

Gradu Amaierako Lana / Trabajo Fin de Grado
Kimikako Gradua / Grado en Química

Caracterización del Meteorito Lunar NWA 11273 por medio de técnicas analíticas no destructivas empleadas en misiones espaciales

Egilea/Autor/a:
Jennifer Huidobro Martín
Zuzendaria/Director/a:
Juan Manuel Madariaga Mota
Julene Aramendia Gutiérrez

TRABAJO FIN DE GRADO GRADO EN QUÍMICA

CARACTERIZACIÓN DEL METEORITO LUNAR NWA 11273 POR MEDIO DE TÉCNICAS ANALÍTICAS NO DESTRUCTIVAS EMPLEADAS EN MISIONES ESPACIALES

MEMORIA PRESENTADA POR JENNIFER HUIDOBRO MARTIN

FECHA DE MATRICULACIÓN Y DEFENSA: JUNIO-JULIO 2018

DIRECTORES: JUAN MANUEL MADARIAGA MOTA
JULENE ARAMENDIA GUTIÉRREZ

DEPARTAMENTO: QUÍMICA ANALÍTICA

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
1.1 INTERÉS POR EL ESPACIO.....	1
1.2. TIPOS DE NAVES DE EXPLORACION.....	2
1.3. PRINCIPALES TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPLEADAS EN MISIONES ESPACIALES.....	4
1.4. LA LUNA Y LA HISTORIA DE SU EXPLORACIÓN	9
1.5. METEORITOS LUNARES.....	12
1.6. OBJETIVO.....	14
2. DESARROLLO	15
2.1. DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA	15
2.2. INSTRUMENTACIÓN	16
2.2.1. M4 Tornado	16
2.2.2. Espectrómetro Raman Renishaw RA-100.....	17
2.2.3. Micro-espectrómetro Raman Renishaw InVia.....	18
2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	20
2.3.1. Resultados elementales.....	20
2.3.2. Resultados moleculares (fases minerales)	25
3. CONCLUSIÓN	38
3.1. TRABAJOS FUTUROS	40
4. BIBLIOGRAFÍA	42

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 INTERÉS POR EL ESPACIO

Desde la antigüedad, el ser humano ha tenido mucha curiosidad por acontecimientos que no tenían explicación, como las formas que adoptaban las constelaciones, el comportamiento de los astros o el ciclo lunar, entre otros.

Sin embargo, no fue hasta pasada la Segunda Guerra Mundial (1939-1945) e iniciada la Guerra Fría (1945) cuando el ser humano comenzó a explorar el espacio. Dicha exploración fue iniciada por la Unión Soviética (URSS), hecho que influenció a los Estados Unidos (EEUU) a adentrarse en la investigación extraterrestre. Este nuevo campo de investigación no comenzó como símbolo de nacionalismo o para crear una competición internacional, sino que, el presidente Eisenhower tenía la visión de que el espacio era un área científica en donde las naciones podrían unirse y mejorar las relaciones con un objetivo común.¹

Como consecuencia de los numerosos avances rusos los EEUU inauguraron la Agencia Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA) en 1958 con el fin de ser competitivos en este ámbito frente a la URSS. Poco después, el 12 de Septiembre de 1962, el presidente John F. Kennedy publicó que los Estados Unidos habían forjado el camino a la Luna, lo que les hizo ser los conquistadores del espacio. Este hecho provocó que la exploración espacial pasara de suscitar un interés científico a político, provocando una gran competición entre la URSS y la NASA.¹

Una vez disuelta la Unión Soviética (1991), las competiciones cesaron y la mentalidad cambió. El estudio extraterrestre pasó a ser un trabajo en el que diferentes naciones y organizaciones como la NASA, ROSCOMOS la actual Agencia Espacial de Rusia, la Agencia India de Investigación Espacial (ISRO), la Agencia Espacial Europea (ESA), la Administración Espacial Nacional China (CNSA) o la Agencia Japonesa de Exploración Aeroespacial (JAXA) cooperaban juntas.

Hoy en día, el espacio es explorado con el objetivo de ayudar a responder cuestiones fundamentales sobre nuestro lugar en el Universo o sobre la historia del

Sistema Solar. Además de la gran curiosidad y el reto que supone diseñar tecnología tan sofisticada, es necesario entender el Universo para poder llegar a predecir la evolución del Sistema Solar en el futuro a través del estudio de su origen.

A lo largo de los años, las agencias de exploración espacial han ido adaptando sus astronaves a nuevos propósitos científicos, por lo que hay una mejora constante en la forma de estudiar el mundo extraterrestre.

1.2. TIPOS DE NAVES DE EXPLORACION

Ya han sido muchas las misiones mandadas al espacio. Las naves fueron diseñadas y construidas conforme a los objetivos que se pretendían conseguir. En el noveno capítulo de la segunda sección de los principios básicos acerca de los vuelos espaciales que aporta la NASA², se pueden diferenciar ocho tipos de astronaves:

- Sobrevuelo o Flyby: se puede observar en la Figura 1A y cuya característica principal es que sigue una trayectoria continua sin ser capturada por ninguna órbita. Suelen tener instrumentos de fotografía y son usados para obtener un reconocimiento inicial del cuerpo a explorar.
- Orbitador: diseñado para viajar hasta las proximidades de un planeta y entrar en su órbita, como se ve en la Figura 1B. Debe llevar un sistema de propulsión para decelerar en el momento adecuado en su entrada en órbita. Son usados en la segunda fase de la exploración.

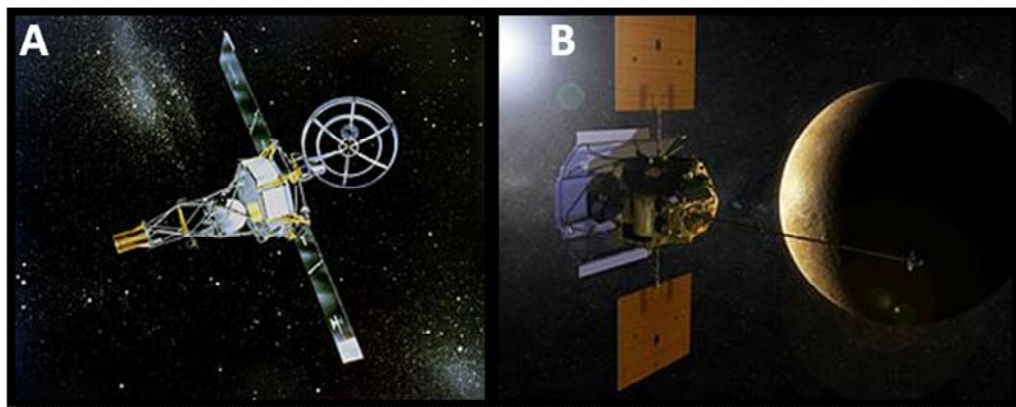


Figura 1. (A) El *flyby* *Mariner 2* que sobrevoló Venus en el año 1962. (B) Imagen artística del orbitador *Messenger* alrededor de Mercurio 2011-2015.^{3,4}

- Sonda atmosférica: algunas misiones usan una o más naves pequeñas que se separan de la principal para poder estudiar la atmósfera gaseosa del cuerpo a estudiar.
- Balón atmosférico: diseñado para estar en suspensión en el aire y moverse con el viento, dando información sobre la circulación del gas atmosférico.
- Aterrizador o *lander*: en la Figura 2B se aprecia que son artefactos espaciales diseñados para descender a la superficie del cuerpo, llevar a cabo un aterrizaje suave y sobrevivir el tiempo suficiente para mandar información a la Tierra. No tienen partes móviles y suelen requerir un instrumento que haga de intermediario con el planeta azul, el orbitador.
- Penetrador de superficie: diseñado para entrar en la superficie de un cuerpo y mandar información acerca de propiedades específicas.
- Vehículo todoterreno o *rover*: astronave diseñada para moverse sobre la superficie del cuerpo, ver Figura 2A, llevando a cabo análisis o fotografías de forma autónoma, ya que las instrucciones que le llegan desde Tierra viajan a baja velocidad. En ocasiones también están diseñados para transportar tripulantes.

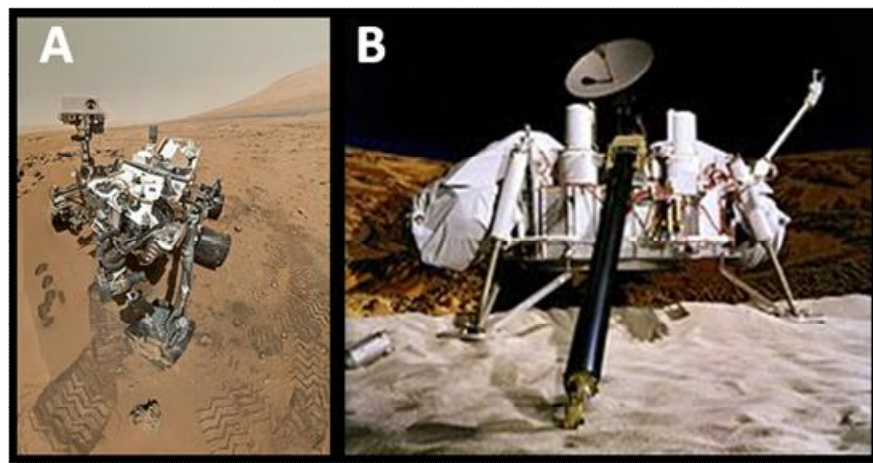


Figura 2. (A) Autorretrato tomado en el año 2012 por el *rover Curiosity* operando en Marte. (B) El *lander* mandado en las dos misiones *Viking*, lanzados a Marte en 1975.^{5,6}

- Observatorio: esta nave no viaja hacia a un destino en concreto, sino que ocupa una órbita terrestre desde donde pueda observar su objetivo sin sufrir los efectos oscuros y nublosos que genera la atmósfera.
- Naves de comunicación y navegación: estas naves son muy comunes en la órbita terrestre. La Red de Espacio Profundo (DSN) es una red internacional de antenas de radio que se utiliza para contactar con todas las misiones espaciales, así como con los centros de seguimiento en la Tierra.

1.3. PRINCIPALES TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPLEADAS EN MISIONES ESPACIALES

El estudio de la mineralogía extraterrestre se ha convertido en una de las claves de todas las misiones espaciales de las últimas décadas. Sin embargo, hace unas pocas décadas, la *Astromineralogía* era un término prácticamente desconocido en el ámbito científico. Se puede decir que esta línea científica comenzó como una aplicación de la astronomía a la identificación de minerales en el espacio, con el fin de conocer la semejanza de otros planetas o asteroides respecto a la Tierra y, a fin de cuentas, evaluar la capacidad de haber cobijado vida en tiempos pasados o de servir al ser humano como fuente de recursos. Además, mediante la *Astromineralogía*, se confirmó como a través de su estudio se podían extraer un sinnúmero de datos sobre el origen de los planetas y asteroides.

No cabe duda que una gran parte de la expansión de la rama de la Mineralogía se debe a los logros tecnológicos asociados a las misiones a la Luna (sobre todo las misiones tripuladas Apolo), a Marte y a otros cuerpos en el Sistema Solar, incluidos cometas.⁷

Es evidente que la situación más rápida para analizar la geoquímica de otro cuerpo planetario es la de llevar a cabo una misión tripulada compuesta por un mineralogista y por un pequeño conjunto de instrumentos analíticos aptos para determinar la composición y la estructura de los minerales in-situ y al mismo tiempo ser capaces de extraer muestras que en su retorno a los laboratorios de la Tierra pudieran ser analizadas en profundidad. Sin embargo, a excepción de las últimas misiones del programa Apolo, esta situación no se ha llevado a cabo por ser

muchos los factores que deberían soportar tanto el humano tripulante como la instrumentación durante el viaje. Por ejemplo, las grandes vibraciones, las presiones de despegue y aterrizaje o el hecho de viajar a temperaturas próximas a los 150-160°C bajo cero durante varios meses hacen que este objetivo se vuelva prácticamente imposible.⁷

Dada la importancia del estudio de la mineralogía extraterrestre, se han llevado a cabo diversas misiones entre cuyos objetivos se encontraba el análisis de la superficie del cuerpo al que habían sido enviadas. Asimismo, numerosas han sido las técnicas analíticas empleadas con este fin a lo largo de la historia. A continuación, se hace mención de las diferentes técnicas analíticas empleadas en las misiones espaciales cuyos objetivos eran, son o serán el estudio mineralógico de la superficie del planeta o satélite.

El primer análisis químico de un cuerpo no terrestre se realizó en 1967 con los *landers* que la NASA envió a la Luna, conocidos como *Surveyor 5, 6 y 7*, quienes para analizar la concentración de los elementos mayoritarios en la superficie, usaron el analizador de dispersión alfa, con isótopos de ²⁴²Cm. Dicho instrumento irradiaba la superficie lunar con partículas alfa y con dos detectores recogía tanto los espectros de las partículas dispersadas desde la superficie, como los espectros de los protones generados. El gran tiempo que tardaba en generar los espectros de energías, cada uno correspondiente a un elemento, era elevado, por lo que se evitó su uso en misiones posteriores.⁸

A partir de la misión *Luna 17* lanzada por la URSS en 1970, se pudo analizar el suelo lunar con el espectrómetro de fluorescencia de rayos X (XRF) denominado RIFMA.⁹ Esta técnica permitió tener una primera noción de los elementos químicos que había en la Luna por medio de la excitación de los átomos con radiación X y una posterior medida de la radiación secundaria que emitían al volver a su estado fundamental. No sólo se llevó el espectrómetro mencionado a la Luna, sino que también a Marte en la misión *Viking* de 1976.

