

論文

J. of The Korean Society for Aeronautical and Space Sciences 46(6), 519-526(2018)

DOI:https://doi.org/10.5139/JKSAS.2018.46.6.519

ISSN 1225-1348(print), 2287-6871(online)

레이저 유도 분해 분광법과 라만 분광법을 이용한
우주 광물의 정성 및 정량 분석 기법

김동영*, 여재익**

Qualitative and Quantitative Analysis of Space Minerals using
Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Raman Spectroscopy

Dongyoung Kim* and Jack J. Yoh**

Seoul National University*,**

ABSTRACT

In order to analyze space resources, it had to be brought to earth. However, using laser-induced breakdown spectroscopy(LIBS) and Raman spectroscopy, it is possible to analyze qualitative and quantitative analysis of space minerals in real time. LIBS is a spectroscopic method in which a high energy laser is concentrated on a material surface to generate a plasma, and the emitted light is acquired through a spectroscope to analyze the atomic composition. Raman spectroscopy is a spectroscopic method that analyzes the molecular structure by measuring scattered light. These two spectroscopic methods are complementary spectroscopic methods for analyzing the atoms and molecules of unknown minerals and have an advantage as space payloads. In this study, data were analyzed qualitatively by using principal component analysis(PCA). In addition, a mixture of two minerals was prepared and a quantitative analysis was performed to predict the concentration of the material.

초 록

우주 자원을 분석하기 위해서는 지구로 가져와야 한다는 단점이 있었다. 하지만, 레이저 유도 분해 분광법(Laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)과 라만 분광법(Raman spectroscopy)을 활용한다면 우주 광물의 실시간 정성·정량적으로 분석이 가능하다. 레이저 유도 분해 분광법은 높은 에너지의 레이저를 물질 표면에 집중시켜 플라즈마를 생성한 후, 방출되는 빛을 분광기를 통해 획득하여 원자 구성을 분석하는 분광법이다. 라만 분광법은 레이저를 물질 표면에 조사시켜 산란되는 빛을 측정하여 분자구조를 분석하는 분광법이다. 이 두 가지 분광법은 각각 미지의 광물의 원자·분자를 분석하는 상호보완적인 분광법으로 우주탐재체로서 효율적인 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 주성분 분석법(Principal Component Analysis, PCA)을 활용하여 광물을 정성적으로 분석했다. 또한, 두 가지 광물을 혼합한 시료를 제작하여 구성 성분 비율에 따른 신호 세기로부터 물질의 구성 비율을 예측하는 정량분석을 시행하였다.

† Received : February 21, 2018 Revised : May 27, 2018 Accepted : May 28, 2018

** Corresponding author, E-mail : jjyoh@snu.ac.kr

Key Words : Space Exploration(우주 탐사), Space Mineral(우주 광물), Laser-Induced Breakdown Spectroscopy(레이저 유도 분해 분광법), Raman Spectroscopy(라만 분광법), Qualitative Analysis(정성 분석), Quantitative Analysis(정량 분석)

I. 서 론

최근 우주에 대한 관심이 전 세계적으로 커지면서, 우주기술에 대한 관심도 높아졌다. 대한민국역시 한국형 발사체를 개발해 달로 보내겠다는 목표를 세웠으며, 이것에 대한 관련 기술들을 개발하고 있다. 그것 중 하나는 우주자원 탐사기술이다. 한정된 지구의 자원에 비해, 자원의 소모 속도는 가파르게 커지고 있다. 이에 본 연구진은 달 및 화성에서 자원 탐사 시 사용 가능한 레이저 분광기술에 대한 연구를 시행하였다.

레이저 유도 분해 분광법(LIBS)은 높은 에너지의 레이저를 좁은 영역에 집중시켜 플라즈마를 생성한 후 그것으로부터 나오는 파장을 획득하여 원자를 분석하는 분광법이다. 고밀도의 에너지를 받은 원자는 순간적으로 원자화 및 이온화되고 다시 원래의 바닥상태로 돌아오는 과정에서 원자마다 고유의 파장을 방출한다. 이것으로 물질이 어떤 원소로 구성되어 있는지 파악하는 것이 가능하다[1]. 라만 분광법(Raman Spectroscopy)은 레이저를 물질의 표면에 조사했을 때, 산란되는 빛을 측정하는 분광법이다. 각 분자 구조마다 고유의 산란광을 방출하는데, 데이터베이스를 기반으로 미지의 물질의 분자 구조에 대한 정보를 얻을 수 있다[2].

