



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

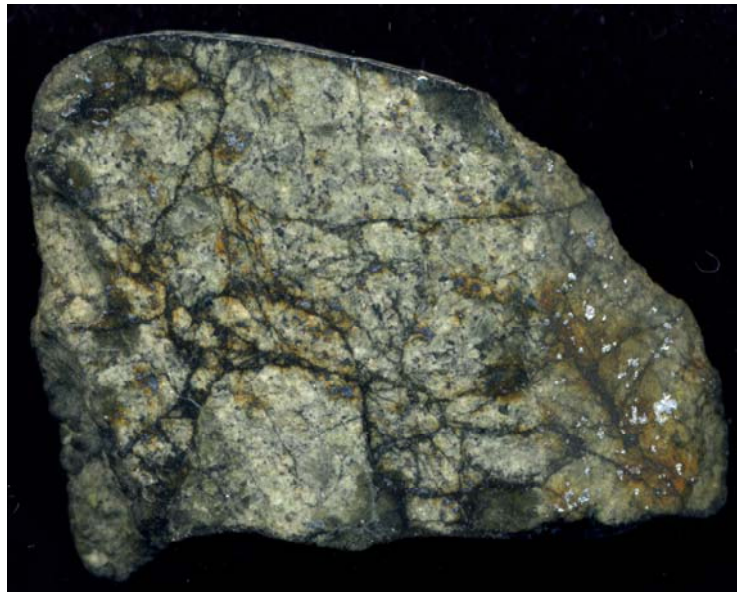


CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Tesis doctoral

**ESTUDIO DE METEORITOS SINGULARES POR TÉCNICAS
ESPECTROSCÓPICAS Y DE LUMINISCENCIA NO DESTRUCTIVAS**

Laura Tormo Cifuentes



Madrid, 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA Y GEOQUÍMICA

ESTUDIO DE METEORITOS SINGULARES POR TÉCNICAS
ESPECTROSCÓPICAS Y DE LUMINISCENCIA NO DESTRUCTIVAS

TESIS QUE PRESENTA

LAURA TORMO CIFUENTES

PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS

DIRIGIDA POR

JAVIER GARCÍA GUINEA

RAQUEL VIGIL DE LA VILLA MENCÍA

MADRID, 2013

“Soy de las que piensan que la ciencia tiene una gran belleza. Un científico en su laboratorio no es sólo un técnico: es también un niño colocado ante fenómenos naturales que le impresionan como un cuento de hadas”.

Marie Curie

A mi familia, en su totalidad

AGRADECIMIENTOS

La realización de una tesis doctoral es tarea larga y exhaustiva. Es necesaria la perseverancia, pero, sobre todo, estar rodeada de gente con curiosidad por la Ciencia y de los elementos científicos necesarios para poder llevar a cabo el trabajo. En mi caso, he tenido la gran suerte de compartir mi trabajo, mi tiempo y mi dedicación con mis compañeros de Laboratorio de Técnicas No Destructivas del Museo Nacional de Ciencias Naturales-CSIC (en adelante MNCN), Marta Furió, Alberto Jorge y Cristina Paradela que también tienen esa curiosidad por la Ciencia, absolutamente necesaria para poder hacer funcionar la complicada maquinaria científica-técnica-económica-psicológica que son estos Laboratorios. También quiero agradecer el importante soporte de los muchos investigadores, y personal de apoyo a la investigación, asiduos del propio Laboratorio, por sus enseñanzas, ánimos, apoyos y financiaciones. De cada uno de ellos siempre se aprenden cosas, que aunque parecen inconexas, exóticas o marginales, al final, siempre llega un momento que acaban siendo útiles. Podría hacer una larga lista de ellos, como Yolanda Fernández Jalvo, Marian Ramos, Carmen Diéguez, Isabel Rey, Raquel López, Ana Camacho, José Luis Nieves, Carlo Polidori, Rafa Araujo, Ángeles Bustillo, Borja Sanchiz, Soledad Cuezva, José Templado, M^a Jesús Gómez, Pablo Peláez, Sergio Sánchez...debería seguir poniendo nombres pero seguro que me estoy dejando alguno importante y tengo que acabar la lista. Hago mención especial a Javier García Guinea, porque es uno más de ellos, quizás de los más asiduos, más multidisciplinar, mas caprichoso, y más “viciado” por la Ciencia, tanto, que lo contagia con facilidad y te lía con gusto en sus andanzas, he conocido pocos investigadores de su talla, lo voy a citar porque es investigador de la casa, es uno de los Directores y pilares de la Tesis y porque me ha animado con esta tarea, empezando por ponerme encima del microscopio los primeros meteoritos que él recogía en Villalbeto (Palencia) en enero del 2005 y, de paso, convencerme de que tengo el trabajo más bonito del mundo. Por supuesto otro agradecimiento especial a Raquel Vigil de la Villa, no solo porque también es Directora de la Tesis, sino porque ha sido mi “madre de Tesis” incluso antes de empezarla, fue profesora mía en la carrera y luego amiga y usuaria de los equipos durante mi beca en la Universidad Autónoma, y posteriormente aquí en el Museo, siempre mostrando su confianza en mí, trasmitiéndome su tesón científico y su minuciosidad académica, ya dejó su huella bien marcada en mi DEA, y por supuesto la

Tesis lleva su toque especial. Es madre coraje, investigadora de gran tesón y amiga. Un ejemplo, sin duda. No me quedo sin mencionar a Rosario Garcia Giménez de la UAM, porque también ha contribuido a “pulir” esta Tesis.

Quiero agradecer a Aurelio Nieto Codina, el Conservador de Geología del MNCN, siempre paciente de seleccionar meteoritos históricos, subiendo y bajando a las reservas del sótano, llamando veinte veces a los de seguridad y exposiciones del MNCN para poder sacar y meter meteoritos de las vitrinas. También hay otros compañeros del MNCN que me han ayudado muchísimo, como Rafael González con sus difracciones de rayos X, sus análisis químicos por fluorescencia de rayos X y sobre todo, su buen humor; a Manuel Castillejo, exquisito preparador de secciones delgadas de meteoritos, cortador de rocas, molturador de rocas y de cualquier otro trabajo artesano que se le pida y a su compañero Jose Manuel Hontoria. Otros compañeros como Celia, Patricia, Manuela, Maribel, Paloma, Blanca, quizás me hayan ayudado menos con los meteoritos, pero siempre han estado ahí para cualquier cosa que hemos necesitado en el laboratorio. Luego, hay otros muchos encantos de personas con los que trato semanalmente, que tienen otras funciones también absolutamente necesarias para el laboratorio, como los de seguridad los de limpieza, mantenimiento, nuestro suministrador semanal de nitrógeno líquido (Raul), los técnicos de los equipos (Rafa de Thermofisher, Víctor de FEI, ...), los de gestión, administración y dirección del MNCN (Marian, Esteban, Alfonso, Chema, Eduardo, Paco Mirasol, etc.)

Como Especialista Técnico de investigación del CSIC he tenido que hacer esta tesis a contra-sistema, sin beca, sin financiación de máster, sin dietas de viajes al extranjero, sin poder participar en proyectos del Plan Nacional, pagándome gastos científicos por lo privado, y por supuesto, compaginando la Tesis con la dirección y trabajo de los laboratorios, con mi realidad familiar de madre de dos hijos y con la elaboración de los artículos científicos.

Por último, también quisiera estar agradecida al propio MNCN porque esta tesis doctoral se presenta como resultado final de la combinación de mi experiencia manejando equipos científicos complejos y con el acceso privilegiado a la colección de meteoritos del MNCN, donde trabajo a diario con estos equipos, en el laboratorio de Técnicas No destructivas: Microscopías y Espectroscopias.

Finalmente, hay agradecimientos que siempre se dan por supuestos, pero que conviene hacer constar por escrito, como el de una madre con “más moral que el alcoyano” que me ha transmitido su tesón y constancia, no hay duda, un padre orgulloso de su hija donde los haya, que con su eterna pregunta “para cuando la Tesis” me animaba a seguir, sin saberlo, como no, a mi fan número uno, mi hermana y a un marido que sabe hacer de madre y de padre cuando hace falta, apoyo incondicional y paciente..., no es fácil compaginar a una mujer trabajadora con faceta de doctoranda y madre de dos niños entre cero y cinco años y embarazada del tercero..., unos primos compañeros de profesión, que me han animado a que al fin una de las químicas de la familia sea Doctora, a mis amigos, por los ratos de evasión que me brindan, a mi familia en su totalidad.

ÍNDICE:

1. INTRODUCCIÓN	PÁGINA
1.1 IMPORTANCIA DE LOS METEORITOS	2
1.2 CONDRITAS	6
1.3 COLECCIÓN DE METEORITOS DEL MUSEO NACIONAL DE CIENCIAS NATURALES	9
1.4 DESCRIPCIÓN DE LOS METEORITOS ESTUDIADOS	10
1.4-1 METEORITOS ESPAÑOLES	10
1.4-2 METEORITOS MEXICANOS	15
1.5 TÉCNICAS ANALÍTICAS NO DESTRUCTIVAS	17
1.5-1-MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO-EDS	17
1.5-2-CATODOLUMINISCENCIA ACOPLADA A ESEM	24
1.5-3- ESPECTROMETRÍA RAMAN ACOPLADA A MICROSCOPÍA CONFOCAL ÓPTICA	27
2. RESUMEN DE RESULTADOS OBTENIDOS	
2.1 METEORITOS	33
2.2 TÉCNICAS DE ANÁLISIS NO DESTRUCTIVAS	35
2.3 ESTUDIO DE FELDESPATOS EXTRATERRESTRES POR RAMAN Y LUMINISCENCIA	38
2.4 RAMAN-FOTOLUMINISCENCIA DE VIDRIOS NATURALES TERRESTRES Y EXTRATERRESTRES: RELAJACION Y CENTROS DE EMISION	42
2.5 DIFERENCIACION DE FOSFATOS DE CALCIO TERRESTRES Y EXTRATERRESTRES POR PL, CL Y RAMAN	49
2.6-CL, PL Y RAMAN DE CARBONOS TERRESTRES Y EXTRATERRESTRES	57
3. DISCUSIÓN GENERAL DE LOS RESULTADOS	64
4. CONCLUSIONES DE LOS ARTÍCULOS COMPENDIADOS	82
5. BIBLIOGRAFÍA	91
6. PUBLICACIONES	100

1. INTRODUCCIÓN

1.1. IMPORTANCIA DE LOS METEORITOS.

Esta Tesis Doctoral surgió como respuesta a la necesidad de puesta a punto y optimización del laboratorio de Técnicas No Destructivas del Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN), del cual soy responsable técnico, así como de la necesidad de caracterización, por estas técnicas, de parte de la magnífica colección de Meteoritos históricos custodiada en este Museo y de ejemplares proporcionados por usuarios del mismo.

Se denominan meteoritos a los fragmentos de asteroides y planetas que viajan por el espacio, y chocan contra la superficie de la Tierra o de otro cuerpo planetario, de donde son recuperados. La masa de los mismos varía entre unos pocos gramos y decenas de toneladas. Los de mayor tamaño son los responsables de la formación de grandes cráteres de impacto. Se han observado y recogido meteoritos durante miles de años. Su investigación científica se ha llevado a cabo desde hace más de 2 siglos (Chladni, 1794), si bien no se reconoció su origen extraterrestre hasta que J.B. Biot investigara la lluvia de meteoritos de L'Aigle (Francia), (Biot, 1803).

A medida que el meteorito cae puede fragmentarse, depositándose los fragmentos en un área denominada elipse de dispersión de impactos. Un meteorito que se observa al chocar contra el suelo se denomina “caída”, mientras que uno descubierto más tarde, se conoce como “hallazgo”. A fecha de diciembre 1999 se ha visto caer unos 1000 meteoritos (Grady, 2000), aunque esto solo representa una pequeña fracción de los objetos que llegan porque la mayoría se precipitan a los océanos o en áreas despobladas. Al contrario, se han encontrado más de 20.000 meteoritos, muchos de ellos a partir de 1969, cuando se descubrió que éstos se acumulan y conservan en número elevado en las superficies heladas de la Antártida y en desiertos, como los del norte de África.

Entre las toneladas de material extraterrestre que alcanzan la superficie de la Tierra cada día, apenas el 1% es recuperado. Este material comprende fragmentos de asteroides, así como rocas de la Luna y de Marte, y polvo interplanetario y cometario.

El principal propósito de las clasificaciones de meteoritos es ordenarlos en grupos de objetos similares que permitan comprender mejor sus orígenes y sus relaciones. Una

clasificación antigua, pero todavía muy utilizada, es la que los engloba en tres grandes grupos, de acuerdo con su abundancia modal en metal: los férreos o sideritos, los petroférreos o siderolitos y los pétreos, lititos o aerolitos (Fig. 1.1). Según el número de caídas observadas, los lititos parecen ser unas quince veces más abundantes en el Sistema Solar que los sideritos y los siderolitos (Tabla 1.2). No obstante, la proporción real es probablemente incluso mayor, ya que los lititos tienden a ser más friables que los meteoritos con componente metálico, y por lo tanto a desintegrarse más rápidamente en la atmósfera. Sin embargo, los meteoritos pétreos suelen estar poco representados en los catálogos, por ser semejantes a las rocas terrestres, y también susceptibles de meteorizarse (Ridpath, 1999).

Esta clasificación aparece ampliamente citada en la bibliografía (Ridpath, 1999). Sin embargo, no contiene ninguna información sobre su proceso de formación. Por ejemplo, en el término “litito” quedan agrupados los meteoritos asteroidales (condritas y acondritas) junto a los lunares y los marcianos. Por ello se ha propuesto una clasificación alternativa (Bischoff, 2001a,b; Fig. 1.1), que incluye dos divisiones principales: meteoritos “diferenciados” y “no diferenciados” En ella sí que considera el origen y la evolución de las rocas.

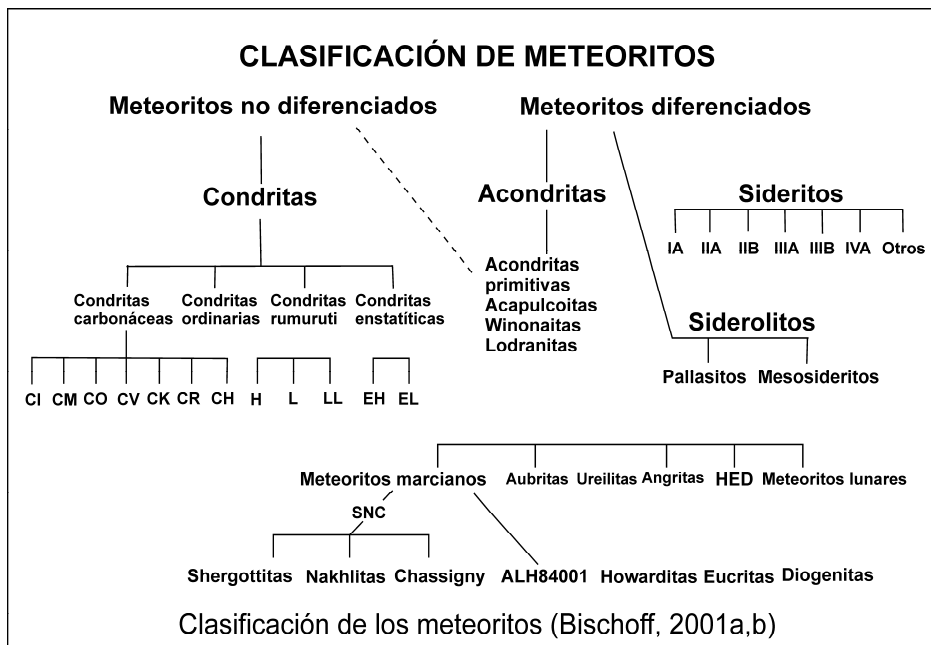


Fig.1.1 Clasificación de meteoritos (Bischoff 2001 a y b).

TIPO	Número de Caídas	Número de Hallazgos	Caídas (%)	Hallazgos (%) (excluyendo desiertos fríos y cálidos)
Lititos: Condritas	20574	904	86	51
Lititos: Acondritas			8	1
Siderolitos	104	12	1	5
Sideritos	817	48	5	43
Desconocidos	7	5		
TOTAL	21502	1005		

Tabla 1.2. Recopilación del número de hallazgos y caídas- Elaboración propia a partir de los datos de Dodd, 1981; McSween, 1999 y Grady,2000.

Todas las condritas pertenecen al grupo de los meteoritos no diferenciados, pues no han experimentado fusión tras su formación, hace unos 4.555 millones de años. Se caracterizan por presentar elementos cuya abundancia es similar a la del Sol, y suelen contener unas esférulas llamadas cóndrulos. En el punto 1.4 se hace referencia a la importancia de las condritas, ya que los meteoritos estudiados en esta Tesis Doctoral son condritas.

Los meteoritos diferenciados incluyen al resto de grupos de meteoritos. Las acondritas son materiales ígneos, formados a partir de las condritas por fusión y diferenciación del asteroide de origen. Se subdividen en acondritas primitivas (acapulcoitas, winonaitas y lodranitas), HED (howarditas, eucritas y diogenitas), aubritas, brachinitas, ureilitas y angritas, meteoritos lunares y meteoritos marcianos (SNC-shergottitas, nakhlitas y chassignitas- y ALH24001). La diferenciación por densidad también está relacionada con el origen de los meteoritos metálicos, los sideritos, y los constituidos por proporciones equivalentes de metal y roca, llamados siderolitos. Los sideritos están formados por un 99% de aleación Fe-Ni-Co, con inclusiones de FeS, fosfuros, carburos,

grafito y silicatos. Los siderolitos, por su parte, contienen metal y silicatos en relación aproximada del 50%, y se dividen en pallasitos y mesosideritos (Bichoff, 2001 a, b).

En resumen, en términos más sencillos, se puede decir que los meteoritos son fragmentos de rocas procedentes de partes internas de otros planetas que nos informan de su composición, por ejemplo, de tipo condrita-gabro, como en el interior de la corteza terrestre o de tipo siderito o masas de hierro-níquel como en el núcleo de la Tierra. En ambos casos, corteza y núcleo terrestres, se conoce la composición por mecanismos geofísicos indirectos, pero no por haber podido tomar muestras del interior de la Tierra por ser absolutamente inaccesibles. Los meteoritos pueden ocupar varios días las primeras planas de los periódicos, como se ha tenido la oportunidad de comprobar recientemente en la mañana del 15 de febrero de 2013, al sur de los Urales, por la caída del bólido de Cheliábinsk (Rusia). Se trató de un evento meteórico espectacular que afectó a más de 700 personas que solicitaron atención médica en el Óblast de Cheliábinsk, de las cuales 159 eran niños. Los funcionarios de salud afirmaron que 112 personas habían sido hospitalizadas, dos de ellas en estado grave. La mayoría de las personas se vieron afectadas por cristales rotos. El meteoroides sobrevoló varias provincias y la propia ciudad de Cheliábinsk en el momento de entrar en la atmósfera, hasta impactar, a 80 km de la localidad mencionada, en el lago Chebarkul. El meteorito liberó una energía de 500 kilotones, 30 veces superior a la bomba atómica de Hiroshima, explotando a 20.000 metros de altura. El meteoroides seguía una órbita de acercamiento hacia el Sol, a una distancia similar a la que tiene Venus del Sol y alejándose hasta el cinturón de asteroides (ver Meteoritical Bulletin, nº102 e informe de la NASA: http://www.nasa.gov/mission_pages/asteroids/news/asteroid20130215.html). Los ejemplares de meteoritos de museos como en el caso del MNCN, son especímenes históricos recibidos durante los últimos 300 años constituyendo de facto un Patrimonio Nacional valioso que hay que preservar con especial atención y cuidado. Entre las funciones más importantes de los museos nacionales están las de custodiar los meteoritos, exponerlos al público en condiciones de seguridad y en el caso del laboratorio de Técnicas No Destructivas, estudiarlos aplicando estas técnicas que, como su nombre indica, permite preservan su integridad física y su peso evitando riesgos de transporte innecesarios hacia otros centros de investigación o exposición.

1.2. CONDRITAS.

Las condritas son meteoritos rocosos que no han sufrido procesos de fusión o de diferenciación en los asteroides de los que proceden representando el 85% de los meteoritos que caen a la Tierra (Grossman *et al.*, 2000). Todas las condritas pertenecen al grupo de los meteoritos no diferenciados, pues no han experimentado fusión tras su formación. Se caracterizan por contener elementos en proporciones similares a las del Sol y suelen contener unas esferas llamadas cóndrulos.

Estas estructuras encierran importantes claves para comprender el origen y la edad del Sistema Solar, así como la síntesis de compuestos orgánicos, el origen de la vida o la presencia de agua en la Tierra. Una de las características más importantes de los meteoritos es la presencia de cóndrulos o esferas sub-milimétricas formadas por distintos minerales. Las condritas están compuestas mayoritariamente por silicatos, carbonatos, fosfatos, óxidos y elementos nativos o aleaciones de hierro y níquel, es decir, por minerales muy variados pero que mantienen proporciones y composiciones relativamente constantes por lo que son excelentes muestras de referencia para la calibración de equipos. De hecho, las condritas siempre han sido los mejores patrones para analizar composiciones químicas de rocas en Petrología; por este motivo, su estudio en los laboratorios del MNCN constituye cimientos analíticos para la interpretación de futuros análisis de rocas y minerales.

Los meteoritos asteroidales representan a los primeros grandes cuerpos del Sistema Solar. De ahí que su estudio permita aportar información sobre los procesos de génesis del mismo. De entre todos los tipos de meteoritos, las condritas son los más antiguos, con edades de unos 4.555 M.A. A las condritas se las ha comparado con rocas sedimentarias formadas a partir de materiales nebulares primitivos preexistentes, con distintos orígenes, reunidos por acreción de cóndrulos, inclusiones refractarias y máficas, agregados ameboidales de olivino, granos interestelares y partículas opacas de grano grueso, englobados todos ellos en una matriz de grano fino. Estos componentes aparecen en distintas proporciones en cada tipo de condrita reflejando, probablemente, sus diferentes ambientes de formación, y la heterogeneidad de la nebulosa solar primitiva (King, 1976; Brearley y Jones, 1998; McSween, 1999). Químicamente, su composición se asemeja a la del Sol, salvo en los elementos volátiles, en los que están

empobrecidas, por ello, constituyen evidencias de los procesos pre-acrecionales que acontecieron en la nebulosa solar (e incluso anteriores), así como de los procesos que ocurrieron en los asteroides (Grossman *et al.*, 2000). De todos los elementos que aparecen en las condritas destacan, por su antigüedad y abundancia, los cóndrulos y las inclusiones refractarias ricas en Ca y Al, o CAIs (de Calcium Aluminium Inclusions).

Los cóndrulos, de los que reciben su nombre las condritas, son esferas de tamaño generalmente inferior al milímetro, que existían de forma independiente antes de su incorporación a los meteoritos, según se deduce por su forma esférica (la que adopta una gota de material fluido en condiciones de ingravidez) y su edad, algo más antigua que la de la condrita total. Están formados, principalmente, por silicatos (olivino, piroxeno y plagioclasa), troilita, aleación de Fe-Ni (kamacita y taenita), óxidos (cromita) y vidrio. A partir de experimentos de cristalización de cóndrulos sintéticos, Zanda *et al.* (1994) y Hewins (1997) descubren que los cóndrulos funden a temperaturas entre 1850 y 1500°C, dependiendo la refractariedad de sus composiciones. Las tasas de enfriamiento fueron muy rápidas, no inferiores a 700°C por hora, según concluyó Alexander (1994). Las propiedades de los cóndrulos permiten afirmar que se generaron en la nebulosa a partir de un magma; sus precursores fundieron de forma incompleta, permanecieron calientes durante periodos relativamente cortos y se enfriaron rápidamente. Los cóndrulos de diferentes grupos de condritas se formaron en regiones nebulares distintas y muchos cóndrulos fueron calentados más de una vez (Rubin, 2000).

También las inclusiones ricas en Ca y Al eran anteriores a su incorporación en las condritas. Aunque su forma es variable, la mayoría de los CAI presentan una estructura concéntrica con capas de diferentes minerales, generalmente silicatos y óxidos ricos en Ca y Al (corindón, hibonita, perowskita, anortita, melilita y espinela, entre otros), todos ellos, minerales de elevados puntos de fusión. Algunas inclusiones tienen estructuras internas similares a las de los cóndrulos, por lo que habrían cristalizado a partir de líquidos, pero en otros casos estas estructuras no son tan evidentes. Sus minerales y texturas se han reproducido mediante experimentos de fusión, calentado a temperaturas próximas a 1700°C, y enfriando luego a un ritmo de unas pocas decenas de grados por hora, de forma mucho más lenta que en el caso de los cóndrulos (Brearley y Jones,

1998; McSween, 1999). Los CAI aparecen, principalmente, en las condritas carbonáceas.

Las partículas de polvo interplanetario (IDPs), con un tamaño medio de 10 μm , son un material que complementa a los meteoritos (Shearer *et al.*, 1998). Hay dos grupos de IDPs: (1) los agregados condríticos, y (2) las partículas no condríticas. El material condrítico a menudo aparece adosado a la superficie de las IDPs no condríticas, lo que sugiere que ambos grupos tienen un origen común.

Hay tres observaciones que definen el contexto de las IDPs condríticas entre el resto de los materiales del Sistema Solar. En primer lugar, difieren significativamente en forma y textura de los componentes de las condritas carbonáceas (Mackinnon y Rietmeijer, 1987; Rietmeijer, 1992). En segundo lugar, las IDPs condríticas son ricas en carbono, entre 1 y 46% en peso, y una composición total que es en promedio unas 2 ó 3 veces mayor que la de las condritas carbonáceas CI, las más ricas en este elemento (Thomas *et al.*, 1996). Sus propiedades sugieren que se relacionan con los protoplanetas menos alterados del Sistema Solar: los asteroides más externos del cinturón de asteroides, y los cometas del cinturón de Kuiper y la Nube de Oort.

1.3. COLECCIÓN DE METEORITOS DEL MUSEO NACIONAL DE CIENCIAS NATURALES.

Las muestras de meteoritos condritas estudiadas en esta Tesis Doctoral proceden, en su mayoría, de la colección de meteoritos históricos del Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN). Dicha colección fue organizada por el Marqués del Socorro, durante la segunda mitad del siglo XIX (1866-1882), tomando como base ejemplares antiguos que se encontraban en el Museo, con algunos cambios y compras que hizo posteriormente. En 1886, según datos de Fernández Navarro (1923), la colección constaba de 68 piezas, que representaban 64 ejemplares. Cuando Salvador Calderón se hizo cargo de la sección de Mineralogía (1901-1910), se prestó atención especial a los meteoritos, cuyo número aumentó rápidamente, en gran parte, por la donación de su colección particular. En un catálogo de 1916, figuraban ya 99 piezas de 94 ejemplares. En 1923, el Museo poseía 168 meteoritos, con representantes de 131 caídas y hallazgos, número que ha seguido aumentando hasta nuestros días. En 1986, el listado de la colección de meteoritos contenía 217 muestras de más de 155 meteoritos diferentes (King *et al.*, 1986) y en el año 2002, de 299 muestras de 159 meteoritos (Muñoz-Espadas *et al.*, 2002). Existen algunas publicaciones-catalogo de la colección de meteoritos del MNCN, o sobre otros aspectos más generales o colectivos de la misma, entre ellos se pueden citar los de Casanova *et al.* (1987, 1990); Martín Escorza (1987); Martínez-Frías *et al.* (1989) o Muñoz-Espadas *et al.* (2002). En enero del 2004 entraron en la Colección del Museo los ejemplares del Meteorito de Villalbeto (Palencia) donados por Javier García Guinea y Martín Fernández Hernán y en 2009, se dispuso de un pequeño fragmento del meteorito de Puerto Lápice (Ciudad Real) donado por Josep María Trigo. Con las nuevas adquisiciones recientes conseguidas en la Feria de Tucson (Arizona, USA) la colección del MNCN alcanza en el día de hoy los 340 especímenes.

1.4. DESCRIPCIÓN DE LOS METEORITOS ESTUDIADOS.

1.4.1.1. METEORITOS ESPAÑOLES.

1.4.1.1.1. MADRID.

La caída del bólido Madrid-1896 constituyó uno de los impactos que ha tenido más eco social por haberse producido dentro de un medio urbano en la ciudad de Madrid. “El suceso se produjo a las 9 horas, 29 minutos, 30 segundos del lunes día 10 de febrero de 1896, hallándose el cielo completamente despejado, y encalmado el aire como refiere la Gaceta de Madrid (GM, 1896)”. “La población tuvo conocimiento de lo que sucedió porque entonces se produjo un vivo relámpago de luz blanca azulada (Calderón y Arana, 1896a y b) o quizá rojiza (Bonilla, 1896) que iluminó intensamente a toda la ciudad de Madrid. Este resplandor intenso se vio desde Mallorca y la costa Mediterránea hasta Badajoz y desde Guipúzcoa hasta Jaén y fue muy intenso en las provincias de Madrid, Guadalajara, Cuenca, Toledo, Ciudad Real, Albacete, con apenas intensidad en Segovia, Salamanca, Zamora, León y Valladolid, y no se observó en el N y NO de la península (Merino, 1896 a y b). Un minuto y algunos segundos después (Calderón y Arana, 1896 a y b), un minuto y treinta segundos (GM, 1896) o 65 segundos (Bonilla, 1896) se oyó en toda la ciudad una explosión formidable que hizo retremblar hasta los edificios más sólidos. El estampido fue sordo e intenso, seguido de otros ruidos mucho menos fuertes, semejantes al que produciría una bala de cañón al rodar por el piso de una casa (Arcimis, 1896); también duró largo tiempo, al menos dos minutos, mientras tanto la trepidación de las puertas, vidrieras y tabiques fue extraordinaria. Hacia el SO se pudo ver entonces una nube, originada por el meteorito con una forma semicircular con la convexidad hacia el E” (Bonilla, 1896; Calderón y Arana, 1896a). Un aficionado realizó una fotografía de dicha nube que Calderón, en nombre de Macpherson, presentó a la Sociedad Española de Historia Natural (Macpherson, 1896) y que fue publicada por Arcimis (1896). Según la GM (1896), la nubecilla descrita entonces como de aspecto pavoroso, se encontraba el Este del meridiano del Observatorio, lo cual aunque contradice a Calderón y Arana (op. cit.) en su localización, hace más verosímil la descripción de dicho autor acerca de que la nube tenía sus bordes irisados por efecto de la luz del Sol. En el centro presentaba una condensación de un color rojizo, similar al de las nubes en un atardecer (Arcimis, 1896).

Según el Instituto Central Meteorológico, la explosión habría ocurrido a 24 km de Madrid (Castro, 1896); según Iñiguez (Bonilla, 1896), con datos del arquitecto Pastells de Alcalá de Henares, se habría dado a una altura de 33 km y una distancia horizontal de 20 km; Calderón y Arana (1896a) señaló una distancia entre 25 y 30 km de Madrid. Imposible es dar idea exacta del efecto causado en las personas que transitaban por las calles de Madrid. Mientras muchos, cegados por el resplandor que se produjo al estallar el bólido se metían en los portales y en las tiendas, otros, aterrados por el tronido espantoso y por el retemblar de los edificios, salían de sus habitaciones. Mas detalles sobre el meteorito de Madrid están descritos en Solano y Eulate (1896) y Gredilla y Gauna (1986 a y b; 1897) y el mapa de las caídas realizado por Alcalá y Martín Escorza (1996).

Las composiciones de olivinos y de piroxenos, pobres en calcio, en el meteorito de Madrid lo clasifican dentro del rango de condrita de tipo L. La cantidad de troilita (5,02 Ca % peso) y de Fe-Ni metálico (5,95% peso), apoyan esta clasificación. El material está bien cristalizado, con cóndrulos mal definidos y feldespatos claramente visibles (tamaño superior a 50 micras de diámetro). Esta clasificación del meteorito se encuadra en el tipo petrográfico 6, es decir, el meteorito de Madrid es una condrita ordinaria L6.

1.4.1.1.2. CANGAS DE ONÍS (Oviedo).

“La mañana del 6 de diciembre de 1866 estaba lúcida y soleada en Asturias. Entre las diez y media y las once horas los habitantes de Cangas de Onís y de las aldeas circundantes en un radio de 2 a 4 km oyeron un ruido proveniente del cielo parecido al de una locomotora. Los que pudieron dirigieron su mirada el cielo donde vieron con toda nitidez como una nube blanquecina se venía rápidamente hacia ellos desde el Norte, arrojando chispas, es decir piezas de meteoritos, que cayeron al suelo. Las que impactaron cerca de lugares habitados fueron recogidas rápidamente y algunas de ellas estaban todavía calientes. Manuel González Rubin se encontraba en el interior de su farmacia de Cangas de Onís no escuchó ningún ruido y es que parece que se oyeron más intensamente en varios puntos distantes de Cangas que en la misma villa” (carta de 20 de diciembre de 1866, Luanco (1874)). Al tenerse noticia del suceso en Oviedo, el catedrático de Historia Natural de la Universidad, Leon Salmean, entonces también

Rector, escribió recabando información a sus amigos y vecinos de Cangas de Onis, Antonio Cortes, al citado farmacéutico y a su hermano Jose Gonzalez Rubin. Las cartas con que le respondieron, y que se hallan transcritas en Luanco (1874), son el medio a través del cual se han podido conocer muchos de los detalles de esta caída.

Parece inferirse también que en el trayecto de descenso el meteoro fue de Norte a Sur, dejando caer diversas piezas sobre otros tantos lugares a lo largo de su recorrido. A través del seguimiento del suceso que hizo el farmacéutico citado es posible saber que cayeron diversos trozos en Olicio, Villa, Parda, Hortigosa y Canaliegos, todos ellos pertenecientes a la parroquia de San Martín de Margolles. En estos lugares diversos vecinos habían recogido pequeños ejemplares hasta un total de 16, en: Luanco (1874) con pesos entre los 920 a 115 g; uno de ellos era una pieza del tamaño de una naranja que había tronchado una rama gruesa de higuera. Los detalles y el mapa elaborado con todos ellos de la distribución de las caídas pueden verse en Martín Escorza *et al.* (1999).

1.4.1.1.3. VILLALBETO DE LA PEÑA (Palencia).

La caída del Meteorito de Villalbeto de la Peña en enero del 2004 (Palencia) es uno de los episodios geológicos mejor documentados en la historia de trayectorias atmosféricas y orbitales.

“En la tarde del domingo 4 de enero de 2004 a las 16:46:45 horas TUC (Tiempo Universal Coordinado) un impresionante bólido con destellos más intensos que la luna llena fue observado por miles de personas desde la mitad norte peninsular de España y Portugal y sur oeste de Francia” (García Guinea *et al.*, 2006). Del objeto inicial, con una masa preatmosférica aproximada de media tonelada, han sido recuperados unos 30 meteoritos, los primeros en territorio español en más de 57 años (desde 1947 Reliegos, León). El extraordinario brillo del meteoro, favorecía su visibilidad a plena luz del día durante escasos segundos que, afortunadamente, permitió tomar varias fotografías e incluso un fragmento de vídeo doméstico que emitió TV1. Otra fotografía recoge el momento de la fragmentación a baja altura sufrida por el bólido; pocos días después se pudo ratificar sobre el terreno muestreando fragmentos con cortezas de doble fusión en las cercanías de Villalbeto. Sin lugar a dudas, el superbólido del 4 de enero de 2004 ha

sido uno de los fenómenos geológicos más importantes ocurridos en España en los últimos tiempos.

El grupo del MNCN llegó a recoger hasta seis fragmentos, unos rotos sobre pistas forestales, otros intactos sobre hierba y nieve, otros en sembrados de barro semioculto, etc., finalmente con el total de las 32 posiciones geográficas GPS (Fig. 1.3) proporcionadas por los otros equipos de buscadores de Palencia y de León, el delineante del MNCN José Arroyo dibujó la elipse de distribución de impactos.

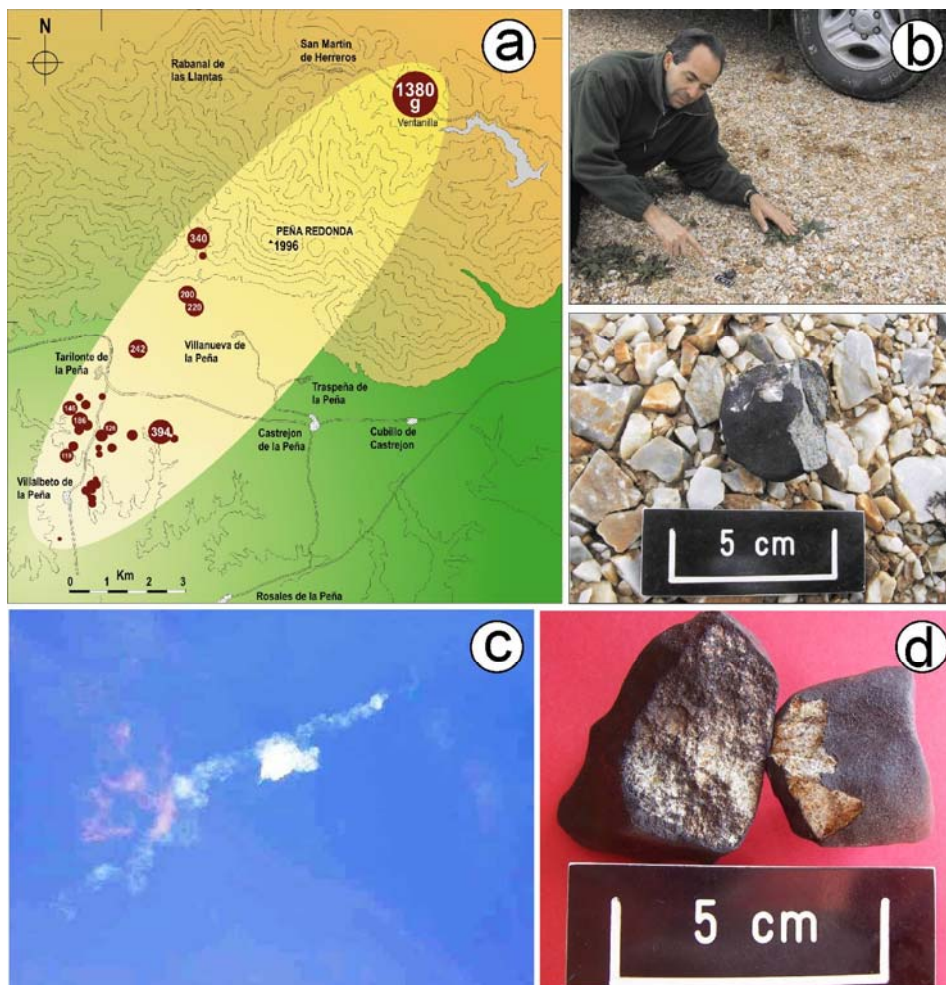


Fig. 1.3 (a)Elipse de distribución de impactos realizada a partir de las posiciones GPS medidas por dos equipos de búsqueda de fragmentos dirigidos por José Vicente Casado (León) y por Javier García Guinea (MNCN, Madrid) más los datos de otros muestreos (franceses y alemanes) aportados por la Red de Investigación de Bóolidos y Meteoritos (doctor Trigo-Rodríguez). (b) Martín Fernández mostrando un fragmento en su posición original comentando sobre su rotura en dos parte y sobre el polvo blanco de mármol impregnando la zona de impacto contra el suelo. (c) Foto de la explosión en vuelo del Meteorito de Villalbeto tomada por un vecino de propio pueblo de Villalbeto. (d) Fragmentos recogidos por el grupo de exploración del MNCN mostrando tres tipos diferentes de superficies naturales.

El equipo internacional de astrofísicos con quien se trabajó coordinadamente determinó por primera vez con 4 métodos diferentes la masa de un objeto (luminosidad, detección sísmica, detección infra sónica y radioisótopos) y coincidió en la cifra de unos 750 kg de peso de la masa origen de entrada en la atmósfera. El objeto, que medía algo menos de un metro de diámetro, llevaba, a su entrada en la atmósfera terrestre, una velocidad de casi 61.000 kilómetros/hora. La enorme presión por el rozamiento con la atmósfera hizo que estallara a unos 28 kilómetros de altura y que los restos se esparcieran en un área elíptica de 20 x 6 km, ocupando unos 100 km² (Llorca *et al.*, 2005).

Los análisis de los fotogramas del vídeo doméstico, facilitado por un observador, han permitido calcular una magnitud absoluta del bólido aproximada de -18 ± 1 (Trigo-Rodríguez *et al.*, 2006). La onda de aire asociada fue registrada por una estación sísmica francesa a 90 km de distancia y por una estación de infrasonidos situada a 750 km al NE de la trayectoria del superbólido. Se pudo calcular la energía de la potente explosión de 0.02 kilotones que se produjo en la atmósfera y el tiempo que transcurrió desde que el objeto salió despedido de su asteroide progenitor (probablemente tras la colisión entre dos asteroides), hace unos 48 millones de años (Llorca *et al.*, 2005). A partir de precisas calibraciones astronómicas, Trigo-Rodríguez *et al.* (2006) han determinado la trayectoria atmosférica del meteoroides. La velocidad inicial del bólido calculada con 86 fotogramas del video doméstico fue de $16,9 \pm 0,2$ km/s y la altura terminal del bólido fue de $22,2 \pm 0,2$ km/s. La órbita heliocéntrica del meteoroides radica en el plano eclíptico ($i = 0,0 \pm 0,2^\circ$) con una distancia de perihelio de $0,860 \pm 0,007$ UA y un semieje mayor de $2,3 \pm 0,2$ UA. Por este motivo el cuerpo progenitor del meteorito de Villalbeto proviene del Arco Principal. El análisis del bólido de Villalbeto ha permitido estudiar la novena órbita conocida de una meteorito en el Sistema Solar (Trigo-Rodríguez *et al.*, 2006). El peso específico del meteorito de Villalbeto es de $3,42$ g cm⁻³, situado entre los márgenes $3,40 \pm 0,15$ g cm⁻³ de las condritas de tipo L6 (Wilkinson y Robinson, 2000) y además, presenta numerosas venillas de choque o estrés tectónico.

La caracterización del meteorito de Villalbeto se completó con el estudio de su respuesta termoluminiscente (TL) o emisión de luz procedente de un sólido cuando es

calentado. Para que este proceso tenga lugar es necesario que, previamente, el material haya absorbido energía de radiación. La curva de TL natural del meteorito presenta un máximo de gran intensidad centrado a 320°C debido, principalmente, a la exposición de esta fase polimineral (olivino, plagioclasa, fosfatos, etc.) a radiación cósmica (protones y neutrones) y al decaimiento de los radioisótopos cosmogénicos (^{22}Na , ^{48}V , ^{51}Cr , ^{54}Mn , etc.). Las curvas de TL obtenidas a partir de la corteza de fusión no mostraron señal alguna; esta respuesta se debe a que la muestra, al entrar en contacto con la atmósfera terrestre, alcanzó temperaturas muy altas que hicieron desaparecer dicha señal. Es decir, la TL de la parte más externa del meteorito sufrió una ‘puesta a cero’. Al mismo tiempo esta fina película vítrea actuó como aislante térmico protegiendo las fases minerales de las altas temperaturas y evitando el borrado de la señal luminiscente (Correcher *et al.*, 2007).

Las concentraciones y composiciones isotópicas de He, Ne, and Ar sugieren una edad 48 ± 5 MA por exposición media a los rayos cósmicos. Existen otras condritas con edades cósmicas de 48 MA, pero la mayoría son de unos 40 MA y 28 MA (Llorca *et al.*, 2005). Los contenidos de ^{40}Ar son bajos y corresponden a edades por retenciones de gas K-Ar cercanas a los 700 MA, podrían ser explicados por pérdida de gases durante el calentamiento del asteroide antes de la eclosión. Cuando se produce transferencia del asteroide hacia la Tierra no hay más calentamiento o pérdida de gases como lo demuestra una edad cósmica normal de ^3He . El contenido de ^{36}Ar atrapado es característico de condritas de tipo 6 (Llorca *et al.*, 2005).

1.4.1.2. METEORITOS MEXICANOS.

1.4.2.1. ALLENDE.

El meteorito de Allende (caído, 8 de febrero de 1969) es la condrita carbonosa más grande que se ha encontrado en la Tierra con aproximadamente 3 toneladas recolectadas en Allende, Chihuahua, Méjico. A partir de aquella fecha, muchos investigadores trataron de estudiar su matriz cristalizada directamente a partir del plasma planetario circunsolar virgen con una enigmática fracción insoluble de carbón (C). El meteorito de Allende es denominado también como el meteorito mejor estudiado de la historia porque cayó unos meses antes de la llegada de las primeras muestras de la Luna de la

misión Apolo XI. Eran tiempos de gran excitación entre los científicos planetarios y muchos prospectores de meteoritos pudieron recoger fragmentos del meteorito de Allende. Madrid recibió al astronauta Neil Amstrong en 1971 quien trajo muestras de la Luna y fue recibido en presidencia del CSIC mostrando al público de Madrid de forma especial la roca de la luna y los meteoritos del MNCN, incluyendo un fragmento de Allende de aproximadamente 3 kilos. La roca de la luna fue estudiada por el profesor Jose Maria Fuster y por científicos del Ciemat, como Hermógenes Sanz, que también estaban estudiando y datando el Meteorito de Colomera (Dorrosoro y Moreno Martin 1934). No se ha podido documentar con precisión la entrada exacta del meteorito de Allende en el MNCN, bien fuera por compra o por donación, quizás, porque en aquellos años había poco control de la Sección de Geología del MNCN por parte de Jose Maria Fuster (Petrología) y de Juan Luis Martin Vivaldi (Mineralogía), porque ellos tenían el despacho en la Ciudad Universitaria, y porque eran tiempos de muchos conflictos entre universitarios y policías

1.4.2.2. COSINA.

Se trata de un meteorito pétreo clasificado como condrita ordinaria H5, de características poco comunes como una litología altamente porosa y gran variedad textural en sus componentes. Cayó en 1844 en el poblado de Cosina, cerca de Dolores Hidalgo (Guanajuato).

1.4.2.3. NUEVO MERCURIO.

Es un meteorito pétreo clasificado como condrita H5 de olivino y broncita. Cayó a la Tierra en diciembre de 1978 cerca de la localidad Nuevo Mercurio (Zacatecas).

1.4.2.4. NUEVO MERCURIO C

Se trata de una brecha genómica H5 con presencia de clastos H6. Se encontró cerca de Nuevo Mercurio (Zacatecas).