Ya en la década de los 90, el XRF tuvo un sucesor que se adaptaba mejor a las condiciones extraterrestres, el espectrómetro de rayos X inducido con partículas alfa (APXS). Éste se instaló en la astronave *Mars Pathfinder* en de 1997¹⁰ con el fin de analizar elementalmente la superficie marciana. En este caso, los electrones más internos del elemento son excitados con partículas alfa, creando vacantes que son ocupadas por electrones de capas más externas. La diferencia de energía se compensa con emisión de rayos X que son recogidos por el detector del APXS. Tiene mejores características frente al XRF, ya que tiene menor peso, menor tamaño y permite detectar elementos ligeros, factores muy positivos en el estudio extraterrestre.

En 1997 también llegó a Marte el orbitador *Mars Global Surveyor*, que tras tardar un año y medio en adquirir la órbita definitiva consiguió datos muy relevantes. Una de sus técnicas analíticas más innovadoras fue el Espectrómetro de Emisión Térmica (TES), cuyos objetivos fueron determinar la composición de la superficie de los minerales, rocas y hielo, medir la temperatura y la dinámica de la atmósfera, conocer las propiedades de las nubes y aerosoles de la atmósfera, estudiar la naturaleza de la región polar y, finalmente, observar las propiedades termofísicas de los materiales de la superficie.¹¹

Posteriormente, el orbitador de los Estados Unidos conocido como *Mars Odyssey*, lanzado en 2001, disponía del espectrómetro de rayos gamma (GRS), compuesto, a su vez, por el subsistema gamma (GS), el espectrómetro de neutrones y un detector de neutrones de alta energía. Trabajando juntos, permitieron llevar a cabo el mapeo de concentraciones de los elementos en la superficie marciana.¹²

En el año 2003, la Agencia Espacial Europea (ESA) se unió a la exploración marciana con la misión *Mars Express*, en la cual enviaron un orbitador y un aterrizador conocido como *Beagle 2*. El *lander* estaba diseñado para investigar la geoquímica in situ y la exobiología, pero se perdieron las conexiones antes de aterrizar.¹³ Respecto a su instrumentación científica, disponía de un espectrómetro de masas para hacer un análisis molecular y de un espectrómetro *Mössbauer* (MB). Esta última técnica se instaló en la misión con el objetivo de medir el grado de oxidación y el entorno de

los elementos químicos por medio de la generación del espectro a la energía a la que los nucleídos absorben radiación gamma.¹⁴

También en 2003, la NASA lanzó dos *rovers* en el programa *Mars Exploration Rover* (MER), conocidos como *Opportunity* y *Spirit*. Ambos todoterrenos siguen a día de hoy en activo por lo que el éxito de esta misión fue rotundo. Están dotados de un mástil y un brazo. El mástil dispone de una cámara panorámica (PanCam) para evaluar *in-visu* la morfología, la mineralogía y propiedades físicas de la superficie marciana con alta resolución¹⁵ y un mini-espectrómetro de emisión térmica (Mini-TES) que permite llevar a cabo medidas de la mineralogía y propiedades termofísicas de la zona donde están los *rovers*.¹⁶ A su vez, el brazo dispone de un APXS, una cámara para imágenes microscópicas (MI), una herramienta de abrasión de rocas (RAT) y un espectrómetro *Mössbauer* (MB).

En mayo de 2008 y capitaneado de nuevo por la NASA, la nave *Phoenix* amartizó por primera vez con el objetivo de estudiar la historia del agua en el planeta rojo y buscar moléculas orgánicas en muestras de hielo del subsuelo marciano. Para ello, esta sonda tomaba la muestra con su brazo robótico y lo mandaba a dos equipos, el *Microscopy Electrochemistry and Conductivity Analyzer* (MECA) y el *Thermal Evolved Gas Analyzer* (TEGA).¹⁷ Mediante la disolución de una porción de suelo en agua, MECA podía determinar su pH, la existencia de cationes magnesio o sodio, aniones cloruro, bromuro o sulfato y la presencia de oxígeno y dióxido de carbono.¹⁸ Por el contrario, TEGA estudiaba aquellas sustancias que por medio de la aplicación de calor pueden pasar a fase gaseosa. Hace uso de la Calorimetría Diferencial de Barrido para conocer las temperaturas de transición y, finalmente, del Espectrómetro de Masas para conocer de qué químico se trata.¹⁹

Opportunity no es el único todoterreno que aún trabaja en la superficie marciana, le acompaña el *rover Curiosity* que aterrizó en agosto de 2012, perteneciente a la misión *Mars Science Laboratory* (MSL). Desde el punto de vista analítico *Curiosity* está siendo crucial en la historia de la exploración extraterrestre, ya que se trata de un laboratorio móvil que tiene como objetivo determinar si alguna vez se han dado las condiciones favorables para la existencia de vida en el planeta rojo. Uno de los

instrumentos más novedosos que porta dicho *rover* es el *Sample Analysis Mars* (SAM) dotado de un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS) y de un espectrómetro de láser ajustable, encargado de buscar y medir la abundancia de carbono, oxígeno, hidrógeno y nitrógeno, elementos totalmente relacionados con la vida.²⁰ Otro de los instrumentos implementado en el *Curiosity* es la ChemCam. Este instrumento usa simultáneamente la espectroscopia de plasma inducido por laser (LIBS) y el *Remote Micro-Imager* (RMI). El primero lo usa con el fin de profundizar en las capas de suelo y llevar a cabo un análisis elemental entre 2 y 13 metros de distancia aprovechando el cráter que genera el láser para producir el plasma. Mientras que el segundo para tomar imágenes de alta resolución.²¹

Por otro lado, el instrumento de química y mineralogía (CheMin) usa la difracción de rayos X para identificar y medir la abundancia de varios minerales, como olivinos, piroxenos, hematita, goethita y magnetita, ya que tiene como propósito evaluar el papel que juega el agua como factor esencial para la vida y en la formación de minerales.²²

Por último, se debe destacar que *Curiosity* está dotado de un instrumento que se encarga de medir el contenido de hidrógeno en las muestras de suelo gracias a su generador de neutrones (PNG) con pulsos de 14.1 MeV y a su unidad de detectores y electrónica (DE): el *Dynamic Albedo of Neutrons* (DAN).²³ Como la mayoría de *rovers*, también posee un APXS.

En esta revisión de las técnicas analíticas utilizadas en la exploración extraterrestre se puede observar como en las misiones a Marte ha sido donde mayor esfuerzo se ha invertido en el estudio analítico de la mineralogía. Tras las misiones Apolo en las que se trajeron muestras de la Luna para su análisis más detallado, el estudio del satélite fue desplazado por conocer el planeta vecino. Afortunadamente, en 2013 la nave espacial china *Chang'e 3* consiguió alunizar satisfactoriamente portando el *rover Yutu*, quien consiguió llevar a cabo varios descubrimientos de la geoquímica gracias a su APXS y al espectrómetro dual visible e infrarrojo cercano (VIS/NIR). Cabe destacar que la agencia china tiene planeado mandar la misión de retorno de

muestras lunares *Chang'e 5*, en 2019, con el objetivo de traer aproximadamente dos kilos de rocas y suelo lunar.

La exploración espacial está siendo un reto que fascina a muchos investigadores, lo que les hace trabajar en técnicas innovadoras con las que se pueda obtener información relevante. En este sentido, cabe destacar que en 2020 se llevarán a cabo dos misiones a Marte, *ExoMars 2020* de la ESA y *Mars 2020* de la NASA. Ambas portarán una técnica instrumental que nunca antes había salido de la Tierra, la espectroscopia Raman, con el objetivo de realizar análisis moleculares no destructivos de los minerales y compuestos orgánicos presentes en Marte.

1.4. LA LUNA Y LA HISTORIA DE SU EXPLORACIÓN

Centrándonos en la Luna, se puede decir que es el quinto satélite más grande del Sistema Solar y está situado a 384400 kilómetros de nuestro planeta, lo que le hace ser el cuerpo más próximo y, en consecuencia, el único que haya sido pisado por el hombre. La teoría líder que explica su formación consiste en que hace 4.5 billones de años un protoplaneta del tamaño de Marte llamado Tea, colisionó con la joven Tierra desprendiendo parte de su material, el cual quedó atrapado en la órbita terrestre formando la Luna.²⁴

Gracias en parte a las diferentes misiones enviadas a lo largo de la historia se puede afirmar que, al igual que nuestro planeta, está formada por un núcleo, un manto y una corteza. El núcleo interior es de hierro sólido, mientras que el exterior está compuesto por hierro fundido. Por el contrario, en el manto predominan olivinos y piroxenos, y elementalmente está integrado principalmente por magnesio, hierro, silicio y átomos de oxígeno. La fina corteza posee los mismos elementos que el manto, además de calcio, aluminio, titanio, uranio, torio, potasio e hidrógeno.²⁴ Posee una atmósfera muy escasa (exosfera), la cual no impide que asteroides y cometas choquen contra su superficie dejando numerosos cráteres. Los impactos han dejado una Luna recubierta de escombros gris oscuros, polvo y restos de roca conocida como regolito, así como zonas oscuras conocidas como *mares*. Los *mares* se formaron al rellenarse los cráteres que dejaron los impactos de asteroides con

lava procedente del interior lunar. De tal forma que dichos mares tienen una composición diferente a las zonas claras del satélite, conocidas como tierras altas.²⁴

Como se ha comentado anteriormente, la Luna también ha sido objeto de misiones desde la década de los 60. En la Tabla 1 se muestran las misiones que han llegado a la superficie lunar a lo largo de su exploración con el objetivo de estudiar su Astromineralogía. Cabe mencionar que la mayoría de misiones lanzadas a la Luna tan sólo portaban instrumentación para la fotografía o tenían como objetivo mandar muestras de retorno para su estudio en la Tierra. Sin embargo, es necesario remarcar la fecha en la que el hombre pisó por primera vez la Luna, el 21 de julio de 1969 en la misión Apolo 11. Misión que no se incluye en la gráfica dado que no se llevaron a cabo experimentos científicos, tan solo el retorno de muestras.

Las misiones expuestas en este trabajo han ofrecido numerosos datos y han sido de gran ayuda en el estudio del Sistema Solar. Sin embargo, el ser humano no se puede limitar a estudiar el espacio exterior a través de estas misiones ya que son muy escasas. Teniendo este hecho en cuenta, el estudio de material meteórico recogido en la Tierra cobra importancia. A través de estos materiales se puede estudiar la bio-geo-química del planeta o asteroide del que provienen. No obstante, hay que tener en cuenta que la composición de estos puede verse afectada por el viaje desde el origen hasta la Tierra, con lo que hay que ser cuidadosos en las conclusiones que se extraigan. Afortunadamente, las transformaciones sufridas durante dicho viaje pueden ser útiles para el estudio de las condiciones de las atmósferas que atraviesan.

Tabla 1. Misiones espaciales que han tenido como objetivo llevar a cabo un estudio in-situ de la geoquímica de la superficie lunar hasta el momento.

Año	Misión	Tipo Nave	Organización	Instrumentación
1962	Ranger 3, 4 y 5	Impactador	NASA	Espectrómetro rayos gamma.
1966	Luna 13	Lander	URSS	Penetrador de suelo.
1967	Surveyor 5 y 6	Lander	NASA	Dispersión alfa.
1968	Surveyor 7	Lander	NASA	Dispersión alfa y muestreador superficial.
1970	Luna 16	Lander	URSS	Recogida de muestras.
1970	L17/Lunojod 1	Rover	URSS	Espectrómetro de rayos X y recogida de muestras.
1971	Apolo 15	Tripulación	NASA	Espectrómetro de rayos gamma, espectrómetro de masas y recogida de muestras.
1972	Apolo 16 y 17	Tripulación	NASA	Recogida de muestras antiguas y espectrómetro UV.
1973	L21/Lunojod 2	Rover	URSS	Astrofotómetro VIS/UV.
2009	LCROSS	Aterrizador	NASA	Espectrómetro VIS e IR.
2013-17	Yutu	Rover	CNSA	APXS, espectrómetro IR y penetrador.

1.5. METEORITOS LUNARES

Como se ha comentado, el hablar de la mineralogía en la exploración espacial no solo se ha de pensar en los instrumentos embarcados en vehículos robotizados o tripulados que recorren la superficie de un planeta o satélite. Sino que desde un punto de vista más amplio, la Astromineralogía también comprende el estudio de meteoritos, polvo interestelar, hielo cometario o análogos terrestres, como Río Tinto o el Barranco de Jaroso, situados en nuestro país.⁷

Los meteoroides son fragmentos de asteroides o cometas que viajan por el espacio. Cuando entran en la atmósfera terrestre, conocidos como meteoros, chocan con las partículas del aire, generándose altas temperaturas y provocando la transformación mineralógica de su corteza. Los fragmentos que consiguen llegar a la superficie terrestre sin haberse desintegrado en la atmósfera son los meteoritos.