레이저 유도 분해 분광법과 라만 분광법은 세계 각지에서 우주탐사를 위한 기술로 각광받고 있는 기술이다[3-5]. LIBS는 미국항공우주국(NASA)의 ChemCam에 탑재되어 화성 우주탐사에서 최초로 사용되었다. 이것으로부터, 화성 Gale Crater에서 황화 칼슘의 존재를 발견했다[6]. 유럽우주국(ESA)은 LIBS에 Raman 분광법을 결합시킨 ExoMars 프로젝트를 진행 중이다[7]. 이와 같이, 레이저 유도 분해 분광법과 라만 분광법은 각각 미지의 광물의 원자·분자를 분석하는 상호보완적인 분광법으로 우주탐사 시 미지의 광물의 정성·정량적 분석이 가능하다. 또한 이 두 가지 분광법은 실험 장비가 매우 비슷하여, 우주탐사 탑재체에 적용시키기에 효율적이다[8].

하지만, 이 분광법들에 의해 얻어진 데이터는 장비와 측정환경에 민감도가 크다. 또한, 데이터의 양이 매우 많은데 반해 데이터의 분석 방법은

각각의 스펙트럼을 분석하는 방법으로 매우 긴 분석시간을 필요로 한다. 이에 본 연구에서는 데이터를 같은 스케일로 정규화하고, 통계 기법을 적용하여 분석 시간을 줄여, 실제 우주 탑재체에 적용 가능할 수 있는 LIBS와 Raman 분광법을 이용한 광물의 정성·정량 분석 기법을 제시한다.

II. 본 론

2.1 실험장비 및 방법

2.1.1 LIBS 실험장비

실험 장비는 Nd:YAG 펄스레이저를 사용하였으며 파장은 1064nm, pulse duration은 6ns이다. LIBS 시그널은 분광기를 통해 스펙트럼으로 얻어졌으며, 레이저 조사 후 신호를 검출하기까지의 시간인 delay time은 0.5 μ s, 신호를 검출하는 동안의 시간인 gate width는 1.05ms로 설정되었다. LIBS 분석에는 20mJ/pulse 에너지를 사용하였고 본 실험 조건에서 해당하는 irradiance는 1.708GW/cm²로 물질의 ablation threshold인 1GW/cm² 위로 설정하였다. 우주광물 분석을 위한 파장범위는 200nm~1100nm로 설정하였고, 분해능은 0.04nm~0.05nm이다. 정성분석의 목표로는 성분에 대한 정보가 없는 광물로부터 LIBS 신호를 얻어, 광물의 원소 구성성분을 파악하여 광물에 대한 1차적인 정성 정보를 얻는 것이다.

2.1.2 Raman 실험장비

Raman 신호를 획득하기 위한 에너지원으로는 Nd:YAG 펄스레이저를 사용하였고 파장은 532nm, pulse duration은 6ns이다. 레이저 빔을 집중시키지 않고 7mm의 빔 직경을 조사하였으므로 펄스 에너지는 30mJ/pulse로 높게 조사하였다. 검출 시에는 Rayleigh 산란을 제거하기 위하여 long-pass filter(532nm 이상 대역 통과)를 사용하였다. 분광기는 grating을 600/500 groove로 설정하여 0~3500cm⁻¹의 넓은 분광범위를 가졌고, 분해능은 3cm⁻¹~4cm⁻¹이다. 레이저 조사 후 신호를 검출하기까지의 시간인 delay time은 0ns, 검출하는 동안의 시간인 gate width는 0.1ms로 설정되었다.

2.1.3 광물 표본

정성 분석 실험에 사용된 표본은 (주) 한솔 교육사에서 판매하는 연구용 광물 표본 60, HS97-2001이다. 본 실험을 위해서는 8가지의 광물 표본이 사용되었고, 광물의 세부 정보가 Table 1에 나타나 있다. 표본의 선택은 달 및 화성에 존재할 것으로 예상되는 광물로 선정되었으며, 원자 성분과 분자 구조의 다양성을 고려하여 선택하였다.

정량 분석 실험에서는 두 가지 광물 표본 gypsum(CaSO_4)과 calcite(CaCO_3)이 사용되었다. 표본은 1차적으로 Jaw Crusher(Bico)로 광물을 작은 크기로 파쇄한 후 파쇄된 광물을 Ball Mill을 활용하여 20 μm 정도의 파우더 형태로 분쇄하였다. 최종적으로 분쇄된 파우더는 입자분석기(Malvern Mastersizer S)를 활용하여 입자의 평균 크기를 측정하였고 측정 결과 입자의 크기는 20~30 μm 이었다. 두 표본의 질량비를 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80, 0:100으로 조절하여 얇은 원통 모양의 표본을 제작하였다.