1.4.2.5. CUARTA PARTE

Este meteorito está clasificado como una condrita ordinaria L4. Cayó en abril de 1995, en el municipio de Silao (Guanajuato).

1.5. TÉCNICAS ANALÍTICAS NO DESTRUCTIVAS.

El Museo Nacional de Ciencias Naturales además de llevar a cabo una investigación científica puntera, mantiene exposiciones y programas públicos y gestiona una importante colección de especímenes. El MNCN es un centro pionero en nuestro país en investigación sobre el patrimonio natural y divulgación de su conocimiento.

La mayoría de los equipos que se han usado en esta Tesis Doctoral pertenecen al Laboratorio de Técnicas No Destructivas que es un Servicio Multidisciplinar de Análisis por Técnicas, todas ellas, No destructivas, que presta su asistencia a aquellos departamentos y/o grupos de Investigación del MNCN, así como a otros centros del CSIC, y organismos o entidades públicas o privadas, que así lo soliciten. El Servicio cuenta con dos Microscopios Electrónicos de Barrido con cámara ambiental SEM-ESEM dotados de varias técnicas de análisis químico, EDS, WDS y Catodoluminiscencia, un Microscopio Confocal con espectroscopia RAMAN y un Microscopio Confocal Espectral. Con la nueva adquisición del CT Scan, el laboratorio dispondrá de cinco equipos con técnicas de análisis químico y de imagen que operan de manera no destructiva permitiendo la preservación de la muestra en su estado original sin que sufra ningún proceso de transformación en su preparación para el estudio.

1.5.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO-SEM-EDS

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite la observación y caracterización de materiales inorgánicos y orgánicos mediante el estudio de superficies. A partir del chorro de electrones que incide sobre la muestra se generan distintos tipos de señal desde la muestra (electrones secundarios, retrodispersados, rayos X, etc.) que se utilizan para examinar muchas de sus características (topografía, densidad de los distintos componentes).

La microscopía electrónica es una técnica que permite obtener información «local» del espécimen estudiado, en contraposición con las técnicas que aportan una información promedio de toda la muestra utilizada que en ocasiones alcanza cantidades de varios gramos para el caso de la difracción de neutrones y por encima de 10^{-7} g para difracción de rayos X de monocristal. Aunque técnicas como la difracción de rayos X permiten obtener información detallada de las distancias interatómicas con una precisión muy por

debajo del Angstrom, no se debe olvidar que se trata de distancias medias representativas de toda la muestra estudiada. Sin embargo, la Microscopía electrónica y técnicas asociadas a ésta como son las espectroscopías de Energía dispersiva de rayos X (EDX) y de longitud de Onda WDS, necesitan cantidades de muestra mucho más pequeñas (del orden de 10^{-16} g) y proporcionan información de áreas mucho menores, por debajo de 10 nm de diámetro en microscopía electrónica de barrido (SEM). En un microscopio electrónico de barrido, el haz pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de bajas energías emitidas por cada punto de la superficie. La Fig. 1.4 muestra los principales componentes de un microscopio electrónico de barrido, que básicamente consiste en un haz fino de electrones con energía de hasta 30 kV, que es enfocado y barrido sobre la superficie de una muestra.

Las lentes en Microscopía Electrónica no son parte del sistema de formación de la imagen, sino que se usan para ampliar y enfocar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra.

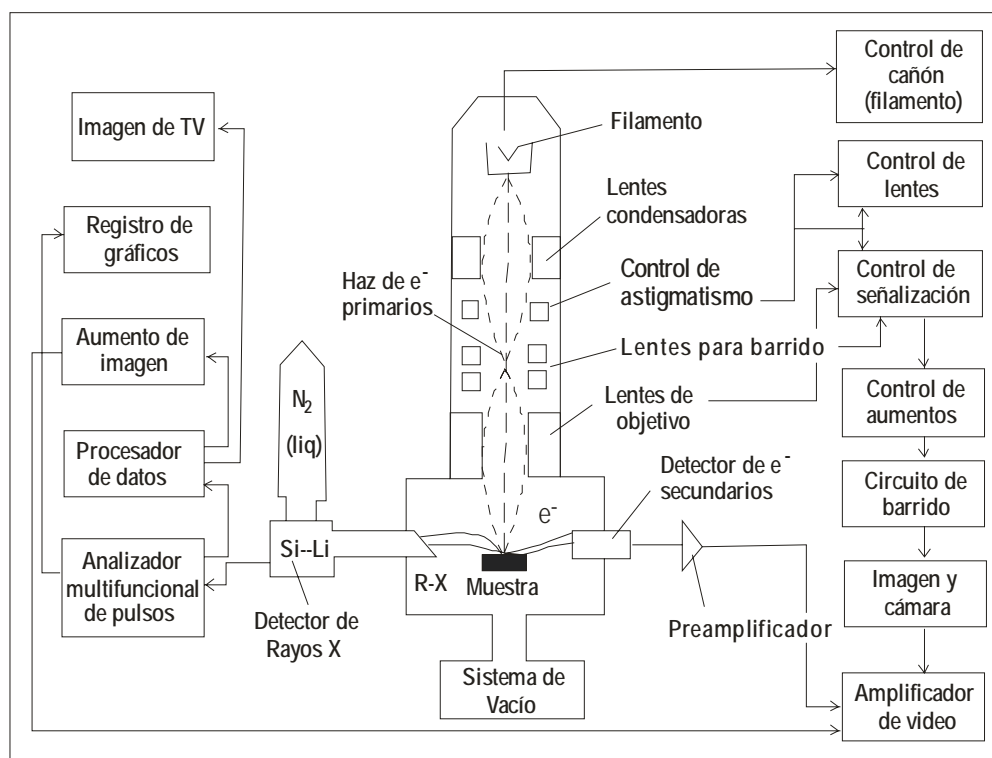


Fig. 1.4 Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido.

Estas son, precisamente las dos grandes ventajas del microscopio de barrido: el rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen. La profundidad de campo es la propiedad por la cual las imágenes pueden enfocar, a la vez, superficies que se encuentran a diferentes alturas. La profundidad de campo depende de la divergencia del haz de electrones y viene definida por el diámetro de la apertura de la lente objetivo y la distancia entre la muestra y dicha apertura.

La señal procedente del detector de electrones secundarios (o retrodispersados) se usa para modular la intensidad de haz de electrones del monitor, que a su vez es barrido sobre la pantalla del monitor de manera sincronizada con el barrido del haz de electrones sobre la muestra, formándose así la imagen. No existen lentes proyectoras y en realidad, la lente objetivo no es más que una lente condensadora.

El voltaje de aceleración, generalmente, se encuentra entre 20 y 30 kV, y su resolución entre 50 y 20Å. Aunque hoy en día se llega a 15Å gracias al empleo de fuentes de Electrones de emisión de campo (FEG).

La mayor ampliación es función del sistema de barrido más que de las lentes, es decir, cuanto menor sea el área barrida mayor es la ampliación, y por tanto una superficie en foco puede ser ampliada entre 3x y 150,000x.

Dentro de los fenómenos que tienen lugar en la muestra bajo el impacto de los electrones, el más importante en SEM, es la emisión de electrones secundarios con energías de unas cuantas decenas de eV, seguido de la emisión de electrones retrodispersados con mayores energías. Hay detectores adecuados que discriminan los electrones en función de su energía, permitiendo formar imágenes tanto con electrones secundarios como retrodispersados (Fig. 1.5).

Los electrones secundarios son emitidos por la muestra en procesos inelásticos de ionización debido a la colisión con el haz incidente, altamente energético. Estos electrones, al ser de baja energía (hasta 50 eV) vuelven a ser absorbidos por átomos adyacentes pudiendo escapar del espécimen tan solo los electrones secundarios

generados cerca de la superficie. Debido a esto, las imágenes formadas por electrones secundarios representan las características de la superficie de la muestra.

Una fracción de los electrones del haz incidente pueden abandonar el material como electrones retrodispersados (BSE) con su energía reducida por interacciones inelásticas con el espécimen. Por convenio se consideran BSE aquellos electrones con energía entre 50 eV y la energía del haz incidente. La intensidad de los electrones retrodispersados depende del número atómico promedio de la muestra pues elementos más pesados producirán más electrones retrodispersados. Hoy en día se puede hacer uso combinado de ambos tipos de electrones gracias a los grandes avances que se han producido en los detectores de retrodispersados que permiten obtener buenas imágenes con gran número de cuentas.

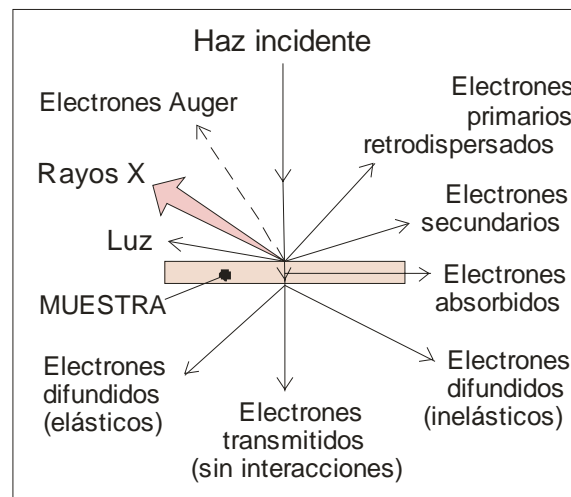


Fig. 1.5 Conjunto de interacciones producidas por el choque del haz de electrones incidente con la muestra observada.

Los microscopios Electrónicos utilizados fueron los del Laboratorio de Técnicas de Análisis no destructivas del Museo Nacional de Ciencias Naturales del CSIC. El laboratorio dispone de un Microscopio Electrónico de Barrido FEI INSPECT con detector de electrones secundarios y retrodispersados, además de un sistema de análisis integrado OXFORD INSTRUMENTS analytical-INCA. Este microscopio dispone de un detector de CATODOLUMINISCENCIA con sistema de refrigeración con N₂ líquido y ampliación espectral hasta el Infrarrojo Modelo GATAN Mono CL3.

Además también dispone de Microscopio Electrónico de Barrido FEI QUANTA 200 que opera con tres modos de vacío (alto vacío, bajo vacío y modo ambiental) con detectores de electrones secundarios y retrodispersados para todos los modos de vacío y de un sistema de Análisis integrado OXFORD INSTRUMENTS Analytical-Inca con dos detectores de Rayos X que se pueden usar simultanea y alternativamente, EDS (Espectroscopía de Energía Dispersiva) y WDS (Espectroscopía de Longitud de Onda Dispersiva).

El analizador por dispersión de energía de rayos X (EDS) es una técnica de análisis no destructiva donde la radiación utilizada son los rayos X característicos que emite la muestra bajo el bombardeo de electrones. El análisis de esta radiación proporciona una información analítica sobre la composición del total o de zonas de la muestra de hasta unas cuantas micras de diámetro. Tanto el QUANTA 200 como el Inspect S están dotados de detectores EDS.

El analizador por dispersión de Longitud de onda de rayos X (WDS), instalado en el QUANTA 200, es una técnica de análisis no destructiva donde se pueden hacer análisis de elementos presentes en la muestra en muy baja concentración (no detectables y más precisos que por EDS) complementando así el análisis por Energía dispersiva.

Dado que la investigación en Ciencias de la Tierra y de la Vida incluye materiales no metálicos, muestras orgánicas, porosas o húmedas, se ha creado una nueva generación de microscopios ambientales funcionando a presión controlada. La ventaja y utilidad de los SEM presentes en el MNCN, para esta Tesis doctoral, donde los materiales estudiados, meteoritos, que poseen un valor único que ha de ser preservado en su estado natural, es precisamente sus cámaras de gran tamaño y que ambos son Microscopios Electrónicos de nueva generación con cámaras Ambientales.

Ambos microscopios pueden trabajar en modo convencional (alto vacío) y en bajo vacío y ambiental, permitiendo introducir muestras de gran tamaño sin preparar, es decir, sin cortar, pulir, ni metalizar, cualidad muy importante al tratarse de muestras únicas de

colección que no pueden variar sus características durante los análisis. Son técnicas, por lo tanto, No destructivas y muy adecuadas para el estudio de meteoritos históricos.

El principio de funcionamiento de los Microscopios Electrónicos Ambientales consiste en tres o más cámaras sucesivas cada una con diferentes condiciones de vacío. La cámara donde se sitúa el filamento de W se encuentra a 10^{-6} torr (alto vacío), la cámara intermedia a 10^{-3} torr y finalmente, la cámara portamuestras a, aproximadamente, 20^{-5} torr. Cada cámara tiene su sistema de bombeo que mantiene los gradientes de vacío e impiden contaminaciones entre ellas, cada una está, además, separada de la siguiente por aperturas muy pequeñas que impiden el intercambio de presiones y mantienen el aislamiento de cada una de estas cámaras.

Los microscopios con los que se ha trabajado en esta Tesis Doctoral, Fei Inspect (Fig.1.6) y Fei Quanta 200 (Fig. 1.7) son unos equipos de última generación, poseen todas las ventajas de los nuevos equipos conservando la de los antiguos. Es decir, este microscopio puede trabajar a tres modos de vacío, alto vacío, bajo vacío y modo ambiental, según el tipo de muestras que vaya a introducir en la cámara, así se pueden introducir las muestras en modo convencional, es decir en alto vacío, pero en este caso debe tratarse de muestras conductoras y sólidas.



Fig.1.6. Microscopio Electrónico de Barrido FEI Inspect.

También se pueden introducir las muestras en el modo de bajo vacío, que opera con presiones entre 0 y 5 torr. Esto se consigue gracias a la ionización del gas presente en el interior de la cámara, que en este caso es vapor de agua, que amplifica la señal de los electrones secundarios, además en muestras no conductoras existe una concentración de

carga negativa en la superficie (llamados efectos de carga que impiden una buena resolución), debido a la repulsión de los electrones incidentes, la cual es contrarrestada por los iones positivos resultantes de la ionización del gas, los iones positivos son atraídos por la superficie de la muestra a medida que se acumula la carga allí, permitiendo así una buena resolución de imagen. También se puede analizar, ya que provee condiciones óptimas para Microanálisis con Rayos X, ya que el analizador de Energía Dispersiva tiene una geometría particularmente buena y un sistema software moderno.

Además, en este microscopio se pueden estudiar muestras húmedas y que conserven su humedad, se pueden incluso ver líquidos, basándose en el diagrama Presión-Temperatura del agua, lo que indica que las condiciones de humedad “verdadera” solo existen a presiones de al menos, 600 Pa (5 Torr) a 0° C. Por lo tanto, la muestra puede ser detectada en el rango de 5 torr a 10 Torr, mientras está en equilibrio con el agua. El modo ambiental permite al microscopista variar el ambiente de la muestra a través de un rango de presiones y temperaturas, actúa como una cámara experimental microscópica, un laboratorio dentro de un laboratorio, donde el ambiente en el que se encuentra la muestra es un componente del sistema experimental. Las interacciones entre el ambiente y la muestra constituyen otro nuevo universo de aplicaciones potenciales. Por ejemplo, estudios de hidratación/deshidratación, procesos de corrosión, cristalización,... todo esto se consigue disminuyendo la apertura por donde pasa el haz electrónico, minimizando así el número de aberraciones y efectos, ya que se eliminan los electrones divergentes que chocarían con las moléculas del gas produciendo aberraciones. Al tener menos haz habrá también más ruido electrónico por lo que se debería usar barridos más lentos. El ambiente gaseoso esparce los electrones primarios pero como este haz está disminuido el efecto de dispersión electrónica, también es menor y aprovechado de la siguiente manera, los electrones chocan con las moléculas del gas, las ionizaciones resultantes crean electrones adicionales, llamados electrones secundarios medioambientales y los iones positivos contrarrestan la acumulación de carga negativa en la superficie por ser muestras no conductoras. Este proceso de aceleración ionización se repite muchas veces produciendo una amplificación en cascada proporcional a la señal del electrón original; estas señales pasan a un amplificador electrónico y se obtiene la imagen.



Fig.1.7. Microscopio Electrónico de Barrido FEI Quanta 200.

Este equipo permite realizar análisis químico a cualquier voltaje y a modo de vacío, gracias a que tiene dos espectrómetros, uno de Energía Dispersiva (EDS) y otro de Longitud de Onda (WDS) que pueden utilizarse separados o de forma combinada permitiendo así el análisis de un amplio espectro de elementos como una microsonda. Se trata de análisis no destructivos, por lo que se pueden obtener imágenes de la muestra y, por tanto, saber qué área de la misma es analizada. Permite el análisis de varias muestras simultáneamente y análisis no vigilado, incluso durante la noche, al contar con dispositivos automatizados que desconectan el microscopio una vez finalizada la tarea.

1.5.2. CATODOLUMINISCENCIA ACOPLADA A SEM AMBIENTAL.

El analizador espectral de Catodoluminiscencia (CL) es una técnica de análisis no destructiva que efectúa un análisis espectral de la luminiscencia que posee la muestra y que emite al ser bombardeada por electrones, proporcionando información analítica y estructural de la muestra. Los detectores de Catodoluminiscencia MonoCL3 de la empresa Gatan instalados en el MNCN en combinación con el SEM Inspect en el que está instalado, tienen una gran capacidad resolutive y muy buena eficiencia cuántica, lo que lleva a obtener espectros de CL incluso en muestras con emisiones muy bajas. Es una técnica complementaria al RAMAN ya que las muestras que poseen luminiscencia y no se pueden ver por espectroscopia Raman se analizan con el detector de

Catodoluminiscencia conociendo sus defectos cristalinos asociados a emisiones espectrales en el rango lumínico visible e infrarrojo.

Las distintas propiedades de la espectroscopia de CL en determinados minerales permiten una rápida identificación de los constituyentes y su distribución espacial dentro de rocas, por ejemplo, asociadas a fisuras, bordes, inclusiones, u otros detalles texturales importantes. Esto es de especial interés en muestras que contienen pequeñas inclusiones y/o minerales con propiedades ópticas o cristalográficas similares como pueden ser los meteoritos. La microscopia de CL ofrece, al menos, una clara diferenciación entre distintas fases incluso en muestras con alto contenido de componentes no cristalinos o material extremadamente heterogéneo.

La CL de fases minerales es, a menudo, altamente variable dependiendo de la composición y de algunas condiciones específicas durante la génesis. El conocimiento de las características luminiscentes topomórficas de minerales puede usarse para reconstruir los procesos de formación mineral, alteración y diagénesis. Por ello, es una técnica no destructiva excelente en meteoritos, para conocer, a través de su luminiscencia, los procesos de formación y alteración posteriores.

La estrecha relación entre las propiedades cristalóquímicas y las características de CL de minerales es la base de estudios detallados de texturas internas, crecimiento zonal y distribución de elementos traza dentro de fases sólidas.

Los procesos luminiscentes son el resultado de múltiples interacciones dentro de la red cristalina pero la información espectral que puede suministrar la excitación por irradiación de una estructura cristalina no está limitada a la emisión de luz. Por tanto, ha sido conveniente incluir una introducción sobre generalidades de los principios físicos fundamentales de la luminiscencia para comprender mejor los diferentes mecanismos luminiscentes y su influencia en la información espectral.

La CL puede observarse en una amplia variedad de instrumentos analíticos empleando haces de electrones para la excitación. Hay un grupo de detectores de CL que trabajan con elevada resolución espacial, en combinación con microscopios electrónicos de barrido o con microsondas electrónicas.

El fenómeno físico de la luminiscencia puede ser descrito en términos de tres procesos elementales: excitación (absorción), emisión, y transiciones no radiactivas. Cuando se excita un cristal con varios tipos de energía, un sistema con orbitales no completos pasa del estado fundamental al estado excitado, lo que se visualiza por la aparición de una banda de absorción en el espectro óptico (excitación/absorción). El sistema luminiscente puede volver del estado excitado al fundamental mediante transiciones emisivas, o a través de transiciones no radiactivas (absorción o emisión de vibraciones de red = fonones). En el caso de transiciones emisivas, la longitud de onda de la luz emitida (energía del fotón) depende de la diferencia de energía entre el estado excitado y el estado fundamental.

Si las transiciones electrónicas son entre la banda de valencia y la de conducción, la energía de la separación de las bandas y la luminiscencia se llama *luminiscencia intrínseca*. Cuando los defectos están relacionados con átomos/iones de impurezas (activadores) están implicados en los procesos de luminiscencia, se llama *luminiscencia extrínseca* y la energía (longitud de onda) de la luminiscencia emitida puede relacionarse con el tipo del defecto de impureza. Los centros electrón-hueco sin cambios en la química general del cristal (incluyendo vacantes,...) pueden considerarse como defectos “intrínsecos” y la luminiscencia relacionada también se llama “intrínseca”. Frecuentemente, la luz emitida por cristales y minerales luminiscentes es debida a transiciones dentro de los límites de los niveles del ión activador sin la participación de bandas de energía (Cr^{3+} en Al_2O_3 con una separación entre bandas de 7,4 eV). La transición de banda en estos cristales sólo sucede durante la excitación con radiaciones de alta energía como Rayos X o electrones. Los procesos básicos de CL implican la excitación de un electrón a un estado de mayor energía seguido por la emisión de un fotón con energía en los rangos de λ del UV, visible o IR cuando el electrón vuelve al estado de menor energía. Las ventajas de la CL frente a la fotoluminiscencia excitada en el UV son relativas a intensidades de luminiscencia mucho mayores debido a la densidad de energía superior en la excitación electrónica, lo cual hace a la CL aplicable a gran variedad de minerales y materiales sintéticos. Por otra parte, la excitación en CL no es específica de la energía a diferencia de la mayoría de las técnicas fotoluminiscentes aplicadas. Técnicas de laser modernas con sistemas de láser de UV corta sintonizables proporcionan intensidades de señal equiparables a los de CL.

Los equipos modernos de CL pueden detectar la señal óptica de luminiscencia visualmente o mediante medidas espectrales. La CL puede revelar microtexturas y variaciones en la composición química de sólidos que no pueden detectarse por otros métodos analíticos.

Los desarrollos tecnológicos más recientes permiten capturar imágenes de luminiscencia “on-line” durante el funcionamiento de la CL adaptando una videocámara digital. Esta configuración facilita la adquisición de señales digitales desde la videocámara y el procesamiento de modelos de color en alto contraste generados por la CL como imágenes de color real, y una combinación de tratamiento de imagen por ordenador para el análisis de la cuantificación de diferentes fases minerales. También, se registran espectros de CL con resolución local elevada por debajo de $1\mu\text{m}$ usando espectrógrafos digitales de triple “grating” (rejilla espectral) con detectores CCD unidos a los equipos de CL, mediante guías de fibras de luz o espejos ópticos. En estas configuraciones, pueden detectarse con elevada resolución espacial, diferentes defectos e impurezas de elementos traza, su valencia y su posición estructural.

La Catodoluminiscencia (CL), por lo tanto, es una técnica de análisis no destructiva que permite hacer un análisis espectral de la luminiscencia de emisión que posee la muestra al ser bombardeada por electrones, dando información analítica y estructural específica de cada muestra. Los detectores de Catodoluminiscencia Modelo GATAN Mono CL3 del MNCN en combinación con el SEM FEI Inspect en el que está instalado, tienen una gran capacidad resolutive y muy buena eficiencia cuántica, lo que les adecua para obtener espectros incluso en muestras con emisiones de intensidades fotónicas muy bajas, cuyos espectros de CL son raros de ver en las publicaciones actuales, debido a que no todos los equipos de CL alcanzan estos niveles de sensibilidad y resolución y por lo tanto pueden obtener espectros de este tipo de muestras (por ejemplo carbonosas e hidratadas).

1.5.3. ESPECTROMETRÍA RAMAN ACOPLADA A MICROSCOPIA CONFOCAL ÓPTICA.

Los análisis de Espectrometría Raman se realizaron también en el Laboratorio de Técnicas No destructivas del Museo Nacional de Ciencias Naturales-CSIC. Ésta es una

técnica con gran potencial para la identificación automática y el análisis molecular de minerales, en este caso, de meteoritos.

El equipo utilizado disponible en el MNCN es un modelo DXR Raman Thermofisher Microscope, microscopio multifuncional que permite ver y analizar con espectroscopia Raman puntos con resolución espacial de 1 micra. El microscopio incluye una versión avanzada del programa Omnic para obtener espectros con pletina motorizada que permite mapeos espectrales.

Se basa en uno de los efectos de la interacción de la luz con la materia, el llamado “efecto Raman”, que tiene lugar cuando una pequeña porción de una luz láser monocromática incide en una muestra y es dispersada inelásticamente. Esta radiación dispersada contiene información sobre las vibraciones de los enlaces atómicos en las moléculas de la muestra excitada por la energía de la luz incidente. Por lo tanto, se puede usar como técnica de identificación precisa de fases minerales o especies químicas.

Los cambios en la posición espectral de bandas de vibración individuales, se deben al efecto de variaciones en la temperatura, presión y composición química o distorsiones de la estructura. Esta técnica está especialmente indicada para el análisis de materiales de los que se dispone poca o valiosa cantidad debido a su carácter NO destructivo; además el equipo permite hacer análisis “in situ” con elevada resolución espacial (de hasta el orden de un micrómetro, microRaman), así como la realización de mapas hiperespectrales automáticos tanto en dirección xy (horizontales de izquierda-derecha y adelante-atrás), como en dirección xz (verticales de arriba-abajo) , por su condición de Microscopio Confocal. Esta última capacidad, permite realizar análisis moleculares internos, es decir, de partículas, inclusiones, zonas enteras, sin tener que romper ni alterar el meteorito en sí, tan solo enfocando hacia capas más internas. La técnica no consume material, y no necesita preparaciones previas de la muestra. Entre sus limitaciones se cuenta la dificultad de cuantificación. Pero es una técnica complementaria con el análisis químico elemental por EDS.

La fotoluminiscencia Raman del equipo Thermofisher DXR del MNCN tiene una limitación analítica espectral a 535 nm, debido a su fuente de estimulación laser de longitud de onda más baja, por debajo de la cual (535 nm) no puede registrar espectros

en las regiones azules-ultravioletas, muy importantes para detección de defectos de oxígeno en las rutinas tradicionales de luminiscencias espectrales para dataciones geológicas y arqueométricas y en detección de alimentos irradiados o en dosimetrías de radiaciones post-accidentales. En estos casos, la estimulación fotónica por chorro de electrones, o catodoluminiscencia, sí que permite registrar emisiones fotónicas procedentes de regiones espectrales azules-ultravioletas.

El equipo Raman instalado en el MNCN (Fig.1.8) y utilizado en esta Tesis Doctoral se compone de 2 fuentes de láser diodo de 785nm y de 532 nm de longitud de onda. La potencia del láser puede variar siendo la máxima para el láser de 780nm de 22mW, y para el de 532nm, de 10mW. Se usaron potencias variables en función de la muestra analizada para que no se produjeran transformaciones “in situ”.



Fig. 1.8. Espectrómetro RAMAN del MNCN acoplado a Microscopía Confocal.

2. RESULTADOS OBTENIDOS.

Esta Tesis Doctoral es un compendio de diversos estudios, ya publicados algunos, y enviados a publicación otros, que en el momento actual se han recopilado.

La publicación de los artículos científicos ha ido desarrollándose en función de los resultados que se han ido obteniendo en los trabajos precedentes, y siguiendo nuevas líneas de investigación potenciales, para reforzar la demanda analítica y las nuevas necesidades del propio laboratorio así como su Servicio de Apoyo a la Investigación.

La elaboración de la Tesis por compilación de artículos se podría dividir en 5 partes, quedando estructurada de la siguiente manera:

2.1. METEORITOS.

Artículos relacionados:

* Artículo: García Guinea J.; Martín Escorza C.; Fernández Hernán, M.; Sánchez Muñoz, L.; Correcher V.; Sánchez Chillón, B.; Tormo, L. (2006) *Meteoritos Españoles del Museo Nacional de Ciencias Naturales. Estudios Geológicos* 62, 11-30.

2.2. TECNICAS DE ESTUDIO NO DESTRUCTIVAS DEL MNCN ESEM-CATODOLUMINISCENCIA-FOSFOLUMINISCENCIA-Raman y TOMOGRAFÍA COMPUTERIZADA DE RAYOS X

Artículos relacionados:

* Artículo: Garcia-Guinea, J., Tormo, L., Rubio Ordoñez, A., Garcia-Moreno, O. (2013) *Non-destructive analyses on a meteorite fragment that fell in the Madrid city centre in 1896* Talanta, 114, pp. 152-159

2.3.RAMAN Y LUMINISCENCIA DE FELDESPATOS EXTRATERRESTRES.

Artículos relacionados:

*Artículo: García Guinea, Javier y Sánchez Muñoz, Luis y Torno, J.L. y Crespo Feo, Elena y Ruiz Pérez, Javier y Martín Herrero, Álvaro Ignacio y Cremades Rodríguez, Ana Isabel (2009) *The Villalbeto de la Peña Meteorite: Raman Spectroscopy and Cathodoluminescence of Feldspar*. AIP conference proceedings, 1163 (141).

*Artículo: Rubio-Ordoñez, A., Cardenes, V., Rodriguez-Terente, L., Tormo, L., Garcia-Guinea, J. (2012) *Backscattered Electron Images, Cathodoluminescence, and Raman Spectroscopy Study of Phosphates and Maskelynite from the H6 Cangas de Onís Regolith Breccia* Spectroscopy Letters 45, 135-140

2.4. RAMAN-FOTOLUMINISCENCIA DE VIDRIOS NATURALES TERRESTRES Y EXTRATERRESTRES: RELAJACION Y CENTROS DE EMISION

Artículos relacionados:

* Artículo: Rubio-Ordoñez, A., Cardenes, V., Rodriguez-Terente, L., Tormo, L., Garcia-Guinea, J. (2012) *Backscattered Electron Images, Cathodoluminescence, and Raman Spectroscopy Study of Phosphates and Maskelynite from the H6 Cangas de Onís Regolith Breccia* Spectroscopy Letters 45, 135-140

* Artículo: García Guinea, Javier y Sánchez Muñoz, Luis y Torno, J.L. y Crespo Feo, Elena y Ruiz Pérez, Javier y Martín Herrero, Álvaro Ignacio y Cremades Rodríguez, Ana Isabel (2009) *The Villalbeto de la Peña Meteorite: Raman Spectroscopy and Cathodoluminescence of Feldspar*. AIP conference proceedings, 1163 (141)

* Artículo: Javier Garcia-Guinea, Angel Fernández-Cortés, Cristina De Ignacio, Virgilio Correcher, Juan Rubio, Ángela Claro Moreno, Laura Tormo, (2013) *“Pumice glasses quenched in the subsea volcanic eruption of “El Hierro”, Canary island (Spain)”* Enviado a Journal of Non-Crystalline Solids

2.5. DIFERENCIACION DE FOSFATOS DE CALCIO EXTRATERRESTRES Y TERRESTRES POR ESPECTROSCOPIAS DE FOTOLUMINISCENCIA, CATODOLUMINISCENCIA Y RAMAN

Artículos relacionados:

* Artículo: Garcia-Guinea, J., Tormo, L., Rubio Ordoñez, A., Garcia-Moreno, O. (2013) *Non-destructive analyses on a meteorite fragment that fell in the Madrid city centre in 1896* Talanta, 114, pp. 152-159

* Artículo: Aldave, Leticia Alba; Guinea, Javier García; Tormo, Laura (2011) *Spectra Luminescence of Extraterrestrial Calcium Phosphates in Mexican Chondrites*: Spectroscopy Letters, vol. 44, issue 7-8, pp. 574-579

* Artículo: Rubio-Ordoñez, A., Cardenes, V., Rodriguez-Terente, L., Tormo, L., Garcia-Guinea, J. (2012) *Backscattered Electron Images, Cathodoluminescence, and Raman Spectroscopy Study of Phosphates and Maskelynite from the H6 Cangas de Onís Regolith Breccia* Spectroscopy Letters 45, 135-140

2.6. ESPECTROSCOPIÁS DE FOTOLUMINISCENCIA, CATODOLUMINISCENCIA RAMAN DE CARBONOS TERRESTRES Y EXTRATERRESTRES

Artículos relacionados:

* Artículo: Javier Garcia-Guinea, Laura Tormo, Oscar Azumendi, Javier Ruiz Virgilio Correcher (2011) *Strong Calcite-Like Spectra Cathodoluminescence Emission from Allende Meteorite CAI Phases*, Spectroscopy Letters, 44:7-8, 516-520

* Artículo: Irena Kostova, Laura Tormo, Elena Crespo-Feo, Javier Garcia-Guinea, (2012) *Study of coal and graphite specimens by means of Raman and cathodoluminescence* Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 91, 67–4

* Artículo: Laura Tormo, Javier Garcia-Guinea, Gonzalo Almendros, Elena Crespo-Feo (2013) *Spatially-Resolved Cathodoluminescence Spectra Characterization of Extraterrestrial Carbonaceous Compounds in Allende Meteorite*. Manuscrito enviado a Mini-Reviews in Organic Chemistry

2.1. METEORITOS

Artículo relacionado para este estudio:

“García Guinea J.; Martín Escorza C.; Fernández Hernán, M.; Sánchez Muñoz, L.; Correcher V.; Sánchez Chillón, B.; Tormo, L. (2006) *Meteoritos Españoles del Museo Nacional de Ciencias Naturales. Estudios Geológicos* 62, 11-30”

El objetivo de este estudio es recopilar los datos históricos conocidos más relevantes sobre meteoritos españoles incorporando las novedades que estaba generando el importante meteorito de Villalbeto (Palencia, 4 de enero de 2004), incluyendo análisis originales en el microscopio electrónico ambiental de barrido (ESEM) realizados en el Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN), nuevos testimonios humanos y nuevas observaciones de campo, con algunas fotografías inéditas del meteorito.

Gracias a la disponibilidad de sondas analíticas EDS y WDS en el microscopio electrónico con cámara ambiental, se pudo caracterizar químicamente el primer fragmento de meteorito de Villalbeto (Palencia) de forma no destructiva, lo que supuso una gran noticia emitida inicialmente por la agencia EFE desde Madrid en enero de 2005.

Desde el punto de vista composicional, el meteorito de Villalbeto contiene ~23%(volumen) de Fe-Ni metálico en forma de Kamacita ($6,9 \pm 0,5\%$ Ni, $1,0 \pm 0,1\%$ Co en peso), Taenita ($37,6 \pm 1,9\%$ Ni, $0,3 \pm 0,05\%$ Co), y Plessita. La composición de la Troilita es muy homogénea ($63,3 \pm 0,2\%$ Fe, $36,7 \pm 0,2\%$ S). Los análisis por Microsonda Electrónica del olivino Fa (Fayalita) $24,2 \pm 0,2$ mol%) y del piroxeno cálcico Fs (Ferrosilita) $20,3 \pm 0,2$, Wo (Wollastonita) $1,6 \pm 0,2$ mol%) lo sitúan en el grupo de condritas de tipo L (Fa 23,0- 25,8, Fs 18,7-22,6) (Gomes y Keil, 1980, Rubin, 1990). Aunque la composición principal de la cromita difiere algo de las cromitas tipo L, los óxidos están en el grupo de condritas L4-6 (Bunch y Olsen, 1968). La homogeneidad composicional de los silicatos máficos, la presencia de granos de plagioclasa de $50 \mu\text{m}$ y las texturas de recristalización apuntan hacia una clasificación de tipo petrológico 6.

La identificación de texturas mosaico y los juegos de fracturas paralelas en los cristales de olivino muestra que la roca ha sufrido un episodio de choque S4 (Stöffler *et al.*, 1991). La plagioclasa de Villalbeto de la Peña Ab (Albita) $69,2$ Or (Ortosa) $7,3$ difiere de la composición principal de las condritas equilibradas L (Ab $84,2$ Or $5,6$ (VanSchmus y Wood, 1967) con menores proporciones de Na_2O y enriquecimiento en K_2O esta diferencia composicional puede explicarse por volatilización de choque de plagioclasa sódica (Rubin, 1985).

2.2. TECNICAS DE ESTUDIO NO DESTRUCTIVAS DEL MNCN ESEM-CL-PL-Raman y CTScan.

Artículo relacionado para este estudio:

* Artículo: Garcia-Guinea, J., Tormo, L., Rubio Ordoñez, A., Garcia-Moreno, O. (2013) *Non-destructive analyses on a meteorite fragment that fell in the Madrid city centre in 1896* Talanta, 114, pp. 152-159

El uso combinado de técnicas no destructivas del laboratorio del MNCN ha ampliado sustancialmente el conocimiento científico existente sobre el meteorito Madrid-1896 realizado previamente con el mismo espécimen histórico hace veinte años por microsonda electrónica y microscopía óptica de forma destructiva. Los límites de estas técnicas tradicionales radican en la propia integridad física del ejemplar porque la muestra ha de ser cortada parcialmente para su estudio. Por otra parte, aquellos equipos tradicionales tampoco permitían alcanzar límites de resolución pequeños y suficientes como para poder observar y realizar microanálisis en algunas zonas críticas dentro de microfisuras y venas de impacto. El estudio ESEM-EDS-CL de microestructuras realizado en esta Tesis Doctoral ha proporcionado los datos recogidos en la Tabla 1 y que se completan con la observación de la Fig. 2.

Spot nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Elemento	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)
Na K	6,22	0,0	0,67	0,0	0,96	0,0	0,0	2,02	1,98	0,56	1,60
Mg K	1,18	1,75	1,50	22,26	19,79	16,22	1,95	3,24	3,02	1,27	3,32
Al K	9,76	0,84	0,21	0,52	1,39	0,36	0,39	0,21	0,27	0,21	0,25
Si K	29,11	3,18	1,93	19,75	19,74	25,47	1,83	1,85	1,59	1,63	2,02
P K	0,87	0,49	17,99	0,0	0,33	0,0	1,55	20,21	19,97	17,46	20,19
S K	0,0	0,0	0,0	0,0	0,24	0,26	21,05	0,0	0,0	0,34	0,0
Cl K	0,0	0,19	4,81	0,0	0,0	0,0	0,0	0,16	0,27	4,89	0,0
K K	0,97	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,13	0,19	0,12	0,13
Ca K	2,01	0,64	30,52	0,44	0,41	0,90	2,99	26,90	27,91	31,86	26,79
Mn K	0,0	0,0	0,0	0,36	0,31	0,34	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fe K	1,90	43,82	2,18	13,14	13,25	10,94	36,95	2,19	2,04	2,18	2,38
Ni K	0,20	18,74	0,18	0,0	0,0	0,16	0,0	0,0	0,0	0,0	0,13
Nd L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,16	0,11	0,0	0,07
Dy L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,06	0,0	0,0
Calc. Oxygen	47,78	30,35	40,01	43,53	43,58	45,35	33,29	42,93	42,59	39,48	43,12
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Mineral	Oligo-clasa	Kama-cita	Merri-llita	Oli-vino	Oli-vino	Augita	Troi-llita	Merri-llita	Merri-llita	Apa-tito	Merri-llita

Tabla 1. Análisis químico elemental de diversos puntos de la matriz del meteorito de Madrid por EDS en Microscopía Electrónica de Barrido con cámara ambiental.

La Fig. 2.2.a incluye los análisis químicos elementales realizados con la sonda EDS de granos de merrillita, feldespatos sódicos y fases Fe-Ni, rodeadas de matriz de olivino. Los granos de merrillita presentan cantidades importantes de minerales de tierras raras, REE, tales como Nd 0,11-0,16% y Dy 0,06% (Fig.2.1) que pueden ser responsables de los activadores de fotoluminiscencia en la región ampliada del espectro Raman. Además, la Fig. 2.2.a incluye posiciones del punto de los análisis EDS elementales recogidos en la Tabla 1. El mineral sugerido a partir de los análisis elementales de EDS también se detalla en la misma tabla. La Fig. 2.2.b presenta un tratamiento de imagen realizado con el programa ImageJ durante el estudio de las fases de feldespato de las fotos BSE-ESEM. Por su parte la Fig. 2.2.c representa las asignaciones EDS de aluminio para el feldespato y calcio y fósforo que coinciden entre sí en la merrillita. Con ambas técnicas, la evaluación automatizada de tonos de gris de las fotos BSE y análisis químicos hacen posibles los análisis semicuantitativos.

El meteorito de Madrid exhibe numerosas venas delgadas de fusión con un 65% de fragmentos de forsterita con venas de choque y fisuras rodeadas por una matriz de grano fino que, mediante su análisis por EDS y estudio por SEM ambiental, de forma no destructiva, se determinó su caracterización química (Tabla 1) con el análisis puntual de diversas secciones localizadas por SEM con el detector de electrones retrodispersados (Fig. 2.2). La muestra también se estudió mediante tomografía computarizada, espectroscopia micro-Raman y catodoluminiscencia espectral.

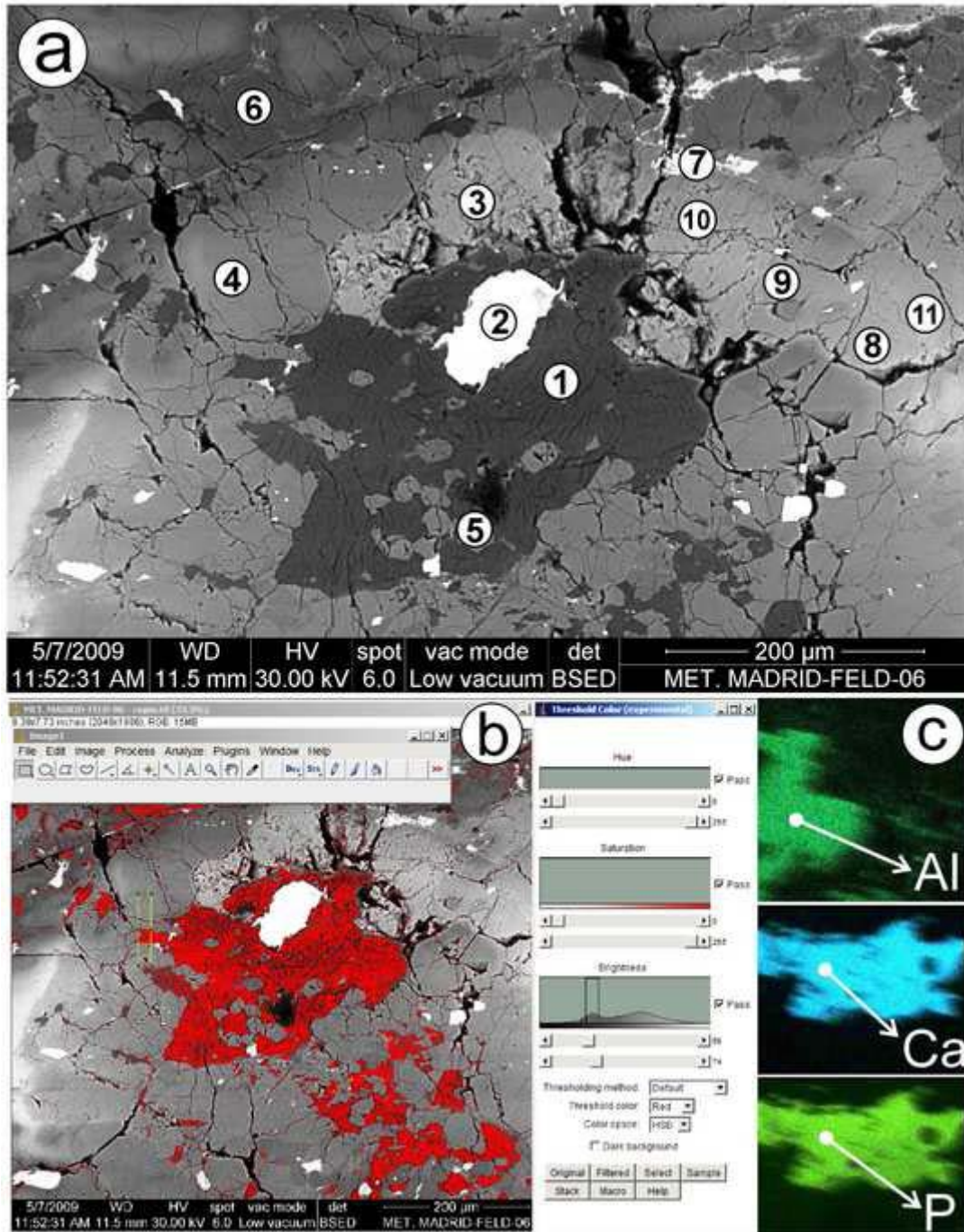


Fig. 2.2. Fotografía de SEM con detector de BSE donde se analizan con EDS el meteorito de Madrid en una zona rica en feldespato sódico y merrillita: (a) posiciones de los análisis químicos de EDS figuran en la Tabla 1, (b) Análisis de los diferentes tonos de gris bajo software ImageJ, observando el umbral de selección de color para el caso de plagioclasa, (c) Asignaciones de color a elementos químicos en Mapping de EDS.

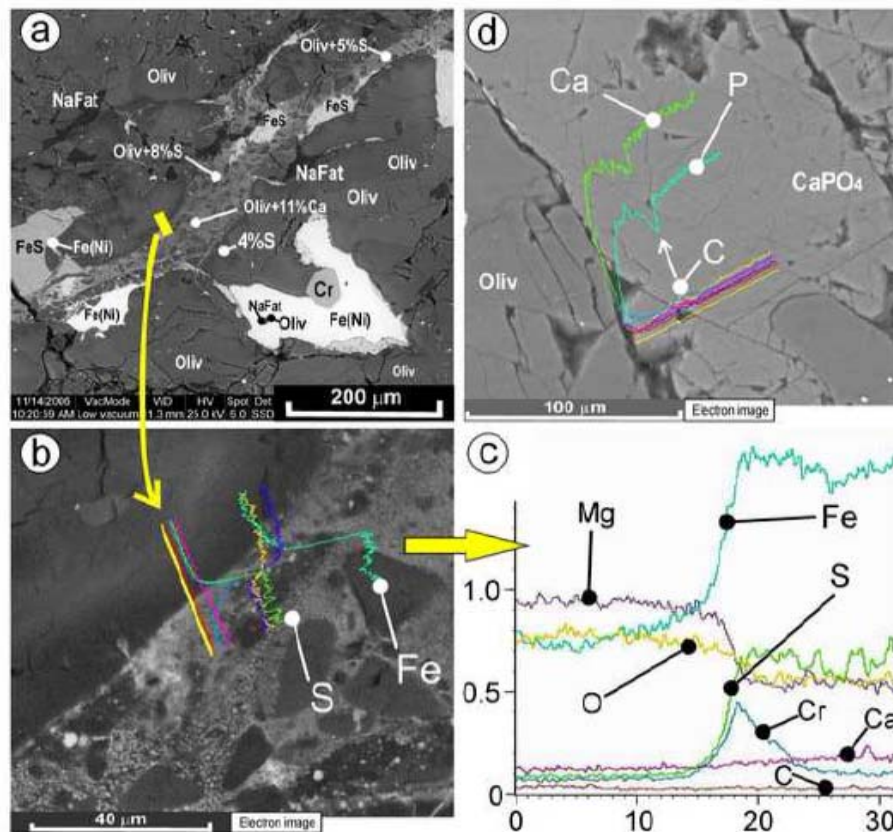


Fig. 2.3. (a) Matriz de grano fino con vena de choque atravesando y detalles de la distribución de los compuestos químicos del elemento azufre, micro-texturas, composición mineralógica y la posición del line scan realizado con EDS. (b) Line-scan desde la matriz internándose en la vena. (c) Detalle de la línea de exploración EDS de los diferentes elementos químicos (d) Una segunda línea de line-scan que se realizó en un grano de merrillita con una rica capa de carbono.

