

Caracterización multianalítica (SEM-EDX, microsonda electrónica y espectroscopía Raman) de los cóndrulos y de la matriz de la condrita carbonácea de Allende

Multianalytical characterization (SEM-EDX, electron microprobe and Raman spectroscopy) of the chondrules and matrix of the Allende carbonaceous chondrite

David López-Acosta¹, Jesús Martínez Frías^{2,3}, Valentín García Baonza^{3,4} y Rosario Lunar Hernández^{1,4}

¹ Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad Ciencias Geológicas, UCM. 28040 Madrid, España.
davilopac@gmail.com, lunar@ucm.com

² Departamento de Geodinámica. Facultad Ciencias Geológicas, UCM. 28040 Madrid, España. j.m.frias@igeo.ucm-csic.es

³ Instituto de Geociencias IGEO (CSIC, UCM), Madrid, España.

⁴ Departamento de Química Física I. Facultad Ciencias Químicas, UCM. 28040 Madrid, España. vgbaonza@quim.ucm.es

ABSTRACT

Allende is an emblematic example of carbonaceous chondrite which fell in Pueblito de Allende (Mexico) in 1969. This meteorite is especially important due to its primitive composition, as one of the main representative examples of the first stages of the Solar System. In this study, a new multianalytical characterization of this chondrite has been carried out, focusing on the mineralogy and geochemistry of the chondrules and the matrix using several techniques: optical microscopy, SEM-EDX, electron microprobe and Raman spectroscopy, the latter has proven to be very useful providing information about the mineral and its structure.

Key-words: Allende, Raman spectroscopy, electron microprobe, SEM-EDX.

RESUMEN

Allende es un ejemplo emblemático de condrita carbonácea caída en Pueblito de Allende (México) en 1969. Este meteorito es especialmente importante debido a su composición primitiva, como uno de los principales representantes de los primeros estadios del Sistema Solar. En este estudio se ha llevado a cabo una nueva caracterización multianalítica de esta condrita, centrada en la mineralogía y la geoquímica de los cóndrulos y la matriz empleando varias técnicas: microscopía óptica, SEM-EDX, microsonda electrónica y espectroscopía Raman, siendo especialmente relevante esta última, que ha demostrado ser de gran utilidad aportando información sobre el mineral y su estructura.

Palabras clave: Allende, espectroscopía Raman, microsonda electrónica, SEM-EDX.

Geogaceta, 63 (2018), 55-58
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Recepción: 1 de junio de 2017
Revisión: 21 de octubre 2017
Aceptación: 23 de octubre 2017

Introducción

Los meteoritos son fragmentos de asteroides, planetas (hasta el momento Marte) y de la Luna que alcanzan la superficie de la Tierra o de otro cuerpo planetario o satélite. Su estudio es de vital importancia para investigaciones no solo relacionadas con las ciencias de la Tierra y el espacio, sino también sobre el origen de la vida, para lo que son particularmente interesantes las denominadas condritas carbonáceas.

Las condritas carbonáceas se caracterizan por cóndrulos de gran tamaño, un con-

tenido en C de entre 0,5 y 5% (Mason, 1962), escasa presencia de fases metálicas, valores de relación Mg/Si cercanos a los valores solares y a los valores isotópicos del oxígeno que se sitúan por debajo de la línea del valor de fraccionamiento terrestre y contenidos considerables de agua estructural (entre un 10 y un 20% según Wiik, 1956). Las fases minerales más abundantes son olivino, piroxenos y las presentes en las inclusiones de Ca-Al (CAIs).

El meteorito de Allende es una condrita carbonácea de tipo CV3, *i.e.* alteración acuosa de bajo grado, cuya caída fue

observada en 1969 en las proximidades de Pueblito de Allende (México) en forma de lluvia de meteoritos (King *et al.*, 1969; Clarke *et al.*, 1971). Todos los fragmentos suman un peso total de unos 2000 kg. Los análisis realizados por Merle y Amelin (2016) indican una edad para este meteorito de $4569,1 \pm 2,2$ Ma. La nomenclatura CV corresponde al grupo de condritas de tipo Vigarano (McSween, 1999; Bischoff, 2001a, b).

Los objetivos principales de este estudio son: 1) conocer con mayor precisión cómo era la materia primitiva del Sistema Solar a

través de la caracterización multianalítica de los cóndrulos, CAIs y matriz de Allende CV3, obteniendo información químico-mineralógica y estructural de la misma, y 2) comprobar la capacidad de identificación y reconocimiento estructural de la espectroscopía Raman, junto con los resultados obtenidos mediante otras técnicas, en el estudio de materiales extraterrestres para su futuro uso en misiones planetarias.