Una vez en la Tierra, donde más fácil son avistados y mejor se conservan son en las superficies heladas de la Antártida, y en los desiertos como el de Atacama o los del norte de África. Desgraciadamente, apenas se recupera un 1 % de las toneladas de material extraterrestre que alcanzan la superficie de la Tierra cada día.²⁵

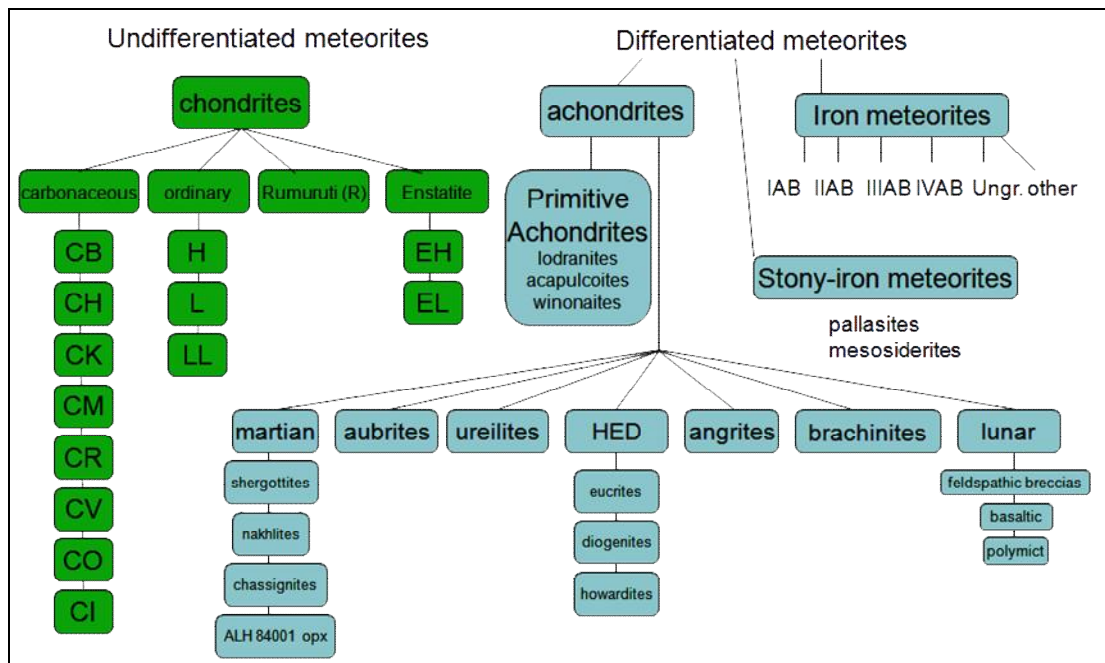


Figura 3. Clasificación meteorítica por composición y procedencia del programa de petrografía de fragmentos finos de la NASA.²⁷

En la Figura 3 se puede observar la clasificación meteorítica más actualizada. Las condritas pertenecen al grupo de los no diferenciados y son meteoritos cuyo origen se remonta a la formación del Sistema Solar, no han sufrido procesos de fusión y poseen menos de un 10 % de metal. Por el contrario, los diferenciados son aquellos que han sufrido un proceso de transformación y se clasifican en función del porcentaje de aleación hierro-níquel que posean (Fe-Ni). En este sentido, se puede hablar de los metálicos (90 % de aleación Fe-Ni), los metalorocosos (50 % de fracción rocosa y 50 % de aleación metálica) y las acondritas (menos del 1 % de aleación).²⁶

Centrándonos de nuevo en meteoritos procedentes de la Luna (todos ellos pertenecientes al grupo de las acondritas), desde el punto de vista litológico y composicional se pueden diferenciar tres tipos, las brechas anortosíticas, los basaltos y las brechas de impacto-fusión. Las primeras son comúnmente conocidas como brechas feldespáticas, teniendo alto contenido en Al_2O_3 (26-31 %) y menos FeO (3-6 %), es decir, ricas en plagioclasas y piroxenos. Los basaltos, en cambio, proceden de los *mares* lunares y son rocas ígneas extrusivas ricas en olivinos, silicatos, magnesio, hierro y sílice, que poseen fenocristales de olivino y augita y, en menor cantidad, cromita, ilmenita, apatito, troilita y metales de hierro y níquel. Estos, son cuantitativamente ricos en FeO (18-22 %), mientras que tienen algo menos de Al_2O_3 (8-10 %). Al grupo de los basaltos también pertenecen los gabros, caracterizados por enfriarse lentamente, siendo rocas ígneas intrusivas o plutónicas que también proceden de los *mares*, aunque son ricos en plagioclasas y piroxenos y, en menor proporción, óxidos de hierro y titanio. Finalmente, las brechas de impacto-fusión tienen una composición norítica (16 % Al_2O_3 , 11 % FeO) con altas concentraciones de elementos incompatibles (33 $\mu\text{g/g}$ Th).^{28,29}

Algunos meteoritos son brechas polimícticas con una composición sin identificar, ya que tienen una mezcla de brechas anortosíticas y de basaltos.^{28,29}

1.6. OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es llevar a cabo la caracterización geoquímica del meteorito lunar NWA 11273 utilizando técnicas analíticas de naturaleza no destructiva, empleadas en misiones espaciales que han realizado análisis en modo contacto.

De entre los posibles materiales geológicos a los que se tiene acceso desde el grupo de investigación en el que se ha desarrollado este trabajo, se seleccionó el mencionado meteorito lunar, NWA 11273, por no existir al día de hoy ninguna publicación científica que esclarezca su composición elemental y mineralógica al detalle.

El estudio se ha llevado a cabo por medio de dos técnicas analíticas no destructivas, ya que la preservación de la muestra para posteriores análisis es de gran importancia en los casos en los que la muestra es escasa. En primer lugar se ha hecho uso de la fluorescencia de rayos X para conocer su composición elemental y por ser una de las instrumentaciones pioneras en la exploración espacial (instrumento RIMFA de la misión L17/Lunokhod 1 a la Luna, e instrumentos APXS en las misiones Spirit, Opportunity y Curiosity a Marte y misión Yutu a la Luna). A su vez, se ha empleado la espectroscopia Raman para conocer la composición molecular del meteorito, ya que será la técnica más novedosa que incluirán los *rovers* que serán lanzados a Marte en el próximo año 2020.

2. DESARROLLO

2.1. DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA

En este trabajo se ha caracterizado la composición geoquímica de una muestra del meteorito lunar NWA 11273 cedido por el grupo de investigación IBeA.

Dicho meteorito se encontró en Abril del 2017 en Tindouf (Argelia), en el desierto del Noroeste de África (NWA), con una masa total de 2.81 Kg. Fue clasificado y aprobado, en Octubre de 2017, como una brecha feldespática por *The Meteoritical Society*.³⁰ Sin embargo, a día de hoy no existe ninguna publicación científica que estudie su geoquímica.

La muestra de la que se dispone es una lámina fina de dimensiones 2.1x1.9 cm y de peso 0.61 g, suponiendo un 0.02 % de la masa total de meteorito. Observando la Figura 4, se puede apreciar que la muestra posee fragmentos heterogéneos de color gris claro embebidos en una sección más oscura. Esta característica corrobora que se trata de una brecha, ya que esta se define como un conjunto de fragmentos de roca, con una morfología angular, cementados por una fina matriz que normalmente es vítrea o de diferente composición que los granos.³¹

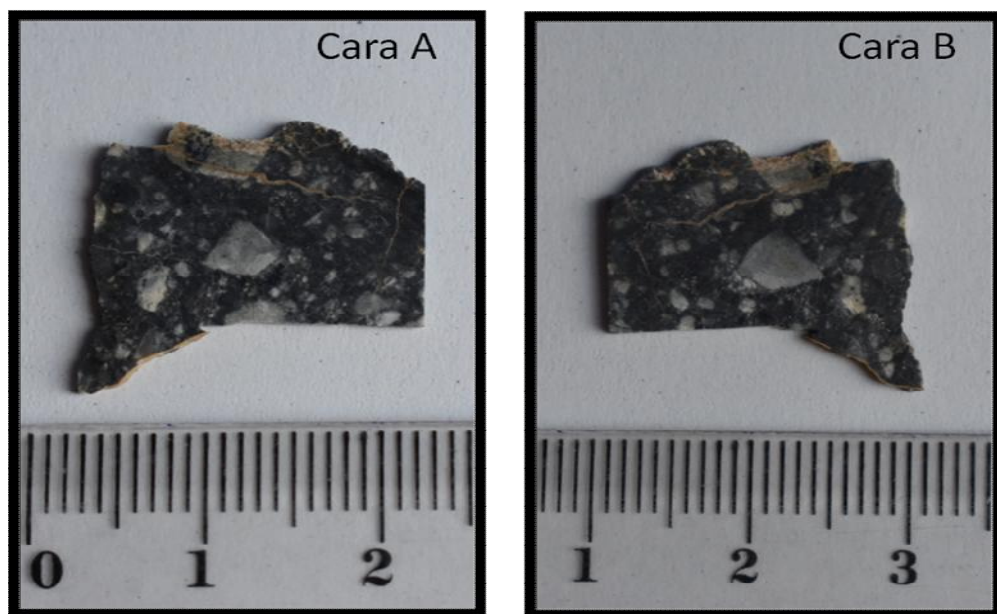


Figura 4. Muestra 625 del meteorito lunar NWA 11273. A la izquierda se encuentra la cara denominada como A y a la derecha la B.

Sabiendo que se trata de una brecha feldespática, se puede deducir que el material procede de la superficie lunar, del conjunto de materiales conocido como regolito. Sin embargo, la geomorfología de la Luna se basa en el movimiento de material desde sus profundidades hasta la superficie y viceversa, como consecuencia de los numerosos impactos que recibe. Es por ello que en el regolito, en donde predominan los feldespatos, pueda haber minerales propios del manto lunar, como los piroxenos u olivinos.

2.2. INSTRUMENTACIÓN

La muestra se analizó por medio de tres técnicas analíticas: el M4 Tornado, el espectrómetro Raman Renishaw RA-100 y el micro-espectrómetro Raman Renishaw inVia.

2.2.1. M4 Tornado

El espectrómetro de micro-fluorescencia de rayos X por energía dispersa (m-ED-XRF), conocido como M4 TORNADO, permite detectar elementos químicos con un número atómico (Z) superior a 10 (empezando por el sodio), ver Figura 5.

Este equipo dispone de dos tubos de rodio (Rh) refrigerados con aire.

Uno de los tubos permite trabajar en el rango de voltaje de 10 a 50 kV y de corriente de 100 a 700 mA. Asimismo, está montado sobre un colimador mecánico, permitiendo medir bajo una resolución lateral/espacial (punto) de 1 mm.

El segundo tubo de rodio trabaja entre los 10 y 50 kV y entre 100 y 600 mA. La lente policapilar consigue una resolución lateral de 25 μm para la línea $K\alpha$ del Mo.

La radiación fluorescente emitida por los elementos se recoge en un detector SSD que tiene un área de 30 mm^2 y una energía de 142 eV para la línea $K\alpha$ del Mn.

El sistema permite trabajar en condiciones de vacío para mejorar la detección de elementos ligeros ($Z < 16$). Con el objetivo de estabilizar el vacío en la cámara del espectrómetro donde se localiza la muestra a 20 mbar, se usa una bomba de diafragma MV 10 N VARIO-B.



Figura 5. Espectrómetro de micro-fluorescencia de rayos X por energía dispersa (m-ED-XRF), M4 TORNADO.

2.2.2. Espectrómetro Raman Renishaw RA-100

La técnica empleada para la caracterización de las distintas fases minerales es la espectroscopia Raman por microsonda. En la Figura 6 se muestra dicho equipo.

Para ello, se utilizó un espectrómetro portátil Renishaw RA 100 (Oxford, UK). Este trabaja con un láser de excitación de diodos de 785 nm y un detector CCD refrigerado mediante efecto Peltier. La potencia nominal de la fuente de excitación es de 150 mW, y unos filtros permiten trabajar a 1, 10 o 100 % de la potencia total para evitar transformaciones inducidas por la temperatura en la muestra.

Previo al análisis de la muestra, el espectrómetro se calibró utilizando la banda a 520 cm^{-1} de un chip de silicio.

Los espectros Raman se tomaron en un rango espectral de 200 a 2200 cm^{-1} y con una resolución espectral de 1 cm^{-1} . Para mejorar la relación señal/ruido, el tiempo de medida y las acumulaciones se tuvieron que optimizar. Aunque, por lo general, los tiempos de adquisición variaron entre 1-15 segundos y 5-15 acumulaciones.

Para enfocar el láser se utilizó una micro-cámara acoplada a objetivos de 20x y 50x, lo que permitió enfocar en un diámetro de menos de 20 μm y ayudó en la identificación de la composición de los gránulos presentes en la muestra.

Para la adquisición de los espectros se usó el software Wire™ 3.2 (Renishaw, UK) y para su interpretación se llevaron a cabo comparaciones con espectros de estándares puros recogidos en bases de datos y plataformas on-line como RRUFF.³²



Figura 6. Espectrómetro Raman portátil por microsonda, Renishaw RA-100.

2.2.3. Micro-espectrómetro Raman Renishaw InVia

El micro-espectrómetro Raman Renishaw inVia (Renishaw, UK), ver Figura 7, está equipado con dos láseres de excitación de diodos de 785 y 532 nm, así como con un detector CCD refrigerado por efecto Peltier. La potencia nominal de la fuente se puede modular para evitar la termo-descomposición de la muestra, usando entre un 0.0001 % y un 100 % de la potencia total. Este espectrómetro se utilizó, en parte porque está dotado de un laser diferente al espectrómetro anterior pero sobre todo porque la disposición de este equipo permite la realización de imagen Raman lo que nos ayudó a conocer la distribución de los compuestos en la masa meteorítica.