2.3. ESTUDIO DE FELDESPATOS EXTRATERRESTRES POR RAMAN Y LUMINISCENCIA CL.

Artículos relacionados para este estudio:

Los estudios sobre feldespatos extraterrestres mediante Técnicas No destructivas acabaron reflejándose en dos publicaciones.

*Artículo: García Guinea, Javier y Sánchez Muñoz, Luis y Torno, J.L. y Crespo Feo, Elena y Ruiz Pérez, Javier y Martín Herrero, Álvaro Ignacio y Cremades Rodríguez, Ana Isabel (2009) The Villalbeto de la Peña Meteorite: Raman Spectroscopy and Cathodoluminescence of Feldspar. AIP conference proceedings, 1163 (141)

Este artículo pone de manifiesto la distribución espacial de fases de plagioclasa obtenidas en las emisiones espectrales del meteorito de Villalbeto de la Peña mediante Espectroscopia Raman y Catodoluminiscencia (CL).

Mediante análisis químico por Microsonda electrónica los fragmentos permitieron su clasificación como Condrita L6.

Se realizó el mapa hiperspectral por espectroscopía Raman lo que indicó la presencia de feldespatos amorfo, maskelenita, en las fisuras de las plagioclasas.

Las bandas de emisión catodoluminiscente observadas a 290, 340, 390, 440, 510, 640 y 780nm, son características de los aluminosilicatos aportando información adicional sobre H^+ , OH^- y H_2O y Na^+ difundidos en la interfase (290 nm) o tensiones de enlaces Si-O (bandas 340 y 650nm), sobre centros álcali-[AlO_4] o (380-390nm y 420-440nm); centros O—Si... M^+ (510nm) y sustituciones de Fe^{3+} en posiciones de aluminio Al^{3+} (740-800nm-banda ancha).

Las técnicas de Raman hiperespectral y de Catodoluminiscencia espectral acopladas al SEM demostraron juntas que la maskelenita amorfa presente en los huecos y fisuras de la plagioclasa del meteorito tensionaba las bandas Si-O a temperaturas ambientales.

La intrínseca complejidad de composición, distribución y estados estructurales de los cristales de plagioclasa en las condritas L6, como en el caso de los feldespatos del meteorito de Villalbeto de la Peña, nos sugirió realizar análisis químicos complementarios de algunos fragmentos disponibles por Microsonda Electrónica (EPMA), Catodoluminiscencia CL, espacialmente resuelta y Microanálisis por Raman Hiperespectral, explorando la distribución maskelenita-plagioclasa de los fragmentos estudiados y las posibles asociaciones entre bandas de emisión CL y las características estructurales comunes de las plagioclasas.

La región del espectro UV-Visible de los feldespatos refleja numerosas bandas anchas que, generalmente, son interpretadas como defectos intrínsecos. En el caso de los defectos intrínsecos luminiscentes de estos materiales, es necesario buscar modelos muy complejos y probablemente inviables por la gran variedad de redes cristalográficas con posiciones de distorsiones estructurales dentro de un sistema mineral muy variado.

*Artículo: Rubio-Ordoñez, A., Cardenes, V., Rodriguez-Terente, L., Tormo, L., Garcia-Guinea, J. (2012) *Backscattered Electron Images, Cathodoluminescence, and Raman Spectroscopy Study of Phosphates and Maskelynite from the H6 Cangas de Onís Regolith Breccia* Spectroscopy Letters 45, 135-140

Este artículo resume un estudio previo sobre una sección pulida del meteorito de Cangas de Onís (Asturias) prestada temporalmente por la Universidad de Oviedo y realizado mediante las técnicas CL, BSE, EDS/WDS y Espectroscopia Raman sobre fosfatos cálcicos y maskelenitas de esta condrita histórica, de la que también existe un fragmento completo en la colección histórica del MNCN.

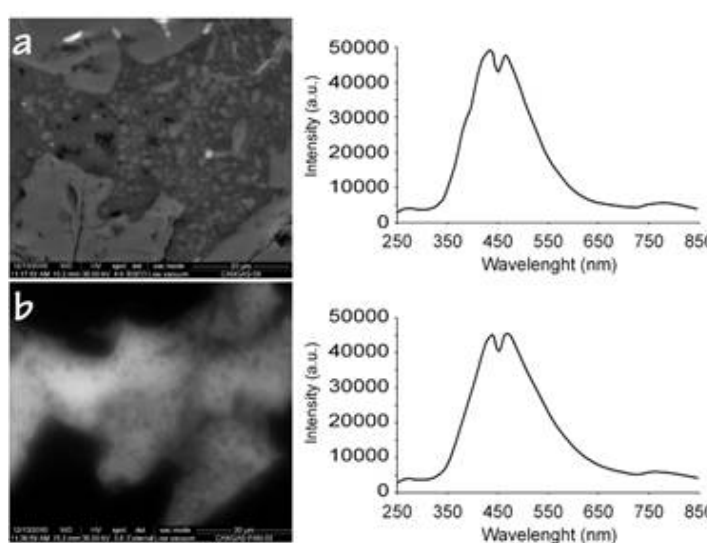


Fig. 2.4. Imágenes pancromática y electrónica de maskelenita y espectros de CL de dos maskelenitas diferentes al tener relaciones de intensidades variables. a) Imagen BSE y b) imagen pancromática de una zona de la maskelenita con microcristales de olivino y ortopiroxeno.

Los nuevos datos obtenidos ponen de manifiesto que hay dos tipos de vidrios maskeleníticos y varios tipos de fosfatos cálcicos en diferentes regiones de la matriz meteorítica.

La maskelenita es una plagioclasa que representa uno de los principales componentes de la masa fundida de silicato formado durante el metamorfismo de choque (Srňka *et al.*, 1979). Se encuentra como material de relleno de texturas intersticiales entre olivino y piroxenos. Además, algunas plagioclasas están parcialmente digeridas dentro de grandes gotas de Fe-Ni, junto con olivino y piroxeno. Estas plagioclasas indican una temperatura de metamorfismo de choque superior a 800° C (Johannes *et al.*, 1994). Los

espectros de CL de estos vidrios de silicato mostraron pequeñas diferencias en la intensidad de los picos 430 y 460 nm (Fig. 2.4).

La aparición de fosfatos en las condritas ordinarias es bastante común. En la condrita de Cangas de Onís (Asturias), la existencia de cristales de fosfatos de calcio se hace presente en la matriz clástica, recristalizados entre ortopiroxenos y olivino. Ocasionalmente, estos cristales pueden desarrollar un anillo próximo de maskelenita. En el meteorito de Cangas de Onís (Asturias) se observaron y localizaron por espectroscopía Raman dos tipos de fosfatos, whitlockita y cloroapatito (Fig. 2.5). Las diferencias entre fosfatos cálcicos revelan la complejidad histórica de crecimiento y recrecimientos planetarios en esta condrita, sugiriendo dos episodios de formación sucesivos.

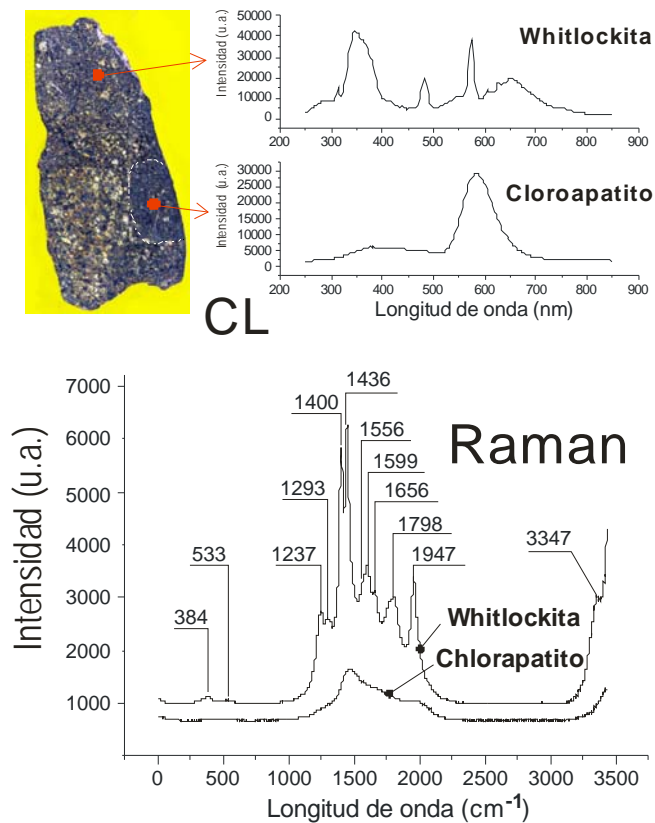


Fig. 2.5. Espectros de CL y espectroscopía Raman de merrillita-whitlokita y cloroapatito.

2.4. ESTUDIO DE LAS MASKELENITAS EN CONDRITAS (VIDRIOS FELDESPÁTICOS EXTRATERRESTRES).

Artículos relacionados para este estudio:

*Artículo: Rubio-Ordoñez, A., Cardenes, V., Rodriguez-Terente, L., Tormo, L., Garcia-Guinea, J. (2012) *Backscattered Electron Images, Cathodoluminescence, and Raman Spectroscopy Study of Phosphates and Maskelynite from the H6 Cangas de Onís Regolith Breccia* Spectroscopy Letters 45, 135-140

El meteorito de Cangas de Onís (Asturias) tiene una matriz oscura clásica y fases minerales observables de visu. La mayoría de estos minerales son fragmentos de condrita, clastos derretidos por el impacto, etc. Su estudio aporta información sobre la historia evolutiva de la condrita.

Se estima que el ejemplar ha sufrido como mínimo dos episodios importantes de metamorfismo. En este trabajo se obtuvieron nuevos datos sobre las composiciones de material de fusión y fosfatos que apoyan estas hipótesis.

En la corteza externa del meteorito se determinó la presencia de espinelas y magnetitas junto con grandes cráteres de salida de gases, como resultado de los procesos de pirometamorfismo relacionados con la entrada en la atmósfera del meteorito.

Todos los componentes de la roca se ven afectados por una fracturación intensa, junto con kamacita y troilita en las fracturas. Además, hay evidencias de procesos de fusión y la reabsorción de olivino, plagioclasa y piroxeno por la fusión del Fe-Ni., como se puede ver en la imagen de BSE (Fig. 2.6), y también en los vestigios de Fe-Ni y troilita dentro de olivino y piroxeno.

Estos datos están de acuerdo con lo que se describe por Williams et al., (1985) que se suman a la suposición de que suceden dos procesos de fracturación y de acreción gravitacionales del cuerpo parental. El metamorfismo de choque relacionado con estos procesos, por lo tanto, incluye: (1) inyecciones de vapor de hierro y troilita fundida con los procesos de fusión parcial de los silicatos, (2) fracturas planares que afectan a los niveles de cristales y clastos, y (3) recristalización en estado sólido.

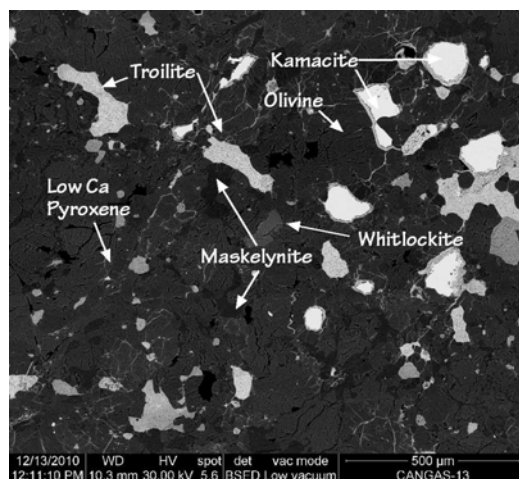


Fig. 2.6. Imágenes con detector de electrones retrodispersados (BSE) donde se observa un área representativa de la matriz, mostrando las distintas fases minerales del meteorito y sus relaciones texturales.

Tal y como se ha descrito en el apartado anterior la plagioclasa es uno de los principales componentes de la masa fundida de silicato formado durante el metamorfismo de choque (Schaal y Horz, 1977). Además, se sitúa como material de relleno de textura intersticial entre olivino y piroxeno. Algunas plagioclasas están parcialmente digeridas dentro de grandes gotas de Fe-Ni, junto con olivino y piroxeno. Los espectros de CL de estas maskelenitas mostraron pequeñas diferencias en la intensidad de los picos 430 y 460 nm (Fig. 2.4). Los resultados obtenidos por CL indican la aparición de dos maskelenitas (silicato fundido) de composición similar. Estas diferencias de intensidad pueden relacionarse con los procesos de acumulación secundaria.

*Artículo: García Guinea, Javier y Sánchez Muñoz, Luis y Torno, J.L. y Crespo Feo, Elena y Ruiz Pérez, Javier y Martín Herrero, Álvaro Ignacio y Cremades Rodríguez, Ana Isabel (2009) *The Villalbeta de la Peña Meteorite: Raman Spectroscopy and Cathodoluminescence of Feldspar*. AIP conference proceedings, 1163 (141).

Este artículo pone de manifiesto la redistribución espacial de fases de plagioclasa en las estructuras de fragmentación, pudiéndose observar a escala de una micra, la gran interpenetración del feldespato en los microespacios intercristalinos, para ello se utilizaron las emisiones espectrales del meteorito de Villalbeta de la Peña, utilizando las técnicas de Espectroscopía Raman y Catodoluminiscencia.

Analizando el meteorito de Villalbeta mediante SEM-ESEM, con detector de electrones retrodispersados, se observaron dos tipos de feldspatos, unos maskeleníticos y otros mejor cristalizados.

Se analizaron por EPMA 45 puntos en ambos feldspatos, obteniendo un triángulo de distribución (Fig. 2.7), en el que se dibuja una representación ternaria de las plagioclasas cristalinas de varias clases, junto con los vidrios maskeleníticos amorfos en función de sus composiciones de Na_2O - K_2O - CaO .

En el centro del triángulo de composiciones químicas, se ubican las maskelenitas, que tienen contribución similar de Na_2O - K_2O - CaO , es decir, una composición inexistente dentro del triángulo de clasificación composicional de feldspatos con organización estructural cristalográfica (Smith y Brown, 1988). Las maskelenitas fueron fácilmente identificadas desde el punto de vista molecular mediante espectros Raman tomados dentro de fisuras de olivino rellenas de masas feldespáticas

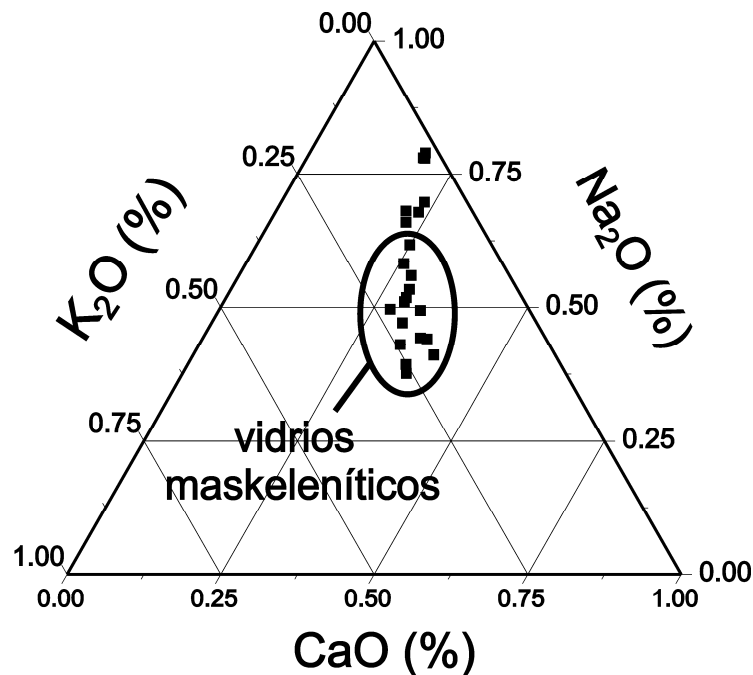


Fig. 2.7. Representación ternaria de los álcalis obtenidos por EMPA que muestran diferentes composiciones de maskelenita; ya que esta región está generalmente vacía en representaciones ternarias de feldspatos terrestres.

En la siguiente fase de estudio se analizaron las distribuciones espaciales de las fases de plagioclasas con mappings de espectroscopía Raman en el DXR-Thermofischer y

monocromáticos de catodoluminiscencia en el microscopio electrónico de barrido ambiental FEI-Quanta-Oxford.

Los mapas hiper-espectrales permitieron identificar maskelenita amorfa en las microfisuras de plagioclasas obviamente cristalinas (Fig. 2.8).

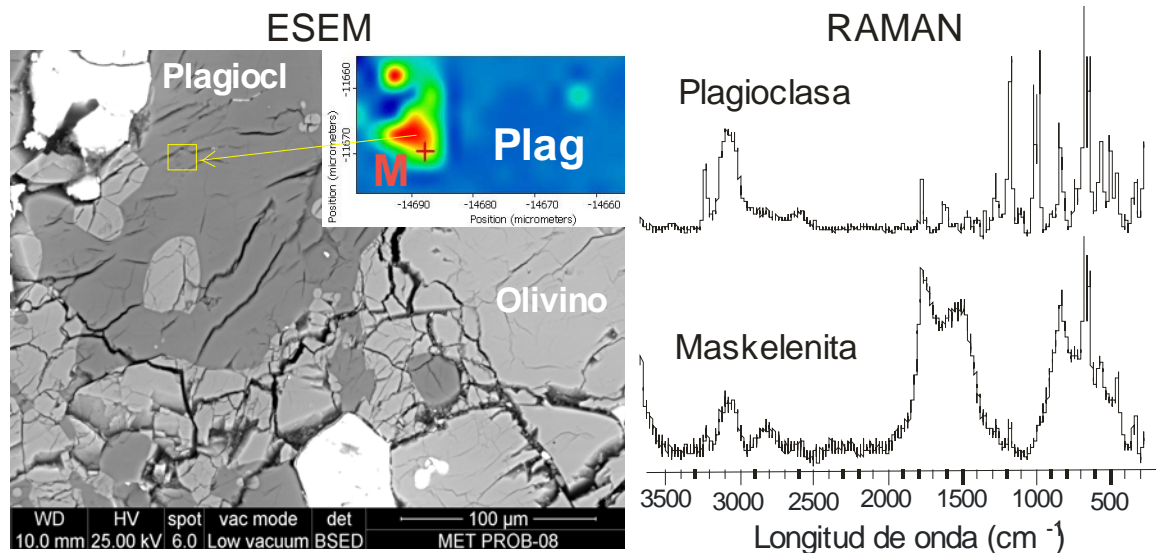


Fig.2.8. Meteorito de Villalbeto (Palencia). Detalle de las fisuras por SEM con BSE, que se analizaron con mapa hiperespectral de Raman, y se determinaron las dos fases de plagioclasa, la maskelenítica en el interior de las fisuras y otra mejor cristalizada.

*Artículo: Javier Garcia-Guinea, Angel Fernández-Cortés, Cristina De Ignacio, Virgilio Correcher, Juan Rubio, Ángela Claro Moreno, Laura Tormo, (2013) “Pumice glasses quenched in the subsea volcanic eruption of “El Hierro”, Canary island (Spain)”. Manuscrito remitido al Journal of Non-Crystalline Solids.

Los espectros Raman de vidrios maskeleníticos proporcionan una serie de bandas espectrales amplias en la región de los 2000-3000 cm^{-1} , probablemente más atribuibles a fenómenos de fotoluminiscencia que a emisiones Raman. Para ampliar el conocimiento sobre estas bandas se hizo un estudio comparativo con otros vidrios y cristales de composiciones químicas similares y de tipo aluminosilicatos alcalinos sódico-potásicos.

En aquellos días de los trabajos experimentales sobre estos vidrios estaba muy de actualidad mediática la erupción volcánica submarina cercana a la localidad de la Restinga de la Isla del Hierro (Canarias) (Octubre del 2011). Algunos fragmentos de vidrio volcánico de composición aluminosilicatada sódico-potásica fueron traídos al Museo para ser estudiados y expuestos en las vitrinas de la actual exposición de Minerales y Rocas. Dichos fragmentos, fueron los que se utilizaron para comparar el vidrio terrestre sometido a altas tensiones y temperaturas, el procedente de la erupción, el vidrio extraterrestre, el maskelenítico, de los meteoritos.

La mencionada erupción dio lugar a múltiples fragmentos porosos piroclásticos de tamaños superiores a un metro, compuestos por masas de pumita de colores blanco y negro que flotaban en la superficie del mar, en donde continuaron su enfriamiento y desprendieron vapor de agua. Estas muestras se componen de una parte de piedra pómez blanca (restingolita blanca), cuyo interior es rico en álcali, vidrio de aluminosilicatos y están recubiertos por un vidrio negro (restingolita negra) basáltico con minúsculos cristales de olivino, ricos en titanio y magnesio, además de magnetita.

Se analizaron por espectroscopía Raman vidrios de distintas naturaleza, entre ellos la maskelenita del meteorito de Villalbeto, y, se llegó a la conclusión de que la banda de 600-640 nm PL es la región más alta del espectro inicial durante el calentamiento de los vidrios aluminosilicatados, que posteriormente disminuye con (i) el transcurso del tiempo, es decir, la relajación, como es el caso del meteorito (ii) el enfriamiento progresivo; (iii) la escasez de álcali; (iv) el ataque ácido y, (v) la estructura cristalina (Fig. 2.9).

En la región espectral de los 575 nm, algunas muestras presentan picos de emisión, incluida la maskelenita, debidos a la presencia de hierro. Dicha afirmación fue comprobada por espectroscopía Raman (Fig. 2.10), donde se analizaron las muestras con picos de Fotoluminiscencia en 575 nm, viendo que en estos análisis la señal se producía en la región $1000-1500\text{ cm}^{-1}$, y correspondía a la riqueza en hierro.

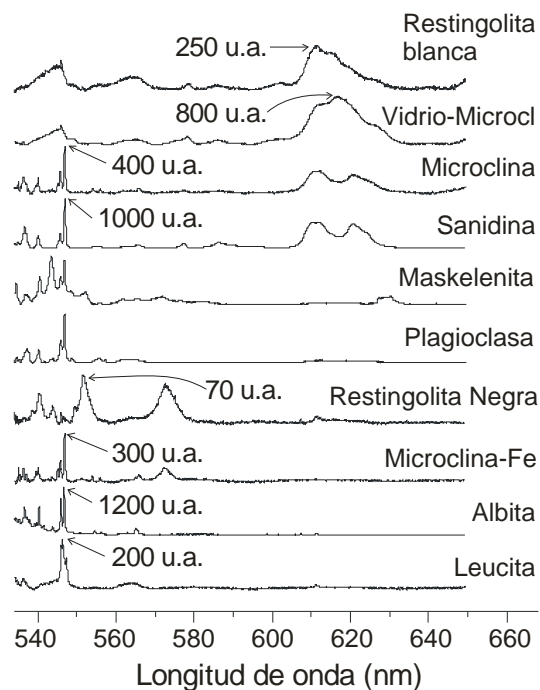


Fig. 2.9. Espectroscopía Raman de restingolita blanca y negra de la isla de El Hierro (Canarias), maskelenita del meteorito de Villalbeta junto con otros vidrios de aluminosilicato. Los vidrios de aluminosilicatos ricos en hierro corresponden a los picos de PL 575 nm, entre ellos la propia maskelenita

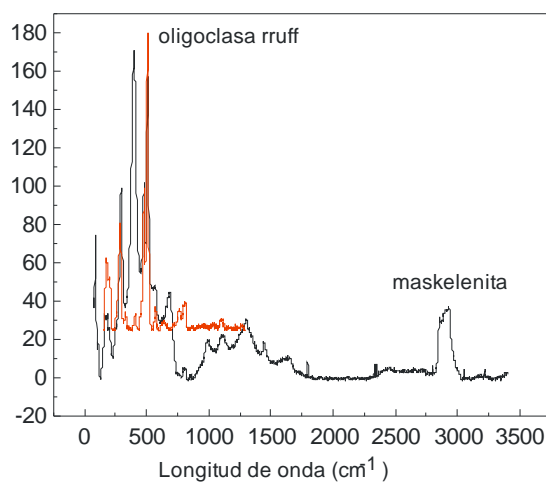


Fig. 2.10. Comparación por espectroscopia Raman de espectros, uno patrón de oligoclase y maskelenita, en ella se puede ver el aumento de picos en la zona 1000-1500 cm^{-1} probablemente relacionados con defectos estructurales de iones de hierro..

Algunos estudios previos (García-Guinea *et al.*, 2004; García-Guinea *et al.*, 2007; Can *et al.*, 2011) sobre luminiscencia de feldespatos alcalinos han demostrado muy

claramente que las bandas de la región espectral UV-azul, aumentan la intensidad de emisión con el estrés criogénico, mientras que los defectos puntuales asociados no se alteraban. Para estudiar la banda de 600-640 nm PL, que es la región más alta del espectro inicial durante el calentamiento de los vidrios aluminosilicatados y que luego disminuye con el tiempo, se indujo estrés térmico y se analizó la ionoluminiscencia (Fig. 2.11).

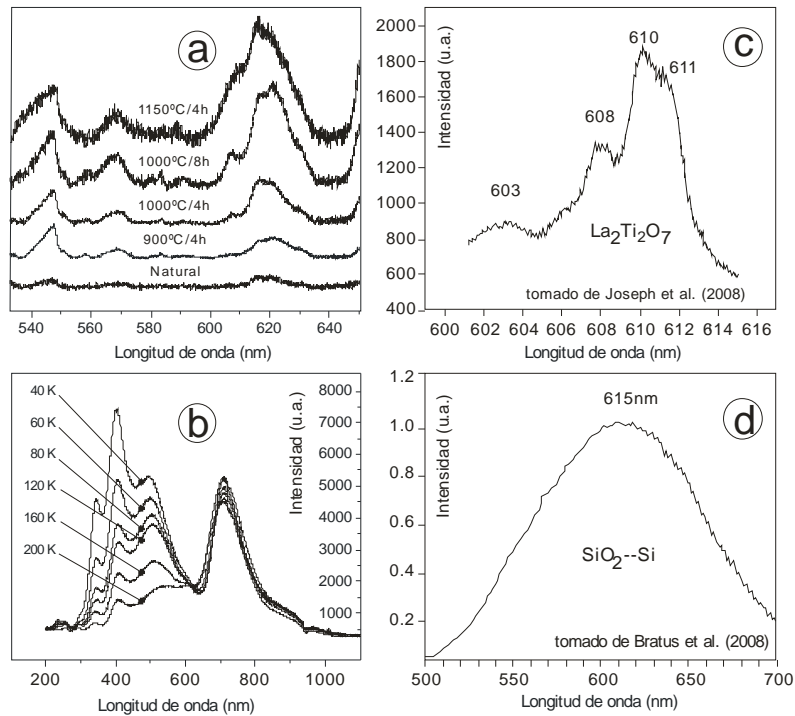


Fig. 2.11. Espectros de luminiscencia inducidos por el estrés térmico (a) espectros de PL de alícuotas de piedra pómez blanca recalentadas, aumentando tiempo y temperatura. (b) espectros de ionoluminiscencia obtenidos por impactos de protones a diferentes temperaturas de muestra bajo control microinformático acoplado a un criostato de helio 40° a 200° K. (c) espectro de CL comparativo similar de un compuesto de lantano-titanio y (d) espectro de PL comparativo de SiO_2 -silicio metal.

2.5. CaPO_4 DIFERENCIACIÓN DE FOSFATOS DE CALCIO TERRESTRES Y EXTRATERRESTRES POR PL, CL Y RAMAN

La línea de investigación sobre estudios espectroscópicos de fosfatos cálcicos terrestres y extraterrestres produjo dos publicaciones, una sobre la condrita L6-Madrid-1896 y otra sobre varias condritas de México.

Artículos relacionados para este estudio:

*Artículo: Garcia-Guinea, J., Tormo, L., Rubio Ordoñez, A., Garcia-Moreno, O. (2013) *Non-destructive analyses on a meteorite fragment that fell in the Madrid city centre in 1896*, Talanta, 114, pp. 152-159

El estudio de este meteorito se centró en las fisuras de impacto, ahora selladas, compuestas por mezclas de olivino, troilita y hierro infiltrado mediante catodoluminiscencia. Estas venas de hierro llegan a ser tan finas que alcanzan las 3 micras. Gracias a este estudio se pudo inferir que (i) la presencia de un punto eutéctico Fe y FeS podría indicar que la temperatura de formación de la masa fundida pudo exceder los 988°C, (ii) los nódulos de troilita presentes en muchas condritas con estas fisuras de impacto, son característicos de los tipos S3 de choques de etapas -S6.

Esta condrita L6 sufrió, al menos, dos impactos más observables. El primero produjo la brecha, con zonas gruesas oscuras, muy heterogéneas y mezcladas con los minerales fundidos. El segundo choque fundió el hierro nativo y las troilitas, propagando el líquido caliente y los metales en estado gaseoso a través de la brecha e inyectando nuevos minerales en las fisuras hiperfinas de muy pocas micras.

Además, en este meteorito también se estudiaron las merrillitas ($\text{Ca}_9(\text{Mg,Fe}^{++})(\text{PO}_4)_6(\text{PO}_3\text{OH})$) por catodoluminiscencia. Estas fases cálcico-fosfatadas están relacionadas con procesos de mesostasis de cristalizaciones tardías. En la merrillita, los picos de emisión característicos de los espectros de CL de 300 nm a 1000 nm se han asociado a los activadores específicos, tales como Ce^{3+} , Eu^{2+} , Mn^{2+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} y Sm^{2+} que se acoplan en las dos posiciones estructurales de calcio (Fig. 2.12).

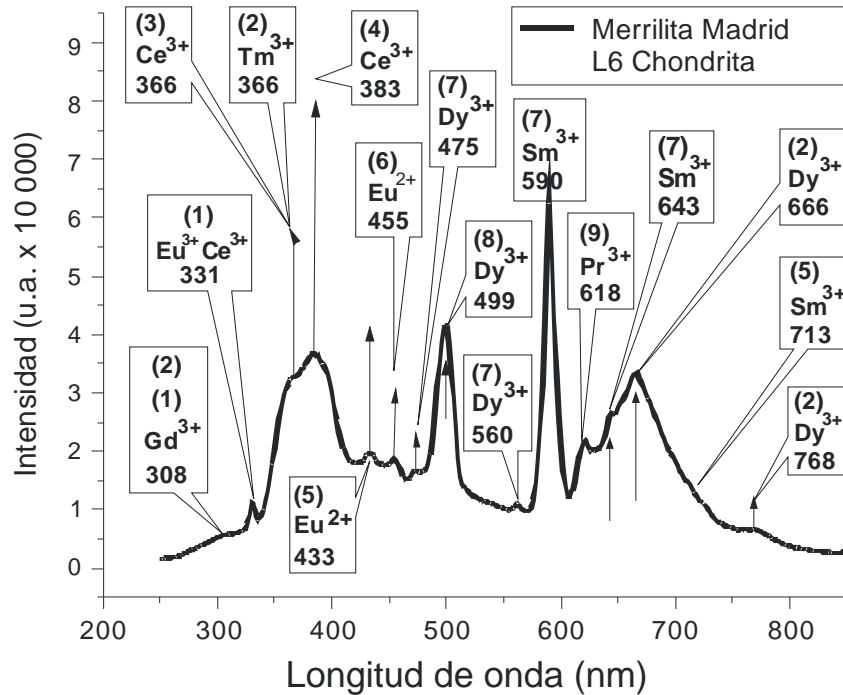


Fig. 2.12. Picos de emisión característicos de los espectros de CL en la merrilita en el rango de 300 nm a 1000 nm.

Las composiciones de olivinos (Fa₂₅) y piroxenos cálcicos (Fs₂₄) en el meteorito Madrid-1896 están dentro del rango de condrita L (Graham *et al.*, 1985). La cantidad de troilita (5,02%) y Fe-Ni metálico (5,95%) apoyan esta clasificación. El material está altamente cristalizado, con cóndrulos poco definidos y claramente visibles (el más grande de 50 micras de diámetro) de olivino y feldespatos. Estos análisis permitieron clasificar al meteorito en el tipo petrográfico 6 de condritas L, o sea L6.

*Artículo: Aldave, Leticia Alba; Guinea, Javier García; Tormo, Laura (2011) *Spectra Luminescence of Extraterrestrial Calcium Phosphates in Mexican Chondrites*: Spectroscopy Letters, vol. 44, issue 7-8, pp. 574-579

Se estudiaron cuatro condritas caídas en Méjico, usando secciones pulidas en el ESEM mediante Catodoluminiscencia y espectroscopia Raman, sobre merrillitas y apatito. Estos meteoritos son los denominados Cuarta Parte, Cosina, Mercurio y Nuevo Mercurio (c) que se han descrito en el apartado de materiales.

Al analizarse los meteoritos mediante SEM-ESEM-EDS-CL, los espectros más luminosos CL mostraron plagioclasas y fosfatos. Los espectros CL de fosfatos indican la presencia de dos fosfatos diferentes, que podrían ser atribuidos a merrilita y apatito (Fig.2.13). Observándose en el espectro de Catodoluminiscencia un pico en posición 430 nm en el caso del Cl-Apatito observado en patrones de fosfatos terrestres procedentes de la Brazilianita, de Puebla de los Infantes y de Casiones, en lugar del pico en 380nm que aparece en las merrilitas observado en los meteoritos de Cuarta Parte y Nuevo Mercurio C.

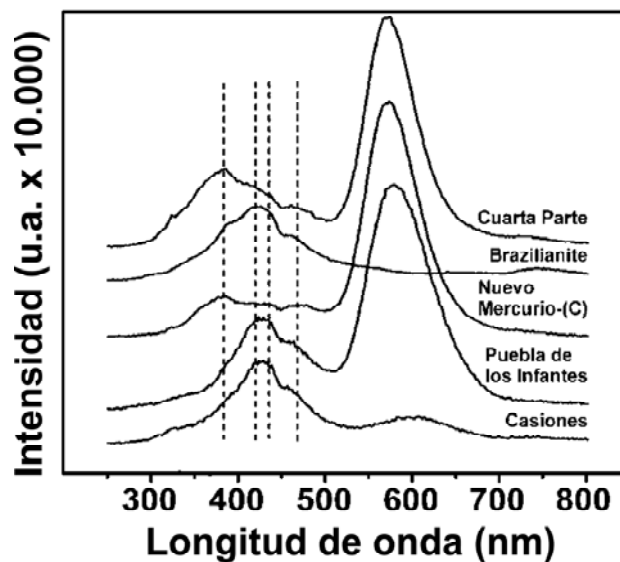


Fig. 2.13. CL de los fosfatos de los meteoritos mejicanos.

Esta asignación se pudo confirmar después por EDS y por Espectroscopía Raman. Merrilita y apatito se diferencian fácilmente con las técnicas no destructivas empleadas (Raman, EDS y CL) (Fig. 2.14). Observándose un doble pico a 958 cm^{-1} en el espectro de Raman de las merrilitas, y un pico sencillo en la misma zona en el Cl-apatito.

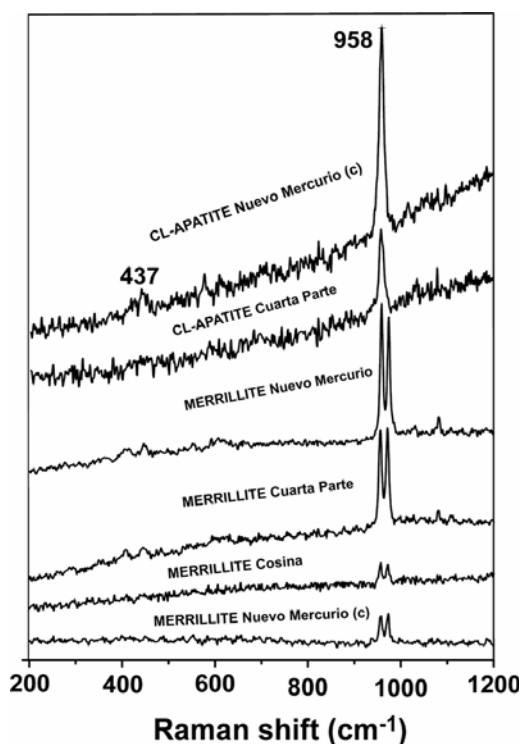


Fig. 2.14. Espectros Raman de los tipos de fosfatos encontrados en CL.

Los espectros de CL de merrillitas en los cuatro meteoritos estudiados, fueron muy similares entre sí y muy diferentes a los fosfatos terrestres, a pesar de que los cuatro meteoritos cayeron muy separados en tiempo y lugar. Estas similitudes entre ellos apuntan a análogas historias genéticas planetarias y composicionales, a pesar de las diferencias de los cuatro meteoritos estudiados en cuanto a composición mineral y textural. Los espectros de merrillita son muy parecidos, lo que indica la presencia de tierras raras (REEs) en los mismos, con similares proporciones relativas en todos los casos (Fig. 2.15).

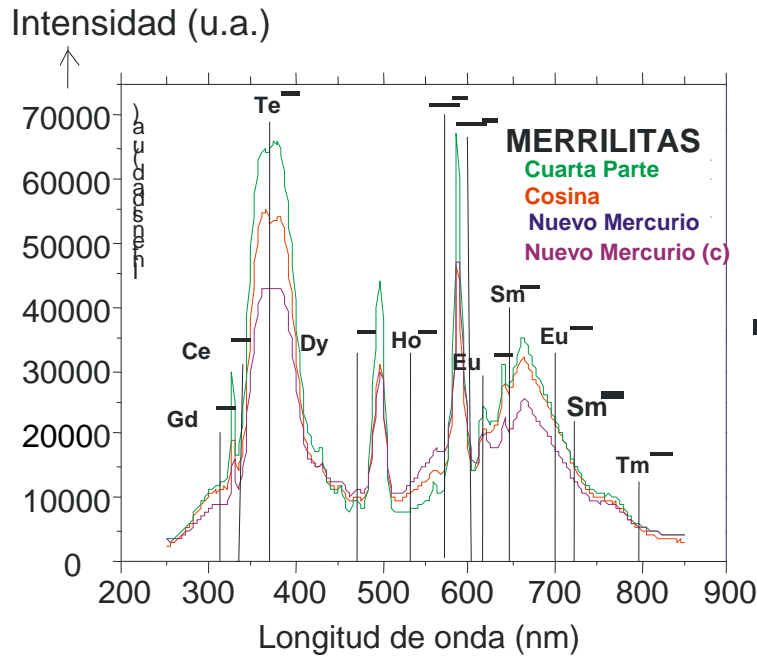


Fig. 2.15. Espectros experimentales de CL donde se ven las asignaciones de REEs propuestas por Blanc et al. (2000) actuando como activadores de luminiscencia.

*Artículo: Rubio-Ordoñez, A., Cardenes, V., Rodriguez-Terente, L., Tormo, L., Garcia-Guinea, J. (2012) *Backscattered Electron Images, Cathodoluminescence, and Raman Spectroscopy Study of Phosphates and Maskelynite from the H6 Cangas de Onís Regolith Breccia* Spectroscopy Letters 45, 135-140

La aparición de fosfatos en las condritas ordinarias es bastante común. En el caso de la Condrita de Cangas de Onís (Asturias), la existencia de cristales de fosfato de calcio en la matriz clásica, recristalizada entre los ortopiroxenos y el olivino es un hecho. Ocasionalmente, estos cristales pueden desarrollar un contorno de alteración de maskelenita. Su composición química es bastante homogénea mostrando una zonación del contenido de Fe entre el núcleo y las zonas exteriores. Las imágenes de electrones retrodispersados (BSE) indican una intensa fracturación del cristal lleno de venas de troilita (Fig. 2.16). Además, se identificaron merrillita y cloroapatito y sus análisis son claramente diferentes, con un contenido mayor de tierras raras en la merrillita que en el cloroapatito (Fig. 2.17).

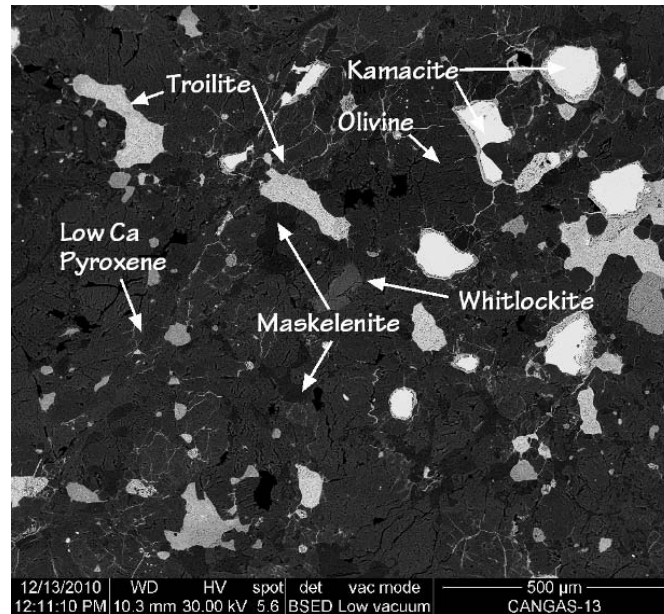


Fig.2.16. Imagen de electrones retrodispersados donde se muestran las distintas fases minerales kamacita, trolita, olivino, maskelenita, merrillita y piroxeno cálcico, así como sus relaciones.

El análisis por espectroscopía Raman y Catodoluminiscencia de los diferentes fosfatos, cloroapatito de un clasto y merrillita de la matriz, indicó que la merrillita tenía varios picos de intensidad variable relacionada con la abundancia REE.

La espectroscopia Raman también mostró diferencias sustanciales de los espectros obtenidos (Fig. 2.18). Ambos espectros mostraron una forma común, con sus picos distintivos para el PO_4 en el intervalo de 460 a 520 cm^{-1} , pico de intensidad máxima a 1450 cm^{-1} y un pico de intensidad secundaria a 1900 cm^{-1} . Sin embargo, la posición de estos picos es sensible a la presión (Zhai *et al.*, 2011). El espectro de la merrillita es bastante complejo, probablemente debido a la presencia de tierras raras en su estructura. La banda principal presentó dos intensidades máximas, en 1440 y 1436 cm^{-1} , con algunas bandas de intensidades menores en 1237 , 1293 , 1580 , 1556 , 1599 , 1656 , 1798 y 1947 cm^{-1} .

Análisis.(%)	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	0,07	0,04	0,06	0,06	1,57	0,94
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,12
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02
Cr ₂ O ₃	0,00	0,01	0,02	0,04	0,00	0,03
MgO	3,56	3,42	3,52	3,47	0,07	0,84
FeO _T	0,84	0,43	0,38	0,74	0,52	0,29
MnO	0,08	0,00	0,04	0,03	0,07	0,02
NiO	0,03	0,02	0,00	0,00	0,04	0,00
CaO	46,68	47,05	47,10	46,51	52,65	52,72
K ₂ O	0,03	0,07	0,03	0,06	0,01	0,00
Na ₂ O	2,66	2,62	2,68	2,71	0,38	0,42
P ₂ O ₅	48,54	46,08	45,76	45,40	42,36	41,88
F	0,27	0,36	0,21	0,22	0,41	0,54
Cl	0,03	0,00	0,00	0,03	6,77	8,63
Y ₂ O ₃	0,040	0,045	0,045	0,042	0,005	0,010
La ₂ O ₃	0,013	0,016	0,012	0,001	0,004	0,000
Ce ₂ O ₃	0,011	0,017	0,019	0,014	0,000	0,001
Pr ₂ O ₃	0,001	0,004	0,000	0,000	0,006	0,000
Nd ₂ O ₃	0,015	0,007	0,014	0,011	0,000	0,000
Sm ₂ O ₃	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000
Gd ₂ O ₃	0,002	0,000	0,011	0,004	0,000	0,000
Tb ₂ O ₃	0,020	0,009	0,000	0,000	0,026	0,011
Dy ₂ O ₃	0,000	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000
Ho ₂ O ₃	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Er ₂ O ₃	0,011	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000
Yb ₂ O ₃	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PbO	0,000	0,011	0,000	0,000	0,000	0,000
ThO ₂	0,007	0,003	0,005	0,000	0,004	0,000
UO ₂	0,033	0,063	0,036	0,043	0,018	0,021
Total	102,94	100,30	99,93	99,39	104,94	106,49

Fig. 2.17. Análisis químico de los fosfatos por EDS: (1-4) merrillita; (5-6) cloroapatito

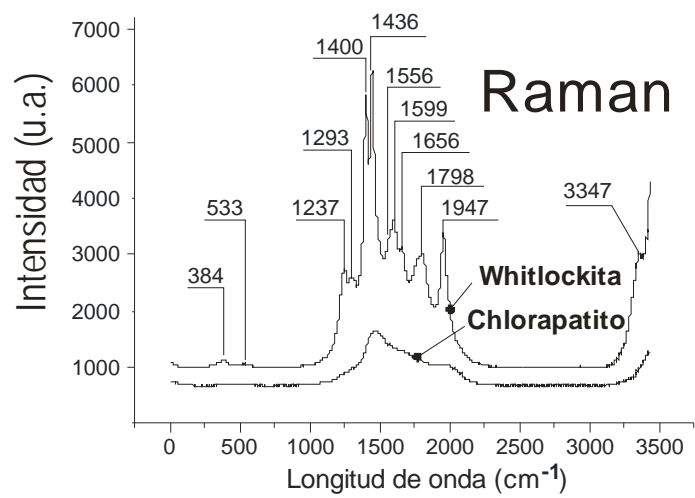
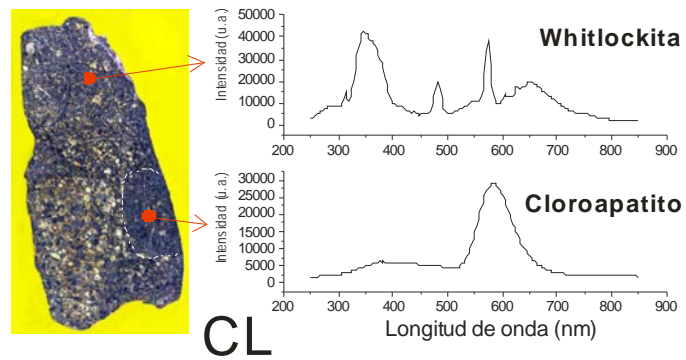


Fig. 2.18. Espectros CL y Raman de merrillita de la matriz del meteorito de Cangas de Onís (Asturias) y de cloroapatito de un clasto del mismo meteorito.