Antecedentes específicos sobre Allende y espectroscopía Raman

Allende es un ejemplar del que se dispone de abundante información (ver, entre otras, Bauman *et al.*, 1973; Shirck, 1974; Seitz y Kushiro, 1974; Kushiro y Seitz, 1974; Simon *et al.*, 2011). Sin embargo, los estudios sobre espectroscopía Raman acerca de esta condrita son más escasos. Rull Pérez *et al.* (2004) estudian la materia carbonácea en uno de los fragmentos de Allende. Gucsik *et al.* (2008) estudian la presencia de nanodiamantes. Ma y Rossman (2009) determinan, utilizando entre otras técnicas la espectroscopía Raman, un nuevo piroxeno (davisita). Ma *et al.* (2012) descubren Panguita en Allende. Habach (2014) estudia el uso del micro-Raman y concluye que la presencia de grafito y diamante indicarían que la Condrita de Allende se formó por la condensación de polvo presolar localizado en un enorme anillo en etapas tempranas de la generación del Sistema Solar. Brunetto *et al.* (2014) observan que, bajo ciertas condiciones, la radiación de excitación Raman, normalmente un láser, puede afectar a los compuestos carbonáceos, desordenándolos y provocando poco a poco su amorfización. Neuland *et al.* (2014) detectan la presencia de cohenita ((Fe,Ni,Co)₃C). Más recientemente Visser (2016) analiza los compuestos orgánicos de Allende con diversas técnicas analíticas, incluyendo una variante de la espectroscopía Raman denominada SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*), sugiriendo el origen orgánico del C y que la espectroscopía SERS presenta más inconvenientes que ventajas en comparación con el Raman tradicional.

Materiales, metodología y resultados

La muestra estudiada en este trabajo es un ejemplar de 53x46x33 mm, de color gris oscuro a negro, con un peso de 104,8 gramos y perteneciente a la colección del

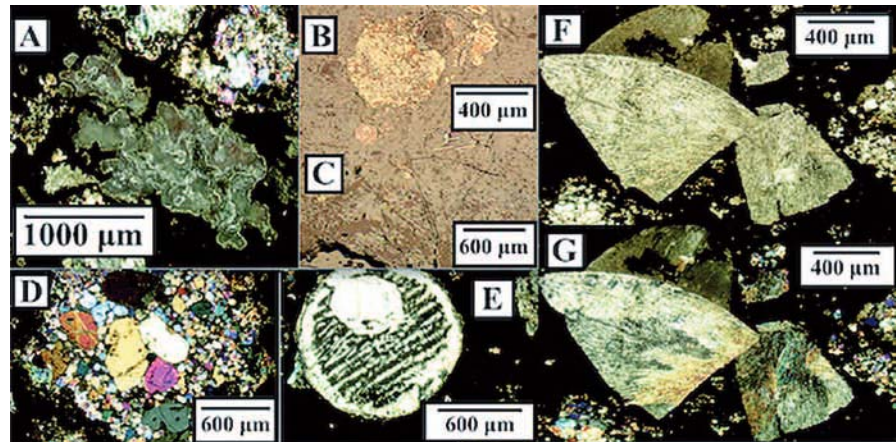


Fig. 1.- Ejemplos de las fases minerales observadas en la muestra. A) Una CAI. B) Pentlandita, troilita y taenita-kamacita. C) Cromita. D) Cóndrulo porfírico de olivino. E) Cóndrulo barrado de olivino. F) y G) Piroxenos radiales. Ver figura en color en la web.

Fig. 1.- Examples of mineral phases observed in the studied sample. A) A CAI. B) Pentlandite, troilite and taenite-kamacite. C) Chromite. D) A porphyritic olivine chondrule. E) A barred olivine chondrule. F) y G) Radial pyroxenes. See color figure in the web.

grupo de investigación del CSIC de Meteoritos y Geociencias Planetarias del Instituto de Geociencias (CSIC-UCM). Está cubierto por una costra de fusión vitrificada de color negro que no supera el milímetro de espesor. En algunas secciones presenta fragmentación poligonal. El estudio se realizó en diferentes etapas combinando las distintas técnicas analíticas indicadas a continuación.