2.1.4 케모메트릭스 도입

본 연구진은 현재까지 LIBS 스펙트럼으로부터

Table 1. Atomic composition of minerals

No.	Mineral	Chemical fomular
1	Pyrite	FeS_2
2	Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
3	Calcite	CaCO_3
4	Fluorite	CaF_2
5	Quartz	SiO_2
6	Aragonite	CaCO_3
7	Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
8	Barite	BaSO_4

직접 강한 세기의 peak를 선택해 NIST Database에서 해당 peak를 찾거나, 존재할 것으로 예상되는 원소의 peak를 해당 스펙트럼에서 찾는 방식으로 원소의 존재유무를 판별하였다. 이번 연구에서 다 성분 분석이 가능한 케모메트릭스(Chemo-metrics)라는 통계 및 수학적 분석 기법 프로그램을 도입하였다. 케모메트릭스는 최근 매우 두드러지는 분석 기술의 향상을 나타내며, LIBS 및 Raman 뿐만 아니라 다양한 분야에서 사용되

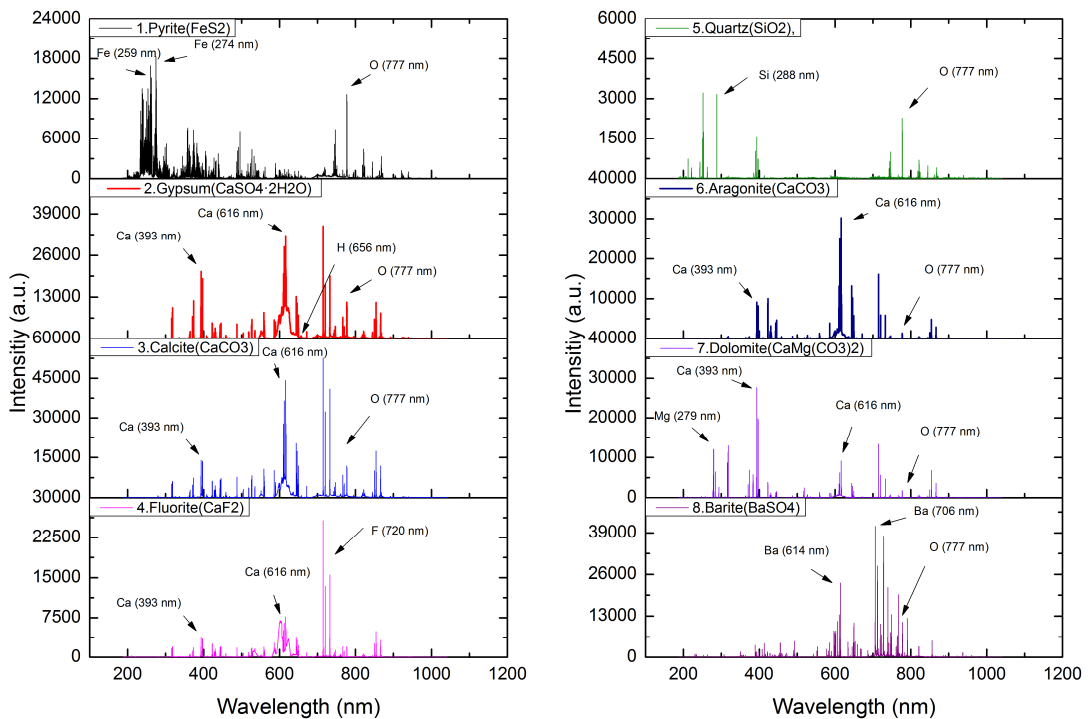


Fig. 1. Original LIBS spectra of 8 mineral samples

는 수가 증가하고 있다[9]. 그러므로 본 연구진 또한 최신의 연구 동향을 반영하여 분석 기법의 수준을 향상시키기 위해, 케모메트릭스 프로그램인 CAMO사의 Unscramblr-X를 도입하여 연구를 진행하였다.