Al igual que en el RA 100, el inVia también se debe calibrar antes de las medidas,

ajustando la banda de 520 cm^{-1} correspondiente al silicio. Para ello se debe hacer un correcto enfoque con los microscopios y sus objetivos de 5x, 20x y 50x.

El rango espectral en este caso es mayor que en el anterior, pudiendo comenzar desde los 60 cm^{-1} y pudiendo alcanzar los 7000 cm^{-1} , dependiendo del objetivo del análisis, y con una resolución de 1 cm^{-1} .

Los datos se obtuvieron gracias al software Wire™ 4.2 (Renishaw, UK) y se pudieron interpretar haciendo uso de bases de datos de minerales puros, así como de la plataforma on-line RRUFF.³²

Los espectros Raman son herramientas potencialmente útiles respecto a la estructura, composición y estabilidad de los compuestos presentes en la muestra a analizar.



Figura 7. Micro-espectrómetro Raman, Renishaw inVia.

2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como el objetivo principal de este trabajo fue la caracterización geoquímica del meteorito lunar NWA 11273, este apartado se ha dividido en los resultados elementales, obtenido mediante la micro-fluorescencia de Rayos X, y los resultados moleculares (fases mineralógicas) obtenidos gracias a la espectroscopía Raman.

2.3.1. Resultados elementales

Un primer análisis realizado con el espectrómetro de micro-fluorescencia de Rayos X, ver Figuras 8 y 9, permitió observar el área donde se encuentra cada elemento en la superficie de la muestra. Una alta intensidad de color hace referencia a alta concentración de elemento, mientras que la baja intensidad a una menor concentración. De tal forma que en las zonas oscuras o negras no se presentan el elemento.

Es necesario remarcar que, para llevar a cabo este tipo de análisis, se colocó la muestra en un porta muestras. Por lo que, en algunas imágenes elementales el fondo aparece de color cuando debería ser negro. Ello se debe a que al seleccionar el área cuadrada para el análisis se tuvo que marcar irremediamente parte del porta muestras, ya que el contorno de la muestra es irregular.

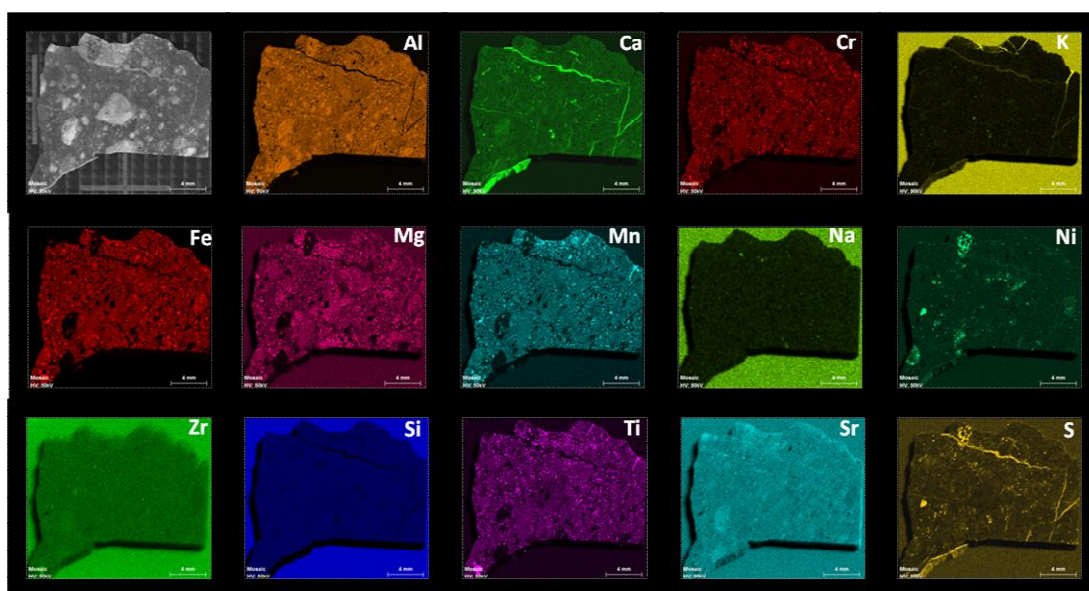


Figura 8. Ilustración de todos los elementos que componen la cara A del meteorito, así como una primera imagen de la muestra sin elemento.

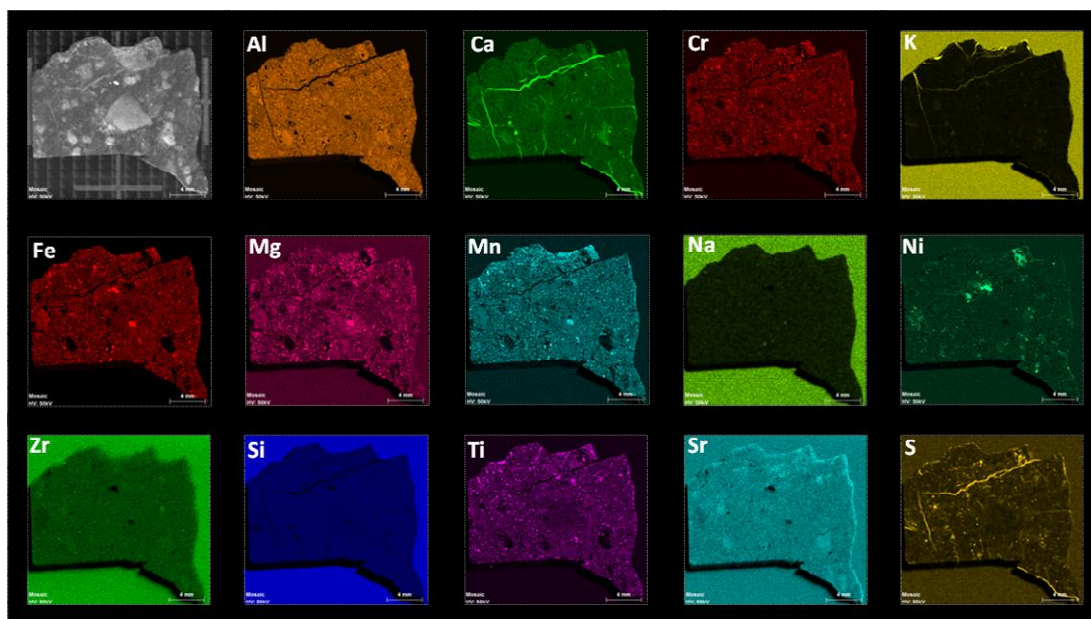


Figura 9. Ilustración de todos los elementos que componen la cara B del meteorito, así como una primera imagen de la muestra sin elemento.

La Tabla 2 muestra el intervalo de porcentajes en peso de cada elemento.

Tabla 2. Porcentaje en peso medio de los elementos que componen el meteorito.

Elemento	Intervalo % Peso	
	Valor inferior	Valor superior
Aluminio	0.999	29.804
Calcio	9.212	94.573
Cromo	0.003	0.693
Potasio	-	3.950
Hierro	0.039	50.923
Magnesio	-	16.437
Manganeso	0.006	0.308
Sodio	-	16.002
Níquel	0.002	3.589
Zirconio	0.002	0.193
Silicio	2.314	63.522
Titanio	0.004	3.071
Estroncio	0.011	0.122
Azufre	-	0.882

No fue conveniente calcular un valor medio debido a que el meteorito es una muestra de composición heterogénea en cada punto, por lo que estimar un valor medio sería inapropiado.

Tras obtener una primera noción de los elementos existentes, se llevó a cabo un trabajo más exhaustivo en donde se seleccionaron puntos de interés para realizar análisis puntuales. Para esta selección se siguió el criterio de analizar zonas donde los elementos coexistían y donde no coexistían, y así observar diferencias o similitudes.

De esta forma, en la Figura 10A se puede ver cómo el calcio (azul) coincide con el azufre (amarillo) en las grietas, adoptando un color blanquecino, hecho que puede estar relacionado con la meteorización que ha podido sufrir el meteorito. A su vez, en la Figura 10B se aprecia cómo el azufre y el níquel (rojo) coincidían en el interior, creando un color anaranjado, hecho relacionado con la composición de la muestra.

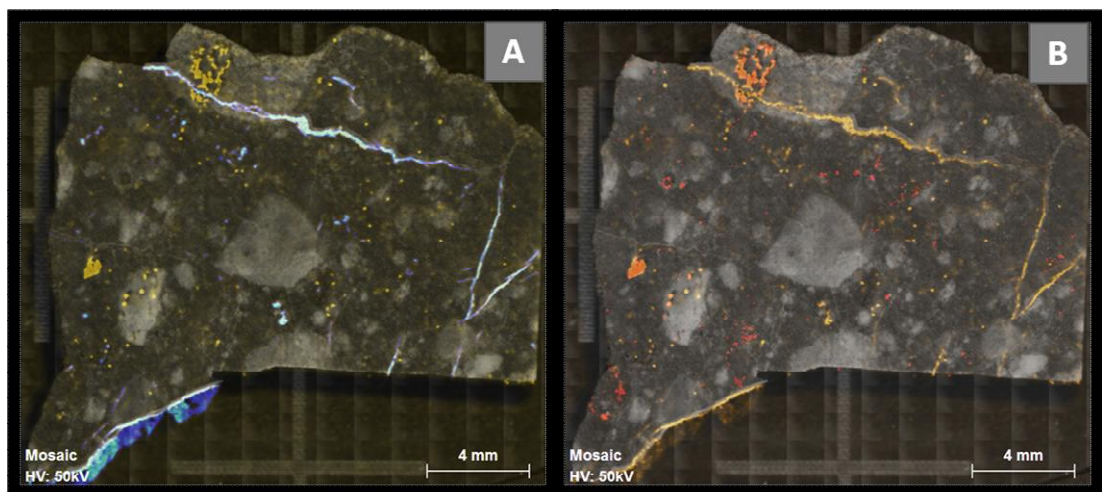


Figura 10. (A) Imágenes elementales superpuestas del azufre en amarillo y del calcio en azul, cuya zona común es blanquecina. (B) Imágenes superpuestas del azufre en amarillo y del níquel en rojo, formando un color común anaranjado.

Con los análisis puntuales se obtuvo que en la región superior de la muestra, ver Figura 11A, fue donde se obtuvieron los datos más relevantes. En ella había una grieta (coexistencia de calcio y azufre), una región oscura (predominancia del aluminio, el níquel y el azufre) y, a su alrededor, una zona de aspecto claro (los elementos mayoritarios eran hierro, magnesio y manganeso). Los resultados medios obtenidos en

dicha región se muestran en la Tabla 3, junto con su error asociado. Los valores sirvieron para complementar las fases minerales encontradas.

Generalmente, en ambas caras existían las mismas apreciaciones, a excepción de una región únicamente metálica en la cara B, ver Figura 11B, en donde coexistían el hierro y el níquel. En la Tabla 3 también se encuentran los resultados elementales obtenidos en el punto de interés.

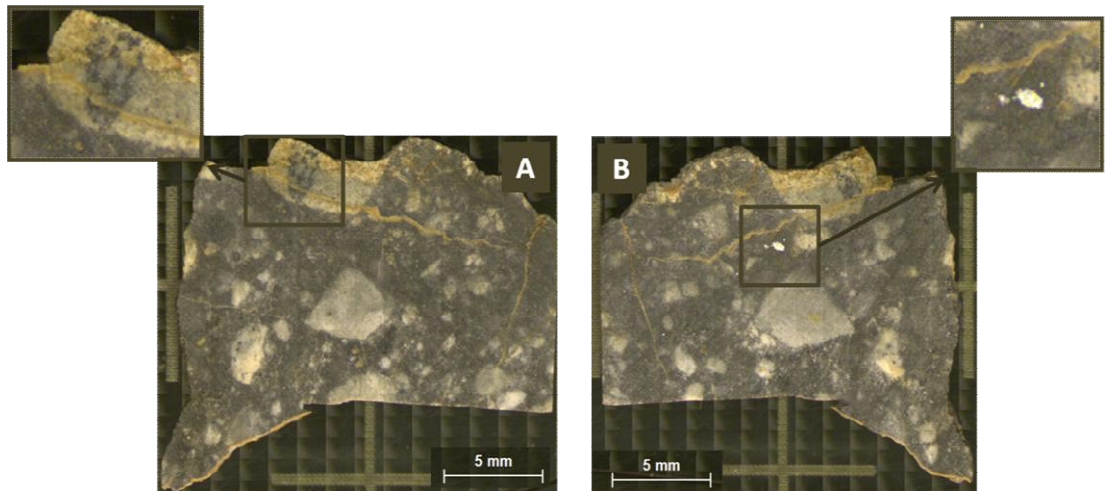


Figura 11. (A) Ilustración de la región en la que existe una grieta principal, una zona oscura con níquel, aluminio y azufre, y la zona clara con hierro, manganeso y magnesio. (B) Hace referencia a la zona metálica de la cara B del meteorito.

Tabla 3. Porcentaje elemental en peso de zonas de interés, como la grieta superior, la región metálica de la cara B o las secciones oscuras y claras. Generalmente, las zonas diferentes de la Figura 11.