2.6. -CL, PL Y RAMAN DE CARBONOS TERRESTRES Y EXTRATERRESTRES

Artículos relacionados con este estudio:

* Artículo: Javier Garcia-Guinea, Laura Tormo, Oscar Azumendi, Javier Ruiz Virgilio Correcher (2011) *Strong Calcite-Like Spectra Cathodoluminescence Emission from Allende Meteorite CAI Phases*, Spectroscopy Letters, 44:7-8, 516-520.

En este artículo se estudian y describen las inclusiones ricas en aluminio y calcio, los denominados corpúsculos o inclusiones refractarias (CAI), del meteorito de Allende, depositado en la Colección de Meteoritos del Museo Nacional de Ciencias Naturales.

Sobre esta condrita se efectuaron investigaciones por microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM), Espectroscopia de energía dispersiva (EDS), con detector de electrones retrodispersados (BSE) y Catodoluminiscencia (CL).

El análisis químico por SEM-EDS en diversos CAI de la muestra llevó a identificar composiciones químicas que correspondían a aluminosilicatos de calcio, anortita y merrilita con cantidades variables de carbono (Fig. 2.18).

Posteriormente, se realizó un estudio por CL sobre los puntos analizados antes con BSE y EDS del meteorito de Allende, obteniéndose cuatro espectros similares pero de diferente intensidad (Fig. 2.19 a), se comparó el espectro de CL del CAI con los de otras muestras carbonatadas terrestres tales como mármol blanco de Grecia y caliza de la cueva de Altamira (Cantabria) (Fig.2.19), que actuaron como muestras patrón.

El resultado indicó que los CAI muestran minerales con espectros de CL de cuentas superiores a las 450.000 y gran homogeneidad a lo largo de las inclusiones blancas observadas con BSE dentro del propio CAI.

Todo esto coincide con los modelos terrestres de muestras tensionadas en mármol y en caliza alterada, donde también están involucrados los grupos hidroxilos. Microdominios cristalográficos de CaCO_3 , indetectable mediante EPMA, Técnicas de EDS, y Micro-Raman, interferían en los espectros de CL de los CAI analizados, evidenciando la presencia de CaCO_3 por la presencia de calcio y carbono que mostraron los análisis de EDS.

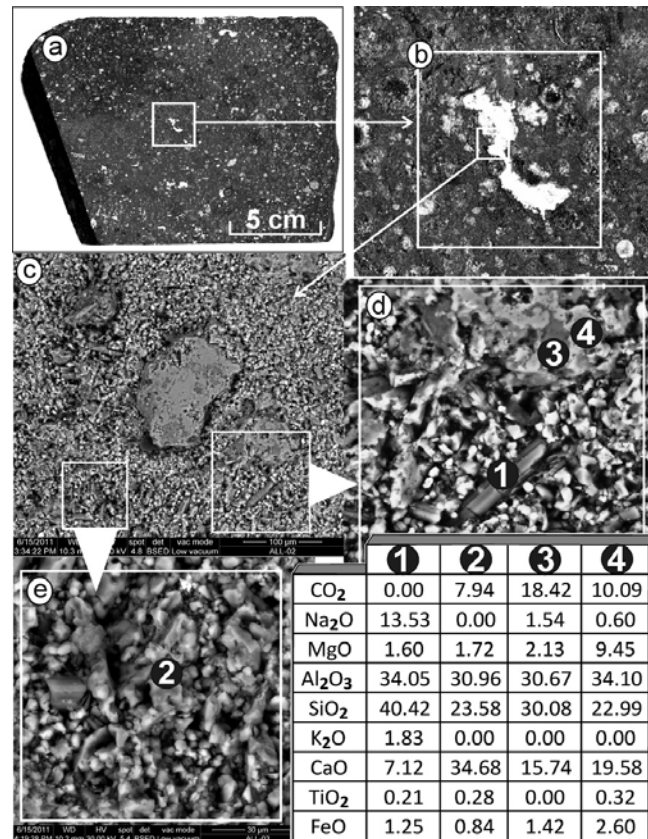


Fig. 2.18. (a) Zona de estudio. (b) Detalle de la inclusión blanca, CAI. (c) Imagen BSE-ESEM en cristales y matriz de CAI. (d) y (e) detalles de los puntos analizados por EDS y análisis químicos.

El factor común de todas las curvas CL de los CAI como la calcita en muestras de caliza y mármol, es la existencia de tensiones cristalinias, que sugieren la aparición de posibles defectos cristalinios denominados ODC o centros deficientes de oxígeno correspondientes a oxígenos no enlazados a la estructura cristalina, también llamados centros NBOHC (del inglés non-bridging oxygen hole centres) en la redicula de calcita.

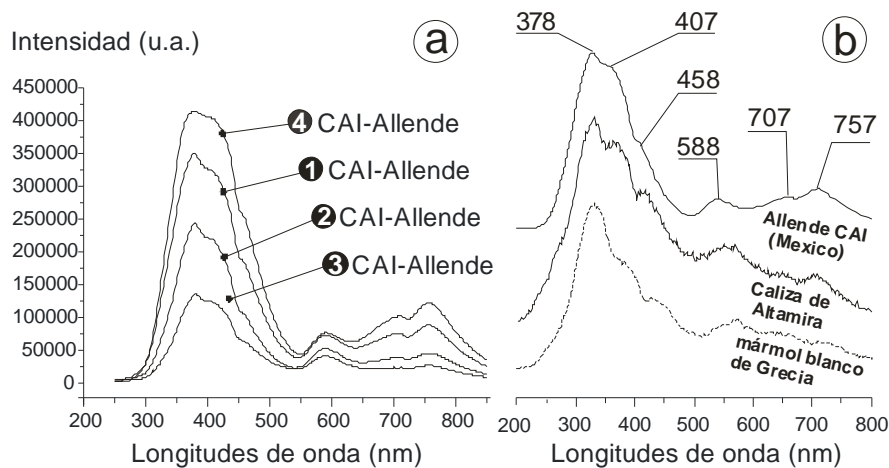


Fig. 2.19. (a) Espectros de CL tomados de diferentes fases CAI del meteorito Allende. Los espectros de CL son similares a pesar de los diferentes tonos de grises observados a través del detector BSE que analizaron con la sonda EDS. (b) Espectro CL-CAI de Allende en comparación con mármol y caliza terrestre.

* Artículo: Irena Kostova, Laura Tormo, Elena Crespo-Feo, Javier Garcia-Guinea, (2012) *Study of coal and graphite specimens by means of Raman and cathodoluminescence* Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 91, 67–4.

El meteorito de Allende ha sido citado frecuentemente en revistas del Science Citation Index, por muchas razones, se puede mencionar entre ellas la importancia de las CAI antes citadas, la complejidad mineral, la posibilidad de contener granos presolares y, sobre todo, por la presencia de cóndrulos carbonosos, con estructuras grafitosas, fullerenos, restos de cadenas de naftalenos y antracenos, etc... Se trata de un meteorito situado en el centro de bastantes especulaciones astrobiológicas internacionales. Por este motivo, para empezar a investigar sobre CL de elementos carbonosos, se procedió a realizar un estudio en profundidad, de la luminiscencia y emisiones Raman de compuestos carbonosos naturales.

Los carbones naturales tienen una intensidad de emisión de luminiscencia muy débil. Hoy en día, gracias a que los modernos espectrómetros obtienen mayor resolución espacial y que los detectores de luminiscencia que han mejorado mucho, permiten explicar algunos detalles de los centros de emisión.

Para ello se seleccionaron especímenes de carbones históricos del Museo Nacional de Ciencias Naturales tales como turba, lignito, subbituminoso, bituminoso, antracita para

analizar sus espectros por CL tomados en un ESEM con espectrometría de energía dispersiva (EDS) y una sonda de CL acopladas. Se llevaron a cabo también análisis por difracción de rayos X (DRX), espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) y espectrometría Raman.

* Artículo: Laura Tormo, Javier Garcia-Guinea, Gonzalo Almendros, Elena Crespo-Feo (2013) *Spatially-Resolved Cathodoluminescence Spectra Characterization of Extraterrestrial Carbonaceous Compounds in Allende Meteorite*. Manuscrito enviado a Mini-Reviews in Organic Chemistry.

Los fragmentos del meteorito Allende contienen un 0,3% de diferentes compuestos de carbono tales como grafito, hidrocarburos aromáticos polinucleares, fullerenos, etc. Las caracterizaciones de carbones descritas en publicaciones tradicionales siempre se realizaron por técnicas destructivas basadas en extracciones con disolventes orgánicos, hidrólisis ácida y degradación pirolítica, que son las técnicas habituales en la caracterización molecular de las diferentes fases del carbono.

En la actualidad, las técnicas no destructivas espacialmente resueltas, tales como Catodoluminiscencia (CL), espectrometría de energía dispersiva (EDS) y la sonda de electrones retrodispersados (BS) incorporadas a los microscopios electrónicos ambientales de barrido (ESEMs), facilitan los análisis de superficies muy pequeñas. La luminiscencia es una propiedad física muy sensible a los tratamientos químicos y físicos, tales como calefacción, irradiación bajo fuentes de longitud de onda corta, hidroxilación, etc. Esta revisión incluye hitos de investigación sobre la luminiscencia espectral de grafito e hidrocarburos en granos microscópicos dentro del meteorito Allende, junto con otros compuestos, tales como diamante, hidrocarburos aromáticos policíclicos y de capas de grafeno dopadas con tierras raras. La reciente mejora de las técnicas ESEM-CL-BS-EDS permite analizar muestras dentro de su matriz original, por ejemplo, de 5 micras de diámetro, identificando hasta tres tipos de dominios de carbones diferentes que consisten en estructuras de grafito, pirolizatos tales como naftaleno e hidrocarburos aromáticos polinucleares en los fragmentos de meteorito Allende estudiados.

Se realizaron análisis no destructivos de masas ricas en carbono, de tamaños entre 5 y 20 micras, del meteorito de Allende en el Microscopio Electrónico de Barrido

Ambiental, realizando mappings de las regiones carbonosas para detectar el carbono y asignarle un color diferencial. Posteriormente, se analizó por CL, obteniendo una imagen pancromática de la zona deseada que manifiesta menor luminiscencia, además se tomó un espectro de CL de cada una de las zonas carbonosas analizadas previamente con EDS (Fig. 2.20).

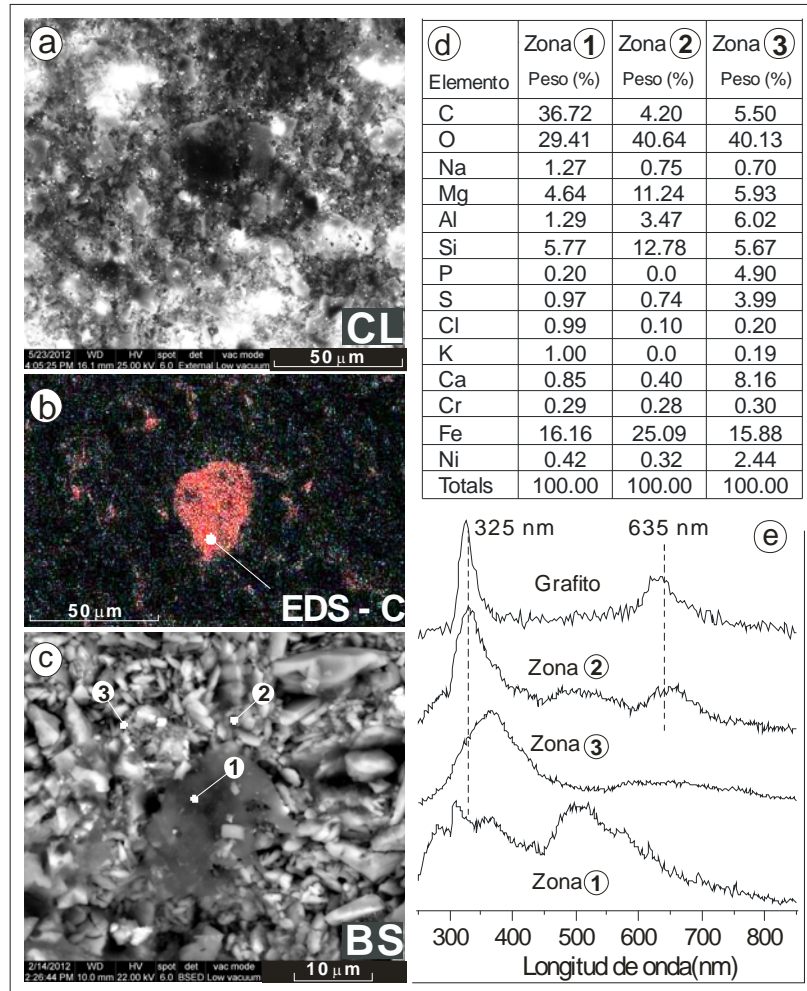


Fig. 2.20. Análisis no destructivos de masas ricas en carbono (tamaño entre 5 y 20 μ) del meteorito Allende en el ESEM: a) Imagen de CL pancromática, la parte central oscura es de Carbono, b) Mapping por EDS de las porciones carbonosas, c) BSE d) análisis por EDS y e) espectros de CL.

Para hacer medidas comparativas se tomaron espectros de Catodoluminiscencia en las masas carbonosas del meteorito Allende y en muestras estándar de grafito, naftaleno, bisfenol A, elaterita y ámbar, medidos en las mismas condiciones analíticas dentro de la cámara del ESEM (Fig. 2.21).

El espectro de CL en la materia carbonosa de meteorito Allende presenta el pico principal a 325 nm asignado al grafito con orientación cristalográfica en el plano (010) (Kostova *et al.*, 2012), Además, la sonda de CL registró espectros complejos, uno de ellos con máximo en 370 nm (Fig. 2.21, Allende-punto-3) que podrían corresponder con moléculas de naftaleno en el meteorito Allende (Murae, 1999). Por esta razón, se tomó como patrón de naftaleno (Fig. 2.21 naftaleno) cuyos picos de CL alcanzan su punto máximo a 370 nm. Se observa alguna coincidencia entre ellos a pesar de que el naftaleno del meteorito Allende se pueda estar destruyendo por metamorfismo natural, permaneciendo sólo los residuos sin sus anillos aromáticos (Kitajima *et al.*, 2002).

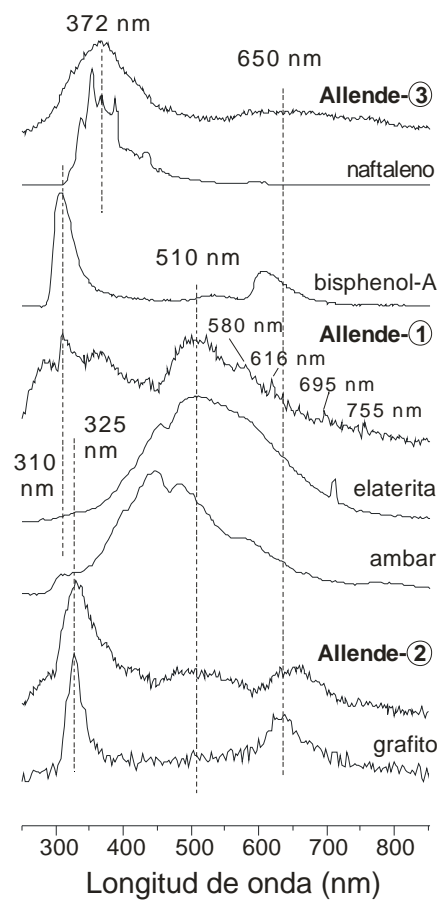


Fig. 2.21. Espectros de emisión por Catodoluminiscencia tomados en las masas carbonosas del meteorito Allende y estándares de grafito, naftaleno, bisfenol A, elaterita y ambar.

El espectro de CL del spot-1 de Allende es más difícil de explicar. Buscando características espectrales similares se detectó un pico principal a 310 nm claramente mostrado en el bisfenol A (Fig. 2.21 bisfenol A), en cuanto a su banda ancha alcanzó un

máximo de 370 nm, aproximadamente, lo que se puede atribuir también a la naftalina. Finalmente, otra banda ancha en 510 nm, con una pendiente progresiva que acaba en 700 nm, se encuentran de forma similar en materias como asfaltenos y terpenos, como elaterita natural y ámbar (Fig. 2.21). No se debe olvidar además que el espectro del spot-1 del meteorito Allende también presenta picos agudos más característicos de fases inorgánicas dopadas con tierras raras.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN) tiene tres encomiendas de trabajo diferentes: (i) investigación científica competitiva, (ii) exposiciones y programas públicos y (iii) gestión de una importante colección de especímenes naturales. El MNCN es un centro pionero en nuestro país en investigación sobre patrimonio natural y en divulgación de su conocimiento.

Las muestras de condritas estudiadas en esta Tesis Doctoral proceden, en su mayoría, de la colección de meteoritos históricos del Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN), que alcanza en el día de hoy los 340 especímenes. Las condritas son meteoritos rocosos no diferenciados que no han sufrido procesos de fusión o de diferenciación en los asteroides de los que proceden representando el 85% de los meteoritos caídos a la Tierra (Grossman, 1988). Se caracterizan por contener elementos en proporciones similares a las del Sol y suelen contener unas esferas llamadas cóndrulos. Su conocimiento aporta claves importantes para comprender el origen y la edad del Sistema Solar, así como la síntesis de compuestos orgánicos, el origen de la vida o la presencia de agua en la Tierra.

Una de las características más importantes de las condritas, obviamente, es la presencia de cóndrulos o esferas sub-milimétricas formadas por distintos minerales. Las condritas están compuestas, mayoritariamente, por silicatos, carbonatos, fosfatos, óxidos y elementos nativos o aleaciones de hierro y níquel, es decir, por minerales muy variados pero que mantienen proporciones y composiciones relativamente constantes por lo que son excelentes muestras de referencia para la calibración de equipos. De hecho, las condritas siempre han sido los mejores patrones para analizar composiciones químicas de rocas en Petrología; por este motivo, su estudio en los laboratorios del MNCN constituye cimientos analíticos para futuros análisis de rocas y minerales.

Haciendo un estudio comparativo de los pesos de los meteoritos del MNCN a lo largo de los diferentes catálogos publicados en el siglo XX, desde que se adquirieron hasta el día de hoy, se observa el sorprendente resultado de una gran pérdida de peso y número en los mismos. Esto es debido a que las técnicas empleadas para su estudio, en el pasado, eran técnicas no adecuadas para este tipo de material, ya que para posibilitar su estudio, era necesario, sacrificar parte de la muestra, no recuperable tras el análisis.

Con la evolución de la tecnología, los Museos Nacionales de Ciencias Naturales poco a poco se van equipando con de modernas técnicas No destructivas para estudiar de forma conservativa este tipo de material extraterrestre, cualquier otro de las colecciones inventariadas de la institución y muestras de estudio ajenas, como artefactos arqueológicos o pruebas judiciales donde su íntegra preservación es un asunto crucial.

La mayoría de los equipos que se han usado en esta Tesis Doctoral pertenecen al Laboratorio de Técnicas No Destructivas del MNCN-CSIC. La combinación de técnicas no destructivas, como espectroscopia Raman y otras espectroscopias acopladas a microscopios electrónicos de barrido con grandes cámaras ambientales (ESEM) permite analizar meteoritos históricos de forma no destructiva, obteniendo imágenes de alta resolución y análisis químicos elementales por energías dispersivas de rayos X de micro-granos minerales. También pueden registrar espectros de catodoluminiscencia de alta sensibilidad e imágenes mono- y pan- cromáticas de catodoluminiscencia. Los espectros Raman proporcionan una información molecular adicional que permite identificar fases mineralógicas de granos microscópicos mediante búsquedas automáticas comparativas de espectros. Otros tipos de análisis no destructivos complementarios, como difracción de rayos X sobre superficie plana, microsonda electrónica multicanal (EPMA), microsonda de carrusel mecánico de cristales analizadores (WDS) pueden ser aplicadas con éxito sólo en los casos de disponer de especímenes con escasos centímetros, previamente cortados para analizar el interior del meteorito evitando su corteza de fusión. La tomografía computerizada de rayos X (CT-SCAN) también es una técnica no destructiva de análisis de superficies y de densidades internas para estudio de meteoritos históricos. Los resultados experimentales realizados, principalmente, sobre condritas del propio MNCN amplían significativamente los conocimientos previos de estos materiales publicados en la bibliografía que fueron realizados hace tiempo por técnicas destructivas (por ejemplo, Casanova et al, 1990).

Los estudios se iniciaron con el artículo *Meteoritos Españoles del Museo Nacional de Ciencias Naturales* por García Guinea J., Martín Escorza C., Fernández Hernán, M., Sánchez Muñoz, L., Correcher, V., Sánchez Chillón, B. y **Tormo, L.** publicado en 2006, en la revista *Estudios Geológicos* 62, 11-30, en el que se hace una revisión sobre los meteoritos españoles del MNCN elaborado como homenaje a la investigadora del CSIC María Dolores Soria, del propio museo, fallecida entonces en un accidente de

tráfico. Reúne muchos datos históricos sobre meteoritos españoles que fueron recopilados pacientemente por los autores en años precedentes. También incluye un resumen de la información disponible en ese momento sobre el meteorito de Villalbeto de la Peña (Palencia, 4 enero 2004), tanto de la publicada previamente como otra parte reservada inédita relativa a análisis originales por microscopía electrónica ambiental de barrido (ESEM), nuevos testimonios de su localización, así como observaciones de campo inéditas, con algunas fotografías del meteorito.

En la investigación del meteorito de Villalbeto de la Peña (Palencia) se pone de manifiesto la homogeneidad composicional de los silicatos máficos, la presencia de granos de plagioclasa de 50- μm y las texturas de recristalización hacen que sea clasificado como tipo petrológico 6. La presencia de texturas mosaico y los juegos de fracturas paralelas en los cristales de olivino muestran que la roca ha sufrido un episodio de choque S4 (Stöffler et al. 1991). La plagioclasa de Villalbeto de la Peña ($\text{Ab}_{69.2} \text{Or}_{7.3}$) difiere de la composición principal de las condritas equilibradas L ($\text{Ab}_{84.2} \text{Or}_{5.6}$) (Van Schmus et al. 1968) con menores proporciones de Na_2O y enriquecimientos en K_2O ; esta diferencia composicional puede explicarse por volatilización de choque en la plagioclasa sódica (Rubin, 1985). Las concentraciones y composiciones isotópicas de He, Ne, and Ar sugieren una edad 48 ± 5 Ma por exposición media a los rayos cósmicos. Existen otras condritas con edades cósmicas de 48 Ma, pero la mayoría son de unos 40 Ma y 28 Ma (Llorca *et al.*, 2005). Los contenidos en ^{40}Ar son bajos y corresponden a edades por retenciones de gas K-Ar cercanas a los 700 Ma. Los bajos contenidos en ^4He y ^{40}Ar podrían ser explicados por pérdidas de gases con calentamiento del asteroide antes de la eclosión. Durante la transferencia del asteroide hacia la Tierra no se habrían producido más calentamiento o pérdida de gases como lo demuestra una edad cósmica normal de ^3He . El contenido de ^{36}Ar atrapado es característico de condritas de tipo 6 (Llorca *et al.*, 2005).

La condrita L6 Madrid 1896 fue estudiada por todas las técnicas presentes en el laboratorio de Técnicas No Destructivas, en el artículo *Non-destructive analyses on a meteorite fragment that fell in the Madrid city centre in 1896* de García-Guinea, J., **Tormo, L.**, Rubio Ordoñez, A., García-Moreno, O. publicado en 2013 en la revista *Talanta*, 114, 152-159. En este trabajo se describe como la observación realizada bajo ESEM de estructuras muy finas de hierro rellenando fisuras del meteorito Madrid, por

lo general están formadas a muy alta temperatura con posterior enfriamiento rápido. En cuanto al contenido de sulfuro de hierro detectado en los vidrios silicatados de las venas de choque en el meteorito es más ricos en azufre si se compara con la composición media mayor de una condrita de tipo L estándar que tiene una incorporación preferencial mayor de este elemento en la masa fundida.

En las condritas con niveles más elevados de choque, tales como el caso de Madrid-L6, se observan gotas de masa fundida de Fe-Ni metal y troilita (FeS) cuya composición y abundancia corresponden a los máximos estados de choque., donde la abundancia de otras características inducidas por el impacto, tales como la presencia de kamacita policristalina y cizallada, gotas de troilita, troilita policristalina y venas polimineraleas fundidas sirven como criterios texturales para establecer las condiciones de estos máximos de choque. Todas estas características sirven para catalogar los choques de condritas de tipo L (Dodd y Jarosewich, 1979; Afiattalab y Wasson, 1980.; Bennett y McSween, 1996; Bischoff, 2001a,b) así como para la cuantificación de temperaturas máximas y mínimas que tuvieron lugar durante el metamorfismo de choque. El vidrio silicatado se enriquece en Si, Al, Ca y Na, mostrando incorporaciones preferenciales de plagioclasa en la masa fundida debido al bajo punto de fusión característico de los feldespatos sódicos. El alto contenido de azufre presente en la matriz de silicato junto con troilita y kamacita policristalinas, podría explicarse por la rápida cinética característica de las reacciones metal-sulfuro. Los enfriamientos bruscos producen cambios texturales de los granos de metal y de troilita, además de modificaciones durante el metamorfismo posterior al impacto en las venas de choque, mientras que la lentitud de las reacciones silicatadas, hace que éstos sean sólo parcialmente recocidos, salvo en los eventos de impacto más elevados.

La condrita L6 Madrid 1896 es un meteorito compuesto fundamentalmente por minerales no metálicos con un metamorfismo de impacto moderado que se puede apreciar por detalles petrográficos y químicos en las fisuras. Esta condrita muestra fisuras con elementos de fusión de tamaños correspondientes entre 0,02 mm y 0,08 mm de ancho con un 65% de brechas con fragmentos de forsterita observables en los límites de detección de los microscopios electrónicos. Estas zonas fundidas en las fisuras se formaron a elevadas presiones y temperaturas en unas condiciones de impacto de choque dinámicas que generaron glóbulos de metal Fe-Ni y sulfuro de hierro esférico,

incrustados en una matriz de vidrio silicatado lo que sugiere una masa fundida solidificada a elevada velocidad de enfriamiento. Los glóbulos metálicos de Fe-Ni presentan dos fases estructurales, una compuesta de una fase bcc (~ 5% en peso de Ni) y otra, una fase fcc (~ 49% en peso de Ni), lo que indica que la cristalización fraccionada del metal se produjo por un enfriamiento rápido (Leroux *et al.*, 2000). Un análisis elemental EDS experimental de esta matriz arroja la siguiente composición: Na K 0.0%, Mg K 1.75%, Al K 0.84%, Si K 3.18%, P K 0.49%, S K 0.0%, Cl K 0.19%, K K 0.0%, Ca K 0.64%, Mn K 0.0%, Fe K 43.82%, Ni K 18.74%, Nd L 0.0%, Dy L 0.0%, Oxígeno calculado 30.35%, Suma 100% (Análisis 2, Tabla 2 de análisis EDS, García-Guinea *et al.*, 2013). Es frecuente que la fracción de metal contenga cantidades apreciables de elementos no siderófilos tales como Si, Mg y O lo que indica que estos elementos fueron atrapados en el metal, ya sea como componentes de aleación o como pequeñas inclusiones de óxido o silicato. La composición del vidrio silicatado en las venas de choque para condritas-L6 revela fusiones con diferenciación magmática de algunas fases de silicatos con elevados contenidos de FeO (T) en comparación con los observados en los silicatos no fundidos. La redistribución de hierro entre el metal y los líquidos silicatados se produjo durante el proceso de impacto que originó las fisuras.

Estos vidrios silicatados contienen exsoluciones muy pequeñas de sulfuro de hierro producidas por enfriamiento rápido, lo que sugiere que el silicato fundido ha retenido cantidades significativas de S, disuelto a alta temperatura y presión. El meteorito también tiene feldespatos sódicos raramente observados en otras condritas L6, (por ejemplo, Curtis y Schmitt, 1979 y/o Ruzicka *et al.*, 1998) que suelen ser más ricas en calcio. Las anomalías positivas de sodio podrían explicarse por fusión preferencial de plagioclasa ocupando espacios entre otros minerales bien cristalizados por captura de sodio en fase vapor procedente de una zona más caliente en las regiones más frías en contacto con silicatos sólidos. Las distribuciones de sodio en olivino fueron estudiadas en cóndrulos pequeños y en la mesostasis; su distribución también informa sobre de las interacciones ocurridas con los gases ambientales posteriores a la formación de los cóndrulo.

Las técnicas No destructivas Raman y luminiscencia aplicadas al meteorito de Villalbeto (Palencia) en el artículo *The Villalbeto de la Peña Meteorite: Raman Spectroscopy and Cathodoluminescence of Feldspar* de García Guinea, Javier, Sánchez Muñoz, Luis,

Tormo, J.L., Crespo Feo, Elena, Ruiz Pérez, Javier, Martín Herrero, Álvaro Ignacio y Cremades Rodríguez, Ana Isabel, publicado en 2009 en la AIP Conference proceedings, 1163 (141). ISSN 0094-243X, permite realizar un estudio de los feldespatos. Los contenidos de las plagioclasas sódicas se correlacionan con las temperaturas inferidas de los estados estructurales. Esta correlación sugiere que plagioclasa sódica se ha formado por procesos de equilibrio de los elementos alcalinos en metamorfismo progradante, es decir, durante procesos de calentamiento. Los resultados experimentales demuestran composiciones metaestables de K-Ca-Na proporcionales cuya representación en un diagrama triangular las sitúa en el centro del triángulo y podrían corresponder a maskelenitas parcialmente amorfas, junto con otras especies analizadas más cristalinas de plagioclasa, como por ejemplo, bytownita, albita u oligoclasa. La fase amorfa de maskelenita se pudo observar por espectroscopia Raman, principalmente en las fisuras de plagioclasa previamente analizadas en el microscopio ESEM.

Las mismas técnicas se aplicaron también al estudio de feldespatos en el meteorito de Cangas de Onís (Asturias) en el artículo Cathodoluminescence, and Raman Spectroscopy Study of Phosphates and Maskelynite from the H6 Cangas de Onís Regolith Brecciate Backscattered Electron Images, Rubio-Ordoñez, A., Cardenas, V., Rodriguez-Terente, L., **Tormo, L.** y Garcia-Guinea, J., correspondiente al año 2012, en la revista Spectroscopy Letters 45, 135-140. Los análisis demostraron que el meteorito de Cangas de Onís (Asturias) ha ido cambiando de adscripción con el tiempo de acuerdo con las nuevas actualizaciones sobre criterios de clasificación de condritas.

Está formado por $60 \pm 5\%$ volumen de clastos de condritas de tipo H6 (Williams *et al.*, 2000) con algunos fragmentos de condritas de tipo H5, con un 5% de matriz microclástica. Se compone de dos clastos principales con mesostasis clásticas de feldespatos ($An_{13}Ab_{80}Or_6$). Todos los componentes aparecen afectados por una fracturación intensa, rellena de taenita-kamacita y troilita. Además, hay evidencias de procesos de fusión y la reabsorción de olivino, plagioclasa y piroxeno por fundidos de Fe-Ni. Estos datos apuntan hacia dos etapas en el sistema de fracturación y los procesos de acreción gravitacionales del cuerpo parental. Las diferencias en sus características y sus grados de enfriamiento están de acuerdo con las estructuras primarias de los cuerpos parentales fragmentados.

Otra aplicación muy importante de estas técnicas de luminiscencia No destructivas, es el estudio de los vidrios. Este material es bastante complicado en su estudio, pasando desapercibidas muchas de sus diferencias de génesis y transformación, en el caso de realizarlo con técnicas no lumínicas.

En el artículo Backscattered Electron Images, Cathodoluminescence, and Raman Spectroscopy Study of Phosphates and Maskelynite from the H6 Cangas de Onís Regolith Breccia, de Rubio-Ordoñez, A., Cardenas, V., Rodriguez-Terente, L., **Tormo, L.**, García-Guinea, J. publicado en 2012 en la revista Spectroscopy Letters 45, 135-140, se hace un estudio de los vidrios maskeleníticos del meteorito de Cangas de Onís (Asturias) ya que, como se ha dicho antes, muestra dos grandes clastos con mesostasis clásticas de feldspatos ($An_{13}Ab_{80}Or_6$). Los vidrios maskeleníticos del meteorito de Cangas de Onís se formaron a partir de plagioclasas fundidas durante un fuerte metamorfismo de choque. Los análisis químicos puntuales de EPMA y EDS indicaron ligeras variaciones en las relaciones Ab-An, con abundancia de MgO de hasta 2,8% para los fundidos más anortíticos. Los espectros de catodoluminiscencia de estos vidrios silicatados muestran pequeñas diferencias en la intensidad de los picos 430 nm y 460 nm. Los resultados obtenidos por el EDS y CL sugieren la aparición de dos fundidos de composición similares. Estas fusiones pueden estar relacionadas con procesos secundarios de acumulación.

Además, se hizo otro estudio de este material en el meteorito de Villalbeto de la Peña (Palencia) que se plasmó en el artículo *The Villalbeto de la Peña Meteorite: Raman Spectroscopy and Cathodoluminescence of Feldspar* de García Guinea, Javier, Sánchez Muñoz, Luis, **Tormo, L.**, Crespo Feo, Elena, Ruiz Pérez, Javier, Martín Herrero, Álvaro Ignacio y Cremades Rodríguez, Ana Isabel de 2009 en AIP Conference proceedings, 1163 (141) donde se observa que la plagioclasa sódica se formó por procesos de equilibrio de los elementos alcalinos en metamorfismo progradante, es decir, durante procesos de calentamiento.

Los análisis de vidrios maskeleníticos muestran composiciones metaestables de K-Ca-Na proporcionales sugiriendo que corresponden a maskelenitas parcialmente amorfas (Chen y Goresy, 2000), junto con otras especies analizadas más cristalinas de plagioclasa, como por ejemplo, bytownita, albita u oligoclasa. La existencia de fase

amorfa maskelenita se confirmó mediante espectroscopía Raman, principalmente dentro de las fisuras de plagioclasa, previamente analizadas en el microscopio ESEM.

Durante la época en que se estudiaron los vidrios en el laboratorio se aprovechó la gran oportunidad de disponer de pumitas riolíticas o vidrios feldespatícos recién generados por el volcán submarino de la isla del Hierro, Canarias, España, para estudiarlos junto con patrones de algunos otros vidrios de composiciones parecidas y en el artículo *Pumice glasses quenched in the subsea volcanic eruption of “El Hierro”, Canary island (Spain)* de Javier García-Guinea, Ángel Fernández-Cortés, Cristina de Ignacio, Virgilio Correcher, Juan Rubio, Ángela Claro Moreno, **Laura Tormo**, del año 2013, enviado a la revista *Journal of Non-Crystalline Solids*, los análisis químicos indicaban un 70% en peso de SiO₂, 15% de Al₂O₃ y alrededor de 5% de Na₂O y K₂O lo que hacía pensar en un vidrio volcánico riolítico con una porosidad media de un 53%, que le permite flotar en el agua del mar. Los espectros fotoluminiscentes de pumitas de la isla del Hierro presentaban una banda 600-640 nm muy destacada que también coincidía con la obtención de calentar vidrios fundiendo feldespatos a elevadas temperaturas con diferentes tasas de calentamiento. Los experimentos se complementaron con medidas adicionales sobre otros aluminosilicatos con elementos alcalinos que demuestran que la banda PL a 600-640 nm disminuye con: (i) el tiempo, es decir, la relajación; (ii) el enfriamiento progresivo; (iii) la escasez de elementos alcalinos; (iv) el ataque ácido y, (v) la estructura cristalina.

El enfriamiento lento de aluminosilicatos de Na-K por debajo de 600°C proporciona el tiempo suficiente para facilitar la auto-difusión atómica de Na⁺, K⁺ y H⁺ entre las lamelas de exsolución de feldespatos potásico y sódico. Sin embargo, los enfriamientos rápidos (quenching) mantienen la energía elástica debido a la tensión residual, sobre todo en la zona de iones alcalinos, de modo que estos iones tienden a migrar hacia las interfases. Nuevos recocidos de vidrios introducían variaciones de energía elásticas situadas en los enlaces Na-O y K-O, junto a la variación en las frecuencias asociadas a los modos de vibración de los iones sodio vinculados a un fuerte desplazamiento de protones e hidroxilos acoplados al sistema de vidrio.

La Catodoluminiscencia y la espectrometría Raman han demostrado ser técnicas No destructivas muy determinantes en el estudio de fosfatos, concretamente, en el artículo

Non-destructive analyses on a meteorite fragment that fell in the Madrid city centre in 1896 de García-Guinea, J., **Tormo, L.**, Rubio Ordoñez, A. y García-Moreno, O. publicado en 2013 en la revista *Talanta*, 114, 152-159, se constata que la condrita L6 Madrid 1896, es un meteorito compuesto fundamentalmente por minerales no metálicos con un metamorfismo de impacto moderado. Además de los minerales característicos de las condritas L6 antes citados, esta condrita presenta también fosfatos cálcicos con picos de catodoluminiscencia estrechos y bien marcados propios de merrillitas, es decir, picos de CL estrechos a 500, 590, 622 y 666 nm. Este trabajo se ha centrado mucho más en las venas de choque y en las técnicas no destructivas que en los propios fosfatos.

Además, las condritas mejicanas traídas al MNCN temporalmente permiten ampliar el estudio de fosfatos. De esta manera, en el artículo *Spectra Luminescence of Extraterrestrial Calcium Phosphates in Mexican Chondrites* de Aldave, Leticia Alba; Guinea, Javier García y **Tormo, Laura** publicado en *Spectroscopy Letters*, vol. 44, 7-8, 574-579 de 2011, se estudiaron química y molecularmente los fosfatos cálcicos en las secciones pulidas de condritas mejicanas. Bajo espectroscopia Raman se pudo caracterizar bien merrillita, $\text{Ca}_9\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7$, y cloroapatito, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ en los cuatro meteoritos mejicanos analizados, pero no otros fosfatos cálcicos anhidros diferentes. Los mismos puntos se analizaron químicamente por EDS-ESEM para contrastar los datos moleculares con la información química.

Los fosfatos cálcicos contenían también Na_2O (~2,5%), MgO (~6%) lo que apunta claramente a la presencia de merrillita junto con algo de inevitable contaminación de olivino (Mg,FeSiO_4), troilita (Fe_2S) y cantidades accesorias de cromita. También se localizaron microcristales merrillita y cloroapatito en las mesostasis y en las venas de choque. Las merrillitas muestran grandes bandas de emisión Raman a 958(3) y 973(1) cm^{-1} mientras que las áreas de cloroapatito sólo mostraban la banda en 958(3) cm^{-1} . Estas bandas de espectroscopia Raman están asociadas con el modo de estiramiento simétrico ν_1 de $(\text{PO}_4)^{3-}$, mientras que en región de longitudes de onda inferiores alcanzaron un máximo de 437(4) cm^{-1} lo que también indica la existencia de merrillita. En otras condritas, por ejemplo en el denominado Nuevo Mercurio-c se pudo detectar por espectroscopia Raman, fases de fosfatos cálcicos, anhidros como merrillita o materiales hidratados como cloroapatito o hidroxiapatito asociada a las áreas hidratadas y/o metasomatizadas.

La imagen de CL pancromática manifiesta la presencia de los minerales más catodoluminiscentes como plagioclasa (albita-oligoclasa) y merrillita. Las demás fases minerales troilita (Fe_2S), olivino $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$, cromita (FeCr_2O_4) y kamacita (FeNi), no son luminiscentes por sus altos contenidos en hierro, es decir, ya que este elemento es un fuerte depresor de luminiscencia. En algunas áreas de las imágenes de CL pancromática se aprecian muy bien zonas blancas muy luminiscentes de plagioclasas; es una técnica muy útil para delimitar estas fases que ocupan los espacios inter-granulares de otros minerales menos luminiscentes describiendo formas sigmoideas que se atribuyen a plagioclasas como materiales fundentes, o de puntos de fusión más bajos. Por el contrario, en el caso de la merrillita se trata de cristales más grandes con menos emisiones de CL.

Mediante la sonda química EDS se analizó cromita, que teóricamente es FeCr_2O_4 , pero que en estas condritas tiene 6% de MgO , Al_2O_3 5%, 2% de TiO_2 y 1% de MnO . El espectro de CL de la merrillita del meteorito Nuevo Mercurio muestra picos espectrales a 328, 366, 381, 430, 453, 472, 500, 562, 588, 620, 642, 665 y 764 nm. Los espectros CL de los fosfatos cálcicos analizados en las condritas mejicanas muestran dos patrones diferentes de perfiles que podrían ser asignados a merrillita y a clorohidroxiapatito sobre la base de la EDS experimental y los análisis de microRaman. Las tierras raras son activadores de luminiscencia cuando se encuentran en posiciones estructurales de calcio insertos en la red cristalina del apatito. Los análisis ofrecen cuatro espectros de merrillita muy similares entre sí a pesar de que proceden de cuatro meteoritos mejicanos diferentes. También se incluye un espectro CL de una monacita-(Ce) terrestre, de fórmula $(\text{Ce, La, Nd})\text{PO}_4$, recogida en la cueva de Castañar de Ibor (Cáceres, España).

Claramente, se observan fuertes similitudes, así (i) Los espectros CL de apatito correspondientes a Cuarta Parte y Nuevo Mercurio-c son muy similares, y muy probablemente debidos a historias planetarias genéticas análogas, (ii) seleccionando un apatito terrestre de la base de datos correspondiente a espectros de CL existen parecidos con una masa de apatito de grano fino hidrotermal de color blanco de Puebla de los Infantes (Toledo), la región espectral de mayor longitud de onda puede ser fácilmente explicada por la asignación del pico máximo a iones Mn^{2+} como activadores en posiciones estructurales de Ca^{2+} , (iii) se seleccionó dentina biológica muy pura, hidroxiapatito puro, sin trazas de tierras raras y con muy baja cantidad de colágeno

biológico que es luminiscente, con muy escaso efecto estructural del pico del Mn^{2+} en la región del espectro UV-azul y se comprobó que era muy similar, (iv) se eligió una brasilianita sin Ca^{2+} y con espectros sin emisiones en el rojo-IR, ya que corresponde a fosfato sodicoaluminico sin calcio. En este último caso, la región UV-azul se adapta mejor a los espectros de CL de apatitos meteoríticos, probablemente porque tienen aluminio y sodio y algunos defectos intrínsecos de luminiscencia se pueden formar en ambas estructuras de fosfato. Sin embargo, la presencia química de silicio podría explicar los defectos de oxígeno adicionales en redes de silicato (v) estos "apatitos" no muestran evidencias espectrales CL de tierras raras como son los patrones internacionales de Durango y Jumilla (España) también analizados en el equipo CL del MNCN.

Merrillita y apatito se distinguen fácilmente por las técnicas utilizadas tales como Raman, CL y análisis químicos EDS. Los modelos de los espectros CL en los fosfatos de calcio extraterrestres analizados en condritas mejicanas son similares entre sí y diferentes en comparación con los análogos terrestres. Estas similitudes entre sí apuntan a historias planetarias genéticas análogas y a composiciones equivalentes. No se ha podido seleccionar el mismo espectro CL en más de un centenar de apatitos terrestres analizados. En cuanto a los espectros CL de granos de merrillita extraterrestre son más similares a las del mineral terrestre monacita-(Ce). Las condiciones genéticas extraterrestres especiales de los fosfatos de calcio distinguen estos materiales de los observados en la brasilianita, puesto que proporciona impurezas químicas exóticas, como el caso del aluminio y sodio en presencia de estructuras $Ca-PO^4$ generadoras de espectros CL similares en la región estructural, es decir, emisión UV-azul, a los observados en la brasilianita.

En el meteorito de Cangas de Onís (Asturias) se estudiaron dos tipos de fosfatos bien diferenciados por las técnicas de Catodoluminiscencia y Raman, en el artículo *Backscattered Electron Images, Cathodoluminescence, and Raman Spectroscopy Study of Phosphates and Maskelynite from the H6 Cangas de Onís Regolith Breccia* de Rubio-Ordoñez, A., Cardenas, V., Rodriguez-Terente, L., **Tormo, L.** y García-Guinea, J., de 2012, en la revista *Spectroscopy Letters* 45, 135-140. Esta condrita incluye cristales euhédricos de fosfatos cálcicos, bastante comunes en las matrices clásticas de condritas ordinarias. Los análisis químicos son claramente diferentes para diversas zonas del

meteorito, con un contenido mayor de elementos de tierras raras en la merrillita que en el cloroapatito.

La catodoluminiscencia mostró espectros muy diferentes para ambos casos, así la merrillita con varios picos de intensidad variable se relacionó con la abundancia de REE. Por otra parte, la espectroscopia Raman también indicó variaciones sustanciales de los espectros obtenidos para ambos fosfatos cálcicos, aunque tienen una morfología común que se caracteriza por sus picos distintivos para el grupo PO_4 en el intervalo de 460 a 520 cm^{-1} , en el pico de intensidad máxima a 1450 cm^{-1} y un tercero de intensidad secundaria a 1900 cm^{-1} . El espectro de la merrillita es muy complejo, probablemente debido a la presencia de los elementos de tierras raras en su estructura, y parcialmente coincidentes con las bandas espectrales de la monacita. No se observaron picos del grupo hidroxilo, señalando al carácter anhidro de ambos fosfatos.

Un material muy emblemático y poco estudiado por técnicas no destructivas, son los carbones. La espectroscopia Raman fue muy útil en el artículo *Study of coal and graphite specimens by means of Raman and cathodoluminescence* de Irena Kostova, **Laura Tormo**, Elena Crespo-Feo y Javier García-Guinea publicado en 2012 en *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 91, 67–74.

