificata la tracciabilità dell'adenina su substrato di minerali evaporitici mediante la tecnica Raman-SERS, seguendo la procedura sopra descritta. Alcuni degli spettri ottenuti sono presentati nella figura 3, dove vengono messi a confronto gli spettri del solo substrato evaporitico con quelli contenenti anche adenina.

MINERALI DEL GRUPPO DEL SERPENTINO

Un ulteriore filone di ricerca, tuttora in corso, è stato dedicato allo studio sistematico, su materiali terrestri, dei minerali del gruppo del serpentino. Queste fasi rappresentano i tipici minerali di alterazione dei basalti, facilmente riscontrabili nelle rocce magmatiche terrestri di fondale oceanico. Lo studio dei minerali del gruppo del serpentino riveste particolare interesse in quanto le ipotesi più recenti sull'origine della vita sulla Terra si stanno concentrando sull'interazione tra molecole pre-biotiche, quali le basi azotate, ed un substrato silicatico di tipo basaltico, ricco in ferro e magnesio (Bowden et al., 2010). In questo caso si è proceduto dapprima alla realizzazione di un database completo degli spettri Raman dei minerali del gruppo del serpentino (fig. 4), a tutt'oggi non esistente in letteratura, allo scopo di poter distinguere, all'interno di un aggregato polimineralico, i contributi spettrali delle varie fasi. Si procederà poi all'applicazione della soluzione contenente adenina e alla determinazione del relativo spettro.

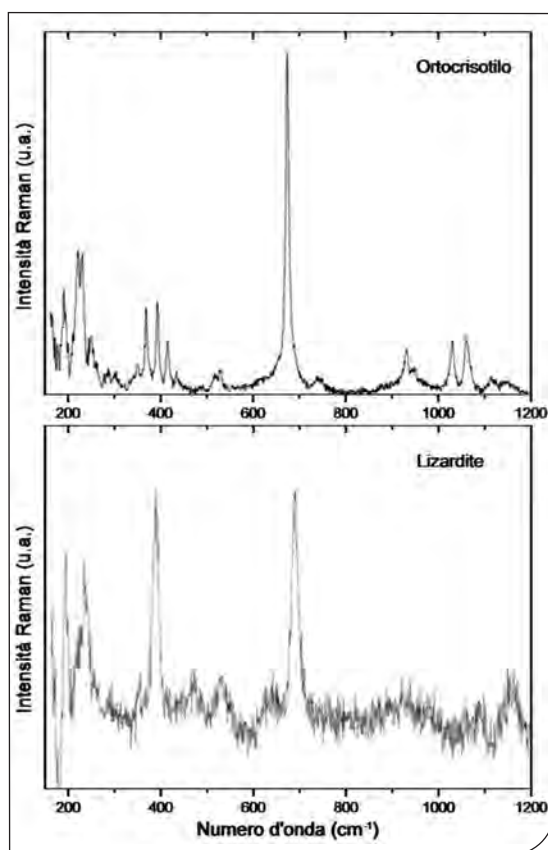


Fig. 4. Spettri Raman relativi a minerali del gruppo del serpentino.

CONCLUSIONI

L'uso della tecnica Raman applicata allo studio delle meteoriti e dei minerali si è rivelato particolarmente efficace per la soluzione di numerose problematiche classificative e di ricerca. In particolare è stata provata per la prima volta la capacità della tecnica Raman, nella sua variante Raman-SERS, di determinare in modo certo la presenza di tracce di biomarcatori depositate sia su un substrato basaltico che su minerali evaporitici, grazie all'amplificazione del segnale dovuta alla presenza delle nano-particelle colloidali di Ag. Questi risultati confermano quanto già riscontrato da altri autori in merito all'interazione tra biomarcatori ed un substrato marziano (Frosch et al. 2007; Mikouchi T. & Miyamoto M., 2000; Hochleitner et al., 2004) e rivestono particolare significato per le ricerche nei campi dell'astrobiologia e più in generale per la caratterizzazione mediante tecniche non invasive delle collezioni museali.

BIBLIOGRAFIA

- ALAJTAL A.I., EDWARDS H.G.M., SCOWEN I.J., 2010. Raman spectroscopic analysis of minerals and organic molecules of relevance to astrobiology. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 397: 215-221.
- BELL S.E.J., SIRIMUTHU N.M.S., 2006. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) for sub-micromolar detection of DNA/RNA mononucleotides. *Journal of the American Chemical Society*, 128: 15580-15581.
- BOWDEN S.A., WILSON R., COOPER J.M., PARNELL J., 2010. The use of surface-enhanced Raman scattering for detecting molecular evidence of life in rocks, sediments and sedimentary deposits. *Astrobiology*, 10: 629-641.
- CAPORALI S., MOGGI-CECCHI V., MUNIZ-MIRANDA M., PAGLIAI M., PRATESI G., SCHETTINO V., 2012. SERS investigation of possible extraterrestrial life traces: experimental absorption of adenina on a martian meteorite. *Meteoritics & Planetary Sciences*, 47: 853-860.
- EDWARDS H.G.M., JORGE VILLAR S.E., PARNELL J., COCKELL C.S., LEE P., 2005. Raman spectroscopic analysis of cyanobacterial gypsum halotrophs and relevance for sulfate deposits on Mars. *Analyst*, 130: 917-923.
- EL AMRI C., BARON M.-H., MAUREL M.-C., 2004. Adenine adsorption on and release from meteorite specimens assessed by surface-enhanced Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35: 170-177.
- FOLCO L., FRANCHI I.A., 2000. Dar al Gani 670 Shergottite: A new fragment of the Dar al Gani 476/489 martian meteorite. *Meteoritics & Planetary Science*, 35: A54.
- FROSCH T., TARCEA N., SCHMITT M., THIELE H., LANGENHORST F., POPP J., 2007. UV Raman imaging - A promising tool for astrobiology: Comparative Raman studies with different excitation wavelengths on SNC Martian meteorites. *Analytical Chemistry*, 79: 1101-1108.
- HOCHLEITNER R., TARCEA N., SIMON G., KIEFER W., POPP J., 2004. Micro-Raman spectroscopy: A valuable tool for the investigation of extraterrestrial material. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35: 515-518.
- KNEIPP K., KNEIPP H., KARTHA V. B., MANOHARAN R., DEINUM G., ITZKAN I., DASARI R.R., FELD M.S., 1998. Detection and identification of a single DNA base molecule using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Physical Review E*, 57: R6281-R6284.
- MARSHALL C.P., CARTER E.A., LEUKO S., JAVAUX E.J., 2006. Vibrational spectroscopy of extant and fossil microbes: Relevance for the astrobiological exploration of Mars. *Vibrational Spectroscopy*, 41: 182-189.
- MIKOUCHI T., MIYAMOYO M., 2000. Micro Raman spectroscopy of amphiboles and pyroxenes in the Martian meteorites Zagami and Lewis Cliff 88516. *Meteoritics & Planetary Science*, 35: 155-159.
- MUNIZ-MIRANDA M., GELLINI C., SALVI P.R., PAGLIAI M., 2010. Surface-enhanced Raman micro-spectroscopy of DNA/RNA bases adsorbed on pyroxene rocks as a test of in situ search for life traces on Mars. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41: 12-15.
- TARCEA N., FROSCH T., RÖSCH P., HILCHENBACH M., STUFFLER T., HOFER S., THIELE H., HOCHLEITNER R., POPP J., 2008. Raman spectroscopy - A powerful tool for in situ planetary science. *Space Science Review*, 135: 281-292.