	%Peso Grieta	σ_{Grieta}	%Peso S.Clara	σ_{Clara}	%Peso S.Oscura	σ_{Oscura}	%Peso R.Metálica	$\sigma_{\text{Metálica}}$
Aluminio	4.08	0.21	27.1	1.4	28.1	1.4	13.14	0.66
Calcio	81.4	4.1	25.0	1.3	36.3	1.8	9.21	0.46
Cromo	0.074	0.004	0.048	0.002	0.006	0.001	0.100	0.005
Potasio	0.060	0.003	0.147	0.007	0.019	0.001	0.131	0.007
Hierro	6.63	0.33	11.41	0.57	0.373	0.019	50.9	2.6
Magnesio	1.82	0.09	2.55	0.13	-	-	4.49	0.22
Manganeso	0.180	0.009	0.142	0.007	0.132	0.007	0.076	0.004
Sodio	0.185	0.009	0.024	0.001	0.227	0.011	-	-
Níquel	0.031	0.002	0.009	0.001	0.042	0.002	3.59	0.18
Zirconio	0.010	0.001	0.022	0.001	0.010	0.001	0.008	0.001
Silicio	4.97	0.25	33.4	1.7	34.5	1.7	17.31	0.86
Titania	0.147	0.007	0.083	0.004	0.093	0.005	0.094	0.005
Estroncio	0.100	0.005	0.057	0.003	0.064	0.003	0.041	0.002
Azufre	0.296	0.015	-	-	0.255	0.013	0.882	0.044

Los valores obtenidos en la grieta y en las secciones clara y oscura sirvieron para corroborar que los minerales encontrados mediante el instrumento Raman coincidían con la composición elemental. Dichos hallazgos se muestran en el siguiente apartado.

Sin embargo, los datos numéricos de la región metálica no se complementan con la técnica Raman ya que, al no poseer enlaces covalentes que puedan vibrar, los metales y sus aleaciones no producen un espectro Raman.

En dichos valores se pudo apreciar que las concentraciones de los elementos níquel y hierro eran destacablemente mayores que en el resto de análisis puntuales. De tal forma que se llevó a cabo una búsqueda bibliográfica de las diferentes aleaciones de hierro-níquel presentes en meteoritos. Encontrándose que los meteoritos metálicos suelen contener aleaciones hierro-níquel conocidas como camacita y taenita, mientras que si se encuentran juntas forman una textura llamada plesita.

Cuando la proporción de hierro es muy superior a la de níquel, en torno a los 90:10, el mineral es camacita y cuando la composición de níquel aumenta, 80:20, se trata de taenita. En la región metálica del meteorito había 50.92 % de hierro y 3.59 % de níquel. De tal forma que la proporción entre ellos es de 93:7, tratándose de camacita.

Como se puede contemplar en la Figura 11B, la región metálica está en el interior del meteorito, por lo que las alteraciones producidas por las altas presiones y temperaturas no llegaron a transformar la zona interna del mismo, conservándose las fases metálicas.

2.3.2. Resultados moleculares (fases minerales)

Para complementar la información elemental, se llevaron a cabo análisis moleculares con los equipos de espectrometría Raman explicados en el apartado 2.2 de Instrumentación.

En un primer momento se analizaron las zonas que aparentemente eran significativas, como las manchas blanquecinas, las oscuras y las marrones. Sin embargo, lo que superficialmente era diferente, molecularmente no lo era, no encontrándose ningún mineral.

Por esta razón, se fueron estudiando las zonas de interés obtenidas con la microfluorescencia de Rayos X. Tras mapear y llevar a cabo análisis puntuales por toda la superficie del meteorito, se encontraron anortita, piroxenos y olivinos como los minerales más abundantes y principales.

La zona en la que mejor se aprecian dichos compuestos fue en la región de la Figura 11A, en la cual también se encontraron otras moléculas de gran interés químico, como calcita y un sulfato.

Adicionalmente, se encontró zircón y hematita en análisis puntuales llevados a cabo en la zona izquierda central de la cara A del meteorito.

▪ ANORTITA

Los feldespatos son una familia de minerales aluminio y tectosilicatos, cuya fórmula química genérica es $(K, Na, Ca, Ba, NH_4)(Si, Al)_4O_8$. Se trata de minerales mixtos

compuestos por ortoclasa o feldespatos potásicos (KAlSi_3O_8), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Aquellos con composición entre anortita y albita se conocen como plagioclasas, mientras que si la composición es entre la albita y el feldespato potásico se conocen como feldespatos alcalinos.

A su vez, las plagioclasas son un conjunto de seis minerales que se diferencian según el porcentaje de albita y de anortita que contengan. En la Figura 12 se muestra el diagrama ternario de los feldespatos, así como la línea de las plagioclasas.³⁵

Como bien se ha explicado anteriormente, el meteorito pertenece al grupo de las brechas feldespáticas o también conocidas como brechas anortosíticas, siendo este mineral el mayoritario por toda la superficie de la muestra. La figura 13 representa el espectro Raman obtenido en la mayoría de mapeos y correspondiente a la anortita. Según la base de datos RRUFF³², las bandas de dicha plagioclase son 505.15, 487.85, 280.63, 559.45, 682.63 y 764.17 cm^{-1} , coincidentes con las obtenidas experimentalmente.

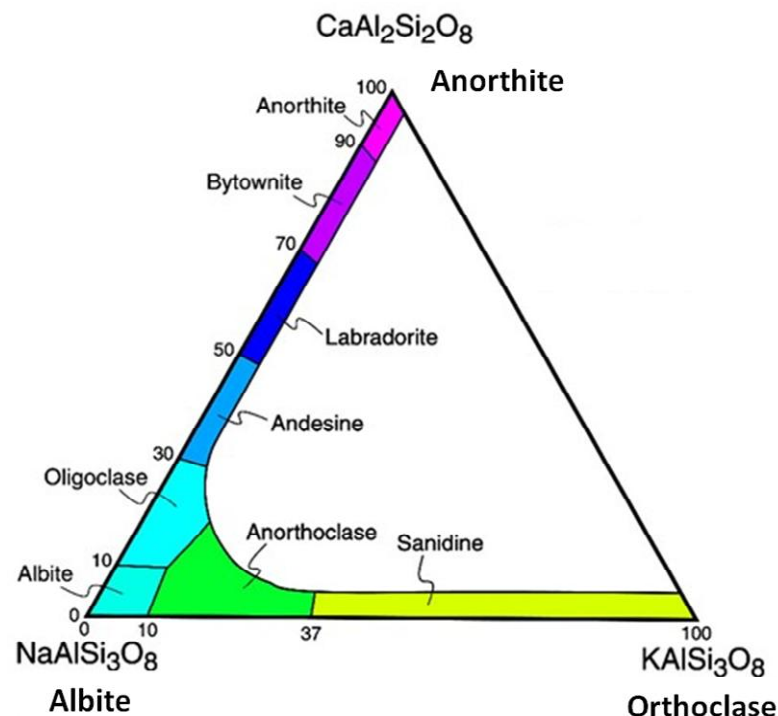


Figura 12. Diagrama ternario de los feldespatos, incluyendo la línea albita-anortita de las plagioclasas.³⁵

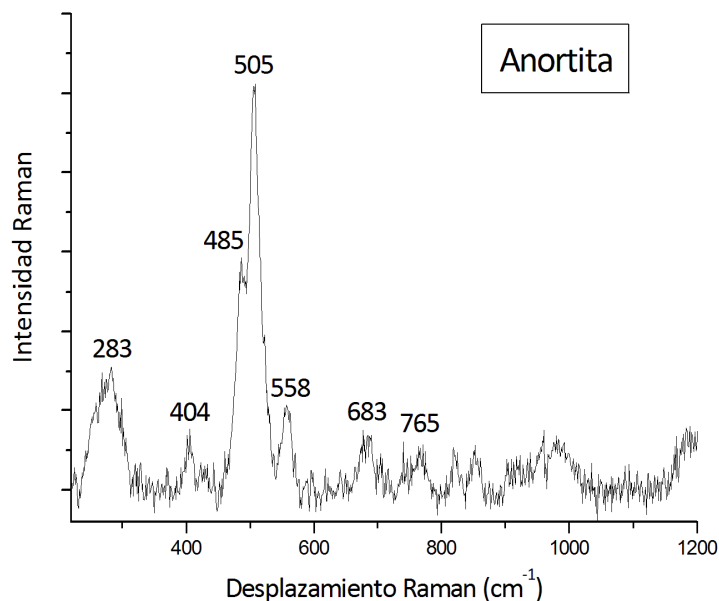


Figura 13. Espectro Raman de la anortita, junto con una pequeña concentración de olivino. Obtenido en el mapeo de la zona 11A.

Los resultados elementales mostraron que esa zona contenía calcio, aluminio y silicio, por lo que son consistentes con lo obtenido molecularmente.

▪ PIROXENO

A parte de la anortita, también se encontraron diferentes piroxenos. Entendiéndose por piroxeno como un grupo de silicatos formados como consecuencia del enfriamiento y solidificación del magma, ya sea del material que llega fundido a la Tierra o de los orígenes del Sistema Solar.

La fórmula genérica de la familia de los piroxenos es $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Na}, \text{Li})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Sc}, \text{Ti})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$ y todos tienen una estructura común formada por tetraedros de sílice. Sin embargo, se diferencian según el sistema en el que cristalicen, hablando de clinopiroxenos y de ortopiroxenos. Algunos ejemplos de clinopiroxenos son la augita, el diópsido o la espodumena, caracterizados por cristalizar monoclinicamente. Mientras que los ortopiroxenos son la broncita, la enstatita o la hiperstena, cuya peculiaridad es que cristalizan ortorrómbicamente.

Los espectros Raman de la familia de los piroxenos tienen cinco regiones muy similares, la banda más intensa cercana a los 1000 cm^{-1} , la siguiente banda más fuerte ronda los 670 cm^{-1} , siguiéndola un grupo de picos de intensidad media entre los $300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ y, finalmente, unos picos pequeños cerca de los 500 cm^{-1} y los 250 cm^{-1} . Estas dos últimas bandas no se suelen ver en los espectros ya que son tapadas por el ruido del equipo, a no ser que estén en una muy alta concentración.

El número de onda al que salen las bandas en cada tipo de piroxeno varía en función del contenido de cationes que posea, siendo más notorio en las bandas más intensas a 1000 y 670 cm^{-1} , por ejemplo, ambas bandas se mueven a la izquierda cuando aumenta el contenido de cationes hierro. También dependen del sistema en el que cristalicen, los ortopiroxenos tienen un hombro en la banda de 670 cm^{-1} , a diferencia de los clinopiroxenos que sólo poseen un único pico.

El piroxeno que más se encontró en los análisis Raman de la muestra fue el ortopiroxeno, ver Figura 14. Según Alian Wang y colaboradores³⁶, el ortopiroxeno tiene bandas a 1004 , 678 , 660 y 335 cm^{-1} .

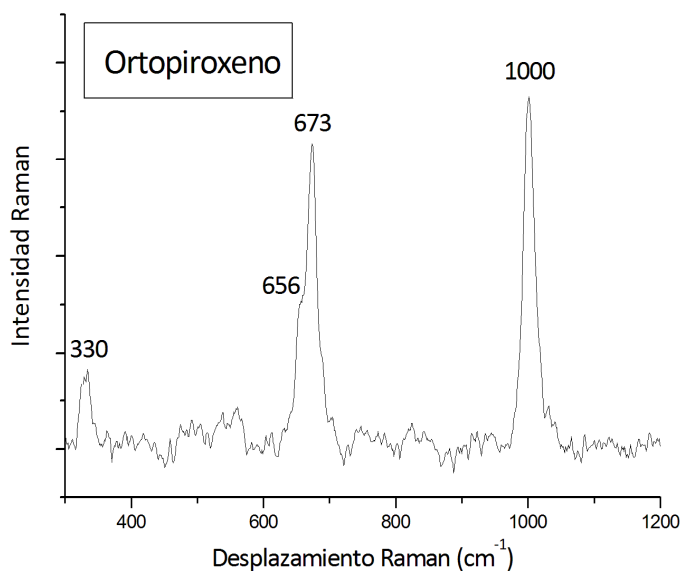


Figura 14. Espectro Raman del ortopiroxeno obtenido en el mapeo de la zona 11A.

Se trata de un ortopiroxeno, sin embargo, no es posible identificar exactamente el tipo del que se trata, ya que todos tienen bandas muy similares.

A parte del ortopiroxeno también se encontró clinopiroxeno, cuyo espectro se encuentra en la Figura 15. En él se puede observar cómo la banda a 664 cm^{-1} no tiene hombros y que la banda más intensa aparece a los 1010 cm^{-1} , lo que indica bajo contenido en hierro.

Según la base de datos RRUFF³² el clinopiroxeno augita tiene bandas Raman a 1009.0 , 663.7 , 390.2 y 325.3 cm^{-1} . Bandas coincidentes con las encontradas experimentalmente.

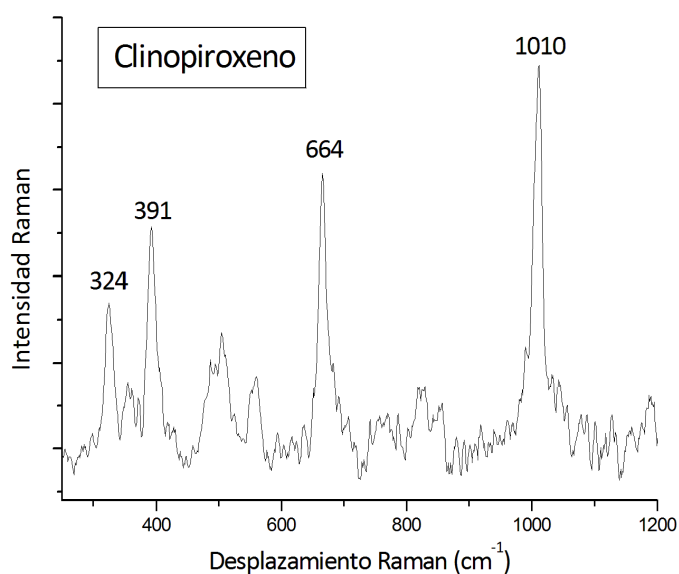


Figura 15. Espectro Raman de la augita, junto con anortita. Obtenido en el mapeo de la zona 11A.