La primera caracterización se llevó a cabo mediante microscopía de luz transmitida y reflejada, y permitió identificar los minerales principales y sus texturas (Fig. 1), así como identificar las fases que, posteriormente, se analizarían más en detalle mediante SEM-EDX, microsonda electrónica y espectroscopía Raman. Estos análisis se llevaron a cabo en lámina transparente-pulida y directamente sobre la muestra sin ningún tipo de preparación previa. Los minerales detectados en esta etapa fueron: olivino, piroxenos (enstatita-ferrosilita, pigeonita, augita y wollastonita), pentlandita, troilita, aleación Fe-Ni (kamacita-taenita) y cromita.

Correlación multianalítica: SEM-EDX y Microsonda

Con el objetivo de recabar el máximo de información y contrastar la anteriormente obtenida, se realizaron sesiones con el Microscopio Electrónico de Barrido (modelo JSM 6400 de JEOL con filamento de tungsteno, detector de electrones secundarios a 25 KV y detector de retrodispersados, con una resolución de la imagen de 10,0 nm a 8 mm de distancia de trabajo). Se seleccionaron y estudiaron puntos considera-

dos representativos de la mineralogía presente. Es importante subrayar que se ha detectado C en la práctica totalidad de las zonas analizadas.

Con la microsonda electrónica (modelo JEOL Superprobe JXA-8900 M con un rango de los espectrómetros de 0,087 a 9,3 nm, WD 11 mm a 35 kv) se efectuaron más de 60 análisis puntuales en lugares de interés, perfiles de línea (*line profiles*) para observar si existen variaciones composicionales dentro de los cóndrulos y mapas (*mappings 2D*) para estudiar la distribución de elementos químicos de especial interés, como por ejemplo el Co y el Ni. Los análisis puntuales muestran la presencia de fases minerales ricas en Mg (olivinos y piroxenos), diferentes fases de sulfuros y aleación de Fe-Ni. Además, se han observado diferencias entre el olivino de los cóndrulos y de la matriz (más rico en Fe), que sugieren que no ha habido un reequilibrio entre ellos posterior a su formación.

En el olivino barrado hay mayor cantidad de Al en las zonas inter-barras que en las barras, más ricas en Fe y Mg. Ocurre igual con los piroxenos. En la matriz se han encontrado valores de Co relativamente altos (*i.e.*, valor máximo de 536 cuentas) con respecto a los cóndrulos. Los datos sobre la composición de la mesostasia muestran que es rica en Al y Ca (valores máximos en porcentaje en peso de 26,4 y 18,1 respectivamente). Los *line profiles* en dos CAIs indican altos valores en Ca y Al y muy bajos para el resto de elementos. En la pentlandita cabe destacar los altos valores de Ni y Co y valores muy altos (los mayores de la muestra) de Fe y S.

El olivino de los cóndrulos es de tipo forsterita, si bien no es pura, ya que la relación Fo/Fa varía entre 95-5% y 85-15%. Los análisis en la matriz sugieren que el olivino de ésta es mucho más rico en Fe. Los análisis de la mesostasia encontrada entre los cristales de olivino de los cóndrulos indican que es un residuo rico en Ca, Al, Mg y Si. Su composición es bastante compleja y variada, con contenidos destacables de Na, Ca, K, Mg y Fe. La mayoría se corresponde con soluciones sólidas de tipo enstatita-ferrosilita y pigeonita. Er, K, Al, Cl, Na, Ca, Ti y Mn son especialmente abundantes en las CAIs.

Con respecto a la naturaleza carbonácea del ejemplar, la presencia de C en todos los análisis corresponde a la existencia de diamante y/o grafito nanocristalinos, que aparecen en forma de inclusiones en algunas de fases metálicas como la kamacita-taenita, la troilita y la pentlandita.

Espectroscopia Raman

Esta etapa es quizás la parte más novedosa, dada la relativamente escasa utilización de esta técnica en investigaciones meteoríticas a pesar de su relevancia actual por su futuro uso en misiones planetarias, como la misión ESA-ExoMars. Se trata por lo tanto de una técnica analítica clave para la investigaciones presentes y futuras de las ciencias planetarias.

EL equipo utilizado consta de un microscopio confocal BWTEK modelo Voyage™, BWS435-532 con una resolución de 3 μm , una CCD Hamamatsu modelo S10141-1107S para la detección de la luz y una cámara digital PGR Chamaleon™ para tomar las imágenes. La longitud de onda de excitación es de 532 nm y su potencia máxima es de 15,8 mW.

Los resultados se obtienen en forma de espectros cuyas bandas son características de una o más fases minerales. Se realizaron más de 70 análisis en la lámina y en el fragmento de meteorito (Fig. 2) con objeto de localizar y analizar todas las fases minerales esperadas, y detectar y caracterizar la presencia de carbono, así como el estado en que éste se encuentra en la muestra.