Esta espectroscopia, por esta razón, se empleó para determinar la madurez de nueve carbones bastante diferentes ya que es una técnica que presenta las siguientes ventajas para estudio de materiales carbonosos: (i) medidas rápidas a escala micrométrica, que requieren una pequeña cantidad de material, (ii) no precisa pre-tratamientos de tipo químico o mecánico, (iii) proporciona datos espectrales y moleculares espacialmente resueltos y muy útiles. Los nueve carbones fueron seleccionados de la colección de rocas históricas del propio MNCN de Madrid, con los siguientes siglados y características: A2 Hartita ($\text{C}_{20}\text{H}_{34}$) de Gloggnitz (Viena, Austria), A3 Lignito de Viena, GB1 carbón-lignito de Cardiff (UK), GB3 Elaterita (Bitumen) de Derbyshire (UK), CS2 Lignito de Bohemia (Rep. Checa), NL1 turba de Ámsterdam, SU1 Shungite (C_{60}) de Olensk, Gon, Rusia, USA1 antracita de Pennsylvania, TR1 antracita de Armenia (Turquía). La longitud de onda de excitación seleccionada fue 532 nm ya que proporcionaba mejores resultados que las fuentes de láser rojo para estudiar las bandas Raman G y D, relativa a materiales carbonosos. Los parámetros medidos fueron:

anchura de la banda D (FWHMD), relación de las intensidades de los picos de las bandas D y G (I_D / I_G), relación normalizada de la banda de intensidades integradas en $AD / [AD + AG]$ y la anchura de la G-banda (FWHM-G). Estos parámetros deben ser considerados con precaución ya que los materiales carbonosos están mal ordenados y la determinación característica de la longitud del dominio coherente (L_c) con I_D / I_G no es adecuada.

Las muestras de lignitos A2 y A3 Hartita de Viena muestran las mayores emisiones Raman superando las 25.000 unidades arbitrarias fotónicas y las posiciones espectrales. Los valores de los parámetros I_D / I_G en ambas muestras carbonosas fueron 0.819 y 0.660 para la banda G, mientras que los del grafito fueron más elevados respecto a la banda D. El carbón galés de Cardiff mostraba emisiones Raman de baja intensidad, es decir, 10.000 u.a. Las antracitas de Pennsylvania y de Armenia con espectros Raman muy diferentes tienen una banda G independiente sin embargo sus bandas D aparecen muy reducidas. La shungita rusa mostraba un espectro Raman complejo con los siguientes parámetros: D 1292 cm^{-1} , G 1586 cm^{-1} , I_D / I_G 2.021, FWHM-D 104,52 cm^{-1} , FWHM-G 54.41 cm^{-1} , $AD / [AD + AG]$ 0.797. Se confirmó que la luminiscencia aparece asociada a los minerales accesorios de los carbones y a los hidrocarburos aromáticos polinucleares. Esta emisión luminiscente de bandas anchas relacionada con hidrocarburos aromáticos polinucleares es muy diferente de la observada en el diamante o en grafito. Se pudo observar lo siguiente: (i) Los diamantes mostraban una luminiscencia de banda ancha característica con máximos en la región 827 a 496 nm y centrados hacia los ~620 nm. Las transiciones fotoluminescentes atribuidos a las líneas fonónicas cero de los centros de nitrógeno detectados a 637,45 y 575,6 nm, podrían ser debidas a la interacción electrón-red de los centros de nitrógeno, (ii) las muestras de grafito pueden exhibir una luminiscencia de banda ancha visible relacionada con las variaciones en la diferencia de energía de las agrupaciones de carbono sp^2 individuales debido a sus diferencias en tamaños y/o formas. Otros componentes, como asfaltenos y piridinas podrían contribuir a una fuerte reducción de las emisiones de luminiscencia.

En cuanto a las impurezas de silicato accesorias, podrían ser responsables de la señal UV-azul a 325 nm de emisión de luminiscencia principal general de carbones, ya que este último contiene dos componentes importantes: grupos silicato e hidroxilos. Anteriormente (García-Guinea et al., 2007) se demostró que el pico 340 nm de emisión

CL en tectosilicatos se asociaba a defectos de stress Si—O. Algo similar podría ocurrir con los enlaces C—O y las emisiones catodoluminiscentes en el región espectral azul. Se observó una emisión a 335 nm, similar a las típicas Si—O acompañada de un hombro a 325 nm de sílice C-dopado, sintetizado por un proceso de sol-gel con tetraorto-silano como precursor y glucosa como fuente de carbono, seguido de tratamiento térmico a temperaturas desde 400 hasta 900°C en aire y N₂.

Se comprobó la intensa radiación ultravioleta y fotoluminiscencia a temperatura ambiente verde (PL) en los picos 335, 370 y 500 nm, lo que explica que la emisión 335 nm se originó a partir de centros de oxígeno. La emisión de 370 nm puede estar asociada con complejos Si--O--C. La banda a 500 nm fue observada en hidrocarburos vinculados a sílice y producidos por descomposición de glucosa. Los picos de PL a 370 y 500 nm desaparecieron cuando la muestra se calentó por encima de los 600°C en aire, lo que indica la descomposición de los centros emisores de luz del material. Se detectó una emisión a 325 nm en todos los carbones que contienen silicio, pero no en grafito ni diamante analizado por CL. El pico de CL rojo observado a 710 nm, también se reconocía en madera, marfil y otros materiales carbonosos, por ejemplo, las muestras de carbones de Holanda, Chequia y Austria (NL1, CS2 y A3), se correlacionaron con grupos de hidrocarburos existentes en la clorofila o lignina.

El carbono es un elemento muy buscado y estudiado en meteorito, por ser el precursor de la vida en la tierra, así en *Strong Calcite-Like Spectra Cathodoluminescence Emission from Allende Meteorite CAI Phases de* Javier García-Guinea, **Laura Tormo**, Oscar Azumendi, Javier Ruiz y Virgilio Correcher publicado en Spectroscopy Letters, 44:7-8, 516-520 en 2011 se estudiaron las inclusiones CAI (Carbon Aluminium Inclusions), del meteorito condrítico Allende

El trabajo analizó espectros CL espacial y espectralmente resueltos bajo óptica electrónica de minerales existentes en inclusiones C.A.I. del meteorito condrítico Allende. Las medidas espectrales de CL utilizando detectores CCD de alta sensibilidad junto con la elevada eficiencia cuántica del sistema de acoplamiento del MonoCL3 y la gran sensibilidad luminiscente intrínseca de los minerales de las CAIS de la condrita Allende produjeron emisiones espectrales que superaron las 450.000 unidades arbitrarias fotónicas.

Se comprobó que esta elevada intensidad de las emisiones de CL mantenía bastante uniformidad de curvas CL espectrales a lo largo de las diferentes fases CAI identificadas *in situ* por la sonda de electrones retrodispersados (BS) y los análisis químico-elementales de EDS. Los espectros CL de las fases CAI Allende mostraban formas muy similares a las de patrones de mármol de Macael (Almería) y piedra caliza terrestre de las paredes de la cueva de Altamira (Cantabria). Todas las emisiones CL de la región espectral del azul se atribuyen a defectos cristalinos de oxígeno, por ejemplo de tipo NBOHCn (Non-Bridging Oxygen Hole Centres) y otros tipos de defectos de oxígeno en la red de la calcita. Normalmente, en calizas hidratadas sedimentarias erosionadas o mármoles, los grupos hidroxilos funcionan como precursores de defectos de oxígeno, por ejemplo, enlaces C-O o Ca-O vinculados a las superficies que favorecen grandes concentraciones de defectos como impurezas en los límites de grano y en grietas, muy similar al caso de los ópalos.

Hay dos hechos que apoyan esta teoría: en primer lugar, el comportamiento general de los materiales aislantes sin activadores potentes añadidos mostrando emisiones de luminiscencia en la región UV del espectro bajo estrés criogénico (García-Guinea *et al.*, 2007). En segundo lugar, se ha comprobado que los enterramientos de mármol durante tiempos prolongados, suben la región UV de los espectros de fotoluminiscencia medidos en sus superficies y que la acidez del suelo, pH inferiores a seis, es un factor crítico que se corresponde con la ausencia total de la emisión azul-verde (380-530 nm). Esta realidad es compatible con el modelo ya que al eliminar los grupos hidroxilo se convierten en precursores de defectos de oxígeno originando acidez mayor en la superficie de la calcita.

Respecto a los espectros catodoluminiscentes del CAI Allende se propone un modelo teórico similar, asumiendo las siguientes características: (i) más estrés, es decir, más intensidad de CL, (ii) menos grupos (OH⁻), es decir, origen geológico endógeno sin intemperismos posteriores añadidos; (iii) no hay detección clara de los cristales de calcita descritos en trabajos anteriores como una fase secundaria junto con vidrio silicatado; (iv) enlaces Ca-O vinculados a las superficies de Ca-Al-Inclusión C-O; (v) cationes divalentes de sustitución, es decir, Mn²⁺, Fe²⁺ en las posiciones estructurales cristalográficas de Ca²⁺, (vi) la existencia de cantidades variables de carbono detectados por EDS-ESEM y (vii) la existencia de importantes cantidades de calcio

elemental detectadas por el EDS. Este modelo predice la existencia de estrés cristalino y de posibles micro-maclas no identificadas de calcita en las fases de CAI.

Finalmente, en este mismo meteorito, mundialmente muy analizado por su origen anterior a la formación del Sistema Solar, se estudiaron inclusiones de carbono. En el trabajo *Spatially-Resolved Cathodoluminescence Spectra Characterization of Extraterrestrial Carbonaceous Compounds in Allende Meteorite* de **Laura Tormo**, Javier Garcia-Guinea, Gonzalo Almendros y Elena Crespo-Feo, manuscrito enviado a Mini-Reviews in Organic Chemistry en 2013. El origen de la emisión principal azul CL a 325 nm no es un hecho claro, si no que ha sido discutido en muestras de carbón y grafito asociados a impurezas de silicatos como potenciales responsables del pico de luminiscencia a 325 nm y atribuidos a defectos de oxígeno ($\equiv \text{Si-O} \bullet$), probablemente generados a partir de especies precursoras Si-O-C también vinculados a defectos $\equiv \text{Si-O} \bullet$ y a átomos de carbono.

Esta hipótesis se podría aplicar al caso del grafito del meteorito Allende, ya que sus compuestos carbonosos están rodeados por silicatos. Existe una segunda banda de CL, que alcanzó un máximo hacia los 650 nm que también fue observada en grafito terrestre patrón y podría estar relacionada con defectos intrínsecos asociados a la propia red del grafito. Además, tampoco hay que olvidar otros artefactos experimentales ajenos que también producen defectos físicos, tales como la implantación iónica de N_2 del medio ambiente en la cámara de ESEM, durante el bombardeo del haz de electrones.

Muchos espectros CL de la materia carbonosa del meteorito Allende tienen el pico principal a 325 nm que, además, puede corresponder a grafito con orientación cristalográfica lo largo del plano (010), la sonda CL registró ocasionalmente otros espectros complejos con máximos hacia los 370 nm. Asumiendo la existencia de moléculas de naftaleno degradado en el meteorito Allende, se analizaron espectros de CL en muestras estándar de naftaleno con picos bien definidos para compararlos con los espectros de CL en Allende. Existen coincidencias entre ellos a pesar de que el naftaleno Allende inicial sufrió un metamorfismo natural, permaneciendo sólo residuos sin sus anillos aromáticos característicos. Buscando explicaciones a otros detalles de los espectros CL de materiales carbonosos del meteorito Allende se encontró un pico principal a 310 nm claramente mejor desarrollado en patrones de bisfenol A, también

medidos por CL en las mismas condiciones analíticas, sin embargo, es visto de las emisiones de los espectros CL no coinciden bien.

En cuanto a la banda ancha que alcanzaba un máximo hacia 370 nm se puede atribuir también a naftalenos. Finalmente, la banda observada en espectros CL de carbonos en el meteorito Allende, alcanzó un máximo de 510 nm con una pendiente progresiva hasta 700 nm, similar a otros materiales con asfaltenos que incluyen terpenos como por ejemplo el carbón natural elaterita y el propio ámbar. El carbono de Allende y estos otros compuestos contienen hidrocarburos con los defectos intrínsecos responsables que producen amplias bandas de emisión CL.

Otro espectro experimental CL realizado sobre material carbonoso de Allende presenta picos agudos característicos de fases inorgánicas dopadas con tierras raras. Los pequeños picos hacia 616 nm y su hombrera derecha podrían estar asociados a oxidaciones superficiales del grafito incluyendo complejos de elementos de tierras raras, por ejemplo, a 5, Sm 3, Eu 1, Yb 3, Ce 11, Pr 2, Dy 3, Er 3, valores numéricos expresados en $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

4. CONCLUSIONES

(1) SOBRE TECNICAS NO DESTRUCTIVAS APLICADAS A EJEMPLARES

DE MUSEOS.- La combinación de técnicas no destructivas, como espectroscopia Raman con otras espectroscopias acopladas a microscopios electrónicos de barrido con grandes cámaras ambientales (ESEM) permiten analizar meteoritos históricos y microgranos minerales de forma no destructiva, obteniendo imágenes de alta resolución y análisis químicos elementales por energías dispersivas de rayos X. También pueden registrar espectros de catodoluminiscencia de alta sensibilidad e imágenes mono- y panorámicas de catodoluminiscencia. Los espectros Raman proporcionan una información molecular que permite identificar fases mineralógicas de granos microscópicos mediante búsquedas automáticas comparativas de espectros. Otros tipos de análisis no destructivos complementarios, como difracción de rayos X sobre una superficie plana, microsonda electrónica multicanal (EPMA), microsonda de carrusel mecánico de cristales analizadores (WDS) pueden ser utilizadas con éxito sólo en los casos de disponer de especímenes con escasos centímetros, previamente cortados para analizar el interior del meteorito evitando su corteza de fusión. La tomografía computerizada de rayos X (CT-SCAN) también es una técnica no destructiva de análisis de superficies y de densidades internas muy aplicable a meteoritos históricos. Los resultados experimentales realizados principalmente sobre condritas del propio MNCN amplían significativamente los conocimientos previos de estas condritas publicados en la bibliografía y que se realizaron utilizando técnicas destructivas. La colección de meteoritos históricos del MNCN ha sufrido progresivas reducciones de peso a lo largo del tiempo por los diferentes estudios, cortes y extracciones efectuadas siempre con fines científicos y bienintencionados, pero ciertamente destructivos. Gracias a la aplicación de estas técnicas no destructivas en las condritas estudiadas, se ha llegado a algunas conclusiones analíticas que se describen a continuación.

(2) SOBRE ESTUDIOS RECIENTES DE METEORITOS HISTORICOS EN EL

MNCN.- En un trabajo de revisión sobre Meteoritos Españoles del Museo Nacional de Ciencias Naturales se incluye una revisión histórica de los mismos junto con un resumen de los datos más importantes del meteorito de Villalbeto de la Peña porque

parte del grupo de trabajo (autores Laura Tormo y Javier Garcia Guinea) participaron activamente en los muestreos y análisis ESEM de fragmentos de este bólido del 4 de enero de 2004.

Fue un fenómeno geológico importante, estuvo acompañado de sonidos, de una estela persistente de 30 minutos y de más de 32 fragmentos documentados con datos GPS. La masa entrante fue determinada por su luminosidad, por detección sísmica, por detección infrasónica y por radioisótopos, coincidiendo todos los métodos en unos 750 kilogramos y menos de un metro de diámetro. Entró en la atmósfera terrestre a 61.000 kilómetros por hora y estalló a unos 28 kilómetros de altura esparciendo fragmentos en un área elíptica de unos 20 x 6 kilómetros en el norte de Palencia.

Los análisis concluyeron que el meteorito Villalbeto tiene un peso específico de 3.42 g cm^{-3} presentando numerosas venillas de choque o estrés tectónico. El meteorito de Villalbeto contiene ~2–3% (volumen) de Fe-Ni metálico en forma de kamacita ($6.9 \pm 0.5\% \text{ Ni}$, $1.0 \pm 0.1\% \text{ Co}$ en peso), taenita ($37.6 \pm 1.9\% \text{ Ni}$, $0.3 \pm 0.05\% \text{ Co}$), y plessita. La composición de la troilita es muy homogénea ($63.3 \pm 0.2\% \text{ Fe}$, $36.7 \pm 0.2\% \text{ S}$).

Los análisis del olivino ($\text{Fa}_{24.2 \pm 0.2} \text{ mol}\%$) y del piroxeno cálcico ($\text{Fs}_{20.3 \pm 0.2}$, $\text{Wo}_{1.6 \pm 0.2} \text{ mol}\%$) lo sitúan en el grupo de condritas de tipo L ($\text{Fa}_{23.0-25.8}$, $\text{Fs}_{18.7-22.6}$). Aunque la composición principal de la cromita difiere algo de las cromitas tipo L, los óxidos están en el grupo de condritas L4–6. La homogeneidad composicional de los silicatos máficos, la presencia de granos de plagioclasa de $50 \mu\text{m}$ y las texturas de recristalización apuntan hacia una clasificación de esta condrita de un tipo petrológico 6.

La presencia de texturas mosaico junto con los juegos de fracturas paralelas en los cristales de olivino muestra que la roca ha sufrido un episodio de choque S₄. La plagioclasa de Villalbeto de la Peña ($\text{Ab}_{69.2} \text{ Or}_{7.3}$) difiere de la composición principal de las condritas equilibradas L ($\text{Ab}_{84.2} \text{ Or}_{5.6}$) con menores proporciones de Na₂O y enriquecimientos en K₂O esta diferencia composicional puede explicarse por volatilización de choque de plagioclasa sódica.

Las concentraciones y composiciones isotópicas de He, Ne, and Ar sugieren una edad $48 \pm 5 \text{ M.a.}$ por exposición media a los rayos cósmicos. Los contenidos de ⁴⁰Ar son

bajos y corresponden a edades por retenciones de gas K-Ar cercanas a los 700 M.a. Los bajos contenidos en ^4He y ^{40}Ar podrían ser explicados por pérdidas de gases por calentamiento del asteroide antes de la eclosión. Durante la transferencia del asteroide hacia la Tierra no se han producido más calentamientos o pérdidas de gases como la demuestra una edad cósmica normal de ^3He .

(3) SOBRE VENAS DE CHOQUE EN CONDRITAS.- El reconocimiento detallado mediante ESEM de la superficie del meteorito Madrid 1896, permitió inferir algunas características de la formación de las fisuras brechificadas de impacto (shock-veins), tales como (i) presencia de un eutéctico Fe y FeS indicando que la temperatura, durante la formación de masa fundida, excedió los 988°C , (ii) los nódulos de troilita presentes en muchas condritas son característicos de la etapa de choque S3-S6. La condrita L6-Madrid sufrió dos episodios de impactos importantes. El primero produjo la brecha, con gruesas zonas oscuras, muy heterogéneas, mezcladas con los minerales fundidos. Este choque se produjo por un impacto sobre el cuerpo principal, de hecho casi todas las condritas L6 tienen una textura holocristalina, producida por este impacto, y se produjeron procesos de desgasificación. El segundo choque fundió la mezcla de Fe y FeS, propagando el líquido caliente y los metales gaseosos a través de la brecha, penetrando hasta espacios muy pequeños entre las fases minerales, dentro de las venas de choque de escasas micras de anchura.

(4) SOBRE LUMINISCENCIA DE CONDRITAS.- La luminiscencia de las condritas se produce, sobre todo, por la mayor contribución fotónica de los feldespatos. Mediante análisis con mapeo hiper-espectral por espectroscopia Raman se pudo explorar un cristal de plagioclasa y medir sus espectros de emisión Raman y de fotoluminiscencia. La fase de maskelenita amorfa se observa principalmente en las fisuras de plagioclasa, previamente identificada por ESEM. La luminiscencia de las condritas puede ser utilizada no sólo para determinar el tiempo que el meteorito cayó a la Tierra sino que también puede informar sobre las órbitas de los meteoritos y además es muy útil para caracterizar el metamorfismo y el tipo de condrita. Los niveles de luminiscencia de meteoritos caídos recientemente son una buena guía para estimar su

aproximación más cercana al Sol, es decir, para conocer la historia térmica de la muestra y su historial de irradiación relacionado con la exposición extraterrestre.

(5) SOBRE LUMINISCENCIA DE FELDESPATOS EXTRATERRESTRES.- Las composiciones de las plagioclasas sódicas están asociadas a temperaturas inferidas de sus propios estados estructurales. En el caso del meteorito de Villalbeto de la Peña, sus composiciones sugieren que plagioclasa sódica se ha formado por procesos de equilibrio de los elementos alcalinos en un proceso de metamorfismo progradante, es decir, durante procesos de calentamiento. Las proyecciones triangulares de los elementos alcalinos analizados en las plagioclasas del meteorito de Villalbeto muestran composiciones metaestables K-Ca-Na proporcionales, situadas en el centro del triángulo por lo que podrían estar parcialmente maskelenitizadas. La fase amorfa maskelenita se pudo observar por Raman, principalmente en las fisuras de plagioclasa previamente analizadas en el microscopio ESEM, los espectros Raman de maskelenitas incluyen picos comunes de fases de plagioclasas fases. El meteorito de Cangas de Onís, Asturias, está formado por un $60\pm 5\%$ en volumen de clastos de condritas H6 con algunos fragmentos de condritas de tipo H5 con un 5% de matriz microclástica. Los feldespatos analizados en este meteorito muestran composiciones $An_{13}Ab_{80}Or_6$.

(6) SOBRE LUMINISCENCIA DE VIDRIOS EXTRATERRESTRES, VOLCANICOS RECIENTES Y ARTIFICIALES.- Las pumitas de la reciente erupción de la isla del Hierro mostraron composiciones en peso de un 70% de SiO_2 , 15% de Al_2O_3 y alrededor de 5% de Na_2O y K_2O tanto, correspondiendo a un vidrio volcánico riolítico con una porosidad media de un 53%, lo que les permitía flotar en el agua del mar y poder ser recogidas.

Los espectros fotoluminiscentes de estos vidrios pumíticos mostraban una banda CL 600-640 nm muy destacada que también se pudo conseguir creando vidrios artificiales similares creados fundiendo feldespatos a elevadas temperaturas con diferentes tasas de calentamiento.

Se pudo concluir que la banda 600-640 nm de fotoluminiscencia disminuía con: (i) tiempo, es decir con la relajación; (ii) enfriamiento progresivo; (iii) la escasez de elementos alcalinos; (iv) ataque ácido y, (v) la estructura cristalina.

El enfriamiento lento de aluminosilicatos Na-K por debajo de 600°C proporciona el tiempo suficiente para facilitar la auto-difusión atómica de Na⁺, K⁺ y los iones H⁺ entre las lamelas de exsolución de feldespatos potásicos y sódicos. Los enfriamientos rápidos de los vidrios calientes mantienen la energía elástica debido a la tensión residual principalmente situada en la zona de átomos alcalinos, obligando a estos iones a migrar hacia las interfases.

Nuevos recocidos de vidrios introducían variaciones de energía elásticas situadas en los enlaces Na-O y K-O, junto con la variación en las frecuencias asociadas a los modos de vibración de los átomos de sodio y con un fuerte desplazamiento de protones e hidroxilos acoplados al sistema de vidrio.

La comparación de vidrio extraterrestre, o maskelenítico con otros terrestres parecidos, entre ellos la pumita procedente de la erupción volcánica submarina de la Isla del Hierro (España) permitió comprobar cómo un fuerte estrés térmico incrementa su luminiscencia. La observación se repitió experimentalmente calentando más vidrios recogidos de la erupción volcánica y midiendo sus emisiones fotoluminiscentes. Con el tiempo, y por enfriamiento, las tensiones térmicas, desaparecen, volviéndose a relajar y reducir el espectro producido como puede observarse también en los vidrios maskeleníticos.

Las maskelenitas del meteorito de Cangas de Onís provienen de plagioclasas fundidas durante el metamorfismo de choque extraterrestre. Los análisis químicos puntuales de EPMA y EDS mostraron ligeras variaciones de las relaciones Ab-An, con abundancia de MgO de hasta 2,8% para los fundidos más anortíticos. Los espectros de catodoluminiscencia de estos vidrios silicatados muestran pequeñas diferencias en la intensidad de los picos 430 nm y 460 nm. Los resultados obtenidos por el EDS y CL sugieren la aparición de dos fundidos de composición similares. Estas fusiones pueden estar relacionadas con procesos secundarios de acumulación.

(7) SOBRE FOSFATOS CALCICOS EXTRATERRESTRES.- La condrita L6-Madrid presenta fosfatos cálcicos con picos espectrales de catodoluminiscencia estrechos y bien marcados propios de merrillitas, es decir picos de CL estrechos a 500, 590, 622 y 666 nm. El estudio por CL en la merrillita, CaPO_4 , presente en el meteorito Madrid-L6-1896, sugirió que sus principales picos son atribuidos a Ce^{3+} (360 – 380 nm), Dy^{3+} (499 y 666 nm), Sm^{3+} (590nm) y Tm^{3+} (366nm), tierras raras asimiladas de forma natural, en las dos posiciones estructurales del Ca^{2+} durante los procesos de mesóstasis de cristalización.

Bajo espectroscopia Raman se pudo diferenciar merrillita, $\text{Ca}_9\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7$ y cloro-apatito, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ en los cuatro meteoritos mexicanos analizados. Los mismos puntos se analizaron también por EDS-ESEM mostrando Na_2O (~2,5%), MgO (~6%) lo que confirma la merrillita junto con algo de inevitable contaminación de olivino $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$, troilita (Fe_2S) y cantidades accesorias de cromita.

Las merrillitas muestran amplias bandas de emisión Raman a 958(3) y 973(1) cm^{-1} mientras que las áreas de cloro-apatito sólo mostraban la banda en 958(3). Estas bandas Raman están asociadas con el modo de estiramiento simétrico ν_1 de los iones $(\text{PO}_4)^{3-}$ mientras que en regiones de longitudes de onda inferiores alcanzaron un máximo de 437(4) cm^{-1} lo que indica merrillita.

En la condrita mejicana Nuevo Mercurio-c se detectaron por Raman fases de fosfatos cálcicos, anhidros como merrillita e hidratados como cloro-apatito-hidroxiapatito asociados a las áreas hidratadas y/o metasomatizadas. La imagen de CL pancromática muestra en tonos de grises más claros los minerales mas catodoluminiscentes como plagioclasa (albita-oligoclasa) y más oscuros como la merrillita. Los espectros CL de los fosfatos cálcicos de las condritas mexicanas muestran dos patrones de perfiles diferentes que podrían ser asignados a merrillita y a cloro-hidroxi-apatito, con espectros EDS, CL y Raman diferentes entre sí.

Se compara un espectro CL de una monacita-(Ce) terrestre, fórmula $(\text{Ce,La,Nd})\text{PO}_4$ de Castañar de Ibor (Cáceres, España) con los espectros CL de las merrillitas extraterrestres presentando grandes similitudes. Los espectros CL de meteoritos Cuarta Parte y Nuevo Mercurio-c son espectros de CL apatito por ello, seleccionando un apatito terrestre de la base de datos de espectros de CL del MNCN presenta grandes

parecidos con el espectro CL una masa de apatito de grano fino de color blanco de Puebla de los Infantes (Toledo), la región espectral de mayor longitud de onda puede ser fácilmente explicada en ambos casos por la asignación del pico máximo a iones Mn^{2+} como activadores en posiciones estructurales de Ca^{2+} . Sin embargo, las merrillitas de las condritas mexicanas presentan diferentes espectros CL de otros apatitos terrestres ricos en tierras raras como Durango y Jumilla también analizados en el equipo CL del MNCN.

Las condiciones genéticas extraterrestres especiales de los fosfatos de calcio proporciona impurezas químicas exóticas, como el caso del aluminio y sodio en presencia de estructuras $CaPO_4$ generadoras de espectros CL similares en la región estructural, es decir, emisión UV-azul parecida a las observados en el fosfato sódico aluminico patrón de brasilianita. El estudio de diferentes condritas mexicanas mediante espectroscopia Raman, CL y EDS permitió diferenciar perfectamente la merrillita y el apatito y constatar diferencias entre el $CaPO_4$ terrestre y extraterrestre.

(8) SOBRE LUMINISCENCIA DE CALCITA EXTRATERRESTE MEDIDA EN C.A.I.s DE LA CONDrita ALLENDE. - Haciendo análisis comparativos de espectros CL de calcitas incluidas en los C.A.I.s del meteorito Allende, junto con patrones de mármol blanco de Grecia y de caliza de la cueva de Altamira, se concluye que en los C.A.I.s de Allende existen cantidades variables de carbono y de calcio reconocidos por EDS-ESEM. Estas zonas ricas en calcio-carbono-oxígeno presentan unos espectros CL de elevadísima intensidad fotónica y geometría similar a los observados en las otras calcitas de patrones terrestres, sin embargo se ha detectado este tipo de compuestos, previamente descritos en la bibliografía como cristales de calcita asociada a vidrio hidro-silicatado. En estas conclusiones también se puede inferir algunas obviedades, como por ejemplo, que las calcitas en C.A.I.s de Allende deben de tener grandes dosis de tensiones cristalinas internas que generan espectros CL de más de 400.000 unidades arbitrarias; que estas calcitas tienen muchos grupos (OH) acoplados a sus superficies exteriores y bastante emisión CL roja producida por cationes divalentes, como Mn^{2+} y Fe^{2+} , en posiciones estructurales cristalográficas de Ca^{2+}

(9) SOBRE LUMINISCENCIA DE CARBONOS EXTRATERRESTRES.- La luminiscencia espectral de grafito y micro-masas de hidrocarburos incluidas dentro del meteorito Allende, junto con la evolución de la técnica de CL bajo microscopio electrónico, empleado para diferentes formas de carbono, tales como diamante, hidrocarburos aromáticos polinucleares, o capas de grafeno dopadas con tierras raras, mejoran la capacidad de analizar in situ micro-muestras de compuestos carbonosos con baja emisión luminiscente en el microscopio electrónico. La comparación de diferentes espectros CL de una colección histórica de carbones terrestres respecto a los materiales carbonosos encontrados en el meteorito Allende llevó a pensar que, en ambos casos, las impurezas de silicatos estarían relacionadas con el pico CL a 325 nm también detectado en carbones quemados. Este pico se debe a defectos de oxígeno asociados a vacantes ($\equiv \text{Si-O}^*$) generados por precursores de Si-O-C especie formada por defectos de átomos de carbono $\equiv \text{Si-O}^*$. Las bandas anchas de luminiscencia débil situadas en el espectro visible podrían ser atribuidas a variaciones en la diferencia de energía de tipo sp^2 ya que los grupos de carbono son diferentes en tamaños y/o formas. Existe una emisión de CL bien definida a 710 nm, comúnmente detectada también en madera y marfil, que ha sido correlacionada con grupos hidrocarbonados de clorofila o lignina y que es muy difícil de asociar a un defecto cristalino específico.

5-BIBLIOGRAFÍA

Afiattalab, F. y Wasson, J.T. (1980). Composition of the metal phases in ordinary chondrites: Implications regarding classification and metamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 44, 431-446.),

Alcalá, L. y Martín Escorza, C. (1996). La caída del meteorito de Madrid en 1896. XII Bienal. Tomo Extraordinario. 125 Aniversario de la Real Sociedad Española de Historia Natural, 471-474.

Alexander, C.M.O'D. (1994). Trace element distributions within ordinary chondrite chondrules: implications for chondrule formation conditions and precursors. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 58, 3451-3467.

Arcimis, A. (1896). The great Madrid meteor. *Nature*, 53. 395-416.

Bennett, M.E.I. y McSween, J.Y. Jr. (1996). Shock features in iron-nickel metal and troilite of L-group ordinary chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*. 31, 255-264.

Biot, J. B. (1803). Relato de un viaje realizado al departamento de Orne para verificar la realidad de un meteorite observado en L'Aigle. Presentación oral en la clase de Ciencias Matemáticas y Físicas del Instituto Nacional de Francia el 18 de Julio de 1803.

Bischoff, A. (2001a). Meteorite classification and the definition of new chondrite classes as a result of successful meteorite search in hot and cold deserts. *Planetary and Space Science*. 49, 769-776.

Bischoff, A. (2001b). Meteorite classification and the definition of new chondrite classes as a result of successful meteorite search in hot and cold deserts. *Planetary and Space Science*. 49, 769-776.

Blanc, P., Baumer, F., Cesbron, F., Ohnenstetter, D., Panczer, G., Rémond, G. (2000): Systematic cathodoluminescence spectral analysis of synthetic doped minerals: anhydrite, apatite, calcite, fluorite, scheelite and zircon. In: Barbin, P., Blanc y D. Ohnenstetter, (Eds.). *Cathodoluminescence in Geosciences*. Springer Verlag.

Bonilla, S. (1896). Análisis químico de una de las piedras meteóricas que cayeron en Madrid del bólido del 10 de febrero de 1896. *La Naturaleza*, 7(18). 281-284. Madrid.

Brearley, A.J. y Jones, R.H. (1998). Chondritic meteorites. In Planetary Materials (J. J. Papike ed.), Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy, 36(1) 3-1; 367-398.

Bunch, T.E. y Olsen, E. (1968). Potassium feldspar in Weekeroo Station, Kodaikanal, and Colomera iron meteorites. *Science*, 160, 1223-1225.

Calderón y Arana, S. (1896a). Le bolide de Madrid. *Le Naturaliste*, 216, 55-56.

Calderón y Arana, S. (1896b). Más datos sobre el meteorito de Madrid. *Anal. Soc. Esp. Hist. Nat., Actas*, 25. 64-79.

Can, N., Garcia-Guinea, J., Kibar, R., Etin, A., Ayvackl, M., Townsend, P.D. (2011) Radioluminescence and thermoluminescence of albite at low temperature Radiation Measurements, 46 (8), pp. 655-663.

Casanova, I., Keil, K., Wieler, R., San Miguel, A. y King, E.A. (1990). Origin and history of chondrite regolith, fragmental and impact-melt breccias from Spain. *Meteoritics*, 25, 127-135.

Casanova, I., Miller, M.L. y Keil, K. (1987). Brecciation and impact-melt rock formation of ordinary chondrites: evidence from a study of Spanish meteorites. *Meteoritics*, 22(4), 351-360.

Castro, J. (1896). El bólido de Madrid. *La Naturaleza*, 7(6). 89-92; 137-142; 153-155. + 1 Grabado y Lámina.

Chen, M. y Goresy, A.E. (2000). The nature of maskelynite in shocked meteorites: Not diaplectic glass but a glass quenched from shock-induced dense melt at high pressures. *Earth and Planetary Science Letters*, 179 (3-4), 489-502.

Chladni, E.F.F. (1794). Über den Ursprung der von Pallas gefundenen und anderer ihr ähnlicher Eisenmassen, und über einige damit in Verbindung stehende Naturerscheinungen. Riga and Leipzig: J.F.Hartknoch, 63 pp. (Reprint edition, 1974, UCLA).

Correcher, V., Sanchez-Muñoz, L., Garcia-Guinea, J. y Delgado, A. (2007). Natural blue thermoluminescence emission of the recently fallen meteorite in Villalbeto de la

Peña (Spain). Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 580 (1 SPEC. ISS.), 637-640.

Curtis D.B. y Schmitt R.A. (1979). The petrogenesis of L-6 chondrites: insights from the chemistry of minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43 (7), 1091–1103.

Dodd, R.T. (1981). *Meteorites: A Petrologic-Chemical Synthesis*. Cambridge University Press. Cambridge. 368 páginas.

Dodd, R.T. y Jarosewich, E. (1979). Incipient melting in and shock classification of L group chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*. 44, 335-340.

Dorronsoro, J. y Moreno Martín, F. (1934). Sobre un hierro meteórico de la provincia de Granada. *Anal. Soc. Esp. Fis. Quim.* 32, 1111-1115.

Fernández Navarro, L. (1923). Los Meteoritos del Museo de Madrid. *Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural*. 23, 224-233.

Gaceta de Madrid (1896). Editorial en la Portada de la Gaceta de Madrid del día 11 de febrero de 1896.

García Guinea J.; Martín Escorza C.; Fernández Hernán, M.; Sánchez Muñoz, L.; Correcher V.; Sánchez Chillón, B.; Tormo, L. (2006) Meteoritos Españoles del Museo Nacional de Ciencias Naturales. *Estudios Geológicos* 62, 11-30.

García-Guinea, J., Correcher, V., Sánchez-Muñoz, L., Finch, A.A., Hole, D.E. y Townsend, P.D. (2007). On the luminescence emission band at 340nm of stressed tectosilicate lattices. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A*, 580, 648-651.

Guinea, J.G., Escorza, C.M., Hernán, M.F., Muñoz, L.S., Correcher, V., Chillón, B.S., Tormo, L. (2006) Meteoritos españoles del Museo Nacional de Ciencias Naturales. *Estudios Geológicos*, 62 (1), pp. 11-30.

García-Guinea, J., Hole, D., Finch, A., Correcher, V., Valle-Fuentes, F.J., Can, N. y Townsend, P.D. (2004) Ionoluminescence of silicates for ceramic uses at cryogenic temperatures. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 43 (5), 877-882.

Garcia-Guinea, J., Tormo, L., Rubio Ordoñez, A., Garcia-Moreno, O. Non-destructive analyses on a meteorite fragment that fell in the Madrid city centre in 1896 (2013) *Talanta*, 114, pp. 152-159.

Gomes C. B. y Keil K. (1980). *Brazilian stone meteorites*. Albuquerque: University of New Mexico Press. 161 páginas.

Grady, M.M. (2000). *Catalogue of meteorites: with special reference to those represented in the collection of the Natural History Museum, London*. Cambridge University Press. Cambridge. 5ª ed. 689 páginas.

Graham, A.L., Bevan, A.W.R. y Hutchison, R. (1985). *Catalogue of Meteorites*. 4th edition. British Museum (Natural History). 460 páginas.

Gredilla y Gauna, A.F. (1896,a). Estudio petrográfico del meteorito de Madrid. *Anales de la Sociedad Española de Historia Natural*. Actas, 25, 223-242. Lám. II a V.

Gredilla y Gauna, A.F. (1896,b) : Étude pétrographique de la pierre météorique tombée à Madrid le 10 février 1896. *Comptes Rendus séances Academie Sciences*, 122: 1559-1560.

Gredilla y Gauna, A.F. (1897). Una rectificación sobre el estudio del meteorito de Madrid. *La Naturaleza*, 8: 55-59. Grossman, J. N. (1988). Formation of chondrules. In Kerridge, J. F. and Matthews, M. S., eds., *Meteorites and the Early Solar System*, 680-696.

Grossman, J.N., Rubin, E.H., Nagahara, H. Y King, E.A. (1988). Properties of chondrules. En: Kerridge, J.F. y Matthews, J.S. (eds.). *Meteorites and the Early Solar System*. University of Arizona Press. Tucson. 619-659.

Grossman, J. N., Alexander, C. M. O., Wang, J. y Brearley, A. J. (2000). Bleached chondrules: Evidence for widespread aqueous processes on the parent asteroids of ordinary chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* (35)3, 467-486.

Hewins, R.H. (1997). Chondrules. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. (25), 61-83.

Johannes, W.; Koepke, J.; Behrens, H. Partial melting of plagioclases and plagioclase-bearing systems. In *Feldspars and Their Reactions*; Parsons, I., Ed.; Kluwer Academic Publications: 1994; pp. 161–194.

Keil, K., Conrad, G.H., King, E.A. y San Miguel, A. (1986). Petrology and classification of the Garraf, Spain Chondrite. *Meteoritics*, 21 (1). 125-129.

King, E. A. (1976). *Space Geology: An Introduction*, Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 349 pags.

King, E.A., San Miguel, A., Casanova, I. y Keil, K. (1986). Inventory of the meteorite collection of the Museo Nacional de Ciencias Naturales, C.S.I.C., Madrid, Spain. *Meteoritics*, 21 (2). 193-197.

Kitajima F., Nakamura T., Takaoka N., y Murae T. (2002). Evaluating the thermal metamorphism of CM chondrites by using the pyrolytic behavior of carbonaceous macromolecular matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66:163–172.

Kostova, I., Tormo, L., Crespo-Feo, E., Garcia-Guinea, J. Study of coal and graphite specimens by means of Raman and cathodoluminescence (2012) *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 91, pp. 67-74.

Leroux H., Doukhana, J.C. y Guyot, F. (2000). Metal-silicate interaction in quenched shock-induced melt of the Tenham L6-chondrite. *Earth and Planetary Science Letters* 179, 477-487.

Llorca J., Trigo-Rodríguez J.M., Ortiz J.L., Docobo J.A., Garcia-Guinea J., Castro-Tirado A.J., Rubin A.E., Eugster O., Edwards W., Laubenstein M. y Casanova I. (2005) The Villalbeto de la Pena meteorite fall: I. Fireball energy, meteorite recovery, strewn field, and petrography. *Meteoritics & Planetary Science* 40 (6). 795-804.

Luanco, J. R. (1874). Descripción y análisis de los aerolitos que cayeron en el distrito de Cangas de Onís (Asturias). *Anales Soc. Esp. Hist. Nat.* 3, 69-95.

MacKinnon, I. D. R.; Rietmeijer, F. J. M. (1987) Mineralogy of chondritic interplanetary dust particles *Reviews of Geophysics* 25, 1527-1553

Macpherson, J. (1896). Curiosa fotografía de la nube. *Actas. Soc. Esp. Hist. Nat.* 25. 32-33.

Martín Escorza, C. (1987): Fenómenos meteoríticos ocurridos en España. *Bol. Inst. Libre Enseñanza.*, 3. 51-68.

Martín Escorza, C., Ordaz, J. y Alcalá, L. (1999). Historia terrestre de los meteoritos caídos en Cangas de Onís (Asturias) el 6 de diciembre de 1866. *Tierra y Tecnología*, 19, 38-44.

Martínez-Frías, J., García Guinea, J. y Benito, R. (1989). Los meteoritos. *Mundo Científico*, 93, 9. 742-749.

McSween, J.Y. Jr. (1999). *Meteorites and their Parent Planets*. Cambridge University Press. Cambridge. 310 páginas.

Merino, M. (1896a). Noticias sobre el meteorito de Madrid. *Anal. Soc. Esp. Hist. Nat. Actas*, 25, 31-32.

Merino, M. (1896b). Sur le bolide du 10 février de 1896. *Compt. Rend. Sci Acad. Sci.*, 122. 683.

Muñoz-Espadas M. J., Martínez-Frías, J., Lunar, R. Sánchez, B. y Sánchez, J. (2002). Catalogs and Inventories. The meteorite collection of the National Museum of Natural Sciences, Madrid, Spain: An updated catalog. *Meteoritics & Planetary Science* 37 (Supplement), B89–B95.

Murae T. (1999). Fluorescent organic matter in carbonaceous chondrites. *Advances in Space Research* 24(4):469-476.

NASA [http:// www.nasa.gov](http://www.nasa.gov)

NASA: http://www.nasa.gov/mission_pages/asteroids/news/asteroid20130215.html

Ridpath, I. (ed.). (1999). *Diccionario de Astronomía*. Diccionarios Oxford-Complutense Ed. Complutense. Madrid. 837 páginas.

- Rietmeijer, F.J.M. (1992). Mineralogy of primitive chondritic protoplanetesinals in the early solar system. *Trends in Mineralogy*. 1, 23-41.
- Rubin A. E. (1985). Impact melt products of chondritic material. *Rev. Geophysics* 23. 277–300.
- Rubin A. E. (1990). Kamacite and olivine in ordinary chondrites: Intergroup and intragroup relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54. 1217–1232.
- Rubin, A.E. (2000). Petrologic, geochemical and experimental constraints on models of chondrule formation. *Earth Science Reviews*. 50, 1-2, 3-27.
- Ruzicka A., Snyder G.A. y Taylor L.A. 1998. Mega-chondrules and large, igneous-textured clasts in Julesberg (L3) and other ordinary chondrites: vapor-fractionation, shock-melting, and chondrule formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, (8), 1419–1442.
- Schaal R. B.y Horz F. (1977). Shock metamorphism of lunar and terrestrial basalts. *Proceedings, 8th Lunar. Science Conference*, 1697–1729.
- Shearer, C.K., Papike, J.J. y Rietmeijer, F.J.M. (1998). The planetary sample suite and environments of origin. En: Papike, J.J. (ed.). *Reviews in Mineralogy*. Vol. 36: *Planetary Materials*. American Society of Mineralogy. Washington.
- Smith J. V. y Brown W. L. (1988). *Feldspar minerals: Crystal structures, physical, chemical, and microtextural properties*. Ed. Springer-Verlag, 828 páginas.
- Solano y Eulate, J.M. (1896). Ejemplar del meteorit
o caído en Madrid el 10 de febrero de 1896. *Anal. Soc. Esp. Hist. Nat. Actas*, 25. 32.
- Srnka L.J., Martelli,G., Newton G., Cisowski, S.M., Fuller M.D. y Schaal R.B. (1979). Magnetic field and shock effects and remanent magnetization in a hypervelocity impact experiment *Earth and Planetary Science Letters*, 42(1), 127–137.
- Stöffler D., Keil D., y Scott E. R. D. (1991). Shock metamorphism of ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 3845–3867.

Thomas, K.L. Keller, L.P. y McKay, D.S. (1996). A Comprehensive study of major, minor and light element abundances in over 100 interplanetary dust particles. En:Gustafson, B.A.S.y Hanner, M.S. (eds.). Physics, chemistry; and dynamics of interplanetary dust. Astronomical Society of the Pacific Conference Series. 104, 283-286.

Trigo-Rodriguez J.M., Borovicka J., Spurny P., Ortiz J.L., Docobo J.A., Castro-Tirado A.J. y Llorca J. (2006). Determination of atmospheric trajectory and orbit. *Meteoritics & Planetary Science* 41 (4). 505-517.

Van Schmus, W.R. y Wood, J.A. (1967). A chemical-petrological classification for the chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 31, 747-765.

Wilkinson S. L. y Robinson M. S. (2000). Bulk density of ordinary chondrite meteorites and implications for asteroidal internal structure. *Meteoritics & Planetary Science*, 35. 1203–1213.

Williams C.V., Keil K., Taylor G.J. (2000). Breccia within breccia in the Cangas de Onis regolith breccia: Implications for the history of the H chondrite parent body regolith. *Chemie der Erde* 60, 269-277.

Williams, C.V., Rubin, A.E., Keil, K. y San Miguel, A. (1985). Petrology of the Cangas de Onis and Nulles regolith breccias: implications for parent body history. *Meteoritics* 20, 331–345.

Zanda, B., Bourot-Denise, M., Perron, C. y Hewins, R.H. (1994). Origin and metamorphic redistribution of silicon, chromium, and phosphorus in the metal of chondrites *Science*, 265 (5180), 1846-1849.