Los clinopiroxenos tienen espectros Raman más variados que los ortopiroxenos, ya que el rango composicional de sus cationes es muy amplio. En la Figura 16 se muestra el diagrama ternario de los clinopiroxenos, en el cual se necesita conocer la composiciones de los cationes calcio, magnesio y hierro.³⁷

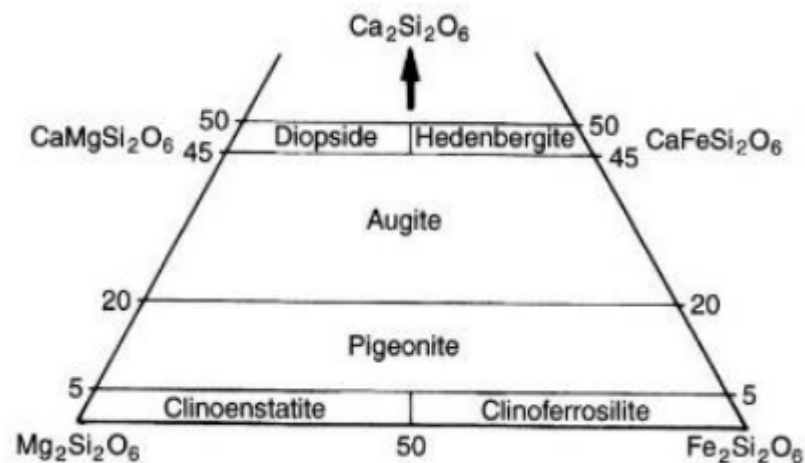


Figura 16. Diagrama de los piroxenos ricos en calcio, hierro y magnesio.³⁷

Se dedujo que se trataba de augita porque es uno de los piroxenos más comunes en los meteoritos lunares ya estudiados. Sin embargo, no se podría emplear el diagrama de la Figura 16 debido a que en la zona de la Figura 11A se llevó a cabo un mapeo y, en consecuencia, no se conoce el punto exacto del espectro ni el porcentaje en peso de los cationes presentes.

▪ OLIVINO

Otro de los elementos más comunes en los meteoritos lunares son los olivinos. Se trata de ortosilicatos, tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ unidos entre sí por enlaces covalentes que cristalizan ortorrómbicamente. Su fórmula química es X_2SiO_4 , siendo X los cationes hierro o magnesio. Suelen estar formados por una mezcla entre silicatos de magnesio (forsterita, Fo, Mg_2SiO_4) y de hierro (fayalita, Fa, Fe_2SiO_4).

Su espectro Raman, ver figura 17, es muy peculiar debido a que posee dos bandas muy intensas. La primera se encuentra cerca de los 820 cm^{-1} y la segunda próxima a los 850 cm^{-1} .

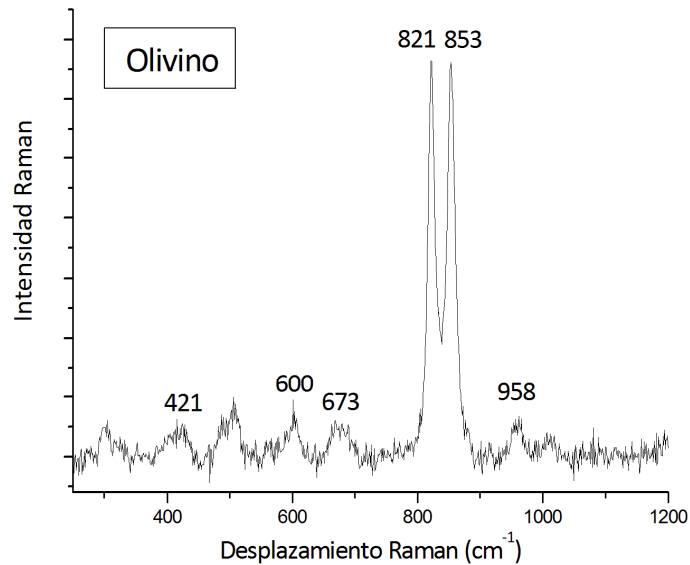


Figura 17. Espectro Raman de los olivinos. Así mismo, se pueden apreciar a las bandas del piroxeno y de la anortita pero a baja intensidad.

La variación de la posición de dichas bandas depende de la proporción de forsterita y de fayalita que posean. Para poder calcular el porcentaje de ambos silicatos presentes en el meteorito se hizo una recopilación de la posición a la que salían las dos bandas principales de todos los espectros en los que aparecía olivino (aproximadamente cien espectros).

$$Fo (\sim 820) \quad y = 0.0006 x^2 + 0.0257 x + 815.55 \quad (1)$$

$$Fo (\sim 850) \quad y = 0.0002 x^2 + 0.1667 x + 838.22 \quad (2)$$

Con la Ecuación (1) del calibrado³⁸ y con la posición de la primera banda como valor de y , se pudo conocer el porcentaje en peso del silicato de magnesio, forsterita. Al igual que con la Ecuación (2) y con la segunda banda de los olivinos.

Con los valores de concentración obtenidos se calculó la concentración media de forsterita y para establecer el rango del magnesio, se seleccionó la concentración más baja y la más alta. Concluyendo que el meteorito tiene olivinos cuya composición va desde $Fe_{56}Fa_{44}$ hasta $Fe_{83}Fa_{17}$.

El hecho de que posea mayor proporción de silicato de magnesio que de hierro indica que el material que se desprendió al impactar el cuerpo celeste contra la Luna no provenía mayoritariamente del núcleo ferroso, sino del manto rico en magnesio y de la corteza lunar. Observación reforzada con el hecho de que sólo se encontró camacita en una región pequeña del meteorito.

▪ CALCITA

La calcita [CaCO_3] presente en el meteorito probablemente no proviene de la Luna, sino de la meteorización que ha sufrido la muestra en la Tierra. Es decir, la formación de los carbonatos se debe a la unión entre iones de calcio Ca^{2+} con iones bicarbonato HCO_3^- en disolución, a un pH superior a 8. Mientras que la precipitación de los mismos comienza en el momento en el que las grandes cantidades de ambos iones saturan el medio.

En la Figura 18 se encuentra el espectro de la calcita. Presenta bandas que coinciden con las teóricas de RRUFF³²: 1087.0, 280.9 y 711.8 cm^{-1} .

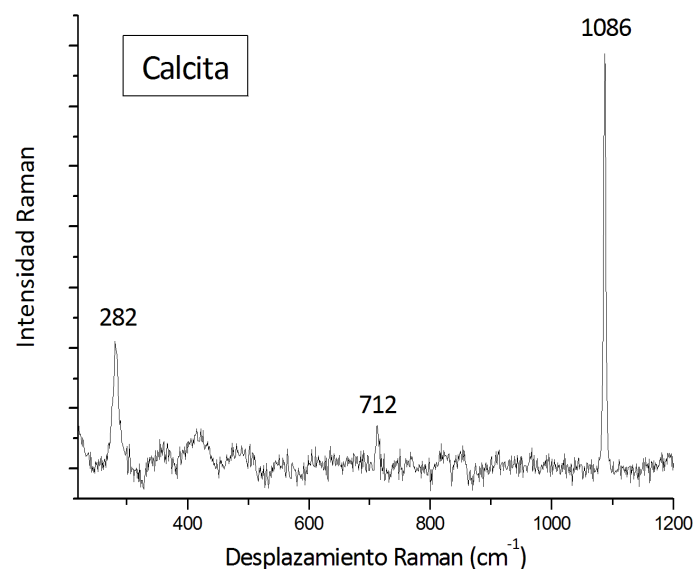


Figura 18. Espectro Raman de la calcita obtenido en la región de la Figura 11A. En él también se aprecian a baja intensidad las bandas del olivino.

Como en la Luna no ha existido presencia de agua en los últimos millones de años, se considera que la calcita provenga de procesos de meteorización terrestre. Dicha deducción es lógica ya que si se observan las imágenes elementales de las Figuras 8 y 9, la mayor concentración de calcio se encuentra en las grietas de la muestra.

▪ SULFATO

La última de las moléculas encontradas en la región de la Figura 11A fue un sulfato. En su espectro Raman, Figura 20, tan sólo se puede apreciar con nitidez la banda principal a 989 cm^{-1} , correspondiente al anión SO_4^{2-} . El hecho de no conocer las bandas secundarias imposibilita la identificación del catión que lo acompaña.

Se llevó a cabo un análisis muy riguroso buscando los minerales formados por iones sulfato y por todos los cationes que se registraron en el análisis elemental. Así mismo, se buscaron sus espectros Raman junto con sus bandas más intensas, con el fin de encontrar bandas secundarias para identificar el compuesto.

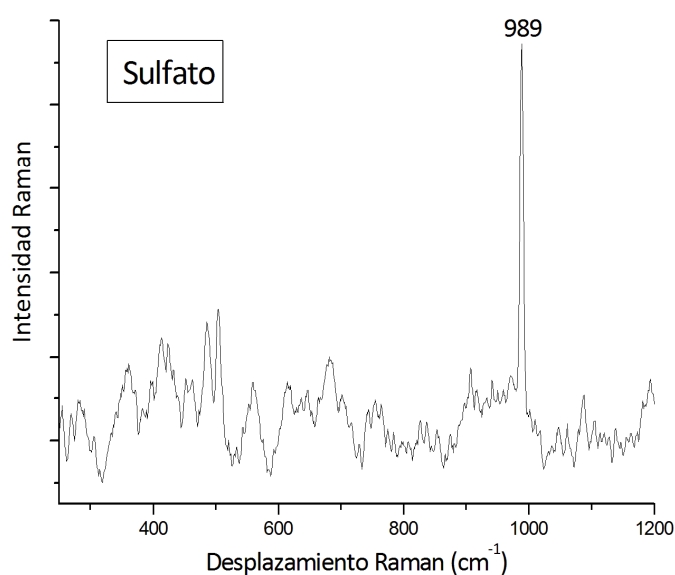


Figura 20. Espectro Raman del sulfato con poca concentración de anortita.

Se analizaron numerosos espectros como el de la rozenita $[\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, la retgersita $[\text{Ni}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, la epsomita $[\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ o la aluminita $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$, entre otros. Por sorpresa, todos los espectros tenían la misma

forma, con una banda principal cerca de los 990 cm^{-1} y otra de muy baja intensidad entre los 440 y los 470 cm^{-1} . Concretamente, la rozenita a 990 y 476 cm^{-1} , la retgersita a 986 y 464 cm^{-1} , la epsomita a 983 y 466 cm^{-1} y la aluminita a 992 y 440 cm^{-1} .³² De todos ellos, el más probable es la rozenita.

Aunque no se pudo identificar el compuesto sulfatado con certeza, se debe suponer que dicho sulfato tenía influencia terrestre, ya que todos los sulfatos encontrados en las bases de datos poseían moléculas de agua de hidratación.

Las fases minerales explicadas hasta el momento han sido las encontradas en la región de la Figura 11A. Para poder sacar conclusiones acerca de donde se sitúa cada uno de ellos se ha incluido en la Figura 19 una representación de la distribución de cada mineral en el área mapeada.

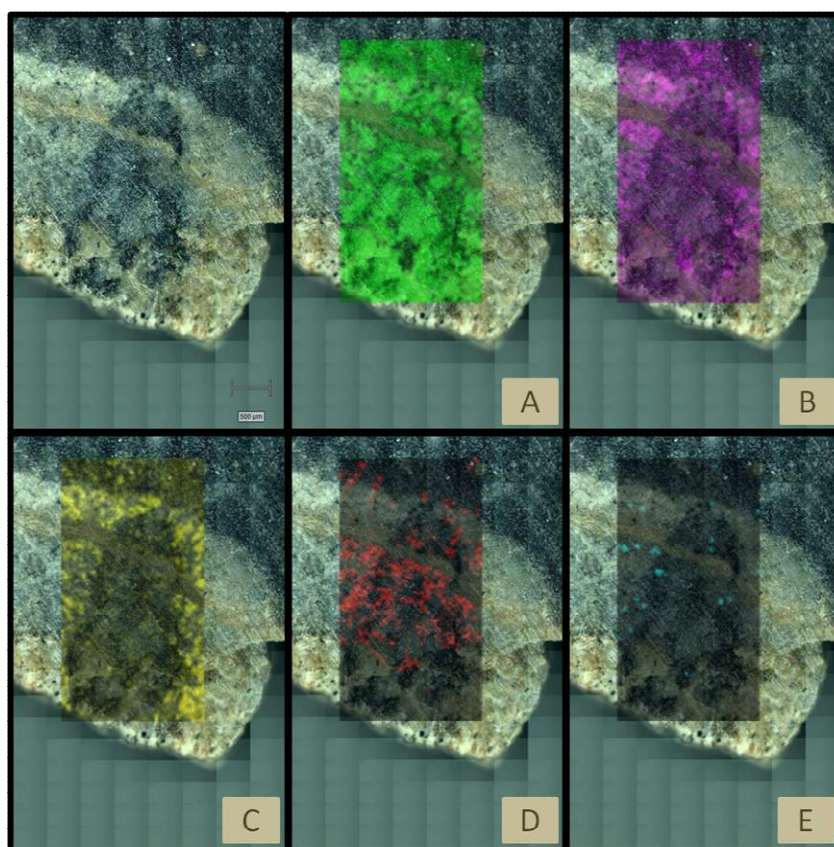


Figura 19. Imagen Raman de la zona mapeada (excepto la grieta), con anortita (área verde, A), piroxenos (área magenta, B), olivinos (área amarilla, C), calcita (área roja, D) y sulfatos (área cyan, E).