Muchas bandas han sido difíciles de identificar con la información disponible en las bases de datos consultadas y Handbook of Minerals Raman Spectra, pues ciertas fases minerales, como la forsterita, pueden haber sufrido alteración o contener impurezas. Tal y como se aprecia en el ejemplo de la figura

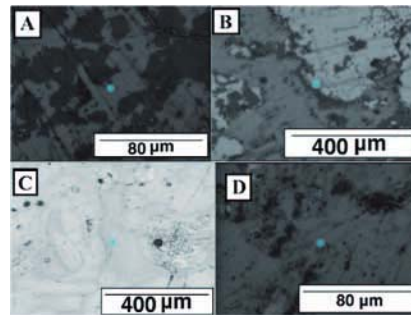


Fig. 2.- Imágenes ópticas procedentes del estudio Raman, donde se señala el área de excitación. A) Olivino. B) Pentlandita. C) Mesostasia. D) Piroxeno. Ver figura en color en la web.

Fig. 2.- Optical pictures from the Raman stage. The excitement area is marked in green. A) Olivine. B) Pentlandite. C) Mesostasis. D) Pyroxene. See color figure in the web.

3, la zona muestreada contiene también una pequeña cantidad de carbono. No obstante, la capacidad identificativa de la espectroscopia Raman queda patente con la comparación del espectro de referencia identificado en una de las bases de datos. Se encontraron dificultades para diferenciar los cóndrulos de olivino de los de piroxeno, y para diferenciar las fases pentlandita, troilita y la aleación de kamacita-taenita. Todo ello debido a que las bandas características son prácticamente idénticas y a la falta de referencias para la kamacita y la taenita.

Con esta técnica también se detectó la presencia de compuestos de carbono en la muestra (identificando las denominadas

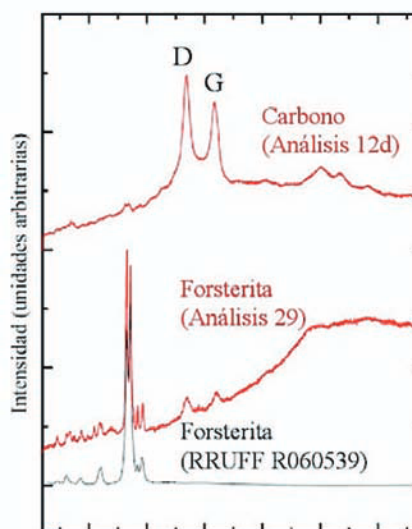


Fig. 3.- Selección de espectros Raman obtenidos sobre la lámina Allende CV3. Comparación con un espectro de referencia de forsterita.

Fig. 3.- Selected Raman spectra obtained from the thin section of the sample "Allende CV3". Comparison with a forsterite reference spectrum.

bandas D y G del carbono). Según Wopenka *et al.* (2013) se puede establecer una relación D/G que indica el tipo de carbono y el grado de cristalinidad. Se calcularon los valores de la relación D/G en la muestra de este estudio, que en su gran mayoría se sitúan en un intervalo de 0,98 a 1,05 indicando que se trata de grafito altamente desordenado.

El diamante tiene una intensa y característica banda Raman a 1332 cm^{-1} , que sería la que se hubiera obtenido por diamantes utilizados como abrasivos. Éstos suelen tener tamaños del orden de unas pocas micras y dan lugar a espectros Raman semejantes a los de diamantes de mayor tamaño, junto con un acusado fondo de luminiscencia debida a la existencia de defectos estructurales. En cambio, en el caso de diamantes de tamaño inferior (nanodiamantes) los espectros son diferentes (Lipp *et al.*, 1997).

Conclusiones

- La investigación multianalítica de la condrita de Allende ha permitido conocer con mayor precisión las características de la materia primitiva del Sistema Solar.

- Los olivinos y piroxenos presentan una composición preferentemente magnésica con respecto a la matriz.

- Las fases metálicas se encuentran en general heterogéneamente distribuidas en las fases silicatadas.

- La mesostasia presenta una composición variable y heterogénea debida a un reequilibrio diferencial y a intercambios químicos.

- La espectroscopia Raman ha demostrado ser una técnica analítica de gran utilidad proporcionando resultados mineralógicos congruentes con los obtenidos mediante otras técnicas analíticas (Microsonda y SEM-EDX).