Zhai S., Liu A, Xue W. y Song Y. (2011). High-pressure Raman spectroscopic studies on orthophosphates $Ba_3(PO_4)_2$ and $Sr_3(PO_4)_2$, 151, 276-279.

6.PUBLICACIONES

6.1 SCI LAURA TORMO

Garcia-Guinea, J., Tormo, L., Rubio Ordoñez, A., Garcia-Moreno, (2013) O. Non-destructive analyses on a meteorite fragment that fell in the Madrid city centre in 1896 *Talanta*, 114, pp. 152-159.

Kostova, I., Tormo, L., Crespo-Feo, E., Garcia-Guinea, J. (2012) Study of coal and graphite specimens by means of Raman and cathodoluminescence *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 91, pp. 67-74.

Rubio-Ordóñez, A., Cárdenes, V., Rodríguez-Terente, L., Tormo, L., García-Guinea, J. (2012) Backscattered electron images, cathodoluminescence, and raman spectroscopy study of phosphates and maskelenyte from the H6 Cangas de Onís regolith breccia *Spectroscopy Letters*, 45 (2), pp. 135-140.

Aldave, L.A., Guinea, J.G., Tormo, L. (2011) Spectra luminescence of extraterrestrial calcium phosphates in Mexican Chondrites *Spectroscopy Letters*, 44 (7-8), pp. 574-579.

Garcia-Guinea, J., Tormo, L., Azumendi, O., Ruiz, J., Correcher, (2011) V. Strong calcite-like spectra cathodoluminescence emission from allende meteorite CAI phases *Spectroscopy Letters*, 44 (7-8), pp. 516-520.

Guinea, J.G., Escorza, C.M., Hernán, M.F., Muñoz, L.S., Correcher, V., Chillón, B.S., Tormo, L. (2006) Meteoritos españoles del Museo Nacional de Ciencias Naturales. *Estudios Geológicos*, 62 (1), pp. 11-30.

6.2 CONFERENCE PROCEEDINGS, ABSTRACTS, RESUMENES CONGRESOS

García Guinea, Javier y Sánchez Muñoz, Luis y Tormo, J.L. y Crespo Feo, Elena y Ruiz Pérez, Javier y Martín Herrero, Álvaro Ignacio y Cremades Rodríguez, Ana Isabel (2009) The Villalbeto de la Peña Meteorite: Raman Spectroscopy and Cathodoluminescence of Feldspar. *AIP conference proceedings*, 1163 (141).

M.A. Bustillo, J. Garcia-Guinea, E. Crespo-Feo, L. Tormo (2009) Mineral characterization of silicified coral from Western Sumatra, Indonesia. L. Sánchez-Muñoz, *AIP conference proceedings*. 1163. 115.

J. Garcia-Guinea, M. A. Bustillo, E. Crespo-Feo, L. Tormo, A. A. Finch, D. E. Hole, P. D. Townsend, and V. Correcher (2009) Variation of Spectra Luminescence Emission of Moganite under Different Stimulation Sources *AIP Conf. Proc.* 1163, pp. 109-114.

O. Azumendi, L. Tormo, J. Ruiz, J. Garcia-Guinea, (2011) Madrid L6 Chondrite (Fall 1896): ESEM-Cathodoluminescence Survey. *CORALS II Conference Book of Abstracts. Book of Abstracts. Pag. 7.*

M. Furio, Merino, L., L. Tormo, A. Jorge, J. Garcia-Guinea (2011) Francevillite [(Ba,Pb)(UO₂)₂(V₂O₈)·5H₂O] on the Hydroxyapatite bond fossils of Loranca (Cuenca,

Spain): Spectral Cathodoluminescence of Uranyl-Vanadates. CORALS II Conference Book of Abstracts. Pag. 2

Garcia-Guinea J., Tormo L., J., Azumendi, O., Ruiz J. (2011) Luminescent detection of active stress in Melilite-Anorthite CAI Grains of Allende CV3 Chondrite (Mexico). CORALS II Conference. Book of Abstracts. Pag. 31.

Jorge, A., Garcia-Guinea J., Tormo L., Furio M., J. Fernandez-Cortés, A., Cuezva, S. Sanchez-Moral S. (2011). Spectra cathodoluminescence and crystal lattice: cerite versus whitlockite CORALS II Conference. Book of Abstracts. Pag. 44.

BSE, CL and Raman spectroscopy study of phosphates and maskelenite in the H6 Cangas de Onis regolith breccia. A. Rubio-Ordóñez, V. Cárdenes, L. Rodríguez-Terente, L. Tormo, J. García-Guinea (2011) CORALS II Conference. Book of Abstracts. Pag. 67.

A. Rubio-Ordóñez, O. García-Moreno, J. García-Guinea y L. Tormo (2013) Estudio de fosfatos mediante técnicas no destructivas en la brecha regolítica H5 Cangas de Onis. III Encuentro sobre Ciencias Planetarias y Exploración del Sistema Solar Madrid, Volumen de Resúmenes. Pags. 19-20.

6.3 ARTICULOS ENVIADOS A REVISTAS-PENDIENTES DE PUBLICAR

Javier Garcia-Guinea, Angel Fernández-Cortés, Cristina De Ignacio, Virgilio Correcher, Juan Rubio, Ángela Claro Moreno, Laura Tormo, (2013) "*Pumice glasses quenched in the subsea volcanic eruption of "El Hierro", Canary island (Spain)*" Enviado a Journal of Non-Crystalline Solids

Laura Tormo, Javier Garcia-Guinea, Gonzalo Almendros, Elena Crespo-Feo (2013) *Spatially-Resolved Cathodoluminescence Spectra Characterization of Extraterrestrial Carbonaceous Compounds in Allende Meteorite*. Manuscrito enviado a Mini-Reviews in Organic Chemistry

6.1 SCI LAURA TORMO



ELSEVIER

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta

Non-destructive analyses on a meteorite fragment that fell in the Madrid city centre in 1896

Javier Garcia-Guinea^{a,*}, Laura Tormo^a, Alvaro Rubio Ordoñez^b, Olga Garcia-Moreno^b

^a Dpto Geología, Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN-CSIC), C/José Gutiérrez Abascal 2, Madrid 28006, Spain

^b Dpto Geología, Universidad de Oviedo, C/Jesus Arias de Velasco s/n, Oviedo 33005, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 October 2012

Received in revised form

21 March 2013

Accepted 28 March 2013

Available online 6 April 2013

Keywords:

Meteorite

Chondrite

Raman

Microanalysis

Tomography

Non-destructive

Troilite

ABSTRACT

The historical Madrid meteorite chondrite fell in 1896 showing thin melt veins with a 65% of brecciated forsterite fragments surrounded by a fine grained matrix formed by troilite, chromite and Fe–Ni blebs. It exhibits a delicate iron infill, neo-formation of troilite in pockets and shock veins and neo-formation of Na-feldspar formed at high temperature and fast quenching. The semi-quantitative mineral determinations were performed with IMAGEJ freeware and chemical mappings resulting in the following approximated compositions: olivine (~55%); augite (~10%); enstatite (~10%); plagioclase (~10%); chromite (~2%); troilite (~4%), kamacite–taenite α - γ -(Fe, Ni) (~7%) and merrillite (~7%). The specimen was also studied by computer tomography, micro-Raman spectroscopy and spectral cathodoluminescence. X-ray diffraction patterns were also recorded in non-destructive way on a polished surface because of the small size of the specimen. This combination of non-destructive techniques provides an improved knowledge on the Madrid-1896 meteorite compared to the previous study performed on the same specimen carried out twenty years ago by electron probe microanalysis and optical microscopy in destructive way. Limits of these techniques are the specimen's size in the analytical chambers and the threshold resolution of the microscopes analyzing shock veins micro-crystals.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Historical meteorites kept in Museums are valuable stones that traditionally have been sliced to perform polished petrographic sections for their study under polarizing microscopes and by electron probe micro-analysis. Furthermore, at the present time, many different kinds of non-destructive techniques are being developed to analyze different valuable materials [1,2] by different facilities. Non-destructive evaluation methods usually include some kinds of microscopy and spectroscopy techniques to examine external surfaces of solids in detail [3]. The Madrid L6 chondrite historical fragment fallen in the Madrid downtown in 1896 was here studied only by non-destructive techniques together with measurements of electron probe microanalysis and X-ray diffraction (XRD) recorded in non-destructive way operating on the main polished plane of the meteorite. Madrid meteorite fragments were analyzed and studied in the same year of the fall (1896) [4,5]. It was a very important daylight fireball witnessed by hundreds of Madrid inhabitants together with their audible booms. The geological event was extensively reported allowing to outline nowadays a strewn field of fragments inside the Madrid city centre [6]. The Madrid meteorite was classified in 1985 [7] as a veined L6

chondrite and confirmed in 1990 [8] assuming the mineralogical composition of olivine (Fo₇₆), low-Ca pyroxene (Fs₂₄), metallic Fe, Ni (6%) veins and troilite (5 wt%) previously analyzed by Mason (1963) [9]. The Madrid meteorite was described in the 90s [10] under the polarizing microscope, as a severely shocked specimen, highly veined, i.e., with light-colored portions of the rock made up of silicates with undulated extinction being crossed by black shock veins. These veins consist of extremely fine-grained, shock-melted silicates and opaque minerals. The fine grain size is responsible for the dark appearance of the veins. The authors in [11] conclude that the Madrid meteorite is an impact-melt breccia exposed to at least two impact events: the first produced the melt (dark) portions from light material and was mixed with residual, unmelted, light material, i.e., formed the impact-melt breccia. The second impact event took place after the impact-melt breccia was assembled and solidified and resulted in the formation of the shock veins. Currently, the main Museums of Natural Science are setting new facilities to prevent irreversible damages to their main type specimens. Typically, they are micro-focus X-ray computer tomography (μ CT), environmental scanning electron microscopes (ESEM) with large chambers to hold large specimens with analytical probes which provide different types of information such as (i) chemical data, i.e. wavelength dispersive spectroscopy (WDS), electron probe micro-analysis (EPMA), etc.; (ii) elemental analysis by energy dispersive spectroscopy (EDS), backscattering (BS), (iii) morphological, i.e., electronic, optical and X-ray imaging, (iv) molecular, i.e., micro-

* Corresponding author. Tel.: +34 91 4111328.

E-mail address: Javier.Garcia.Guinea@csic.es (J. Garcia-Guinea).

Raman (Raman) and Infrared Transmission (FTIR) spectrometers in optical microscopes with large holders, (v) structural defects producing cathodoluminescence (CL) emission. These facilities provide a useful characterization of meteorite microstructural features good enough to infer crucial geological formation; in many cases much better than the simple observation performed under the traditional petrographic microscope. Operating with BS, EDS and WDS probes on poly-mineral specimens, such as a meteorite, it is important to state the chemical and elemental analyses accuracy adequately. For different metals such as iron–nickel alloys, or oxides, e.g., chromite, the EDS probe accuracy could be adequately compared to those provided by WDS or EPMA. Other interesting spectral comparison can be achieved with the cathodoluminescence (CL) and photoluminescence (PL) probes, the electron-beam excitation sources provide subtle different luminescence spectra compared with those provided from the most penetrative laser sources. The molecular information offered by the micro-Raman spectroscopy and integrated into an optical microscope provides a unique spectrum for each meteorite mineral grain of sub-micrometer dimensions. Meteorites encode important information on shock metamorphism which is a fundamental process in the evolution of the planetary bodies. They are materials particularly complex with long-time geological histories formed in the outer space which are studied with special emphasis on their micro-structures and micro-textures [12].

2. Experimental

2.1. Fireball and meteorite fragments

Madrid meteorite fragments fell in Madrid City Centre on February 10th in 1896, few seconds before 9:30 a.m. Ten samples were recovered in Madrid city, just after a bright white-blue light and a strong explosion scared and advertised people of the fallen meteorite [5]. The heaviest one weighs 143.79 g and the lightest 1.3 g. The meteorite fragments distribution formed a characteristic strewn field ellipse, NW/SE orientated. The largest meteorites fell in the NW orientation [6]. The material was highly crystallized and brecciated with chondrules poorly defined and clearly visible feldspars [6]. The Madrid L6 chondrite fragment, weighting 18.5 g and sized approximately $18 \times 17 \times 9 \text{ mm}^3$, belongs to the MNCN historical collection (Fig. 1a and b).

2.2. X-ray tomography

Following recent non-destructive *modus operandi* for meteorite fragments [13] we performed quantitative tomography analysis (μCT) of the meteorite (Fig. 1c and d). The stone was scanned with a Scanco micro-tomographic system housed at the National Research Centre for Human Evolution in Burgos, Spain (μCT 80, Scanco Medical, Switzerland), using the following settings for each scan: voltage 70 kV, amperage 114 mA, angular increment 0.36 grades and 0.8 s of time for each exposure. The μCT analysis of the sample was recorded during 4 h of X-ray exploration producing 640 planes with isometric voxel size of $36 \mu\text{m}^3$ and three-dimensional views. The images were analyzed with Voxblast 3D software (Vaytek, Inc.) following the Conebeam Conv./Backpr mathematical method.

2.3. Chemical and elemental analyses on a flat surface

The historical specimen analyzed in this study was held into a mold of $29 \times 29 \text{ mm}^2$ together with wet bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$). It was linked to metallic conductive plate to consolidate a solid block that was placed in the EPMA samples holder (Fig. 1b). This gypsum plaster can be removed by just washing to recover the

historical specimen. The re-polished surface of the meteorite was examined by a combination of non-destructive facilities such as ESEM–EDS, CL, Raman and XRD. Analyses of morphology, textures, crystal habits and crystals sizes as well as the composition of glasses and minerals were collected using physical–chemical facilities of the Museo Nacional de Ciencias Naturales and the National Centre of Electron Microscopy of the Universidad Complutense, Madrid (Spain). Compositions of maskelenite glasses and meteorite crystals were obtained by EPMA. These data were performed with a WDS, JEOL-Superprobe JXA-8900M, equipped with four spectrometers and TAP, LD2, PETJ, LIF and LIFH crystal analyzers. The EPMA spot analyses were performed on the polished surface later sputtered with graphite. Analytical routine included the following oxides: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeO, MnO, MgO, CaO, Na_2O , K_2O , NiO and Cr_2O_3 . The standards used were supplied by the Smithsonian Institute of Washington [1,11]. Measurement conditions for the meteorite minerals were 15 kV accelerating voltage and 20 nA beam current for mineral and 10 nA for the glass analyses in order to minimize sodium losses. This element was accordingly measured on the first position. The beam diameter used was $5 \mu\text{m}$ and the measurement times ranged from 10 to 60 s. Detection limits are in the order of 0.01 wt%. The environmental electron microscopy studies were performed using a FEI Inspect (5350 NE Dawson Creek Drive Hillsboro, Oregon 97124, USA) ESEM microscope. The ESEM in low vacuum mode admits hydrated samples to be studied in their original state, with the large field detector (LFD) to avoid electron losses. The samples were observed with the BS detector. The ESEM resolution at low-vacuum was at 4.0 nm at 30 kV (BS). The accelerating voltage was 200 V–30 kV and the probe current up to $2 \mu\text{A}$ was continuously adjusted; low vacuum was 0.45–0.55 Torr, with a working distance of 10 mm. Samples' EDS and mapping areas were studied with an energy dispersive X-ray spectrometer, Oxford Instruments INCA Energy 200 Energy Dispersive System.

2.4. X-ray diffraction on the flat surface

The XRD analyses of the Madrid meteorite surface were performed using XPOWDER software which also allows a full duplex control of the Philips PW-1710/00 diffractometer. The experimental conditions were set under $\text{CuK}\alpha$ radiation with a Ni filter and a setting of 40 kV and 40 mA. Performing background subtraction, $\text{K}\alpha_2$ stripping and chemical elements were restrained to Si, Al, O, Ca, Mg, Ti, C, P; Fe, Mn, Ni, Cr, Cl, S, Na, K and Cr. These initial assumptions improve the Boolean search-matching on the ICDD-PDF2 and RRUFF databases.

2.5. Micro-Raman spectroscopy of meteorite minerals

The micro-Raman and photoluminescence spectra of the spot samples were performed in a Thermo-Fischer DXR Raman Microscope (West Palm Beach, FL 33407, USA). The system has Olympus BX-RLA2 Microscope and a CCD (1024×256 pixels) detector, motorized XY stage, auto-focus and microscope objectives Olympus UIS2 series (West Palm Beach, FL 33407, USA) all controlled through OMNIC 1.0 software. The light at 532 nm of a frequency doubled Nd:YVO₄ DPSS solid laser (maximum power 30 mW) was used for excitation. The DXR Raman has a point-and-shoot Raman capability of one micron spatial resolution. We used the $20\times$ objective of the confocal microscope together with the laser source at 532 nm and 6 mW in laser mode power at 100%. The average spectral resolution in the Raman shift ranging from 100 to 3600 cm^{-1} was 4 cm^{-1} , i.e., grating 900 lines/mm and $2 \mu\text{m}$ spot sizes. The system was operated under OMNIC 1.0 software fitting working conditions such as pinhole aperture of $25 \mu\text{m}$, bleaching time 30 s; four exposures average timed 10 s each.

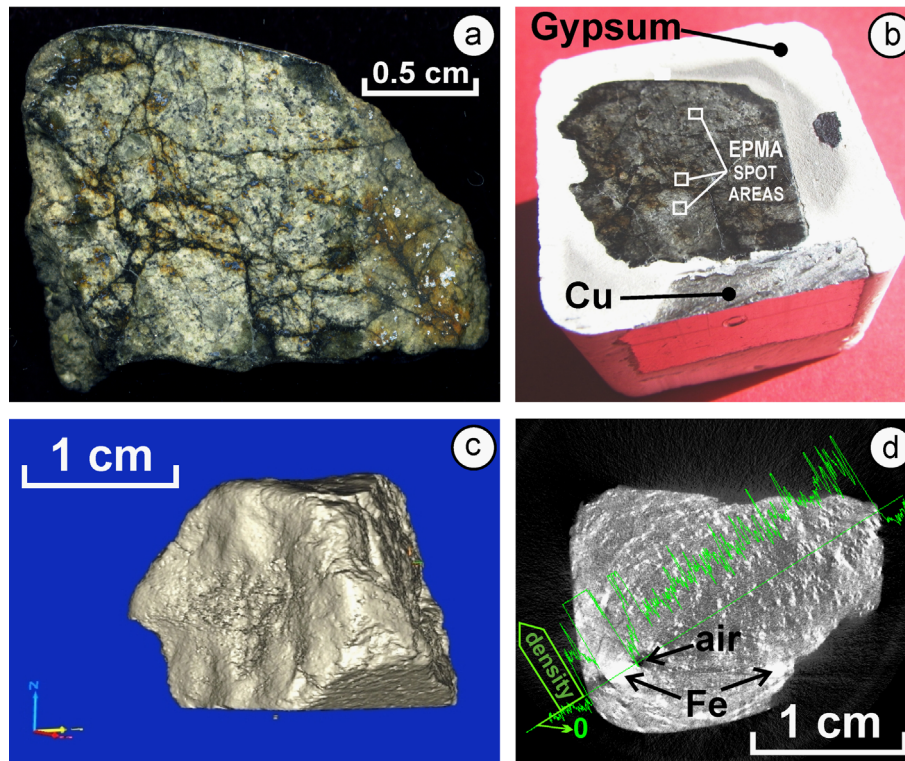


Fig. 1. The single fragment of Madrid L6 Chondrite of the Museo Nacional Ciencias Naturales (Madrid, Spain): (a) picture of the studied re-polished section, (b) the Madrid meteorite encased in a soluble plaster cast to be analyzed by electron microprobe, (c) three-dimensional image of the specimen taken by X-ray computerized tomography, and (d) one of the 640 CT-scan recorded sections exhibiting dense iron masses and empty air spaces.

2.6. Cathodoluminescence spectra and panchromatic plots of luminescent phases

The Inspect ESEM has a new coupled MONOCL3 Gatan probe to record CL spectra and panchromatic and monochromatic plots. It has a PA-3 photomultiplier tube covering a spectral range of 185–850 nm being more sensitive in the blue parts of the spectrum. A retractable parabolic diamond mirror and a photomultiplier tube were used to collect and amplify luminescence. The sample was positioned 16.2 mm beneath the bottom of the CL mirror assembly. The excitation for CL measurements was provided at 25 kV electron beam.

3. Results and discussion

3.1. Microfocus X-ray computer tomography of the meteorite body

A three-dimensional view of the scanned sample is shown in Fig. 1c and one of the 640 planes is shown in Fig. 1d. The planes show white areas of denser material, i.e. Fe–Ni, different gray tones for the silicates and black areas of probable air with zero gravity (Fig. 1d). Moreover, the morphology of the iron–air association matches alongside shock veins with characteristic shapes of pressure shadows observed in metamorphic rocks. These iron pressure shadows can be associated with the shock vein shear and extension fractures. The maximum compressive stress orientations following the pressure shadow geometry agree with the orientations derived from the fracture sets [14]. These non-destructive porosity measurements offer significant evidences to the physical processes that formed and modified the meteorites and their parent bodies [15].

3.2. Electron probe microanalyses of the mineral phases

The mineralogical EPMA average formulae with standard deviations of less than 3% are as follows: kamacite $\text{Fe}_{0.94}\text{Ni}_{0.06}$; taenite $\text{Fe}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}$; nearly pure FeS troilite; chromite $\text{Fe}_{0.83}\text{Mg}_{0.14}\text{Mn}_{0.03}(\text{Cr}_{1.58}\text{Al}_{0.27}\text{Fe}_{0.07}\text{Ti}_{0.08})_2\text{O}_4$; olivine $\text{Fe}_{0.40-0.47}\text{Mg}_{1.52-1.55}\text{Si}_{0.99-1.02}\text{O}_4$ being a very constant composition of forsterite along the whole fragment; low-Ca pyroxene (enstatite) $(\text{Mg}_{1.54}\text{Fe}_{0.37})\text{Si}_{1.98-2.01}\text{O}_6$; and a second Ca-rich pyroxene with an average formula of $(\text{Ca}_{0.69}\text{Na}_{0.07})(\text{Mg}_{0.99}\text{Fe}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}^{3+}\text{Ti}_{0.01})(\text{Si}_{1.97}\text{Al}_{0.03})_2\text{O}_6$ (Fig. 2). Feldspar phases are oligoclase with low K contents $(\text{Na}_{0.80-0.88}\text{Ca}_{0.1}\text{K}_{0.04-0.08})\text{Al}_{1.12-1.16}\text{Si}_{2.86-2.89}\text{O}_8$ (Table 1 and Fig. 2). Table 1 displays some representative electron probe spot microanalyses performed with the silicates analytical routine of the JEOL software. Troilite (FeS); α - γ -(Fe, Ni) and merrillite $(\text{Ca}_{18}\text{Na}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{14})$ were analyzed separately in the ESEM-EDS device. Analytical elemental and chemical maps and BS electron images obtained from both facilities, i.e., EPMA and ESEM-EDS BS photos were analyzed using IMAGEJ free software for the semi-quantitative determination of mineral phases. Noticeable difficulties detected in the process were the small size of grains in shock veins, the coexistence of common chemical elements in different minerals, e.g., calcium into augite and merrillite and chemical zonings in certain phases such as olivine with more and less iron contents. Finally, we suggest the following semi-quantitative general mineral determination: olivine (55%); augite (10%); enstatite (10%); plagioclase (10%); chromite (2%); troilite (~4%), kamacite–taenite α - γ -(Fe, Ni) (~7%) and merrillite (~7%). This is as far as we know the first modal composition proposed for all the mineral phases present in this chondrite the 5% missing could be attributed to porosity.

3.3. X-ray diffraction of the polished meteorite surface

The resultant XRD profile performed on the Madrid meteorite section studied by XPOWDER software suggests the following

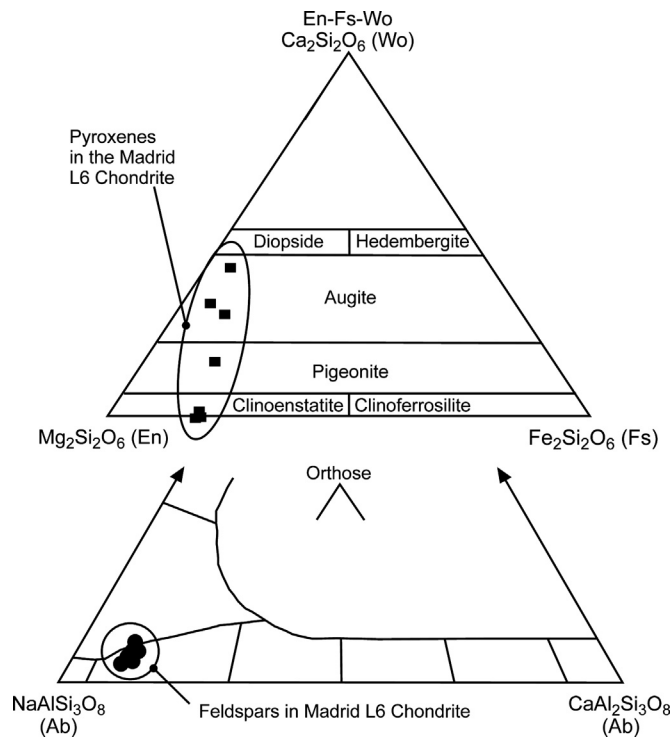


Fig. 2. Triangular diagrams of the chemical electron probe microanalyses data for the pyroxene and feldspar mineral groups.

Table 1
Electron probe microanalyses of the main minerals of the Madrid L6 chondrite.

Oxide	Olivine (55%)	Augite (10%)	Enstatite (10%)	Plagioclase (10%)	Chromite (2%)
SiO ₂	38.85	54.74	55.64	64.92	0.14
Al ₂ O ₃	0.0	0.64	0.19	21.56	5.92
FeO	21.15	6.61	13.16	0.33	28.87
MnO	0.03	0.0	0.0	0.0	0.96
CaO	0.03	15.77	0.90	2.17	0.01
TiO ₂	0.0	0.37	0.21	0.02	2.80
P ₂ O ₅	0.04	0.01	0.0	0.05	0.0
MgO	39.57	20.29	29.60	0.02	2.36
Na ₂ O	0.0	0.46	0.0	9.93	0.05
K ₂ O	0.0	0.02	0.0	0.83	0.01
NiO	0.02	0.0	0.14	0.04	0.05
Cr ₂ O ₃	0.05	0.55	0.13	0.02	53.01
SO ₃	0.04	0.02	0.01	0.01	0.0
Total	99.78	99.48	99.98	99.90	94.18

PDF2 card files: 72-2462 forsterite; 72-8574 Na-feldspar; 72-0431 enstatite; 72-0201 augite; 72-0877 taenite; 72-0645 kamacite. Semi-quantitative XRD values are roughly approximated since they were calculated from the XRD peaks obtained from an oriented surface compared to other improved analyses recorded in destructive mode from pulverized chondritic material (Fig. 3a).

3.4. Micro-Raman spectroscopy of isochemical compounds

One of the most useful applications of the Raman technique applied to meteorite Science is to distinguish among isochemical CaPO₄ phases such as apatite and merrillite. Fig. 3b depicts a characteristic Raman spectrum of merrillite recorded in a grain of Ca-phosphate previously analyzed with the chemical and elemental probes. It exhibits the large Raman peaks split at 957 and 971 cm⁻¹ which dominate the spectrum. These bands originate from the ν₁ symmetric stretching mode of (PO₄)³⁻ ions bands of intermediate intensity at 1036 and 1071 cm⁻¹. These bands are the result from

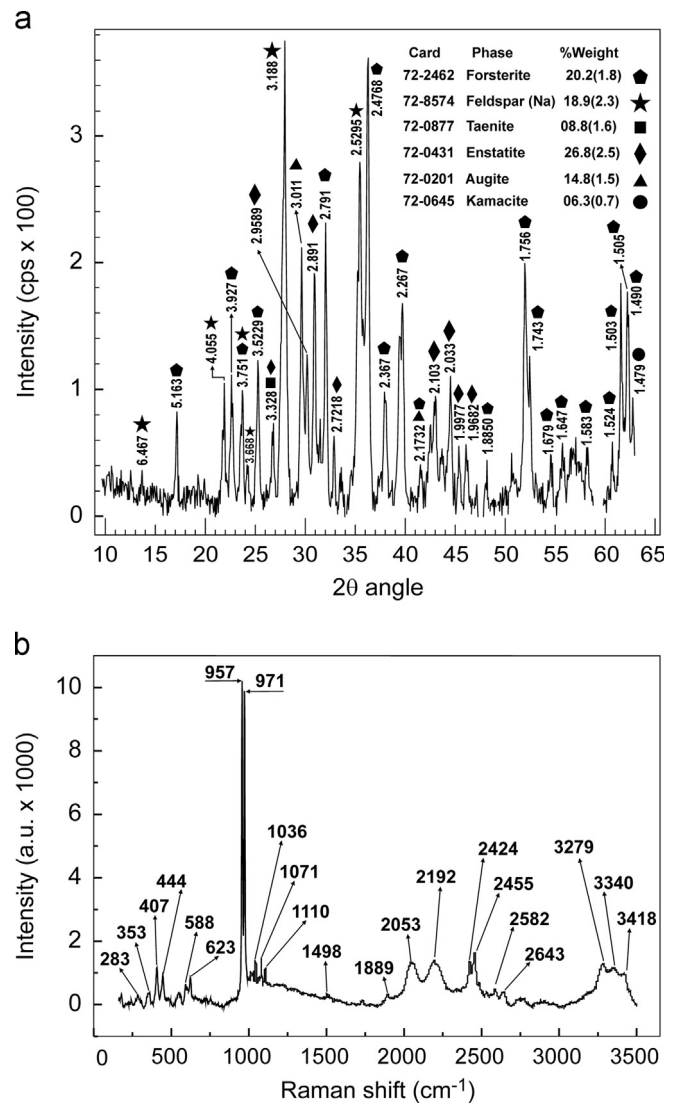


Fig. 3. (a) X-ray diffraction profile obtained from the polished face of the meteorite and (b) Raman spectrum of a merrillite grain sized 200 μm.

antisymmetric ν₃ vibrations [16]. Additional bands at lower wave numbers, 174, 407, and 444(4) cm⁻¹, could also be assigned to the merrillite phase [17]. The experimental merrillite Raman spectrum also displays a spectral region from 1500 to 3500 cm⁻¹ with photoluminescent features such as those observed at 2053 and 2192 cm⁻¹ which can also be assigned to substitutional REE elements in structural Ca²⁺ positions of the merrillite crystallographic structure.

3.5. ESEM-EDS-CL study of microstructures

Fig. 4a displays elemental data recorded with the BS probe on a pocket with coupled grains of merrillite, Na-feldspar and Fe-Ni phases surrounded by olivine matrix. Merrillite grains display significant amounts of REE such as Nd 0.11–0.16% and Dy 0.06% (Table 2) which may be responsible for the photoluminescence activators in the extended region of the Raman spectrum. In addition, Fig. 4a includes spot positions of the EDS elemental analyses included in Table 2. The suggested normative mineral inferred from the elemental EDS analyses is also shown in Table 2. Semi-quantitative modal mineral analyses were calculated approximately by a combination of partial EDS chemical mappings and BS image analyses with ImageJ freeware.

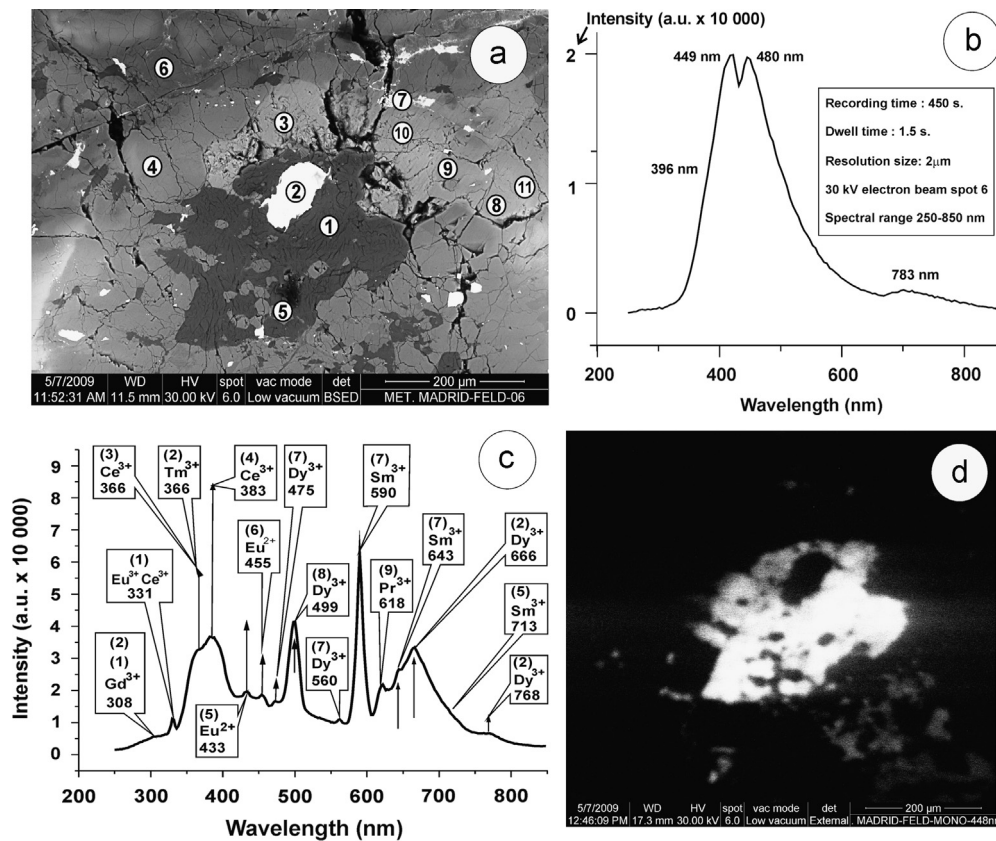


Fig. 4. Energy dispersive spectroscopy analyses of the Madrid meteorite on a zone rich in Na-feldspar and merrillite: (a) spot positions of the experimental EDS elemental analyses, (b) cathodoluminescence spectrum of a plagioclase crystal, (c) cathodoluminescence spectrum of a merrillite crystal with the defect-emission assignments attributed to different REE ions, and (d) monochromatic plot at 448 nm of the plagioclase crystal showing a strong spectral CL blue emission (20,000 a.u.).

Table 2

Chemical analyses performed by X-ray energy dispersive spectrometry in the Environmental Scanning Electron Microscope on the spots placed in Fig. 4.

Spot no. Element	1 Weight (%)	2 Weight (%)	3 Weight (%)	4 Weight (%)	5 Weight (%)	6 Weight (%)	7 Weight (%)	8 Weight (%)	9 Weight (%)	10 Weight (%)	11 Weight (%)
Na K	6.22	0.0	0.67	0.0	0.96	0.0	0.0	2.02	1.98	0.56	1.60
Mg K	1.18	1.75	1.50	22.26	19.79	16.22	1.95	3.24	3.02	1.27	3.32
Al K	9.76	0.84	0.21	0.52	1.39	0.36	0.39	0.21	0.27	0.21	0.25
Si K	29.11	3.18	1.93	19.75	19.74	25.47	1.83	1.85	1.59	1.63	2.02
P K	0.87	0.49	17.99	0.0	0.33	0.0	1.55	20.21	19.97	17.46	20.19
S K	0.0	0.0	0.0	0.0	0.24	0.26	21.05	0.0	0.0	0.34	0.0
Cl K	0.0	0.19	4.81	0.0	0.0	0.0	0.0	0.16	0.27	4.89	0.0
K K	0.97	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.13	0.19	0.12	0.13
Ca K	2.01	0.64	30.52	0.44	0.41	0.90	2.99	26.90	27.91	31.86	26.79
Mn K	0.0	0.0	0.0	0.36	0.31	0.34	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe K	1.90	43.82	2.18	13.14	13.25	10.94	36.95	2.19	2.04	2.18	2.38
Ni K	0.20	18.74	0.18	0.0	0.0	0.16	0.0	0.0	0.0	0.0	0.13
Nd L	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.16	0.11	0.0	0.07
Dy L	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.06	0.0	0.0
Calc. Oxygen	47.78	30.35	40.01	43.53	43.58	45.35	33.29	42.93	42.59	39.48	43.12
Totals	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Mineral inferred	Oligoclase	Kamacite	Merrillite	Olivine	Olivine	Augite	Troilite	Merrillite	Merrillite	Apatite	Merrillite

Complementarily, we also performed selective spectral cathodoluminescence (Fig. 4b and c) and monochromatic plots, e.g., Fig. 4d, to gain knowledge about the spatially resolved distribution of the REE luminescence activators in several mineral phases of the meteorite. The monochromatic plot at 448 nm of Fig. 4d is associated with the strong spectral CL blue emission (20,000 a.u.) of plagioclase represented in Fig. 4b.

Fig. 4c includes both, the experimental CL spectrum of merrillite (spot 3 in Fig. 4a) together with the defect-emission assignments attributed to different REE ions of Blanc et al. [18]. Fig. 5 is a composition of four ESEM images exhibiting selected textural and

micro-structural features in the L6 chondrite. Fig. 5a displays a chondrite area with different morphological types of forsterite crystals, such as the characteristic elongated-parallel olivine lamellae or isometric grains found together with Fe–Ni masses and plagioclase fillings. Fig. 5b shows a detail of a shock vein with brecciate forsterite fragments of very variable sizes mixed with spherical Fe–Ni metal/iron sulfide globules and masses of Fe–Ni alloy, embedded into a silicate glass matrix. This composition of the shock veins in L6 chondrites reveals non-equilibrium melts with high FeO(T) contents compared to non-melted silicates. The iron redistribution between metal and silicate liquids took place at some stage in the shock episode; the

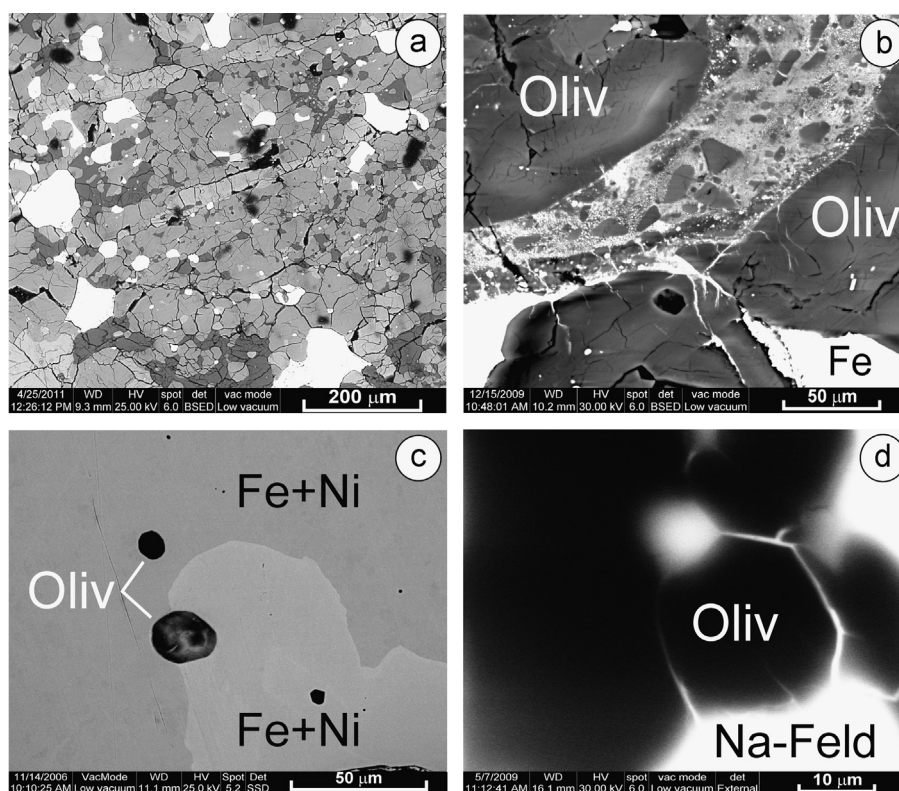


Fig. 5. ESEM images of several areas of the Madrid meteorite: (a) chondrule with parallel olivine (BS image), (b) shock vein with matrix and brecciated forsterite and microveins of Fe–Ni (BS image), (c) kamacite–taenite Fe–Ni mass including forsterite relicts (BS image), and (d) panchromatic CL image highlighting the thin intrusion of Na-feldspar through olivine fissures.

olivine of the host neighboring walls display variable gray-tones zoning with different iron contents. Fig. 5c shows a detail of near-spherical forsterite rounded-grains dissolved into a mixed taenite and kamacite matrix. Forsterite is a refractory mineral with a melting point ca. 1850 °C accordingly; both observations suggest high temperatures for the iron diffusion. Fig. 5d shows a panchromatic CL image of this infill micro-texture showing non-luminescent olivine crystals together with strongly cathodoluminescent Na-feldspar. This photo has enough resolution to observe the delicate feldspar infill into very thin forsterite inter-phases; that observation suggests high temperature for the feldspar diffusion processes into the meteorite chondrite matrix. The Fe–Ni masses observed into the shock veins could be very skinny being visible in the fissuring system among olivine grains and forming bubbling drops into the vein matrix.

Performing one by one chemical analysis spots with the ESEM-EDS probe we obtained (Fig. 6a) a mineralogical–chemical graphical scheme, including shock vein, iron pocket, mineralogy and chemical variations under the BS suggesting two genetic processes: (1) iron fluid injection and (2) late hot H₂S gas infill or internal S exsolution from the silicate melt. Fig. 6b and c depicts EDS line-scan plots detailing the composition along the shock vein walls. Fig. 6d shows other EDS line-scan recorded in a forsterite–merrillite boundary depicting chemical variations inside the CaPO₄ mass. We observed a chemical anomaly of C sighted at 25 μm from the grain boundary in which Ca and P decrease. That datum suggests a merrillite zoning formed in several stages, one of them involving a genetic environment temporally enriched in carbon phases, e.g., CH₄ gas.

4. Meteorite formation processes

The Madrid chondrite is a moderate shock-metamorphosed stone meteorite classified correctly as an ordinary L6 chondrite [8,9]. Madrid specimen shows thin melt veins sized from 0.02 up to

0.08 mm in width with a 65% of brecciated forsterite fragments in the frontier of resolution threshold of ESEM and EPMA microscopes. These melted areas, formed under high-pressure, high temperature and dynamic shock conditions, consist of spherical Fe–Ni metal/iron sulfide globules embedded into a silicate glass matrix, showing that the melt was quenched at high cooling rate. The Fe–Ni fraction in the globules has two phases, composed of a bcc phase (~5 wt% Ni) and an fcc phase (~49 wt% Ni), indicating that fractional crystallization of the metal occurred during fast cooling [19]. The EDS elemental analysis number 2 (Table 2) of this matrix shows 62.64% FeO(T) and 23.83% NiO with 2.90% MgO and 6.81% SiO₂ 6.81%. It is very common that the metal fraction contains appreciable amounts of non-siderophile elements such as Si, Mg and O suggesting these elements were trapped in the metal, either as alloying components or as tiny silicate or oxide inclusions. The composition of the silicate glass in shock veins of the L6 chondrites reveals non-equilibrium melting of some silicate phases; they show high FeO(T) contents compared to the contents observed in non-melted silicates. The iron redistribution between metal and silicate liquids took place during the shock event. These silicate glasses contain minute iron sulfide precipitates exsolved by quenching, suggesting that the molten silicate retained significant amounts of S, dissolved at high temperature and high pressure [20]. The meteorite sample shows also Na-rich feldspars scarcely observed in similar L6 chondrites, which used to be more Ca-rich [21,22]. The anomalies in the Na content could be explained by the preferential melting of plagioclase which occupies spaces between the other better crystallized minerals or by trapping Na vapor coming from a hotter zone into the cooler regions in contact with these un-melted silicates. Sodium distributions in olivine and melt inclusions are studied in chondrules, both in the mesostasis and bulk chondrule. The distribution can give an idea of the interactions with ambient gas during meteoritic chondrule formation [23]. This hypothesis is in good agreement with the observed delicate iron micro-structure infill of the Madrid

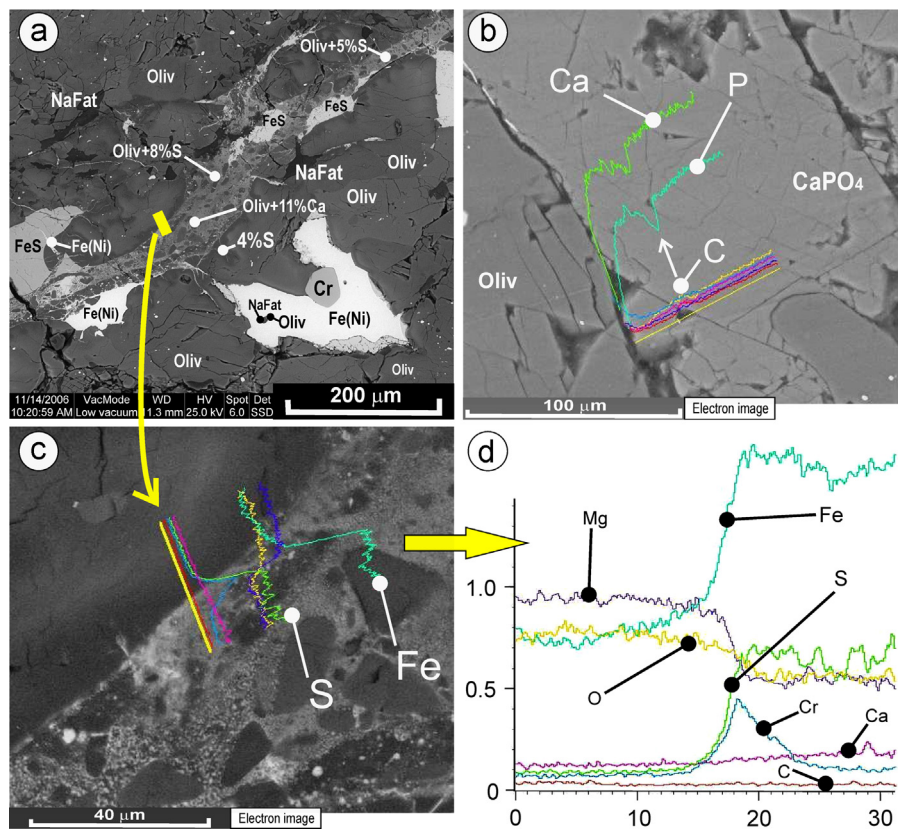


Fig. 6. (a) Shock vein with a fine grained matrix and brecciated forsterite showing details of the chemical distribution of the sulfur element, micro-textures, mineralogical composition and chemical EDS line-scan position. (b) Chemical EDS line-scan from the forsterite host to the vein matrix with more S and Fe. (c) Detail of the EDS line-scan for the different chemical elements. (d) A second EDS line-scan performed into a merrillite grain with a carbon-rich growing layer.

meteorite, typically formed at high temperature and quenching. Concerning the iron sulfide content observed in silicate glass of the shock veins in the Madrid meteorite, it is richer in S compared to the average bulk composition of a standard L-chondrite having a preferential incorporation of S in the melt. Chondrites with higher shock levels, such as the Madrid L6 chondrite case, show melt droplets of Fe–Ni metal and troilite (FeS) whose composition and abundance correspond to the maximum equilibrium shock state achieved by the sample. At these higher shock levels, the abundance of other shock-induced features, such as polycrystalline kamacite, sheared and bubbling troilite, polycrystalline troilite and poly-mineral melt veins, serves as textural criteria that can be used to establish peak-shock conditions. All of these features serve as aids for shock classifying L chondrites as well as for quantifying minimum peak temperatures that resulted during shock metamorphism [24]. The silicate glass is enriched in Si, Al, Ca and Na, showing a preferential incorporation of plagioclase in the melt due to the lower melting point of Na-feldspars. The high sulfur content analyzed in the silicate matrix together with the polycrystalline troilite kamacite micro-crystals could be explained by the characteristic fast kinetics of metal-sulfide reactions. Fast cooling produces textural changes in adjoined metal-troilite grains during post-impact metamorphism of these shock veins, whereas slow rate of silicate reactions causes them to be either unaffected or only partially annealed, except in the largest impact events [25].