En ella se puede apreciar cómo la mayoría de la superficie contiene anortita y piroxenos. Mientras que en menor concentración olivino y calcita. Puntualmente se encuentran sulfatos, que como bien se ha dicho anteriormente está ligado a la meteorización terrestre.

A diferencia de lo esperado, se puede observar que la grieta no presenta color. Ello se debe a que las condiciones de mapeo eran adecuadas para la superficie genérica pero no para la grieta, provocando un incorrecto enfoque e imposibilitando el mapeo de la grieta. De esta forma, se llevaron a cabo análisis puntuales por todas las grietas del meteorito, en sus condiciones óptimas, encontrando calcita siempre.

▪ HEMATITA

El análisis Raman también permitió identificar hematita [Fe_2O_3] mediante análisis puntuales. Sin embargo, dicho óxido de hierro no se encontró en ninguno de los retornos de muestra a la Tierra en las misiones *Apolo* ni en los análisis llevados a cabo sobre la superficie lunar por medio de *rovers*. Ello que se debe a que la atmósfera lunar no es oxidante, por lo que el hierro metálico no llega a oxidarse. De tal forma que la hematita es otro caso de alteración terrestre en la muestra de meteorito.

En la Figura 20 se pueden apreciar las bandas Raman que posee la hematita. Según los investigadores Froment, Tournié y Colombari³⁹, la banda principal del óxido de hierro aparece a 390 cm^{-1} , mientras que las secundarias a 225, 405, 605 y 495 cm^{-1} . Puede aparecer, según la longitud de onda del láser de excitación (785 nm o superiores), una banda muy intensa pero ancha cerca de los 1310 cm^{-1} , banda que no se aprecia con el láser de 532 nm usado en este trabajo.

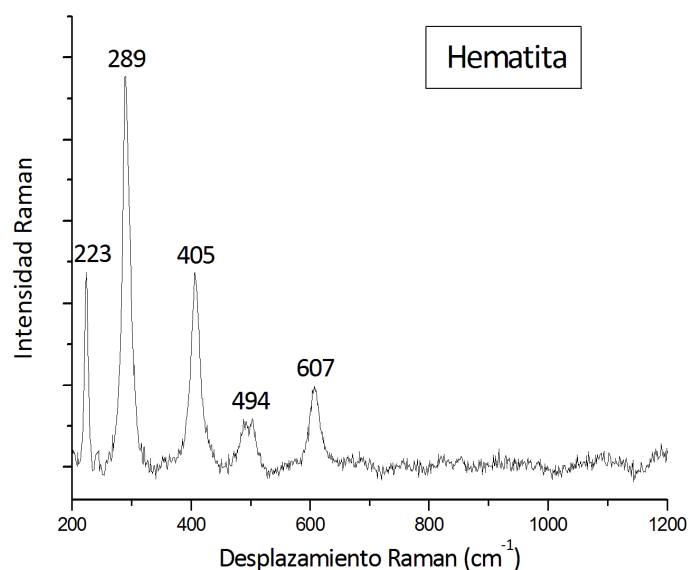


Figura 20. Espectro Raman del óxido de hierro, hematita, de un análisis puntual.

▪ ZIRCÓN

El último compuesto encontrado en el meteorito fue el zircón . También se trata de un ortosilicato, concretamente de un silicato de zirconio [ZrSiO_4]. Se le considera uno de los minerales más antiguos de la Tierra, siendo uno de los más abundantes en la corteza terrestre ya que se forma al cristalizar las rocas magmáticas.

Según Zhang y colaboradores⁴⁰, la banda principal aparece a 1008 cm^{-1} , mientras que las secundarias a 335 , 439 y 975 cm^{-1} . En la Figura 21 se aprecia el espectro Raman obtenido, donde se observa un desplazamiento de la banda principal.

La variación de la posición de las bandas en el zircón permite definir la presión con la que el cuerpo celeste impactó contra la Luna. En la superficie lunar el zircón se encontraba en su forma cristalina natural. Sin embargo, el impacto del cuerpo celeste provocó altas presiones y temperaturas, produciendo cambios en la estructura de los minerales, como la transformación del zircón a zircón de impacto.

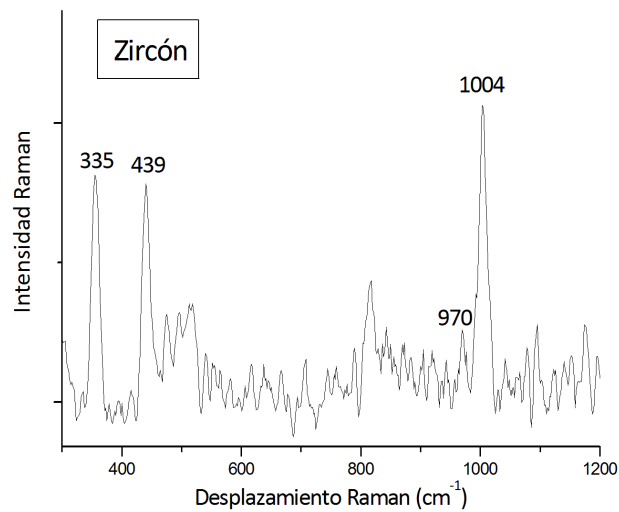


Figura 21. Espectro Raman del zircón con baja concentración de anortita.

Una presión superior a los 30 GPa provocaría el inicio de la transformación del zircón a reidita [ZrSiO_4], mientras que el cambio completo tendría lugar a los 53 GPa. Dicho cambio se manifiesta en el espectro Raman con la desaparición de la banda a 1008 cm^{-1} .⁴¹

Sin embargo, experimentalmente se observa que la banda principal del zircón se mantiene, aunque desplazada a 1004 cm^{-1} . Según Gucsik y colaboradores⁴², por cada 10 GPa de presión, la banda principal baja su número de onda en el espectro Raman dos unidades. Relación que se cumple hasta los 40 GPa, presión a la que la banda característica del zircón desaparece por la formación de reidita.

Como la diferencia entre la banda del zircón natural (1008 cm^{-1}) y el zircón de impacto del meteorito NWA 11273 (1004 cm^{-1}) es de 4 cm^{-1} , se puede concluir que el meteorito sufrió un impacto de aproximadamente 20 GPa.

3. CONCLUSIÓN

La caracterización geoquímica del meteorito lunar NWA 11273 se llevó a cabo mediante dos técnicas analíticas no destructivas, la primera es una de las técnicas pioneras en el estudio del espacio, la micro-fluorescencia de Rayos X, y la segunda es más novedosa, la espectrometría Raman. Dichas técnicas permitieron identificar la composición elemental y molecular de la muestra.

Así mismo, la caracterización permitió profundizar acerca de los minerales originales que forman la Luna. Así como los minerales que han sufrido alteraciones en el viaje de llegada a la Tierra y los que se han generado como consecuencia de la meteorización terrestre.

Respecto a los minerales procedentes de la Luna, los que mayoritariamente se encontraron fueron las plagioclasas, los piroxenos y los olivinos, cuyo origen reside en el manto y en la corteza lunar. La plagioclasea encontrada se pudo identificar mediante su banda Raman más característica a 505 cm^{-1} junto con su hombro a 485 cm^{-1} . Como bien se ha explicado anteriormente, las bandas Raman de los piroxenos varían en función de su composición catiónica y del sistema en el que cristalicen, encontrándose tanto ortopiroxenos como clinopiroxenos. Finalmente, gracias al calibrado empleado sobre los espectros Raman, se pudo identificar que en los olivinos había más concentración de silicato de magnesio que de hierro, pese a que elementalmente hubiera mayor cantidad de hierro que de magnesio en el conjunto del meteorito. Gracias a dicho estudio, la espectroscopía Raman no solo sirvió para identificar el compuesto (olivino), sino también para cuantificar el intervalo de la mezcla de silicatos magnesio y hierro desde $\text{Fo}_{56}\text{Fa}_{44}$ hasta $\text{Fo}_{83}\text{Fa}_{17}$.

Adicionalmente, se encontró camacita sólo en unos puntos de una región del meteorito. Se pudo identificar gracias al análisis semi-cuantitativo de la micro-fluorescencia de Rayos X. Sin embargo, su origen en el meteorito no está claro ya que puede proceder tanto del núcleo lunar rico en hierro, como del cuerpo celeste que impactó contra la Luna provocando la inclusión de algunos componentes.

Finalmente, se encontró zircón, uno de los minerales característicos de la corteza terrestre. Se pudo deducir que la presión con la que impactó el gran meteorito sobre la superficie lunar, para generar los fragmentos del NWA 11273, fue de 20 GPa, formándose así zircón de impacto. Al variar las bandas Raman del zircón encontrado respecto al de la bibliografía se pudo decir que la presencia de dicho mineral pertenece a la Luna y no a las alteraciones sufridas en la Tierra. Tiene sentido ya que la Luna y la Tierra tiene orígenes comunes, compartiendo así algunos de los minerales.

Inicialmente, se sabía que el meteorito provenía del regolito lunar rico en feldespatos. Sin embargo, el hecho de encontrar un alto contenido en piroxenos y olivinos hace que se cuestione el origen de dicho meteorito. Ya que ambos minerales son propios de los meteoritos basálticos y, en consecuencia, tienen su origen en los mares lunares.

Como consecuencia del impacto, se generó el meteorito y un cráter en la superficie lunar que se rellenó con material del interior, formando un nuevo *mar*.

Una vez identificadas las fases minerales originarias de la Luna y del cuerpo celeste que la impactó, se procedió a investigar la presencia del sulfato en el meteorito. Descubriéndose que nunca antes se había encontrado un sulfato en la Luna, por lo que sería conveniente complementar la información obtenida mediante espectroscopía Raman con otras técnicas que pudieran identificar el sulfato. De esta forma se podría decir si su origen es lunar o una contaminación terrestre.

Como consecuencia de la meteorización terrestre, algunas de las fases minerales de hierro presentes en el meteorito se oxidaron a hematita. Otro de los minerales detectados fue la calcita. Sin embargo, no se puede afirmar que su origen sea sólo terrestre hasta que no se lleve a cabo un análisis isotópico del oxígeno, para saber si proviene de la Luna o de la Tierra.

Con toda la información obtenida se ha podido caracterizar la mayoría de las fases minerales del meteorito NWA 11273, del cual no existe ninguna publicación científica por su reciente descubrimiento en el noroeste de África.

3.1. TRABAJOS FUTUROS

De cara al futuro sería muy interesante continuar con la caracterización al detalle del meteorito NWA 11273, ya que queda por identificar el tipo de sulfato encontrado y quizá sulfuros. Para ello se propone llevar a cabo el estudio del meteorito usando técnicas complementarias a la micro-fluorescencia de Rayos X y a la espectroscopía Raman de alta resolución, como la espectroscopía por reflectancia en el infrarrojo cercano (NIR) o por FTIR sobre reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). Esta última permite la detección de moléculas orgánicas.

Así mismo, se debe profundizar en el estudio de la presencia de camacita. Sabiéndose hasta el momento que el cuerpo celeste que impactó contra la Luna lo hizo con una presión de 20 GPa. Sin embargo, como se puede ver en el esquema de la Figura 22, parte del cuerpo penetró en la superficie lunar llegando a fundirse por las altas presiones y temperaturas. Mientras que el resto se proyectó al exterior formando los eyecta de impacto, soliendo ser tectitas (material amorfo) o brechas.

La energía cinética con la que impactan los asteroides ($v = 15 \text{ km/s}$) y los cometas ($v = 25 \text{ km/s}$)⁴² es transmitida a la superficie, provocando la expansión del cráter a los 10 segundos del impacto y la vaporizando de numerosos compuestos.

Finalmente, el cráter es rellenado con material del interior lunar dejando a su alrededor un anillo de brechas y de tectitas.

Lo que se propone es el estudio de la procedencia de la camacita existente en el meteorito estudiado. Ya que un impacto de 20 GPa no genera un cráter cuya profundidad llegue hasta el núcleo de la Luna. Por lo que la alternativa es que su origen se encuentre en el cuerpo celeste que impactó nuestro satélite.

A dicha suposición se le tiene que añadir que la camacita es una de las principales fases minerales de los meteoritos metálicos, abundantes en el cinturón de asteroides. Por lo que su existencia puede provenir de un meteorito metálico de tan alto peso y alta densidad como para generar un cráter con una presión de 20 GPa.