- La espectroscopia Raman ha sido la única técnica que ha permitido determinar el estado cristalino del C, siendo en su mayoría grafito desordenado con presencia minoritaria de nanodiamante. El C se encuentra en la matriz, en la estructura de las fases sulfuradas y en mucha menor medida en las CAIs.

- La inexistencia de fichas en las bases de datos sobre algunos minerales supone también un inconveniente que habrá que soslayar en el futuro con la preparación de nuevos estándares.

Agradecimientos

Gracias en especial a Vicente, Cristina, Pablo y Eva por todo el apoyo ofrecido. Agradecimientos al grupo de investigación de meteoritos y geociencias planetarias (Instituto de Geociencias, IGEO, CSIC-UCM) el préstamo de la muestra y la ayuda de Anabel Casado en la realización de los análisis Raman. Dar también las gracias a Rogelio Acevedo y a la revisión anónima por ayudar a mejorar este artículo con sus sugerencias. Agradecer al Programa UCM-Manuel Álvarez López por su ayuda, y haber contribuido a realizar este trabajo.

Referencias

- Bauman, A.J., Devaney, J.R. y Bollin, E. M. (1973). *Nature* 241(5387), 264-267.
- Bischoff, A. (2001a). *Earth, Moon and Planets*, 85-86, 87-97.
- Bischoff, A. (2001b). *Planetary and Space Science* 49, 769-776.
- Brunetto, R., Lantz, C., Ledu, D., Baklouti, D., Barucci M.A., Beck, P., Delauche, L., Dionnet, Z., Dumas, P., Duprat, J., Engrand, C., Jamme, F., Oudayer, P., Quirico, E., Sandt, C. y Dartois, E. (2014). *Icarus* 237, 278-292.
- Clarke Jr, R.S., Jarosewich, E., Mason, B., Nelen, J., Gomez, M. y Hyde, J.R. (1971). *Smithsonian Contributions to the Earth Sciences* 5, 1-53.
- Gucsik, A., Ott, U., Marosits, E., Karczemska, A., Kozanecki, M., y Szurgot, M. (2008). *Proceedings of the International Astronomical Union* 4(S251), 335-340.
- Habach, A. (2014). *Micro-Raman Spectroscopy of carbonaceous Chondrite Meteorites*. Tesis Doctoral, University of Central Florida, 60 p.
- Handbook of Minerals Raman Spectra: www.ens-lyon.fr/LST/Raman
- King, Jr., Schonfeld, E., Richardson, K.A. y Eldridge, J. S. (1969). *Science* 163(3870), 928-929.
- Kushiro, I. y Seitz, M.G. (1974). *Carnegie Inst Washington Yearb* 73, 448-451.
- Lipp, M.J., Baonza, V.G., Evans, W.J. y Lorenzana, H.E. (1997). *Physical Review B* 56(10), 5978.
- Ma, C. y Rossman, G.R. (2009). *American Mineralogist* 94(5-6), 845-848.
- Ma, C., Tschauner, O., Beckett, J.R., Rossman, G.R. y Liu, W. (2012). *American Mineralogist* 97(7), 1219-1225.
- Mason, B.H. (1962). *American Museum novitates*, 2085.
- McSween, J.Y. Jr. (1999). *Meteorites and their Parent Planets*. Cambridge University Press, Cambridge, 310 p.
- Merle, R. y Amelin, Y. (2016). En: *79th Annual Meeting of the Meteoritical Society*. LPI Contributions, 1921.
- Neuland, M.B., Meyer, S., Mezger, K., Riedo, A., Tulej, M. y Wurz, P. (2014). *Planetary and Space Science* 101, 196-209.
- Rull Pérez, F., Martínez-Frías, J. y Pisa, R. D.L. (2004). *Macla* (2), 127-128.
- Seitz, M.G. y Kushiro, I. (1974). *Science* 183(4128), 954-957.
- Shirck, J. (1974). *Earth and Planetary Science Letters* 23(3), 308-312.
- Simon, J.I.; Hutcheon, I.D.; Simon, S.B. Matzel, J.E.P. Ramon, E.C. Weber, P.K.; Grossman, L. y De Paolo, D.J. (2011). *Science* 331(6021), 1175-8.
- Visser, R. (2016). *Organic compounds of the Pueblito de Allende meteorite*. Trabajo de Fin de Máster, Utrecht University, 87 p.
- Wiik, H.B. (1956). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 9, 279-289.
- Wopenka, B., Xu, Y.C., Zinner, E. y Amari, S. (2013). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 106, 463-489.