5. Conclusions

Although the classification scheme of the Madrid-1896 L6 chondrite was properly established in previous publications, the semi-quantitative mineral modal percentage determinations are first presented in this study. They are inferred from elemental and chemical

spot analyses obtained by EPMA and SEM–EDS techniques, together with imaging analysis by IMAGEJ freeware of the BS and chemical mapping images, suggesting the following approximated composition: olivine (~55%); augite (~10%); enstatite (~10%); plagioclase (~10%); chromite (~2%); troilite (~4%), kamacite–taenite α - γ -(Fe, Ni) (~7%) and merrillite (~7%). These new microscopes with large holding sample chambers allow analyzing historical meteorites in a non-destructive way obtaining high resolution images, accurate chemical spot analyses, high sensitivity cathodoluminescent spectra and chromatic luminescence images. Raman spectra of isochemical phases provide different molecular information allowing individual mineralogical identification of grains of just a few microns. Traditional complementary techniques, such as X-ray diffraction and electron probe microanalyses can be used successfully in a non-destructive way only for small specimens previously sliced. The experimental results described here significantly broaden previously published knowledge on the L6 Chondrite Madrid (Fall 1896) which was obtained by destructive techniques such as electron probe microanalysis and optical microscopy which destroy an important part of the historical specimen obtained in 1990. Three features linked with the shock veins are as follows: (1) flimsy iron infill, (2) neo-formation of iron sulfide phases in pockets and shock veins and (3) neo-formation of Na-feldspar. The mineralogical composition of the silicate matrix into shock veins mixed together with polycrystalline troilite kamacite micro-crystals, micro-droplets and other micro-textural features points to the shock metamorphism nature of the Madrid L6 chondrite.

Acknowledgments

We are grateful to the Spanish project CGL2010-17108 and to Rafael Gonzalez Martin for the X-ray diffraction recordings and interpretation of the profiles.

References

- [1] B. Schrader, H. Schulz, G.N. Andreev, H.H. Klump, J. Sawatzki, *Talanta* 53 (2000) 35.
- [2] D.N. Papadopoulou, G.A. Zachariadis, A.N. Anthemidis, N.C. Tsirliganis, J.A. Stratis, *Talanta* 68 (2006) 1692.
- [3] C. Hellier (Ed.), McGraw-Hill, New York, US, ISBN 0-07-028121-1.
- [4] S. Calderon y Arana, *Le Nat.* 216 (1896) 55.
- [5] A.F. Gredilla y Gauna, *Anal. Soc. Esp. Hist. Nat. Actas* 25 (1896) 223.
- [6] L. Alcala, C. Martin Escorza, *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. XII Bienal. Tomo. Extr.* 125 (1996) 471.
- [7] A.L. Graham, A.W.R. Bevan, R. Hutchison, *Catalogue of Meteorites*, 4th Edition, British Museum, Tucson, Arizona, 1985.
- [8] I. Casanova, K. Keil, R. Wieler, A. San Miguel, E.A. King, *Meteoritics* 25 (1990) 127.
- [9] B. Mason, *Geochim. Cosmochim. Acta* 27 (1963) 1011.
- [10] E.J. Jarosevich, J.A. Nelen, J.A. Norberg, *Geostand. Newslett.* 4 (1980) 87.
- [11] E.J. Jarosevich, L.A. Boatner, *Geostand. Newslett.* 15 (1991) 397.
- [12] A. Bischoff, D. Stöfler, *Eur. J. Mineral.* 4 (1992) 707.
- [13] M. Uesugi, K. Uesugi, M. Oka, *Earth Planet. Sci. Lett.* 299 (2010) 359.
- [14] A.R. Burger, B.E. Perry, B. White, *Am. Mineral.* 55 (1970) 1791.
- [15] G.J. Consolmagno, D.T. Britt, R.J. Macke, *Chem. Erde-Geochem.* 68 (2008) 1.
- [16] R.W. Mooney, S.Z. Toma, R.L. Goldsmith, K.H. Butler, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30 (1968) 1669.
- [17] T.F. Cooney, E.R.D. Scott, A.N. Krot, S.K. Sharma, A. Yamaguchi, *Am. Mineral.* 84 (1999) 1569.
- [18] P. Blanc, F. Baumer, F. Cesbron, D. Ohnenstetter, G. Panczer, G. Remond, in: M. Pagel, V. Barbin, P. Blanc, D. Ohnenstetter (Eds.), *Cathodoluminescence in Geosciences*, Springer Verlag Berlin, 2000, pp. 127–160.
- [19] H. Leroux, J.C. Doukhan, F. Guyot, *Earth Planet. Sci. Lett.* 179 (3) (2000) 477.
- [20] J. Llorca, J.M. Trigo-Rodríguez, J.L. Ortiz, J.A. Docobo, J. Garcia-Guinea, A.J. Castro-Tirado, A.E. Rubin, O. Eugster, W. Edwards, M. Laubensteinl. Casanova, *Meteorit. Planet. Sci.* 40 (2005) 795.
- [21] V. Correcher, L. Sanchez-Muñoz, J. Garcia-Guinea, A. Delgado, *NIM Sect. A* 580 (2007) 637.
- [22] J. Garcia-Guinea, L. Sanchez-Muñoz, L. Tormo, E. Crespo-Feo, J. Ruiz, A.I. Martin-Herrero, A. Cremades, *AIP Conference Proceedings* 1163, 141 (Corals I) Mainz, Germany, 2–4 April 2009.
- [23] R.H. Hewins, B. Zanda, C. Bendersky, *Geochim. Cosmochim. Acta* 78 (2012) 1.
- [24] M.E. Bennett III, H.Y. McSween Jr., *Meteorit. Planet. Sci.* 31 (1996) 255.
- [25] A.G. Tomkins, *Meteorit. Planet. Sci.* 44 (2009) 1133.



Study of coal and graphite specimens by means of Raman and cathodoluminescence

Irena Kostova^{a,*}, Laura Tormo^b, Elena Crespo-Feo^c, Javier Garcia-Guinea^b

^a Sofia University "St Kliment Ohridski", Department of Geology, Paleontology and Fossil Fuels, 15, Tzar Osvoboditel Bulv, 1000 Sofia, Bulgaria

^b Museo Nacional Ciencias Naturales, CSIC. C/José Gutiérrez Abascal 2. Madrid 28006, Spain

^c Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. C/José Antonio Novais, 12. Madrid 28040, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 November 2011

Received in revised form 12 January 2012

Accepted 23 January 2012

Keywords:

Luminescence

Cathodoluminescence

Raman

NBOHC

Coal

Graphite

ABSTRACT

The weak luminescence shown by coals has been attributed to accessory minerals and polynuclear aromatic hydrocarbons, such as exinite, vitrinite or inertinite, while the luminescence quenching has been found in asphaltenes produced by coal hydrogenation or in pyridine extracts. Nowadays, the spatial resolution and the improved luminescence efficiency of the modern spectrometers allow some details of the luminescent emission centers to be explained. We have selected museum historical coal specimens with different rank, i.e., peat, lignite, sub-bituminous, bituminous, and anthracite to be analyzed by their spectra from cathodoluminescence probe (CL) of an environmental scanning electron microscopy (ESEM), with an energy dispersive spectrometry analyzer (EDS). Additional analytical controls were also performed by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF) and Raman spectrometries. We conclude that coals may display different luminescence emission features coming from several different sources, as follows: (i) broadband of intense luminescence from polynuclear aromatic hydrocarbons, (ii) weakly visible broadband luminescence attributed to band-tail states caused by variations in the energy gap of individual sp^2 carbon clusters, which are different in size and/or shape, (iii) silicate impurities causing the common luminescence peak at 325 nm observed in coals. This peak is due to non-bridging oxygen hole centres ($\equiv Si-O^{\bullet}$) probably generated by precursor $Si-O-C$ species formed by $\equiv Si-O^{\bullet}$ defects and carbon atoms; (iv) a 710 nm CL emission commonly detected also in wood and ivory, which has been correlated with hydrocarbon groups of chlorophyll or lignine. Coals are very complex rocks, composed by both organic and inorganic phases with variable and complex spectra. More analyses are necessary and carbonaceous standards of graphite, silicon carbide, stuffed carbon silica and diamond at variable experimental conditions have to be developed.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The increasing use of Spectral Cathodoluminescence (CL) and X-ray Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) probes coupled with environmental electron microscopes (ESEM) for geological material analyses prompted us to research the frequently observed spectral CL of nominally non-luminescent natural carbonous compounds, such as graphite and coals. New devices, such as the MONOCL3 Gatam probe, record CL spectra at high resolution by using a retractable parabolic diamond mirror and photomultiplier tube. They collect and amplify the CL emission with great quantum efficiency. These new spatially resolved facilities could

provide accurate spectral details, previously unnoticed within non-luminescent materials. It is important to explain the causes of CL emissions in these carbonous compounds exhibiting weak luminescence. Since 1960s, it is well known that the weakly visible luminescence shown by coals, if any, is coming up from accessory minerals in coals, such as feldspar, quartz, calcite, gypsum and kaolinite. In addition, coals with large amounts of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) as well as large amounts of free radicals should exhibit somehow strong visible luminescence [1]. The lack of luminescence in solid coals or solid derivatives, such as asphaltenes produced by coal hydrogenation and pyridine extracts, could be explained by quenching due to various factors. Carbon-disulphide extracts of coal macerals, e.g., exinite, vitrinite, inertinite, exhibit luminescence emission which can be employed to identify individual polycyclic hydrocarbons [2]. Recently, many other natural hydrocarbons and resins associated with coals, slates or peatified woods, such as hatchettite, fichtelite, hartite, ozokerite, are being studied by spectroscopy, since they exhibit very different

* Corresponding author. Tel.: +359 2 9308276; fax: +359 2 9446487.

E-mail addresses: irenko@gea.uni-sofia.bg (I. Kostova), mcnjg44@mncn.csic.es (L. Tormo), ecrespo@geo.ucm.es (E. Crespo-Feo), mcnjg44@mncn.csic.es (J. Garcia-Guinea).

Table 1a
Chemical analysis of the historical coal specimens by X-ray fluorescence spectrometry: major elements (%).

Major elements (%)	A2 Natrite (Austria)	A3 Lignite (Austria)	GB1 Coal (Cardiff)	GB3 Elaterite (Bitumen) (UK)	GB4 Natural coke (UK)	USA1 Anthracite (Pennsylvania)	CS2 Lignite (Bohemia)	NL1 Peat Amsterdam	SU1 Shungite (Olenok, Russia)	TR1 Anthracite (Armenia)
SiO ₂	-	-	2.12	-	3.42	18.01	0.56	3.68	2.83	8.28
Al ₂ O ₃	-	0.02	5.71	0.11	3.5	27.04	2.03	2.98	0.24	15.97
Fe ₂ O ₃ (total)	0.06	0.18	11.41	0.63	1.83	2.68	5.91	0.67	7.78	2.43
MnO	0.02	0.02	0.04	0.05	0.24	0.09	0.06	0.17	0.24	0.2
MgO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	0.14	1.48	2.42	0.95	26.54	7.33	1.63	5.32	11.08	7.27
Na ₂ O	-	-	-	-	2.55	-	-	-	0.71	-
K ₂ O	-	-	-	0.03	0.56	-	-	0.4	0.26	0.4
TiO ₂	0.02	0.02	0.17	0.03	0.24	3.26	0.12	0.23	0.7	3.23
P ₂ O ₅	-	0.02	0.13	0.03	0.08	5.54	0.02	0.13	2.83	0.4
P.C.	85.23	96.92	42.06	94.68	26.78	15.59	77.4	79.15	12.05	19.34
Total	85.47	98.64	64.05	96.51	65.74	79.54	87.73	92.74	38.71	57.52

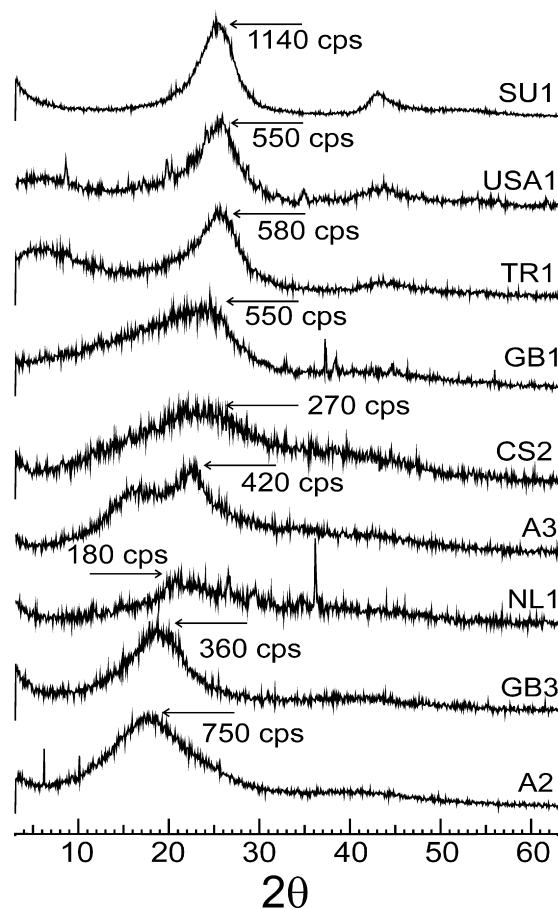


Fig. 1. X-ray diffraction of powdered historical coal specimens. Note the amorphous character of the coals and the differences among them.

and complex Raman spectra [3,4]. Early comparative studies on the Raman and Luminescence spectra of coal and graphite show large similarities among coal and disordered graphite, suggesting that the Raman peak near 1600 cm^{-1} originates from the zone-center E_{2g} mode of graphite and the assignment of the peak around 1370 cm^{-1} indicates disordered graphite as the A_{1g} mode of D_{6h} [5]. The Raman spectra consist of two main bands at 1600 and 1360 cm^{-1} , which usually have bandwidths at half peak intensity, depending on the rank of the coal. The most probable origin of these bands is considered in relation to those found in graphites and carbons. The band at 1600 cm^{-1} has been interpreted as being related to the 1580 cm^{-1} band of graphite which has been assigned to the E_{2g} carbon-carbon in-plane stretching vibration. The Raman band at 1360 cm^{-1} has been attributed to defects present in structural units and disorder [6]. Water and hydroxyl groups commonly integrated in coals and associated clay minerals must be considered during analyzing, if there is dehydration induced luminescence, e.g., thermoluminescence (TL) or CL. Both techniques produce tribo-luminescence phenomena during the luminescence measurements, i.e., extensive mechanical distortion produced by freezing and drying in a wet/dry cycled reaction sequence [7,8]. Water and coupled hydro-silicate molecules could be involved in the thermal stimulation processes to obtain luminescence emission from natural coals. An intense ultraviolet and green photoluminescence can be observed from sol-gel derived silica containing hydrogenated carbon [9]. The intensity of the UV PL 330 nm emission increases significantly with the increase of OH groups adsorbed on the surface of porous silica since bended Si-O bonds create silicon vacancy-hole centers while Si-O bonding defects seem to be responsible for the NBOHC, and non-bridging

oxygen hole centres ($\equiv\text{Si}-\text{O}\bullet$) – for the 340 nm emission [10]. Silica in coals, detritic and diagenetic quartz, and amorphous silica phases are frequently found in natural coals [11]; the integrated SEM-cathodoluminescence systems are being used to classify quartz grains in coals on the basis of their origin, i.e., metamorphic, igneous or hydrothermal [12] but these spectral UV luminescence bands are commonly overlooked. Diamond and graphite carbon-carbon structures show different characteristic luminescence broad bands, observed for diamonds with peaks at ca 617 nm, due to electron-lattice interaction of the nitrogen centers [13]. Graphites show signs of a perceptible broadband luminescence explained by band-tail states. The latter is produced by changes in the energy gap of individual sp^2 carbon clusters with differences in size and/or shape [14]. This paper focuses on the luminescence emissions of carbonous compounds studied by EDS, ESEM XRF, and CL. For comparison, we also performed Raman spectroscopy as a consolidated technique used to check metamorphism and maturation grade of coals [15].

2. Materials and experimental methods

We selected aliquots of nine historical-international coals kept in the reserve of the MNCN museum (Madrid, Spain). A list of selected coal specimens are given in Table 1. In addition, we also selected standards of graphite from Sri Lanka, black SiC with graphite, green SiC of Navarro S.A. and synthetic diamond Nanyang Zhongnan Diamond Co. of China. In the graphite aliquots case, different crystallographic orientations (010) and (001) were also prepared for the luminescence measurements. Qualitative, quantitative and micro-textural XRD analyses of powdered coal aliquots were performed using XPOWDER software which also allows a full duplex control by using Philips PW-1710/00 diffractometer ($\text{CuK}\alpha$ radiation with a Ni filter and a setting of 40 kV and 40 mA). The qualitative search-matching procedure was based on the ICDD-PDF2 database and the DIFDATA free database of the RRUFF Project. We utilize Boolean searching and chemical restraints to the initial elements previously detected by X-ray fluorescence spectrometry. Chemical XRF analyses of coals were performed in a Magic Philips X-ray fluorescence spectrometer, operating an ultra-thin window and rhodium anode X-ray tube at 2.4 kW. The equipment has two coupled flux and sparking detectors in the spectrometric chamber in addition to three collimators of 150, 300 and 700 μm , for high resolution, quantitative analysis, and light elements analysis, respectively. Five analyser crystals, LiF 220, LiF 200, Ge, PE and Px1, allow the detection of all the usual chemical elements from oxygen to uranium. The coal powder pellets (trace elements) were mounted using 8.0 g of sample and 3.5 ml of elvacite with 20% acetone all together pressed at 200 kNcm^{-2} . The Scanning Electron Microscope (SEM) FEI INSPECT is a SEM operating at two ways of vacuum (high vacuum and low vacuum 0.08 to 0.60 torr) with secondary electrons detector and backscattering detector for all the ways of vacuum, in Low vacuum the samples will be able to enter without previous preparation, without to metalize neither to dehydrate and even humid to be studied in their original state with the by Large Field Detector (LFD). This ESEM can also work at high vacuum conditions with samples covered with by sputtered gold providing and provides a better resolution in of electronic images and more accurate chemical analyses by EDS. The microscope has a system analysis integrated oxford ANALYTICAL-INCA OXFORD INSTRUMENTS with EDS Detector. Operating conditions for the FEI INSPECT are 1–30 kV and working distance of 10 mm. The SEM has a Cathodoluminescence Spectrometrer Gatan Mono CL. The ESEM resolution at high vacuum was at 3.0 nm and 30 kV (SE), 10 nm/3 kV (SE), and 4.0 nm/30 kV (BSE). The ESEM resolution operating at low-vacuum was at 3.0 nm/30 kV (SE), 4.0 nm/30 kV (BSE)

Table 1b
Chemical analysis of the historical coal specimens by X-ray fluorescence spectrometry: trace elements (ppm).

Trace elements (ppm)	A2 Natriite (Austria)	A3 Lignite (Austria)	G81 Coal (Cardiff)	G83 Elaterite (Bitumen) (UK)	G84 Natural coke (UK)	USA1 Anthracite (Pennsylvania)	CS2 Lignite (Bohemia)	NL1 Peat Amsterdam	SU1 Shungite (Olenok, Russia)	TR1 Anthracite (Armenia)
Zr	17	15	16	17	17	12	23	16	16	18
Y	21	3	31	4	4	252	3	1	1	1
Rb	11	1	5	22	22	1	12	1	1	1
Sr	139	1	12	9	9	1	1	1	2	3
Cu	18	5	11	6	6	9	8	5	5	5
Ni	30	6	104	41	41	1	49	82	82	3
Co	1107	2	1	17	17	17	37	1	1	13
Ba	1	3	39	47	47	87	37	4	3	3
Cr	21	3	3	3	3	1	6	3	4	2
V	105	3	5	8	8	32	1	4	3	9
Th	32	3	3	559	559	79	12	33	33	4
Nb	17	15	37	786	786	40	12	33	33	4
La	60	28	6	95	95	5	12	33	33	4
Zn	26	95	6	95	95	5	12	33	33	4
Cs	11	95	6	95	95	5	12	33	33	4
Pb	21	95	6	95	95	5	12	33	33	4
Mo	21	95	6	95	95	5	12	33	33	4
F	—	—	—	—	—	46	—	—	—	—
S	11,251	3426	34,535	8854	34,477	18,312	52,293	8701	8701	8402
Cl	203	105	362	234	13,207	184	80	345	345	167
Br	42	36	62	52	258	38	32	44	44	35

Table 2
Mineral composition of historical coal specimens obtained by XRD. In a bracket is indicated the JCPDS card number of each of these inorganic phases (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Coal specimens	Mineral phases
A2	Chaoite (22-1069)
A3	Calcite (22-0586)
GB1	Opal (18-1170), Illite (18-0948), Aragonite (18-2392), Pyrite (18-0710)
GB3	Chaoite (22-1069), Pyrite (22-0710)
GB4	–
USA1	Barite (76-0217), Illite (76-1306), Calcite (76-0586), Pyrite (76-0710), Galena (76-0592), Kaolinite (76-0164)
CS2	Native sulfur (83-2284), Pyrite (83-0710)
NL1	Tridymite (73-0335), Opal and Chert (73-1161), Sulfur (73-0248), Pyrite (73-0710), Calcite (73-0586)
SU1	Opal (77-0126), Barite (77-0216), Calcite (77-0586), Pyrite (77-0710)
TR1	Pyrite (06-0710), Calcite (06-0586), Quartz (06-1161), Opal (06-0242), Illite (06-0263)

and < 12 nm/3 kV (SE). The accelerating voltage was at 200 V–30 kV and the probe current up to continuously adjustable 2 μ A. The ESEM detectors are as follows: LFD, Everhardt-Thornley or High-vacuum Secondary Electrons Detector (SED), IR-CCD camera, a solid-state BSE detector, and a new gaseous analytical electron detector (GAD). The organic oxygen concentrations were also calculated from the observed oxygen intensities using the “ZAF” program to correct atomic number, absorption, and fluorescence effects in the coal matrix. In addition, this SEM has a new coupled cathodoluminescence spectrometer Gatam MonoCL which record CL spectra and panchromatic and monochromatic plots with a PA-3 photomultiplier attached to the ESEM. The PMT covers a spectral range of 185 nm to 850 nm, and it is most sensitive in the blue parts of the spectrum. A retractable parabolic diamond mirror and a photomultiplier tube were used to collect and amplify luminescence. The sample was positioned at 16.2 mm beneath the bottom of the CL mirror assembly. The excitation for CL measurements was provided at 25 kV electron beam. Coal sliced sample aliquots were polished for both ESEM-EDS and micro-Raman plane measurements. The micro-Raman spectroscopy study was performed by single spectral and hyperspectral line-scans using a new Thermo Fischer DXR Raman Microscope, which has point-and-shoot Raman capability of one micron spatial resolution. We selected a 20X objective of the confocal microscope together with a laser source 532 nm at 6 mW in a laser mode power at 100%. The average spectral resolution of the Raman shift ranging from 100 to 3600 cm^{-1} was 4 cm^{-1} , i.e., grating 900 lines/mm and a spot size of 2 μ m. The system was operated under OMNIC 1.0 software fitting working conditions such as pinhole aperture of 25 μ m and bleaching time of 30 s; four exposures averaged in time of 10 s each. By using Raman quantification of spectral curves, consistent spectral parameters should be derived. In addition, the assumption should be done that Raman spectra exhibit no fluorescence background and baseline subtraction is simple for pre-graphitic and graphitic natural organic matter (NOM). Less mature materials show considerable fluorescence background and their fluorescence intensity augments as maturity decreases. Raman spectra are generally broad and the wings of the bands can easily be confused with the fluorescence background. The number of components and their spectral profiles used in the fitting procedure has been addressed by many authors dealing with synthetic and natural carbonaceous materials [15]. Different fitting procedures with respect to their number of components (from 1 to 4) and spectral profiles (Lorentzian, Voigt, Gaussian, etc.) have been proposed. The G-band in a perfect single crystal of graphite can be definitely allocated to the E_{2g2} vibration mode and completely fitted with a Lorentzian profile; conversely the other “disordered” components are induced by defects in the crystal lattice and fitting procedures and explaining the phenomenon is difficult. Here, we used Lorentz functions by the χ^2 criterion to build spectral parameters sensitive to the maturity

of the samples. The fitting was performed with ORIGIN v.8 software obtaining spectral parameters derived for each spectrum, as follows: (i) spectral peak position $\omega_{D,G}$, (ii) peak intensity $I_{D,G}$, (iii) integrated intensity AD,G and the full width at half maximum FWHM-D-G.

3. Results

3.1. Mineral phases (XRD) and chemical analyses (XRF and ESEM-EDS)

The obtained XRD profiles of powdered coal aliquot samples were studied by XPOWDER software, performing background subtraction, $K\alpha_2$ stripping and chemical elements restraining. The mineral composition of historical coal specimens obtained by XRD is given in Table 2 (Fig. 1).

Table 1a shows the chemical analyses of major elements, performed on coal specimens; Table 1b contains the trace elements of the same samples. Sample A2, under EDS, exhibits carbon maxima % amounts of C_{85} (O_{15}) together with accessory Ca and Fe, i.e., $CaCO_3$ and FeS_2 ; the XRF analyses supported this result and displayed additional 1107 ppm of Ba, 139 ppm of Ni, and 105 ppm of Th. Sample A3, under EDS, showed carbon maxima % amounts of C_{66} ($O_{17}Si_{16}$) and accessory traces of Pb, S, Cl, Mg, Fe, e.g., calcite, pyrite, silica, etc.; by using XRF, accessory Zr and P also could be detected; the ESEM image showed well-preserved wood structures (Fig. 2a). Sample GB1, by EDS, displayed areas with maxima % amounts of C_{81} (O_{17}) and C_{73} (O_{26}); other EDS analyses, such as $C_{26}O_{52}Al_{11}Si_{10}$ suggested kaolinite impurities, pyrite (Fig. 2b) and kaolinite–calcite mixtures, e.g., $C_{26}O_{57}Al_4Si_7Ca_3$. The XRF data gave also accessory Mn, Ti, P, Ba, Sr, Zr, V and Cs (Tables 1a and 1b). Sample GB3, by EDS, confirmed to possess areas of $C_{84}O_{15}S_1$ and accessory SiO_2 and $CaCO_3$, the XRF analyses also showed traces of Sr, Ba, V, La, Zn, Pb and Cl, what agrees with several mineral phases (Fig. 2c). Sample CS1, under EDS, showed $C_{30}O_{60}S_5$ and minor amounts of Al, K, Ca and Fe, that could be attributed to the presence of claystone illite. The XRF analyses confirmed accessory amounts of Fe, Ca, Al, Ba, V, Cl. Sample NL1 displayed maxima EDS carbon contents of C_{67} (O_{31}) or C_{70} ($O_{29}Si_1$), many heavy metal spots, e.g., spot analysis $C_{35}O_{24}Si_{20}Ti_6V_6Fe_5Ni_1Zr_2$, and calcium carbonate areas. The XRF spectrometry also confirmed Ba, Zr, V, La, P, Ti, Cl, Mn, Al, and abundant calcium (5.3%). Sample SU1, by EDS, exhibited maxima %C of $C_{87}O_{11}$ with accessory S, Cl, and Si, while other ESEM spots display Fe, Ni, Cu, V. By XRF we confirmed the important total amounts of CaO (~12%), Fe_2O_3 (~8%), SiO_2 (~3%), P_2O_5 (~3%), Na_2O (~1%) and TiO_2 (~1%). Sample USA1 displayed EDS spots up to $C_{88}O_{10}Si_1$, with accessory S, K, Ti, i.e., minor amounts of illite and pyrite, while other EDS spots show $C_{75}O_{18}Al_3Si_3$, i.e., with some kaolinite. Concerning the XRF data, it is interesting to point to the 252 ppm of Sr, 219 ppm of

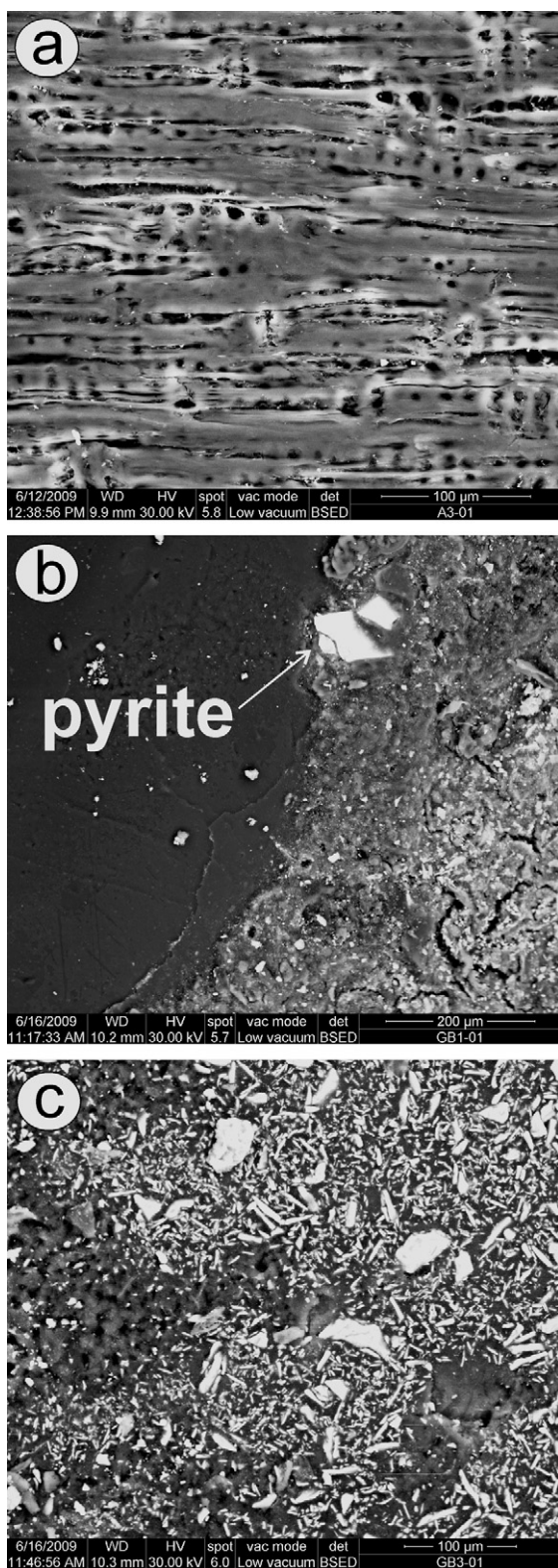


Fig. 2. Pictures of coal specimens taken by environmental scanning electron microscope: (a) sample A3 Lignite from Vienne preserving the wood structure, (b) GB1 Coal from Cardiff (UK) as an euxinic environment forming euhedral pyrite crystals, (c) GB3 Elaterite (Bitumen) from Derbyshire (UK) with mineral phases such as quartz, pyrite and aragonite.

Ba, and the 79 ppm of Zn. Sample TR1, by EDS, reached up clean spots of $C_{90}O_8S_1$, others, such as $C_{70}O_{19}Al_5Si_6$, i.e., with accessorial kaolinite. It also had minor S, Fe, K, Na, Mg by EDS. Under XRD, we also detected minerals phases with S, Cl and Zr.

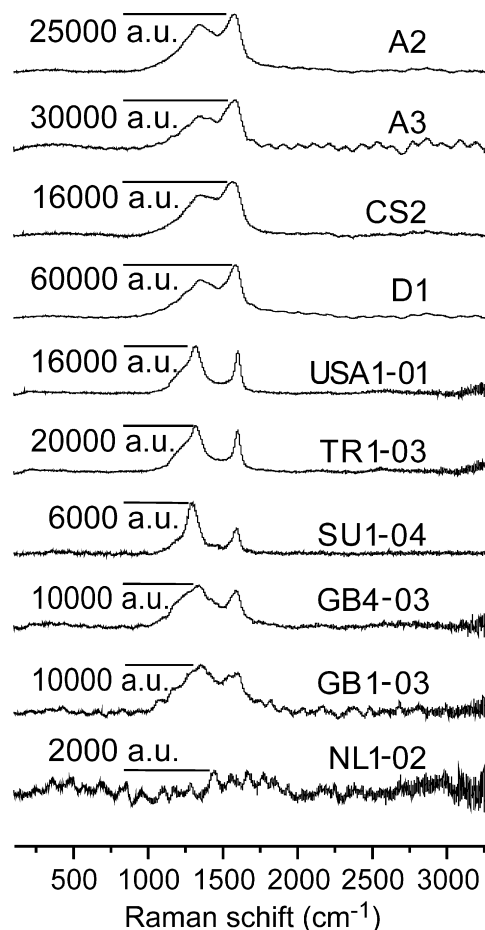


Fig. 3. Raman spectra of historical coals including the intensities of the maxima peaks. Note as USA and TR are more graphitic, i.e., anthracites while the Vienne bitumens, i.e., A2 and A3 exhibit strong CL emission band characteristic of polynuclear aromatic hydrocarbons.

3.2. Raman spectra on carbonous regions in coals

Fig. 3 displays a comparative plot of the Raman spectra of the analyzed coals normalizing intensity sizes which are also quoted in the figure itself. Coal Hartite A2 and Lignite A3 from Vienne displayed highest Raman emissions beyond the 25,000 a.u. and similar spectral positions circa ω_D 1347 and ω_G 1570 cm^{-1} . Parameter ID/IG values in both coal specimens were 0.819 and 0.660 since G-band and graphitic features were taller in respect to D-band. Similar shape and parameters exhibited the Lignite CS2 from Bohemia (Fig. 4) and the Welsh coals from Cardiff emitting Raman signal at low intensity, i.e., 10,000 a.u. Furthermore, anthracites USA1 from Pennsylvania and TR1 from Armenia displayed very different Raman spectra with a clearly detached G-band. The peat NL1 from Amsterdam displayed a noisy Raman spectrum with invaluable information.

3.3. Spectra cathodoluminescence emission of carbonous rocks

A first look of the comparative plot of the coals CL spectra (Fig. 5) showed the following remarkable features: (i) two spectra with a broad band of CL emission USA1 7000 a.u. and GB3 12,000 a.u., while the remaining coals displayed less intense CL emissions, (ii) a 710 nm sharp CL peak from the less mature coals, such as the NL1 peat case at 12,000 a.u., (iii) a general sharp peak at ca 325 nm, (iv) variability of the broadband from the flat shape of the Russian

Raman Spectral Maturity Tracers (Quirico et al., 2005 method)

COAL	ω_D (cm^{-1})	ω_G (cm^{-1})	I_D/I_G	FWHM-D (cm^{-1})	FWHM-G (cm^{-1})	$\frac{A_D}{A_D+A_G}$
A2	1346	1570	0.819	273.78	114.70	0.673
A3	1348	1571	0.669	227.88	110.76	0.582
CS2	1348	1571	0.770	241.87	125.06	0.609
USA1	1316	1602	1.206	152.10	43.29	0.797
TR1	1307	1602	1.140	168.10	47.64	0.799
SU1	1292	1586	2.021	104.52	54.41	0.797
GB3	1340	1587	1.143	243.14	84.90	0.799
GB1	1349	1602	1.166	259.48	151.55	0.721
NL1	--	--	--	--	--	--

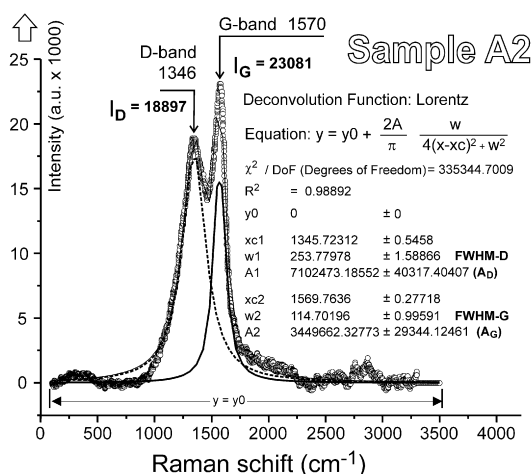


Fig. 4. Raman spectral maturity tracers of coal samples following the Quirico et al. [15] method. Bottom: sample A2 Raman spectrum and its parameters.

shungite SU1 up to the big broadband of the GB3, peaked at ca 12,000 a.u. The luminescence emission of natural coals stem from very different sources together with modifiers and/or quenchers, since they have accessory minerals, e.g., feldspar, quartz, calcite, gypsum, kaolinite [16] and variable amounts of luminescence from polynuclear aromatic hydrocarbons and the CL emission quenching effect of other components, such as asphaltene and pyridines [17]. To explain these interesting features while circumventing these varied problems, we also recorded spectral CL from carbonous geochemical standards such as, extra-pure graphite from Sri Lanka oriented along with (001) and (010), graphitic black silicon carbide, pure green silicon carbide, synthetic transparent diamond and an inclusion of quartz found inside a natural graphite. We also operated at different condition of low vacuum and high vacuum while controlling the humidity conditions of the ESEM-CL device. A first look of the comparative plot of the spectra CL of the carbonous non-coal standards (Fig. 6) showed the following remarkable features: (i) graphite pure material did not show appreciable luminescence and/or sharp CL peaks, despite of different orientations and experimental conditions. Perhaps, while operating at low vacuum on the (010) crystallographic orientation, it is possible to detect a little broad band peaked at circa 600 nm, (ii) this same broad band shifted to 580 nm is also observed in black SiC, i.e., graphite-rich carborundum being more intense in the pure green SiC, (iii) in the transparent-diamond case, the change in crystalline structure is a three-dimensional network of covalent-bonded carbon atoms, exhibiting more spectral shift with a maximum at ca 520 nm and with a stronger intensity (108,000 a.u.). (iv) a spectrum CL of quartz

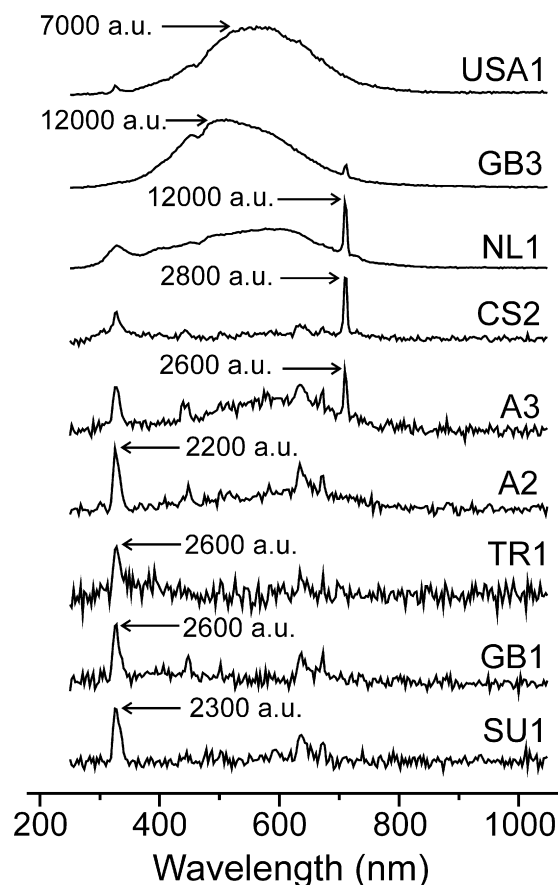


Fig. 5. Spectral cathodoluminescence plots of coal samples. Note the 325 nm and 710 nm peaks and the broad bands of coals with of poly-nuclear aromatic hydrocarbons.

found inside natural graphite with strong UV-blue peak, with maximum at 340 nm and a shoulder at circa 325 nm.

4. Discussion

Raman spectroscopy was employed for determining the maturity of the NOM of the nine coals since it presents the following advantages: (i) fast measurements at micrometric scale, requiring small amount of material; (ii) it does not require chemo-mechanical pre-treatments, (iii) it makes available abiogenic spectral tracers mostly helpful for meteoritic studies. The excitation wavelength was chosen at 532 nm, since it provides better results than the red laser sources giving G and D Raman bands. The most responsive spectral NOM maturity tracers are the width of the D-band (FWHM-D), the ratio of the peak intensities of the D- and G-bands (I_D/I_G), the normalized ratio of the band integrated intensities $A_D/[A_D + A_G]$ and the width of the G-band (FWHM-G) [15]. These parameters were considered under caution, since carbonaceous materials were poorly ordered and the archetypal determination of the coherent domain length (L_a) using I_D/I_G was not suitable. Hartite A2 and Lignite A3 from Vienne displayed highest Raman emissions beyond the 25,000 a.u. and similar spectral positions circa ω_D 1347 and ω_G 1570 cm^{-1} (Fig. 3). Parameter I_D/I_G values in both coal specimens were 0.819 and 0.660 since G-band and graphitic features were taller in respect to D-band. Similar shape and parameters exhibited the Lignite CS2 from Bohemia (Fig. 4) and the Welsh coals from Cardiff emitting Raman signal at low intensity, i.e., 10,000 a.u. Furthermore, anthracites USA1 from Pennsylvania and TR1 from Armenia displayed very different Raman spectra with

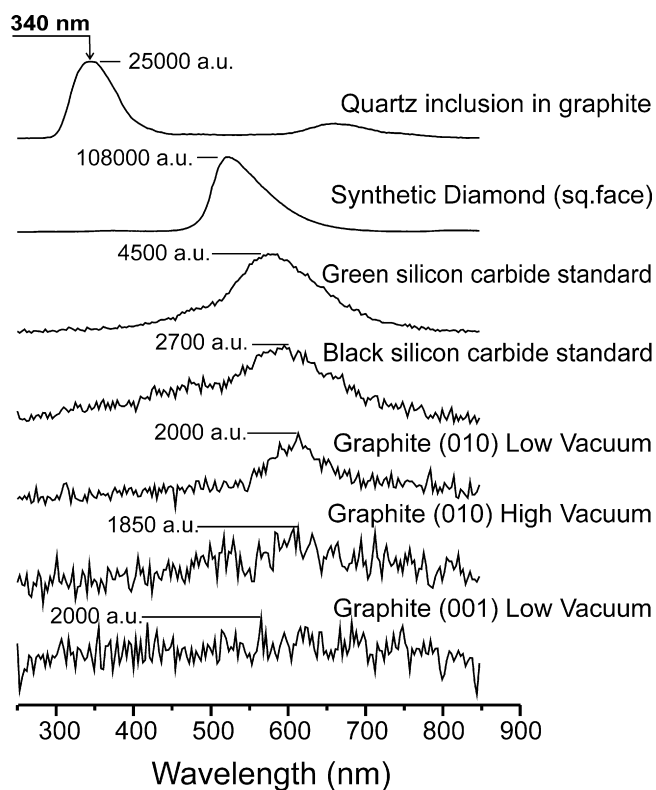


Fig. 6. Spectral cathodoluminescence plots of carbonaceous standards. Note the narrow broad band peaked at circa 600 nm in graphite (010) shifting to 580 nm in green silicon carbide and the spectrum CL of quartz found in graphite exhibiting the peak 340 nm with a shoulder at 325 nm.

a detached G-band unambiguously assigned to the E_{2g2} vibration mode and perfectly fitted with the Lorentzian profile, conversely, their D-bands appeared clearly reduced. Very interesting is the mixed spectral structure of the Russian shungite SU1 exhibiting the following parameters: ω_D 1292 cm^{-1} , ω_G 1586 cm^{-1} , I_D/I_G 2.021, FWHM-D 104.52 cm^{-1} , FWHM-G 54.41 cm^{-1} , $A_D/[A_D + A_G]$ 0.797 (Fig. 4, Table 1).