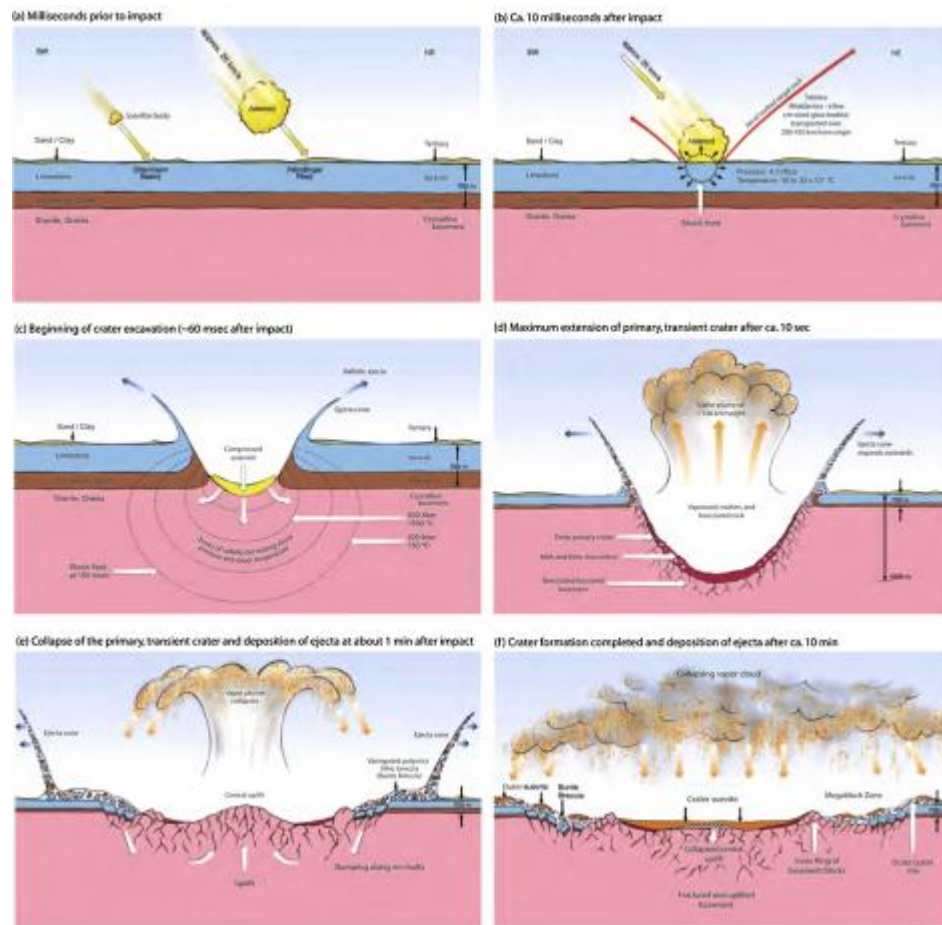


Figura 22. Esquema de las diferentes fases que sufre la superficie de un planeta o luna al ser impactada por un cometa o asteroide, formando un cráter de impacto.⁴³

Junto al estudio del origen de la camacita, se debería llevar a cabo una investigación acerca de la clasificación del NWA 11273. Ya que el meteorito posee una alta concentración de piroxenos y olivinos por toda la superficie, siendo los minerales más abundantes en los basaltos. Inicialmente el meteorito NWA 11273 fue asignado a la familia de las brechas feldespáticas; sin embargo, nuestros datos indican que pudiera ser clasificado como un basalto lunar o, en su defecto, una mezcla entre ambas familias.

Finalmente, el grupo de investigación dispone de dos ejemplares más del NWA 11327. Por lo que un estudio comparativo de otras zonas del meteorito, sería muy importante para finalizar con la caracterización del mismo.

4. BIBLIOGRAFÍA

[1] Holland, D. The American Space Exploration Narrative: Evolution of Space Exploration in the United States from the Cold War to Today. Ph.D. Thesis, University of Colorado, Boulder, 2016.

[2] Basics of Space Flight. Chapter 9: Spacecraft Classification. https://www.nasa.gov/audience/forstudents/postsecondary/features/F_Spacecraft_Classification.html (accessed 22/05/18), part of NASA Education. <https://www.nasa.gov/offices/education/about/index.html> (accessed 22/05/18).

[3] Mission to Venus. Mariner 2. <https://www.jpl.nasa.gov/missions/mariner-2/> (accessed 31/05/18), part of Jet Propulsion Laboratory (NASA). <https://www.jpl.nasa.gov/> (accessed 31/05/18).

[4] Messenger in Orbit. https://www.nasa.gov/mission_pages/messenger/multimedia/orbit_concept.html (accessed 31/05/18). Part of NASA Missions. <https://www.nasa.gov/missions> (accessed 31/05/18).

[5] Curiosity Photojournal. <https://photojournal.jpl.nasa.gov/catalog/PIA16239> (accessed 31/05/18). Part of Jet Propulsion Laboratory (NASA). <https://www.jpl.nasa.gov/index.php> (accessed 31/05/18).

[6] Viking Lander Model. https://www.nasa.gov/multimedia/imagegallery/image_feature_2055.html (accessed 31/05/18). Part of NASA Missions. <https://www.nasa.gov/missions> (accessed 31/05/18).

[7] Rull, F.; Martínez-Frías, J. *Macla: Revista de la Sociedad Española de Mineralogía* **2006**, 4-5, 25-30.

[8] Economou, T. E. *Appl. Radiat. Isotopes*. **2010**, 68, 542-545.

[9] Basilevsky, A. T.; Abdrakhimov, A. M.; Head, J. W.; Pieters, C. M.; Wu, Y.; Xiao, L. *Planet. Space Sci.* **2015**, 117, 385-400.

- [10] Cook, R. A.; Spear, A. J. *Acta Astronaut.* **1997**, *41*, 599-608.
- [11] Christensen, P. R.; Bandfield, J. L.; Hamilton, V. E.; Ruff, S. W.; Kieffer, H. H.; Titus, T. N.; Malin, M. C.; Morris, R. V.; Lane, M. D.; Clark, R. L.; Jakosky, B. M.; Mellon, M. T.; Pearl, J. C.; Conrath, B. J.; Smith, M. D.; Clancy, R. T.; Kuzmin, R. O.; Roush, T.; Mehall, G. L.; Gorelick, N.; Bender, K.; Murray, K.; Greene, E.; Silverman, S.; Greenfield, M. J. *J. Geophys. Res.* **2001**, *106*, 23823-23871.
- [12] Boynton, W. V.; Feldman, W. C.; Mitrofanov, I. G.; Evans, L. G.; Reedy, R. G.; Squyres, S. W.; Starr, R.; Trombka, J. I.; D'uston, C.; Arnold, J. R.; Englert, P. A. J.; Metzger, A. E.; Wänke, H.; Brückner, J.; Drake, D. M.; Shinohara, C.; Fellows, C.; Hamara, D. K.; Harshman, K.; Kerry, K.; Turner, C.; Ward, M.; Barthe, H.; Fuller, K. R.; Storms, S. A.; Thornton, G. W.; Longmire, J. L.; Litvak, M. L.; Ton'chev, A. K. *Space Sci. Rev.* **2004**, *110*, 37-83.
- [13] Sancisi-Frey, S.; Spry, J. A.; Garry, J.; Pillinger, J. M. *Res. Microbiol.* **2006**, *157*, 25-29.
- [14] Cook, R. A. *Acta Astronaut.* **2005**, *57*, 116-120.
- [15] Johnson, J. R.; Grundy, W. M.; Lemmon, M. T.; Bell III, J. F.; Deen, R. G. *Icarus.* **2015**, *248*, 25-71.
- [16] Silverman, S.; Peralta, R.; Christensen, P. Mehall, G. *Acta Astronaut.* **2006**, *59*, 8-11.
- [17] Hoffman, J. H.; Chaney, R. C.; Hammack, H. J. *Am. Soc. Mass Spectr.* **2008**, *19*, 1377-1383.
- [18] Microscopy, Electrochemistry, and Conductivity Analyzer built by the Jet Propulsion Laboratory.
https://www.nasa.gov/mission_pages/phoenix/spacecraft/meca.html (accessed 31/05/18).
 Part of Phoenix Mars Lander.
https://www.nasa.gov/mission_pages/phoenix/main/index.html (accessed 31/05/18).
- [19] Thermal and Evolved-Gas Analyzer for Phoenix Mars Lander.

https://www.nasa.gov/mission_pages/phoenix/multimedia/wb1-tega.html
(accessed 31/05/18).

[20] Franz, H. B.; Trainer, M. G.; Wong, M. H.; Mahaffy, P. R.; Atreya, S. K.; Manning, H. L. K.; Stern, J. C. *Planet. Space Sci.* **2015**, *109-110*, 154-158.

[21] Clegg, S. M.; Wiens, R. C.; Anderson, R.; Forni, O.; Frydenvang, J.; Lasue, J.; Cousin, A.; Payré, V.; Boucher, T.; Dyar, M. D.; McLennan, S. M.; Morris, R. V.; Graff, T. G.; Mertzman, S. A.; Ehlmann, B. L.; Belgacem, I.; Newsom, H.; Clark, B. C.; Melikechi, N.; Mezzacappa, A.; McInroy, R. E.; Martinez, R.; Gasda, P.; Gasnault, O.; Maurice, S. *Spectroscopy* **2017**, *129*, 64-85.

[22] Treiman, A. H.; Bish, D. L.; Vaniman, D. T.; Chipera, D. J.; Blake, D. F.; Wing, D. W.; Morris, R. V.; Bristow, T. F.; Morrison, S. M.; Baker, M. B.; Rampe, E. B.; Downs, R. T.; Filiberto, J.; Glazner, A. F.; Gellert, R.; Thompson, L. M.; Schmidt, M. E.; Le Deit, L.; Wiens, R. C.; McAdam, A. C.; Achilles, C. N.; Edgett, K. S.; Farmer, J. D.; Fendrich, K. V.; Grotzinger, J. P.; Gupta, S.; Morookian, J. K.; Newcombe, M. E.; Rice, M. S.; Spray, J. G.; Stolper, E. M.; Sumner, D. Y.; Vasavada, A. R.; Yen, A. S. *J. Geophys. Res-Planet* **2016**, *121*, 75-106.

[23] Mitrofanov, I. G.; Litvak, M. L.; Varenikov, A. B.; Barmakov, Y. N.; Behar, A.; Bobrovniksky, Y. I.; Bogolubov, E. P.; Boynton, W. V.; Harshman, K.; Kan, E.; Kozyrev, A. S.; Kuzmin, R. O.; Malakhov, A. V.; Mokrousov, M. I.; Ponomareva, S. N.; Ryzhkov, V. I.; Sanin, A. B.; Smirnov, G. A.; Shvetson, V. N.; Timoshenko, G. N.; Tomilina, T. M.; Tret'yakov, V. M.; Vostrukhin, A. A. *Space Sci. Rev.* **2012**, *170*, 559-582.

[24] NASA Science. Earth's Moon. About the Moon.
<https://moon.nasa.gov/about/in-depth/> (accessed 27/05/18).

[25] Martínez-Frías, J.; Lunar, R.; Rull, F. *Macla: Revista de la Sociedad Española de Mineralogía* **2006**, *4/5*, 19-24.

[26] Bischoff, A. *Planet. Space Sci.* **2001**, *49*, 769-776.

[27] Meteorite Classification Chart by NASA.

<https://curator.jsc.nasa.gov/education/classification.cfm> (accessed 31/05/18).

- [28] Department of Earth and Planetary Sciences. Washington University in St. Louis. http://meteorites.wustl.edu/lunar/moon_meteorites.htm (accessed 27/05/18).
- [29] Korotev, R. L. *Chem. Erde-Geochem.* **2005**, 65, 297-346.
- [30] The Meteoritical Society. Lunar and Planetary Institute. <https://www.lpi.usra.edu/meteor/metbull.php> (accessed 01/06/18).
- [31] Shukla, M. K.; Sharma, A. *Solid Earth* **2018**, 3, 50-59.
- [32] Search RRUFF Sample Data. <http://rruff.info/> (accessed 06/06/18).
- [33] Kamacite Mineral Data.
<http://webmineral.com/data/Kamacite.shtml#.WylqJ1UzbIU> (accessed 06/06/18).
- [34] Taenite Mineral Data.
<http://webmineral.com/data/Taenite.shtml#.WylqolUzbIU> (accessed 06/06/18).
- [35] Ternary Diagram Feldspar.
<https://scioly.org/forums/viewtopic.php?t=9247&start=135> (accessed 12/06/18).
- [36] Wang, A.; Jolliff, B. L.; Viskupic, K. M. and Haskin, L. A. *Raman Spectroscopic Characterization of Different Types of Piroxene*, 28th Annual Lunar and Planetary Science Conference, Abst 1491, Houston, March 17-21, 1997.
- [37] Pichler, H.; Schmitt-Riegraf, C.; Rock-forming Minerals in Thin Section; Chapman & Hall: London, 1997.
- [38] Torre-Fdez, I.; Aramendia, J.; Gomez-Nubla, L.; Castro, K. and Madariaga, J. M. *J Raman Spectrosc.* **2017**, 48, 1536-1543.
- [39] Froment, F.; Tournié, A. and Colomban, P. *J. Raman Spectrosc.* **2008**, 39, 560-568.
- [40] Zhang, M.; Salje, E. K. H.; Farnan, I.; Graeme-Barber, A.; Daniel, P.; Ewings, R. C.; Clark, A. M.; Leroux, H. *J. Phys. Condens. Matter.* **2000**, 12, 1915-1925.
- [41] Gucsik, A.; Koeberl, C.; Brandstätter, F.; Reimold, W. U. and Libowitzky, E. *Earth Planet. Sc. Lett.* **2002**, 202, 495-509.

[42] Gucsik, A.; Zhang, M.; Koeberl, C.; Salje, E. K. H.; Redfern, S. A. T. and Pruneda, J. M. *Mineral. Mag.* **2004**, *68*, 801-811.

[43] Reimold, W. U. and Koeberl, C. *J. Afr. Earth Sci.* **2014**, *93*, 57-175.