이 케모메트릭스 프로그램은 다양한 데이터 분석 기법을 제공한다. 그 중에서 우리가 사용할 기법은 Principal Component Analysis(PCA)이다. PCA는 고차원의 데이터를 저차원의 데이터로 환원시키는 기법이다. 서로 연관 가능성이 있는 input 데이터들 간의 상관관계를 조사하여, 데이터들 간의 차이가 가장 확연히 나타나는 방법으로 principal components(PCs)를 설정한다. 즉, 데이터들을 한 개의 축으로 projection시켰을 때, 데이터들의 분산이 가장 커지는 축을 첫 번째 주성분(PC1)로 설정하고, 두 번째로 커지는 축을 두 번째 주성분(PC2)로 설정한다. 이와 같이 표본들의 차이를 가장 잘 나타내는 성분들로 분해함으로써 데이터들 사이의 상관관계를 효율적으로 파악할 수 있다. 또한, 2차원 평면 또는 3차원으로 데이터들을 시각화가 가능하며, 이런 기법들을 이용하여 데이터 분석을 자동화 하는 것이 가능하다[10].

2.2 실험결과

2.2.1 LIBS 정성분석

8개의 광물들은 한 광물 당 50번의 스펙트럼을 측정하여 평균을 낸 스펙트럼이 Fig. 1에 나타나 있다. 첫 번째 스펙트럼에서 240~300nm 구간에 걸쳐 수많은 peak가 존재하는 것을 알 수 있다. 이것의 각각의 peak를 NIST Atomic Spectra Database(http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/element_name.htm)에서 Fe의 참조 값과 비교해보면 이 peak들은 Fe의 peak임을 알 수 있다. 하지만, pyrite의 구성 원소인 S의 스펙트럼은 발견되지 않았는데, 이것은 대기압의 지구 환경에서는 검출되지 않는 원소이다. 이것을 우리는 다음 장의 분석에서 Raman 분광법을 이용하여 극복할 예정이다.

2~4번째 스펙트럼을 보게 되면 모두 비슷한 양상을 띠게 된다. 그 이유는 393nm, 400nm 와 616nm에서 발견되는 Ca peak의 존재 때문이다. Ca는 Mg, K, O와 함께 LIBS가 가장 좋은 측정 성능을 가진 원소이다. 또한 스펙트럼 2~3에서는 777nm에서 O의 신호도 측정 할 수 있었다. 스펙트럼 2~3과는 다르게 스펙트럼 4에서는 특유의 원소인 F가 720nm에서 측정되었다.

5번째 광물의 스펙트럼을 보면 616nm의 peak

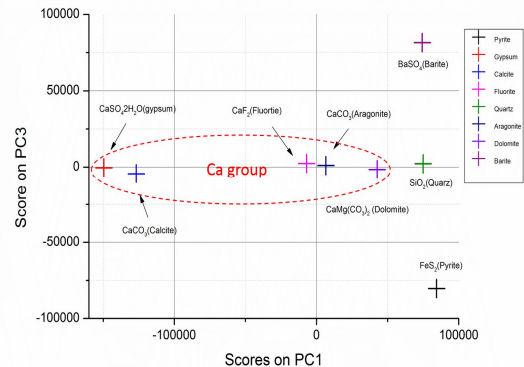


Fig. 2. LIBS PCA plot of unnormalized reference data

가 측정되지 않아 Ca가 존재 하지 않는 것을 확인할 수 있다. 반면 quartz의 성분인 Si와 O가 존재함을 알 수 있다. 6번째 광물인 aragonite는 3번째 광물 calcite와 동질이상, 구성 원소는 같지만 분자구조가 다른 물질이다. 그러므로 LIBS 스펙트럼이 매우 비슷한 형상을 보이고 있다. 3번째 스펙트럼과 같이 Ca peak들이 측정되었고, O peak도 낮은 신호세기를 갖지만 확인되었다. 이것은 aragonite와 calcite를 LIBS로 구별이 어렵다는 것을 의미한다. 이것 역시 다음실험에서 다룰 Raman 분광법을 이용해 분자구조를 파악해 판단이 가능할 것이다. 8번째 광물의 스펙트럼은 Ba의 peak가 616nm에서 측정되었다. S의 peak는 발생하지 않았고, O는 존재했다.

앞서 언었던 8가지 광물의 데이터들을 reference data로 정하고 케모메트릭스의 PCA분석을 시행하였다. Fig. 2는 reference data들을 PCA분석한 것을 PC1과 PC2를 사용하여 2차원 평면 위에 나타낸 것이다. 구성성분별로 광물이 분류되는 듯하나, 빨간색 점선 안의 주성분은 모두 Ca지만 매우 데이터 간의 거리가 크다. 또한 calcite와 aragonite는 구성성분이 일치하지만 위의 그림과 같이 매우 먼 지점에 위치해 있다. 성분이 같은 데도 불구하고 이렇게 다른 결과가 나오는 원인은 각 스펙트럼의 신호 세기의 차이이다. Fig. 1의 calcite와 aragonite의 최대 신호 세기를 비교해 보면, 40,000과 27,000으로 약 1.5배 차이가 남을 알 수가 있다. LIBS는 수많은 실험적 요인에 의해 신호 세기가 달라지기 때문에, 신호의 세기 보다는 신호들 사이의 비율이나 전체적인 형상을 본다. 하지만 PCA분석에 들어가는 값은 오직 $(X, Y) = (\text{과장, 신호세기})$ 로 대입된다. 이것으로

인해 단지 전체적인 신호세기의 증가가 이런 결과를 초래한 것이다.

이 문제를 해결하기 위해, 데이터 전처리 과정이 필요했다. 데이터 전처리 과정으로 스펙트럼의 정규화(normalization) 작업을 시행하였다. 정규화 작업은 각기 다른 크기를 가진 데이터들을 같은 크기로 변환시켜, 비교를 용이하게 하는 과정이다. 본 연구에서는 단위 벡터 정규화 방법을 사용하였다. 단위 벡터 정규화의 방법은 식 (1)에 제시되어 있다.

$$\hat{I} = \frac{I}{|I|} = \frac{I}{\sqrt{\sum_{k=1}^n I^2(\lambda_k)}} \quad (1)$$

Figure 3은 향상된 PCA 분석 그래프를 나타낸다. 빨간색 점선안의 데이터들은 모두 Ca를 주성분으로 가지는 광물들이다. 그 외에 다른 광물들은 거리를 가지고 퍼져 분포하고 있다. 각각 Fe, Ca+Mg, Ba, Si를 가진 원소들로 분류되었다. 이 데이터들을 reference data로 설정하고, 미지의 광물로부터 얻은 LIBS 시그널을 reference data와 비교하여 광물의 성분을 정확하게 유추하는 것이 가능하다. 측정할 광물의 구성성분을 가진 광물이 데이터베이스에 존재한다면 기존의 데이터와의 유사성을 통해 광물의 성분을 추론할 수 있다.

8가지 광물의 새로운 LIBS 스펙트럼들을 reference data와 함께 한 PCA분석이 Fig. 4에 나타나있다. Fig. 4에서 (+)모양은 기존의 reference data를 의미하고, 여러 가지 도형들은 구성성분이 판별되지 않은 광물들의 새로운 LIBS

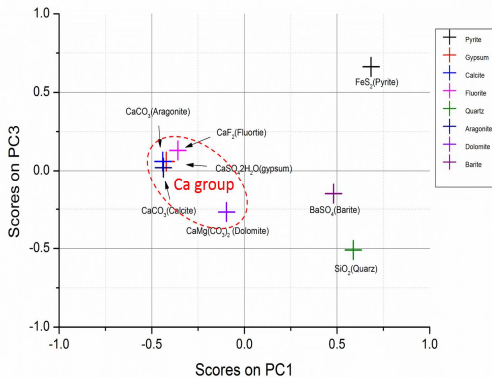


Fig. 3. LIBS PCA plot of normalized reference data

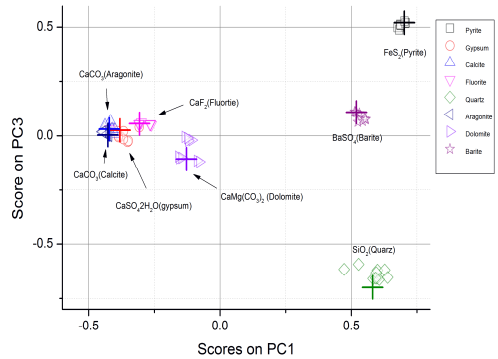


Fig. 4. LIBS PCA plot of normalized reference data with unknown mineral data

스펙트럼을 의미한다. 새로운 LIBS 스펙트럼들은 구성성분이 일치하는 reference data들과 매우 근접하게 위치했다. 이것으로부터 LIBS 스펙트럼을 PCA 분석하였을 때, reference data를 지표로 이 광물의 주요성분이 무엇인지 구별해내는 것이 가능했다.

2.2.2 Raman 정성분석

고유의 분자구조를 가지는 광물들은 특정한 라만 피크를 방출하게 된다. 이것으로부터, 광물의 분자구조의 특성을 추론할 수 있다. 스펙트럼에 주요한 피크들의 Raman shift 값을 표시되어있다.

분자구조의 정성분석을 위해, PCA 분석을 시행하였다. PCA 분석은 LIBS 분석을 했을 때와 같은 방법으로 유닛 벡터 정규화 작업을 한 이후에 시행되었다. 각 미지의 광물의 각각의 스펙트럼은 d_k ($k=1,2,\dots,8$)까지 reference data 점들과의 거리가 정해지게 된다. 본 실험에서는 각 암석당 3개의 스펙트럼 데이터가 존재하므로, 각 암석당 reference data 1~8개의 평균 거리인 \bar{d}_k 가 결정된다. \bar{d}_k 가 최소인 k번째 광물의 분자구조가, 측정하고자 하는 미지의 광물의 분자구조와 가장 유사한 또는 일치할 것이라고 예상되는 분자구조가 된다. Fig. 5 +모양의 점들은 기존의 reference data points이고, 여러 가지 도형들은 측정된 새로운 라만 스펙트럼 데이터를 의미한다. PCA plot에서, 측정된 라만 스펙트럼 데이터와 거리가 가장 짧은 reference data가 해당 광물의 분자구조 예측값이 된다. Fig. 6에 8개의 광물 표본에 대한 라만 스펙트럼이 나타나있다.

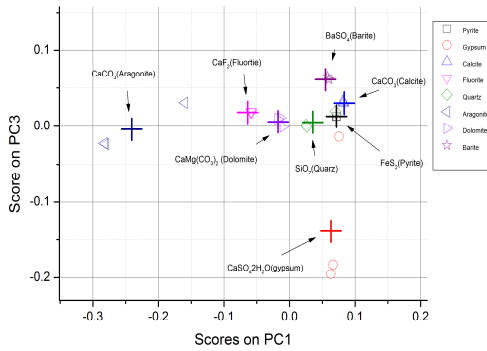


Fig. 5. Raman PCA plot of normalized reference data with unknown mineral data

Raman 분광법으로 성공적인 광물의 판별이 가능했지만, Raman 분광법에도 단점은 존재한다. 예를 들어, FeCO_3 와 CaCO_3 는 분자 구조가 완벽하게 일치하여 같은 Raman 시그널을 방출

한다. 구조는 같지만 원자가 다른 경우가 존재하기 때문이다. 결국, LIBS로는 원자 성분만을, Raman으로는 분자 구조만을 추론 가능하기 때문에 Combined LIBS-Raman system이 필요하게 된다. LIBS로는 광물의 주요 성분을 유추할 수 있었고 광물 성분 별로 분류하는 것이 가능 했지만, Calcite와 Aragonite와 같이 같은 원소로 이루어진 광물을 구별하지 못하는 문제점이 있었다. Raman 신호로부터 분자 구조를 알아낼 수 있었지만, 구성 원자는 알 수 없었다. 결국, LIBS로는 원자 성분만을, Raman으로는 분자 구조만을 추론 가능하기 때문에 LIBS와 Raman의 결합이 반드시 필요함을 다시 한 번 입증하였다.

2.2.3 Raman 분광법을 이용한 정량분석

광물 Calcite와 Gypsum을 각각 질량비 80:20, 60:40, 50:50, 40:20, 20:80으로 혼합한 샘플에 라만 분광법으로 실험을 진행하였다. 각 샘플마다 7번씩 측정된 스펙트럼의 평균 스펙트럼을 구했다. 각 Raman spectrum은 가장 강한 신호가 나

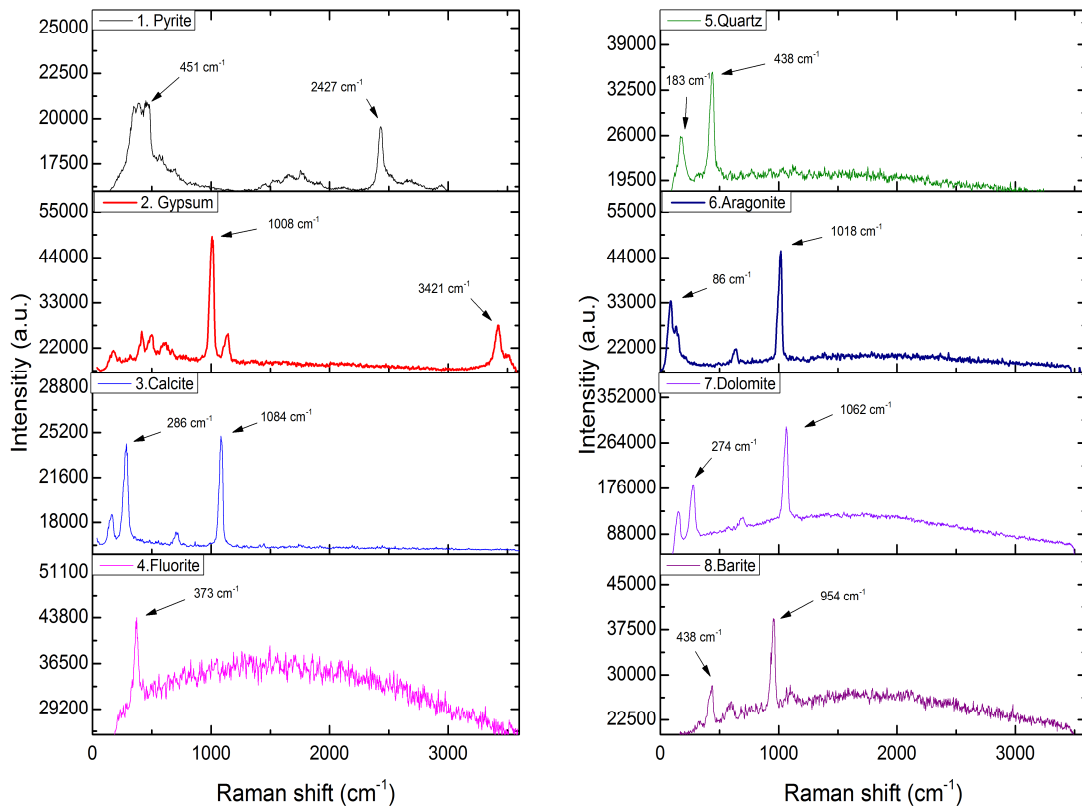


Fig. 6. Original Raman spectra of 8 mineral samples

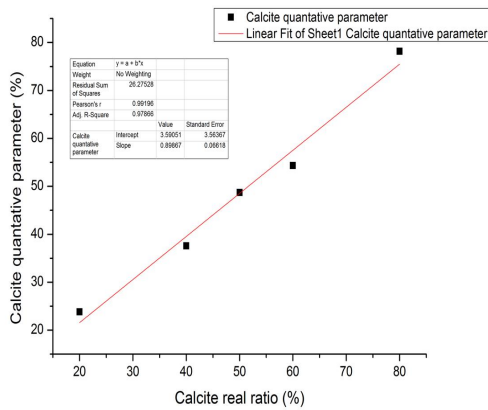


Fig. 7. Concentration of calcite

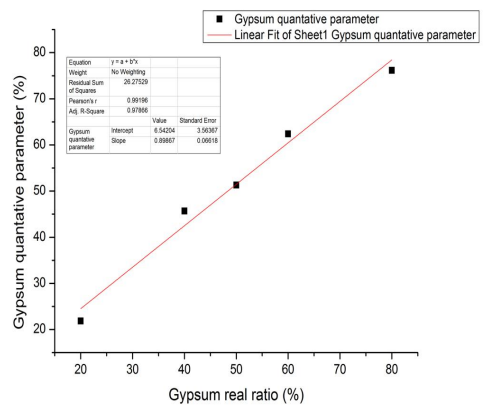


Fig. 8. Concentration of gypsum

오는 main peak을 가지는데, calcite는 1084cm^{-1} , gypsum은 1008cm^{-1} 에서 main peak을 가진다. 물질의 intensity는 물질의 농도에 비례해서 커진다는 원리에 의하여, 각 물질의 질량비의 예측값은 main peak의 intensity 비율로 계산되었다.

Figures 7과 8은 calcite와 gypsum 표본의 예측값과 실제 값을 바탕으로 작성된 검량선이다. Correlation coefficient가 0.97 이상으로 신뢰도 높은 정량분석 결과가 도출되었다. 실제 표본을 제작할 때 고려하였던 두 표본의 질량비와 실험에서 획득한 스펙트럼으로부터 계산된 질량비가 근사값을 갖게 되어 본 연구에서 수행된 정량분석이 높은 정확도를 확보했음을 확인하였다. 이것은 미지의 광물의 비율을 main peak의 intensity로 예측할 수 있음을 의미한다.

III. 결 론

본 연구에서는 케모메트릭스의 도입과 함께 combined LIBS-Raman system을 통해 원소 분석을 통한 1차적 분류, 분자 구조 추론을 통한 2차적 분류로 광물의 정확한 판별을 하는데 성공했다. 이러한 방법론의 정립이 이루어졌으므로, 앞으로 더 많은 데이터베이스를 구축하게 된다면 많은 광물들의 판별이 쉽게 이루어질 것으로 보인다. 즉, 인간에 의한 스펙트럼의 분석이 아니라 짜여진 알고리즘에 의해 스펙트럼 형태의 input 데이터가 주요 원자 성분과 분자 구조의 output 데이터로 나오게 된다. 이를 이용 한다면, 실제 달 착륙 로버에 장착된 combined LIBS-Raman system이 즉각적인 미지 광물의 판별을 할 수 있을 것이다.

또한, Raman 분광법을 활용하여 표본에 함유된 광물의 농도를 추정할 수 있음을 검증하였다. 그러나 Raman 분광법이 제공할 수 있는 정보가 분자에 국한되어 있으므로 LIBS에 의한 원자 분석이 병행되어야 실제로 표본에 함유된 물질의 농도를 파악할 수 있다. 따라서 본 연구에서 제안하는 combined LIBS-Raman system은 두 분광분석법의 상호보완적인 활용이라는 점에서 우주 탐사에 유용하게 적용될 수 있다. 또한, 향후 달 및 화성 기압에서의 combined LIBS-Raman system 실험 및 다양한 암석의 데이터 축적이 필요할 것이다.

후 기

본 연구는 미래창조과학부의 National Space Laboratory(2014M1A3A3A02034903)의 지원과 교육과학기술부의 재원으로, 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(NRF-2016R1D1A1A02937421)입니다. 또한, 서울대학교 차세대 우주추진 연구센터와 연계된 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 선도연구센터지원사업(NRF-2013R1A5A1073861)입니다.

References

- 1) Knight, A. K., Scherbarth, N. L., Cremers, D. A., and Ferris, M. J., "Characterization of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for application to space exploration," *Applied Spectroscopy*, Vol. 54, No. 3, 2000, pp.331-340.
- 2) Tournié, A., Prinsloo, L. C., Paris, C.,

Colomban, P., and Smith, B., "The first in situ Raman spectroscopic study of San rock art in South Africa: procedures and preliminary results," *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 42, No. 3, 2011, pp.399-406.

3) Sallé, B., Cremers, D. A., Maurice, S., and Wiens, R. C., "Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications: Influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 60, No. 4, 2005, pp.479-490.

4) Senesi, G. S., "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) applied to terrestrial and extraterrestrial analogue geomaterials with emphasis to minerals and rocks," *Earth-Science Reviews*, Vol. 139, 2014, pp.231-267.

5) Colao, F., Fantoni, R., Lazic, V., Paolini, A., Fabbri, F., Ori, G. G., Marinangeli, L., and Baliva, A., "Investigation of LIBS feasibility for in situ planetary exploration: an analysis on Martian rock analogues," *Planetary and Space Science*, Vol. 52, No. 1-3, 2004, pp.117-123.

6) Nachon, M., Clegg, S. M., Mangold, N., Schröder, S., Kah, L. C., Dromart, G., Ollila, A., Johnson, J. R., Oehler, D. Z., Bridges, J. C., and Le Mouélic, S., "Calcium sulfate veins

characterized by ChemCam/Curiosity at Gale crater, Mars," *Journal of Geophysical Research: Planets*, Vol. 119, No. 9, 2014, pp.1991-2016.

7) Courreges-Lacoste, G. B., Ahlers, B., and Pérez, F. R., "Combined Raman spectrometer/laser-induced breakdown spectrometer for the next ESA mission to Mars," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 68, No. 4, 2007, pp.1023-1028.

8) Lin, Q., Niu, G., Wang, Q., Yu, Q., and Duan, Y., "Combined laser-induced breakdown with Raman spectroscopy: historical technology development and recent applications," *Applied Spectroscopy Reviews*, Vol. 48, No. 6, 2013, pp.487-508.

9) Clegg, S. M., Sklute, E., Dyar, M. D., Barefield, J. E., and Wiens, R. C., "Multivariate analysis of remote laser-induced breakdown spectroscopy spectra using partial least squares, principal component analysis, and related techniques," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 64, No. 1, 2009, pp.79-88.

10) McCanta, M. C., Dobosh, P. A., Dyar, M. D., and Newsom, H. E., "Testing the veracity of LIBS analyses on Mars using the LIBSSIM program," *Planetary and Space Science*, Vol. 81, 2013, pp.48-54.