Here, we confirmed that the luminescence shown by coals stem from accessory minerals and from polynuclear aromatic hydrocarbons as was described elsewhere [1]. This observed broadband luminescence from polynuclear aromatic hydrocarbons is very different from those observed in diamond or graphite carbon-carbon structures, since it has been proved that: (i) Diamonds show a characteristic broadband luminescence observed from approximately 827 to 496 nm and centered at ~ 620 nm. The corresponding photo-luminescent transitions attributed to the zero-phonon lines of nitrogen centers observed at 637.45 and 575.6 nm, could be due to electron-lattice interaction of the nitrogen centers (13); (ii) Graphite specimens can exhibit a visible broadband luminescence attributed to band-tail states caused by variations in the energy gap of individual sp^2 carbon clusters due to their difference in size and/or shape [14]. Other components such as asphaltene and pyridines could quench luminescence emissions [1]. Concerning accessory silicate impurities, they could be responsible for the general UV-blue 325 nm luminescence main emission of coals since the latter contain two important components: silica and water-hydroxyl groups. Previously, it was demonstrated that the 340 nm emission peak in the luminescence spectra of tectosilicate minerals, e.g., groups of silica, feldspars, feldspathoids, could be observed when the three-dimensional (3D)-framework silicon-oxygen lattices is stressed [10]. The Si-O strained structures include some nonbridging oxygen or silicon vacancy-hole centers, and Si-O

bonding defects seem to be responsible for the 340 nm emission. Using different luminescence techniques on different silicates such as quartz, hydrous silica, feldspar, sodalite, etc., at different physico-chemical conditions, we then concluded that for tectosilicate 3D lattices, a correlation between the 340 nm luminescence emission band and stressed Si-O bonds exist. In the coals case, the Si-O strained structures can be achieved with surrounding hydroxyl groups linked to both, Si-O and C-O bonds. Here we analyze a CL spectrum of SiO_2 , found inside natural graphite, exhibiting a strong UV-blue peak with maximum at 340 nm and a shoulder at circa 325 nm. A similar 335 nm emission accompanied by a shoulder at 325 nm was observed in C-doped silica, synthesized by a sol-gel process and using tetraethoxysilane as the precursor and glucose as the carbon source, followed by thermal treatment at temperatures from 400 to 900 °C in air and ambient N_2 [9]. These authors studied the intense ultraviolet and green room-temperature photoluminescence (PL) at 335, 370 and 500 nm, explaining that the 335 emission is originated from non-bridging oxygen hole centres ($\equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet$) and the 370 nm emission correlates with Si-O-C species formed by $\equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet$ defects and carbon atoms. The 370 nm emission may be associated with the Si-O-C species, formed by drop Si-O defects and carbon atoms. Moreover, they suggest that the 500 nm band results from hydrogenated carbon embedded in silica, which is mainly derived from the decomposition of glucose. Both the 370 and 500 nm PL emissions disappeared when the sample is heated above 600 °C in air, indicating oxidative decomposition of the light-emitting centers in the material. Here we detect a 325 nm emission in all the coals which contain silicon, but not for the case of pure graphite and diamond analyzed by CL. The enigmatic red CL peak observed at 710 nm, commonly detected in wood, ivory and coal materials, e.g., NL1, CS2 and A3, has been correlated with hydrocarbon groups existent in chlorophyll or lignine [18], but further work seems necessary to broaden the knowledge on these relationships.

5. Conclusions

Main conclusions of this work are that the coal luminescence stems from different sources: (i) the main broadband of intense luminescence comes from polynuclear aromatic hydrocarbons, (ii) the weakly visible broadband luminescence is attributed to band-tail states caused by variations in the energy gap of individual sp^2 carbon clusters, due to their difference in size and/or shape, (iii) silicate impurities associated with kaolinite, feldspars, quartz, etc. seem responsible for the common luminescence peak observed in near all the coals, circa 325 nm; this luminescence is being attributed to non-bridging oxygen hole centres ($\equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet$) probably generated from precursor Si-O-C species formed by $\equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet$ defects and carbon atoms; (iv) a 710 nm CL emission is correlated with hydrocarbon groups of chlorophyll or lignin. Carbonous standards of graphite, silicon carbide, stuffed carbon silica, and diamond are very good standards to help with the large complexity of the natural coals.

Acknowledgements

We are grateful for the financial support of the Spanish DGI-CYT I + D + I for the Project CGL2010-17108 (subprogram BTE). Irena Kostova benefited from the European SYNTHESYS fellowship and visited the analytical facilities of Raman and ESEM-CL in the MNCN (Madrid, Spain).

References

- [1] R.A. Friedel, H.L. Gibson, Infra-red luminescence (Fluorescence) and reflectance of coals, *Coal Derivatives and Graphite Nature* 211 (1966) 404–405.
- [2] J.A. Drake, G. Jones, D.W. Causey, B.S. Kirkbright, *Fuel* 57 (1978) 663–666.

- [3] J. Jehlicka, H.G.M. Edwards, S.E.J. Villar, J. Pokorny, *Spectrochimica Acta A* 61 (2005) 2390–2398.
- [4] J. Jehlicka, H.G.M. Edwards, S.E.J. Villar, *Spectrochimica Acta A* 68 (2007) 1143–1148.
- [5] R. Tsu, J.H. Gonzalez, I. Hernandez, C.A. Luengo, *Solid State Communications* 24 (1977) 809–812.
- [6] P.D. Green, C.A. Johnson, K.M. Thomas, *Fuel* 62 (1983) 1013–1023.
- [7] L.M. Coyne, N. Lahav, J.G. Lawless, *Nature* 298 (1981) 819–821.
- [8] R.K. Hessley, L.M. Coyne, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 41 (1987).
- [9] H.P. He, Y.X. Wang, H.G. Tang, *Journal of Physics-Condensed Matter* 14 (45) (2002) 11867–11874.
- [10] J. Garcia-Guinea, V. Correcher, L. Sanchez-Munoz, A.A. Finch, D.E. Hole, P.D. Townsend, *Nuclear instruments & methods, Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* 580 (2007) 648–651.
- [11] R. Sykes, J.K. Lindqvist, *Organic Geochemistry* 20 (6) (1993) 855–866.
- [12] K. Bassett, F. Etmuller, M. Bernet, *Journal of Geology & Geophysics* 49 (2006) 241–254.
- [13] L. Bergman, M.T. McClure, J.I. Glass, R.J. Nemanich, *Journal of Applied Physics* 76 (5) (1994) 3020–3027.
- [14] R.Q. Zhang, E. Bertran, S.T. Lee, *Diamond and Related Materials* 7 (1998) 1663–1668.
- [15] E. Quirico, J.N. Rouzaud, L. Bonal, G. Montagnac, *Spectrochimica Acta Part A - Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 61 (10) (2005) 2368–2377.
- [16] R.K. Hessley, *Clay Minerals* 24 (1989) 107–113.
- [17] A. Matuszewska, M. Czaja, *Talanta* 52 (2000) 457–464.
- [18] M. Min, W. Lee, Y. Kim, R. Bucklin, *Hortscience* 41 (1) (2006) 162–166.

Backscattered Electron Images, Cathodoluminescence, and Raman Spectroscopy Study of Phosphates and Maskelynite from the H6 Cangas de Onís Regolith Breccia

A. Rubio-Ordóñez¹,
V. Cárdenes¹,
L. Rodríguez-Terente²,
L. Tormo³,
and J. García-Guinea³

¹Departamento de Geología,
Universidad de Oviedo, Spain

²Museo de Geología,
Universidad de Oviedo, Spain

³Museo Nacional de Ciencias
Naturales, Madrid, CSIC, Spain

ABSTRACT A new study of the Cangas de Onís Regolith Breccia was performed to determine under CL, BSE, EDS/WDS, and Raman spectroscopy the nature and composition of the phosphates and maskelynite melts in this meteorite body. The new data provide evidence of at least two different maskelynitic glasses and the occurrence of various types of phosphates in the clasts and the matrix. This reveals a complex history of accretion and planetary reaccretion in this chondrite, suggesting two episodes of accretion.

KEYWORDS Cangas de Onís, maskelynite, regolith breccia, whitlockite

INTRODUCTION

Regolith breccias are characterized by colored minerals included in a clastic dark matrix.^[1] Most of these minerals are stable chondritic fragments, shock-melted fragments, and the like. The study of regolith breccias gives information about the evolutive history of their chondritic parent bodies.

The Cangas de Onís regolith breccia^[2,3] has been interpreted as having at least two main episodes of shock metamorphism. In this work, we obtained new data on the composition of shock melt and the associated phosphates that are consistent with the presence of these two metamorphic episodes.

HISTORICAL SETTINGS OF THE CANGAS DE ONÍS METEORITE

The fall of the Cangas de Onís chondrite was witnessed on the morning of December 6th of 1866. Several fragments of a flying body fell around the town of Cangas de Onís, in Asturias, NW Spain. The fall was seen by numerous locals, who collected over 22 kg of material. Most of the recovered meteorite was brought to the Oviedo University, where it was studied for

This submission was presented during the CORALS-2 Meeting on Micro-Raman Spectroscopy and Luminescence Studies in the Earth and Planetary Sciences, which was held between May 19th and 21st, 2011, Madrid, Spain. This is an invited paper for a special CORALS-2 GEO-SPECTROSCOPY issue of *Spectroscopy Letters*, published in volume 45(1).

Received 15 June 2011;
accepted 29 August 2011.

Address correspondence to Dr.
A. Rubio-Ordóñez, Departamento de
Geología, Universidad de Oviedo.
C/Jesús Arias de Velasco s/n/ 33005,
Oviedo (Spain). E-mail: arubio@geol.
uniovi.es

the first time.^[4] Fragments of the meteorite were sent to other research centers and museums^[5,6] for their study and classification.

The geological Museum of Oviedo University kept two fragments of this meteorite. After a recent inventory of the historical collections, a third fragment of 31 g in weight was recovered. This fragment is a part of the major body of 3,278 kg kept in the museum, and it was used for the present study.

MATERIALS AND METHODS

The study was performed on a thin section from the core of the 31 g fragment. In this study were used an ESEM QUANTA200 (Fei), equipped with EDS and WDS detectors, an ESEM INSPECT (Fei) equipped with EDS and CL Mono CL3 (GATAN) and a DXR Raman Microscope (Thermo Fischer), with a laser source of 532 nm wavelength. Both pieces of equipment form part of the Electron Microscopy and Spectroscopy Laboratory from the Museo de Ciencias Naturales de Madrid (Spain). Mineral analyses were carried out with an automated energy-dispersive electron microprobe Camebax SX-100 (CAMECA) at the University of Oviedo (Spain), equipped with WDS and EDS detectors, using an accelerating voltage of 15 kV and a beam current of 15 nA for major elements and 25 kV and 200 nA for trace and REE elements (for further details on analytical protocol, see Reference 7).

THE H6 CANGAS DE ONIS REGOLITH BRECCIA

According to previous works,^[3] the Cangas de Onís breccia is formed by H6 clasts with some H5 fragments ($60 \pm 5\%$ volume) and $40 \pm 5\%$ of clastic matrix. The studied sample consists of two main clasts of 18×8 mm and 11×7 mm and a clastic mesostasis with feldspar-rich melts ($\text{An}_{13}\text{Ab}_{80}\text{Or}_6$). This mesostasis is classified as H5-H6.^[8] The clasts and mesostasis have olivine of similar composition (Table 1), but the low-Ca pyroxene shows some compositional differences (Table 2). Besides these two minerals, researchers have identified other minerals, such as augite ($\text{Fs}_6\text{Wo}_{43}$), whitlockite $\text{Ca}_{8,61}(\text{Y},\text{REE})_{0,06}\text{Na}_{0,87}(\text{Mg}_{0,09}\text{Fe}_{0,12})(\text{PO}_4)_6(\text{PO}_3\text{OH})$, and Cl-apatite ($\text{Ca}_{4,75}\text{Na}_{0,87}(\text{Y},\text{REE})_{0,06}(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}_{0,55}\text{F}_{0,13}(\text{OH})_{0,32})$). The metallic minerals determined were kamacite $\text{Fe}^{0+}_{0,94}$

TABLE 1 Average Content of Olivine in Clasts and Matrix (Standard Deviation Values in *Italic Style*)

Variable	Clast 1 (n = 13)		Clast 2 (n = 9)		Matrix (n = 18)	
<i>SiO₂</i>	38,77	<i>0,81</i>	39,24	<i>0,30</i>	39,15	<i>0,53</i>
<i>TiO₂</i>	0,03	<i>0,04</i>	0,04	<i>0,03</i>	0,04	<i>0,05</i>
<i>Al₂O₃</i>	0,02	<i>0,03</i>	0,01	<i>0,00</i>	0,01	<i>0,01</i>
<i>Cr₂O₃</i>	0,06	<i>0,07</i>	–	–	0,02	<i>0,03</i>
<i>MgO</i>	41,62	<i>0,87</i>	42,58	<i>0,70</i>	42,77	<i>0,84</i>
<i>FeO_T</i>	18,47	<i>1,21</i>	18,12	<i>0,62</i>	17,77	<i>0,47</i>
<i>MnO</i>	0,45	<i>0,04</i>	0,48	<i>0,04</i>	0,47	<i>0,04</i>
<i>NiO</i>	0,04	<i>0,06</i>	0,02	<i>0,01</i>	0,04	<i>0,03</i>
<i>CaO</i>	0,01	<i>0,02</i>	0,02	<i>0,03</i>	0,01	<i>0,02</i>
<i>K₂O</i>	0,01	<i>0,01</i>	0,01	<i>0,01</i>	0,01	<i>0,02</i>
<i>Na₂O</i>	0,01	<i>0,01</i>	0,01	<i>0,01</i>	0,01	<i>0,01</i>
<i>P₂O₅</i>	0,04	<i>0,03</i>	0,03	<i>0,01</i>	0,05	<i>0,04</i>
<i>F</i>	0,01	<i>0,01</i>	0,01	<i>0,01</i>	0,02	<i>0,03</i>
<i>Cl</i>	0,01	<i>0,01</i>	–	–	0,01	<i>0,02</i>
<i>X Fa</i>	0,20	<i>0,01</i>	0,19	<i>0,01</i>	0,19	<i>0,01</i>

$\text{Ni}_{0,06}$, taenite $\text{Fe}^{0+}_{0,69}\text{Ni}_{0,31}$, and troilite with a Ni content up to 0.1%. Also, chromite and several sulphides were identified in the clasts and in the matrix. In the external crust of the meteorite, spinels and magnetites are in mutual association with big vacuoles, resulting from the pyrometamorphism processes related to the entrance into the atmosphere of the meteorite.

All components of the rock are affected by an intense fracturation. These fractures are filled by taenite-kamacite and troilite. The textural relationships indicate that taenite-kamacite were previous to troilite. This suggests that the taenite-kamacite association is a relict of the primary processes of

TABLE 2 Average Content of Orthopyroxene in Clasts and Matrix (Standard Deviation Values in *Italic Style*)

Variable	Clast 1 (n = 10)		Clast 2 (n = 8)		Matrix (n = 26)	
<i>SiO₂</i>	55,92	<i>0,45</i>	55,93	<i>0,46</i>	55,89	<i>1,88</i>
<i>TiO₂</i>	0,25	<i>0,18</i>	0,22	<i>0,02</i>	0,16	<i>0,10</i>
<i>Al₂O₃</i>	0,24	<i>0,17</i>	0,21	<i>0,03</i>	0,20	<i>0,18</i>
<i>Cr₂O₃</i>	0,19	<i>0,17</i>	0,11	<i>0,04</i>	0,31	<i>0,81</i>
<i>MgO</i>	30,40	<i>0,25</i>	30,78	<i>0,42</i>	30,71	<i>1,18</i>
<i>FeO_T</i>	11,47	<i>0,37</i>	11,68	<i>0,58</i>	11,58	<i>1,33</i>
<i>MnO</i>	0,54	<i>0,05</i>	0,50	<i>0,02</i>	0,49	<i>0,04</i>
<i>NiO</i>	0,04	<i>0,07</i>	0,03	<i>0,03</i>	0,03	<i>0,04</i>
<i>CaO</i>	0,65	<i>0,06</i>	0,58	<i>0,02</i>	0,93	<i>0,98</i>
<i>K₂O</i>	0,01	<i>0,02</i>	0,01	<i>0,01</i>	–	–
<i>Na₂O</i>	0,01	<i>0,01</i>	0,02	<i>0,02</i>	0,03	<i>0,03</i>
<i>P₂O₅</i>	0,01	<i>0,01</i>	0,01	<i>0,01</i>	0,03	<i>0,09</i>
<i>F</i>	0,01	<i>0,03</i>	0,02	<i>0,03</i>	0,01	<i>0,01</i>
<i>Cl</i>	0,05	<i>0,04</i>	0,02	<i>0,03</i>	0,02	<i>0,03</i>
<i>X Fs</i>	17,68	<i>0,46</i>	16,74	<i>0,49</i>	15,87	<i>1,13</i>

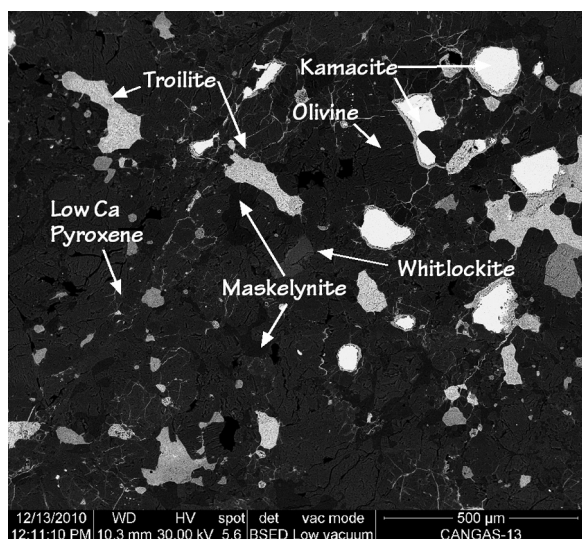


FIGURE 1 BSE Image of representative area of matrix, showing the main mineral phases and textural relations.

accretion, while the troilite marks a subsequent process of disintegration and reaccretion. Also, there are evidences of melting processes and reabsorption of the olivine, plagioclase, and pyroxene by the Fe-Ni melts, as can be seen in BSE images (Fig. 1), and in the relicts of Fe-Ni and troilite inside olivines and pyroxenes.

These data agree with the descriptions in References 2 and 3, which assume at least two processes of fracturation and gravitational accretion of the parental body. The features of shock metamorphism related with these processes include (1) Fe vapor injections and troilite partial-melts in the silicates, (2) planar fractures affecting crystals and clasts, and (3) solid-state recrystallization.

RESULTS

Maskelynite, a plagioclase group mineral indicative of melting during the shock metamorphism,^[9] is widespread as interstitial material in olivine and pyroxene in matrix and clasts. It also occurs as partially digested crystals inside big drops of Fe-Ni, together with olivine and pyroxene. These plagioclases indicate temperatures of shock metamorphism above 800°C.^[10] In situ chemical analyses show a slight range of variation for the Ab-An-Or proportions, with two different maskelynites: one with more anorthitic content and abundances of MgO up to 2.8%, located in the interstitial matrix as small zones, and another with more albitic content and lower MgO (Table 3).

TABLE 3 Average Content of Primary and Secondary Maskelynites (Standard Deviation Values in Cursive)

Variable	Primary maskelynite (n = 9)		Secondary maskelynite (n = 14)	
SiO ₂	64.50	<i>1.50</i>	64.54	<i>1.30</i>
TiO ₂	0.09	<i>0.04</i>	0.06	<i>0.04</i>
Al ₂ O ₃	19.72	<i>1.68</i>	21.28	<i>0.69</i>
Cr ₂ O ₃	0.18	<i>0.21</i>	0.02	<i>0.02</i>
MgO	1.79	<i>1.29</i>	0.10	<i>0.19</i>
FeO _T	0.95	<i>0.50</i>	0.97	<i>1.04</i>
MnO	0.03	<i>0.02</i>	0.01	<i>0.01</i>
NiO	0.02	<i>0.03</i>	0.05	<i>0.09</i>
CaO	4.48	<i>1.44</i>	2.71	<i>0.57</i>
K ₂ O	1.00	<i>0.18</i>	0.94	<i>0.29</i>
Na ₂ O	8.47	<i>0.83</i>	9.19	<i>0.38</i>
P ₂ O ₅	0.05	<i>0.03</i>	0.07	<i>0.20</i>
F	0.02	<i>0.02</i>	0.01	<i>0.01</i>
Cl	0.03	<i>0.03</i>	0.02	<i>0.03</i>
XAn	21.18	<i>2.06</i>	12.72	<i>1.70</i>

CL spectra from the silicate glasses show small differences in the intensity of 430 and 460 nm peaks (Fig. 2). Results obtained by EMP and CL suggest the occurrence of two melts of similar composition. These melts may be related with processes of secondary accretion. Low MgO melts may be the result of melting and recrystallization of previous maskelynites.

Occurrence of phosphates in ordinary chondrites is quite common. In the Cangas de Onís chondrite, existence of anhedral crystals of recrystallized calcium phosphates is documented in the clastic matrix, between the orthopyroxene and the olivine crystals.

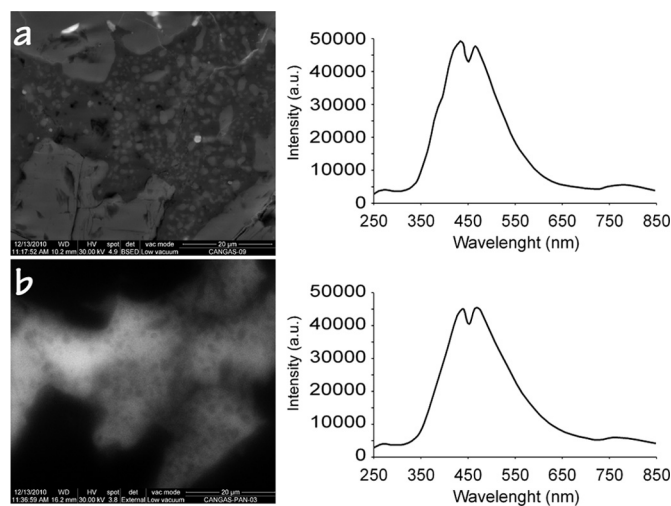


FIGURE 2 BSE image (A) and panchromatic image (B) of secondary maskelynite zone with microcrystals of olivine and orthopyroxene, and two uncorrected CI spectra of a primary (upper one) and secondary (lower) maskelynites.

Locally, some of the phosphate crystals have a rough ring of maskelynite, and their chemical composition is rather homogeneous, showing a slight compositional zonation in the Fe contents between core and outer zones. BSE images show an intense crystal fracturation, filled by troilite veins. Based on electron microprobe analyses, the phosphate in the matrix is whitlockite, while the breccia clasts contain chlorapatite. The whitlockite shows a relative higher content of REE and Y than the chlorapatite (Table 4). CL spectra evidence the compositional difference between the Cl-apatite from the clast 1 and the whitlockite from the clastic matrix (Fig. 3). Both phosphates have a CL spectra with a main peak at 580 nm, characteristic of phosphate. The Cl-apatite spectrum presents a rough small band is around

370 nm, probably related with some of the REE. By contrast, the whitlockite contains more bands in the spectrum at 340 (with similar intensity than 580 band), 480 and 640 nm. These bands correspond to different REE elements presents in phosphates.^[11]

The Raman spectroscopy substantiates the differences between these types of phosphates (Fig. 3). The spectra show a common shape, with some atypical peaks for the PO₄ in the interval 980–1300 cm⁻¹^[12] a maximum intensity peak at 1450 cm⁻¹ and a secondary intensity peak at 1900 cm⁻¹. However, position of these peaks is sensitive to pressure.^[13,14] The Whitlockite spectrum is quite complex, probably due to the presence of REE in its structure. The main band presents two maximum intensities, at 1440 and 1436 cm⁻¹. The bands with smaller intensities at

TABLE 4 In Situ Electron Micro Probe Analysis of Phosphates; (1-5) Whitlockite; (6-7) Chlorapatite

Anal.	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	0.07	0.04	0.06	0.06	0.07	0.12	0.50
TiO ₂	–	–	–	–	–	0.02	0.12
Al ₂ O ₃	–	–	–	–	0.01	0.01	0.02
Cr ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	0.03
MgO	3.48	3.56	3.70	3.54	3.60	0.07	0.84
FeO _T	0.64	1.03	0.67	1.73	3.46	0.52	0.29
MnO	0.02	0.01	0.05	–	0.03	0.07	0.02
NiO	–	0.09	0.01	–	0.05	0.04	–
CaO	46.78	46.66	46.67	46.37	44.37	51.60	52.72
K ₂ O	0.05	0.05	0.08	0.07	0.03	0.01	–
Na ₂ O	2.58	2.64	2.57	2.67	2.54	0.38	0.42
P ₂ O ₅	45.16	46.08	45.76	45.40	45.41	41.73	41.25
F	0.19	0.41	0.22	0.52	0.34	0.41	0.53
Cl	0.01	–	–	0.01	–	6.70	7.46
Y ₂ O ₃	0.040	0.045	0.045	0.042	0.060	0.005	0.010
La ₂ O ₃	0.013	0.016	0.012	0.001	0.010	0.004	–
Ce ₂ O ₃	0.011	0.017	0.019	0.014	0.024	–	0.001*
Pr ₂ O ₃	0.001*	0.004	–	–	0.006	0.006	–
Nd ₂ O ₃	0.015	0.007	0.014	0.011	0.018	–	–
Sm ₂ O ₃	–	0.008	–	–	–	–	–
Gd ₂ O ₃	0.002*	–	0.011	0.004	0.010	–	–
Tb ₂ O ₃	0.020	0.009	–	–	0.008	0.026	0.011
Dy ₂ O ₃	–	0.007	–	–	–	–	–
Ho ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	–
Er ₂ O ₃	0.011	0.002	0.001*	–	0.007	–	–
Yb ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	–
PbO	–	0.011	–	–	–	–	–
ThO ₂	0.007	0.003	0.005	–	0.002	0.004	–
UO ₂	0.033	0.063	0.036	0.043	0.036	0.018	0.021
F=O	0.08	0.17	0.09	0.22	0.14	0.17	0.22
Cl=O	–	–	–	–	–	1.51	1.69
Total	99.05	100.61	99.84	100.27	99.95	100.05	102.35

*Below low limit of detection.

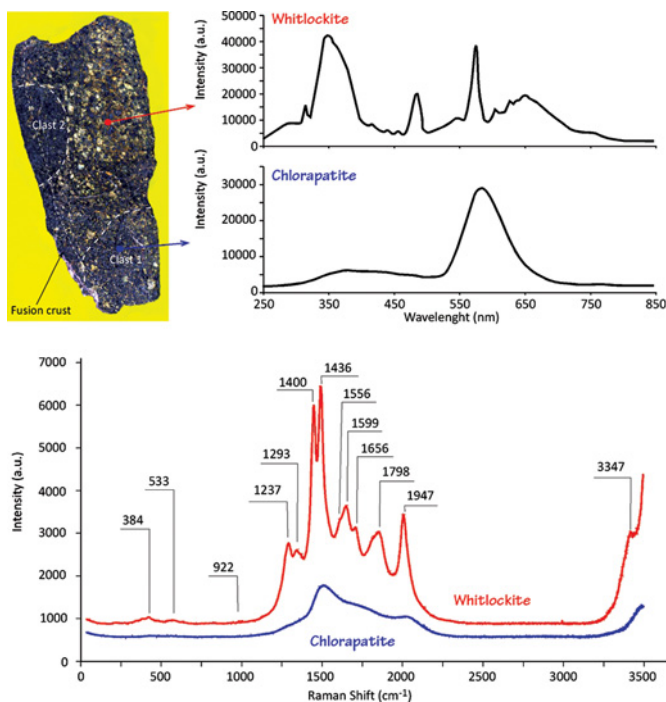


FIGURE 3 CI and Raman spectra of a whitlockite and chlorapatite. (color figure available online.)

positions 384 and 533, are related to different P-O and REE networks, while the 1237, 1293, 1580, 1556, 1599, 1656, 1798, and 1947 cm^{-1} bands are related mainly to REE networks and, possibly, S of troilite or C-H of the epoxy resin used in the sample preparation^[15,16] (e.g., RUFF ID: R060925). Thus, position of the peaks probably corresponds to REE- PO_4 bands and some induced fluorescence. Nevertheless, it is possible that the spectrum belongs to a high-pressure phase derived from whitlockite.

CONCLUSION

Differences in texture and mineralogical composition between clasts and matrix agree with an accretional history for the Cangas de Onís chondrite, followed by fragmentation and reaccretion, as suggested by Reference 2.

The CL spectra of the maskelynites indicate the presence of two generations with different compositions. The relicts of the primary silicate melts and the metallic melts in the taenite-kamacite veins provide evidence of partial melting. The two types of maskelynites and the partial melts are consistent with processes of primary accretion and subsequent reaccretion producing a silicate glass and a metallic melt due to partial melting. The study of the phosphates

present in the sample shows that the clasts contain chlorapatite, while the phosphate phase in the matrix is whitlockite or a high-pressure mineral derived from it. Some of the differences observed in the Raman spectra of the phosphates with respect to the standards in the RUFF database could be due to a relatively high REE content and P-T conditions of formation. These data support the interpretation of Reference 2 for the formation of the Cangas de Onís regolith breccia and are consistent with the primary “onion-shell” structure of the fragmented parental body.^[17–19]

ACKNOWLEDGMENTS

This article was presented during the CORALS-2 meeting on Micro-Raman Spectroscopy and Luminescence Studies in the Earth and Planetary Sciences, which was held between May 19th and 21st, 2011, in Madrid, Spain. This is an invited article for a special CORALS-2 GEO-SPECTROSCOPY issue of *Spectroscopy Letters*.

This work was financed by Ministerio de Ciencia y Tecnología, Proyecto Paleoandes II–Uniovi (CGL2009-13706-C03-02).

REFERENCES

1. Fredriksson, K. Chondrules and the meteorite parent bodies. *Trans. NY Acad. Sci.* **1963**, *25*, 756–769.
2. Williams, C. V.; Keil, K.; Taylor, G. J. Breccia within breccia in the Cangas de Onís Regolith breccia: Implications for the history of the H chondrite parent body regolith. *Chemie der Erde* **2000**, *60*, 269–278.
3. Williams, C. V.; Rubin, A. E.; Keil, K.; Miguel, A. S. Petrology of the Cangas de Onís and Nulles Regolith breccias: Implication for parent body history. *Meteoritics* **1985**, *20*, 331–345.
4. Luanco, J. R. Descripción y análisis de los aerolitos que cayeron en el distrito de Cangas de Onís (Asturias). *Anales de la Sociedad Española de Historia Natural* **1874**, *3*, 69–95.
5. Ordaz, J.; Martín Escorza, C. L. Alcalá: Meteoritos caídos en Asturias en el siglo XIX. *Boletín de Ciencias de la Naturaleza* **1999**, *45*, 21–34.
6. Martín Escorza, C.; Ordaz, J. A. L. Alcalá: Historia “terrestre” de los meteoritos caídos en Cangas de Onís (Asturias) el 6 de diciembre de 1866. *Tierra y Tecnología* **1999**, *19*, 38–44.
7. Fernández González, M.; Cuesta Fernández, A.; Rubio-Ordóñez, A.; Valverde-Vaquero, P. Datación química U-Th-Pb de monacita por microsonda electrónica (CHIME-EPMA dating): Puesta a punto y resultados. VII Congreso Ibérico; X Congreso Nacional de Geoquímica, Soria, 2009, pp. 170–177.
8. Van Schmus, W. R.; Wood, J. A. A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1967**, *31*, 747–765.
9. Schaal, R. B.; Hörtz, F.; Thompson, T. D.; Bauer, J. F. *Shock Metamorphism of Granulated Lunar Basalt*. In Proceedings Lunar Planet. Sci. Conf. 10th, 1979; pp. 2547–2571.
10. Johannes, W.; Koepke, J.; Behrens, H. Partial melting of plagioclases and plagioclase-bearing systems. In *Feldspars and Their Reactions*; Parsons, I., Ed.; Kluwer Academic Publications: 1994; pp. 161–194.
11. Barbarand, J.; Pagel, M. Cathodoluminescence study of apatite crystals. *American Mineralogist* **2001**, *86*, 473–484.

12. Lai, Y. M.; Liang, X. F.; Yang, S. Y.; Wang, J. X.; Cao, L. H.; Dai, B. Raman and FTIR spectra of iron phosphate glasses containing cerium. *Journal of Molecular Structure* **2011**, *992*, 84–88.
13. Zhai, S.; Liu, A.; Xue, W.; Song, Y. High-pressure Raman spectroscopic studies on orthophosphates $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$. *Solid State Communications* **2011**, *151*, 276–279.
14. Zhai, S.; Wu, X.; Ito, E. High-pressure Raman spectra of tuite, $\gamma\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. *Journal of Raman Spectroscopy* **2010**, *41*, 1011–1013.
15. Jolliff, B. L.; Hughes, J. M.; Freeman, J. J.; Zeigler, R. A. Crystal chemistry of lunar merrillite and comparison to other meteoritic and planetary suites of whitlockite and merrillite. *American Mineralogist* **2006**, *91*, 1583–1595.
16. Podor, R. Raman spectra of the actinide-bearing monazites. *European Journal of Mineralogy* **1995**, *7*, 1353–1360.
17. Harrison, K. P.; Grimm, R. E. Thermal constraints on the early history of the H-chondrite parent body reconsidered. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2010**, *74*, 5410–5423.
18. Trieloff, M.; Jessberger, E. K.; Herrwerth, I.; Hopp, J.; Fieni, C.; Ghelis, M.; Bourot-Denise, M.; Pellas, P. Structure and thermal history of the H-chondrite parent asteroid revealed by thermochronometry. *Nature* **2003**, *422*, 502–506.
19. Wood, J. A. Planetary science: Of asteroids and onions. *Nature* **2003**, *422*, 479–481.

This article was downloaded by: [University of Connecticut]

On: 24 October 2011, At: 05:07

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Spectroscopy Letters

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/lstl20>

Spectra Luminescence of Extraterrestrial Calcium Phosphates in Mexican Chondrites

Leticia Alba Aldave^a, Javier García Guinea^b & Laura Tormo^b

^a Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, México, México

^b Museo Nacional de Ciencias Naturales, CSIC, Madrid, España

Available online: 17 Oct 2011

To cite this article: Leticia Alba Aldave, Javier García Guinea & Laura Tormo (2011): Spectra Luminescence of Extraterrestrial Calcium Phosphates in Mexican Chondrites, *Spectroscopy Letters*, 44:7-8, 574-579

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00387010.2011.611571>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Spectra Luminescence of Extraterrestrial Calcium Phosphates in Mexican Chondrites

Leticia Alba Aldave¹,
Javier García Guinea²,
and Laura Tormo²

¹Instituto de Geología,
Universidad Nacional Autónoma
de México, México, México

²Museo Nacional de Ciencias
Naturales, CSIC, Madrid, España

ABSTRACT Merrillite and apatite crystals from four historical Mexican chondrites were studied by Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM), Energy Dispersive Spectrometry (EDS), Back-scattering (BS), Spectra cathodoluminescence (CL), and Micro-Raman Spectroscopy (MRS). CL is a powerful technique for exciting light emission from intrinsic relaxations, impurities, and imperfections in the outer few microns of the surface of minerals. The spectra CL patterns of the analyzed extraterrestrial calcium phosphates in Mexican chondrites are similar to each other and different from other terrestrial analogues, pointing to analogous genetic planetary histories and comparable compositions. The extraterrestrial merrillites show spectra CL similar to the terrestrial mineral monazite-(Ce) found in Spanish slates. The extraterrestrial genetic conditions of Ca-phosphates provide special chemical impurities such as aluminum and sodium presence in the Ca-phosphate structures producing spectra CL similar to the structural region, that is, the UV-blue emission similar to those observed in the sodium-aluminum phosphate brazilianite.

KEYWORDS apatite, cathodoluminescence (CL), merrillite, meteorites, micro-raman spectroscopy (MRS)

INTRODUCTION

Extraterrestrial merrillite and chlorapatite phases have been studied since 85 years ago.^[1] Later, in the 1960s, the electron probe micro-analyzers (EPMA) performed improved chemical spot analyses on apatites, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl},\text{F},\text{OH})$, and merrillites composed by Ca-phosphate together with Mg, Na, and Fe.^[2] The rare earth element (REE) concentrations in chondritic phosphates were below the detection limit of the EPMA; for this reason, in the 1980s, the concentrations of La, Ce, Pr, and Nd in merrillite were measured using ion microprobe, which showed values ranging circa 200 times the mean bulk chondritic values.^[3] The high sensitivity CL spectra of terrestrial apatites together with particle-induced X-ray emission (PIXE) analyses showed that the activators responsible for luminescence were Sm^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} , Eu^{2+} , and Mn^{2+} .^[4] Merrillite crystals were formed by metamorphic redox reactions between P-bearing metal and pyroxenitic to basaltic silicate fraction of the host meteorite, and the REE content of

This submission was presented during the CORALS-2 Meeting on Micro-Raman Spectroscopy and Luminescence Studies in the Earth and Planetary Sciences, which was held between May 19 and 21, 2011, in Madrid, Spain. This is an invited paper for a special CORALS-2 GEO-SPECTROSCOPY issue of *Spectroscopy Letters*.

Received 30 June 2011;
accepted 4 August 2011.

Address correspondence to
Leticia Alba Aldave, Instituto de
Geología, Universidad Nacional
Autónoma de México, México, D.F.,
04510, México. E-mail:
aldave@servidor.unam.mx

merrillite is an indicator of the crystallization environment.^[5] In the 1990s, the luminescence group of Lyon analyzed natural apatite by inductively coupled plasma spectrometry (ICP-mass) spot analyses combined with photoluminescence in order to assign luminescence emission centers of Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺.^[6,7] In the present century, CL spectra studies of apatite crystals continue to use improved MonoCL optical configurations with CCD systems coupled to ESEM microscopes. A fully retractable parabolic aluminum mirror acts as light collector, placed immediately above the sample surface.^[8] Concerning spatially resolved CL spectra, under ESEM, much less attention has been paid to the extraterrestrial merrillite with limited spectra CL plots such as the merrillite sample presented by Jens Götze in the Corals-2009 Conference of Mainz.^[9] In recent years, Bradley L. Jolliff of the Department of Earth and Planetary Sciences of the Washington University of St. Louis, Missouri, has performed multidisciplinary studies on extraterrestrial merrillite, but they did not employ luminescence techniques.^[10–13]

Here we analyze merrillite specimens of not yet studied chondrites meteorites from Mexico. From the meteoritic point of view, Mexico is a privileged country in studying the origin of the solar system through the Allende chondrite and the Acapulco meteorite, which gave name to a new class of meteorites due to the singularity of its chemistry and petrology. Furthermore, there are Mexican meteorites still not studied or scarcely described to avoid analytical destructions, such as the case of fragments Cuarta Parte, Cosina, Nuevo Mercurio, and Nuevo Mercurio-c of the historical collection of the Institute of Geology of the Universidad Nacional Autonoma de Mexico. For the merrillite analyses performed on Mexican specimens and terrestrial phosphate patterns, we employ nondestructive analytical techniques by ESEM-EDS-CL and MRS.

OBJECTIVE

The purpose of this work is to perform nondestructive spectral analyses by Raman, ESEM, EDS, and CL to study calcium spectra luminescence of extraterrestrial calcium phosphates in four historical Mexican chondrites. The combined study of optical, molecular, chemical, and spectral data of these

grains of merrillite and apatite provides some information on the extraterrestrial origin of the chondrites, which is compared with a selection of terrestrial spectral CL patterns.

MATERIALS AND METHODS

The extraterrestrial merrillite and chlorapatite phases here analyzed were selected from four Mexican chondrites sections (Fig. 1) of the Institute of Geology of the University of México, as follows: (a) Nuevo Mercurio meteorite, classified as an olivine and bronzite chondrite H5, fell down in December 1978 near Nuevo Mercurio, Zacatecas (24° 18' N 102° 08' W). (b) Nuevo Mercurio-c is a genometric breccia H5/6, with the presence of some H6 clasts, a dark inclusion, and a large grain of metal-troilite. The minerals are olivine, pyroxene, and feldspars, while the opaque mineral phases are troilite, kamacite, taenite, and chromite. (c) Cosina meteorite, classified as a chondrite of olivine and bronzite H5, fell down near Dolores Hidalgo city, Guanajuato (21° 10' N 100° 52' W) in January 1844. It is an unusual ordinary chondrite with a highly porous texture. (d) Cuarta Parte (also known as “Silao”)

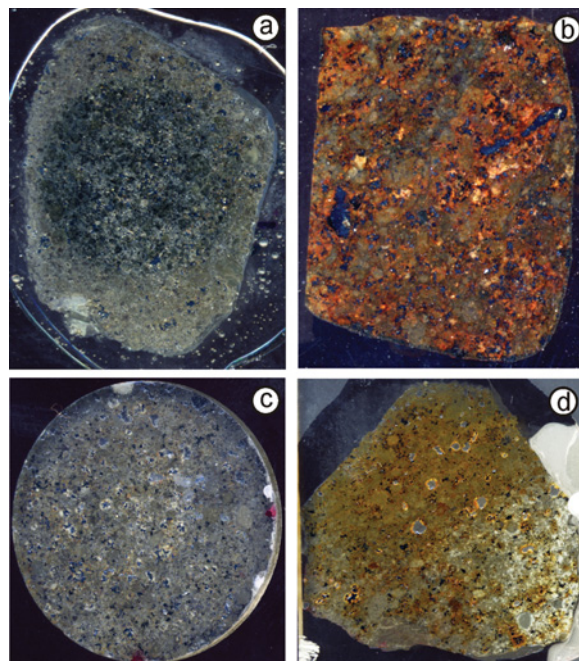


FIGURE 1 Thin sections of the studied Mexican chondrites of the historical collection of the Institute of Geology of the University of México, named as follows: (a) “Cuarta Parte,” (b) “Cosina,” (c) “Nuevo Mercurio,” and (d) “Nuevo Mercurio-c.” (color figure available online.)

meteorite, classified as an ordinary chondrite L4, fell down in April 1995 in Silao municipality, Guanajuato (20° 56' N 101° 21' W). In addition, for comparison purposes we also include a terrestrial monazite-(Ce) taken from a Spanish slate from Castañar de Ibor (Cáceres, Spain).

The MRS analyses were performed in a new Thermo Fischer DXR Raman Microscope (West Palm Beach, FL 33407, USA) using a laser source of 532 nm on the same polished sections of the meteorite. The system has a point-and-shoot Raman capability of 1 μm spatial resolution using a laser source at 532 nm. We select the 20 \times objective of the confocal microscope together with this laser source at 6 mW in mode laser power at 100%. The regular spectral resolution in the Raman shift ranging from 100 to 3600 cm^{-1} was 4 cm^{-1} , that is, grating 900 lines/mm and spot size 2 μm . The microscope was operated under OMNIC 1.0 software fitting working conditions such as pinhole aperture of 25 μm , bleaching time 30 s; four exposures of average time 10 s each. Microscopy observation, chemical analyses, and CL measurements of the Ca-phosphate grains, such as spectral curves, panchromatic, and monochromatic plots were performed by environmental scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS-ESEM) using an Inspect-ESEM of the FEI Company. CL spectra were collected on polished sections, at low-vacuum mode without coating to keep open way out to the CL emission, using a Gatan MonoCL3 detector with a PA-3 photomultiplier attached to the ESEM. The photomultiplier tube (PMT) covers a spectral range of 185 nm to 850 nm, and is most sensitive in the blue

parts of the spectrum. A retractable parabolic diamond mirror and a photomultiplier tube are used to collect and amplify luminescence. Samples were positioned ~ 15 mm beneath the bottom of the CL mirror assembly. The excitation for CL measurements was provided at 25 kV electron beam.

RESULTS

The Ca-phosphates samples were previously characterized from the molecular and chemical points of view. The micro-Raman spectroscopy exploration of chondrite thin sections allowed us to find merrillite, $\text{Ca}_9\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7$, and chlorapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, in the four Mexican meteorites but not other anhydrous Ca-phosphates. The same spots were chemically analyzed by EDS-ESEM to test the molecular data provided. Table 1 displays Ca-phosphate chemical profiles with complementary amounts of Na_2O ($\sim 2.5\%$), MgO ($\sim 6\%$), which points clearly to merrillite together with some contamination of olivine $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$, troilite (Fe_2S) , and minor chromite amounts by the inevitable external rings of the EDS probe.

Merrillite and chlorapatite microcrystals were measured by MRS in different sites of the meteorite matrices in addition to singular shock veins. Merrillites exhibit large absorption bands at 958(3) and 973(1) cm^{-1} , while chlorapatite areas exhibit only the band at 958(3) (Fig. 2). These bands are associated with the ν_1 symmetric stretching mode of $(\text{PO}_4)^{3-}$ ions.^[14–16] In some fragments such as in the Nuevo Mercurio-c case, we detected by MRS both Ca-phosphate phases, anhydrous merrillite and

TABLE 1 Chemical Composition of Four Representative Merrillites from the Four Mexican Chondrites Recorded by EDS-ESEM Spot Analyses

Substance percentage	Nuevo Mercurio	Nuevo Mercurio-c	Cuarta Parte	Cosina
Na_2O %	2.37	2.42	2.42	2.7
MgO %	5.49	6.6	4.26	7.98
Al_2O_3 %	0.2	0.2	0.48	1.71
SiO_2 %	3.76	5.19	4.37	11.15
P_2O_5 %	45.43	44.23	45.26	37.75
K_2O %	0	0	0.19	0.17
CaO %	40.33	36.56	40.4	34.57
FeO %	2.42	3.48	2.61	3.97
SO_3 %	0	0.9	0	0
Cr_2O_3 %	0	0.19	0	0
Total	100	99.77	99.99	100

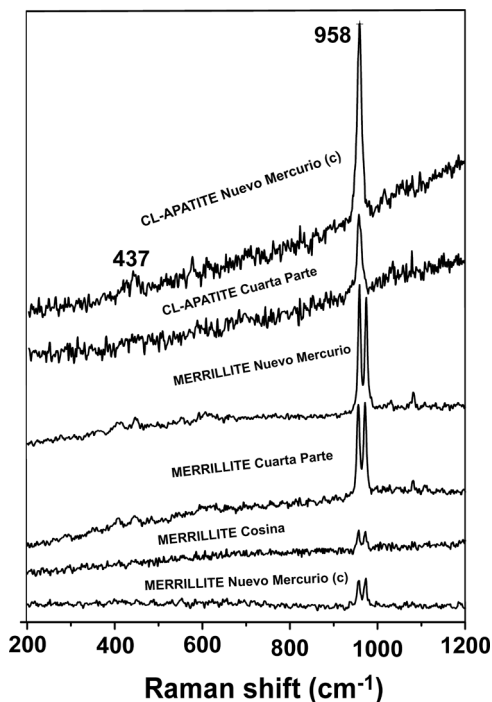


FIGURE 2 Panchromatic image of a merrillite crystal in Nuevo Mercurio meteorite.

hydrous chlorapatite-hydroxyapatite associated with the hydrated or metasomatized areas.

The panchromatic CL plot shows in pale grey-tones the cathodoluminescent minerals plagioclase (albite-oligoclase) and merrillite (Fig. 3b). No other phases are luminescent by their large contents in iron element, that is, troilite (Fe_2S), olivine $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$, chromite (FeCr_2O_4), kamacite (FeNi). Iron is a luminescence killer, and/or iron compounds are quencher impurities promoting radiation-less transitions causing a given substance to lose energy by processes that do not involve the emission of light, and the energy dissipates as lattice vibrations. Plagioclase CL areas can be distinguished since Na-feldspar is a thermal flux material with low melting point; hence it occupies the intergranular spaces describing sigmoid shapes. Conversely, merrillite crystals are bigger crystals with less CL emission (Fig. 3b). The EDS chemical probe allows the researcher to analyze meteoritic characteristic minerals, such as chromite, which theoretically is FeCr_2O_4 , but in chondrites it is frequent to observe, for example, MgO 6%, Al_2O_3 5%,

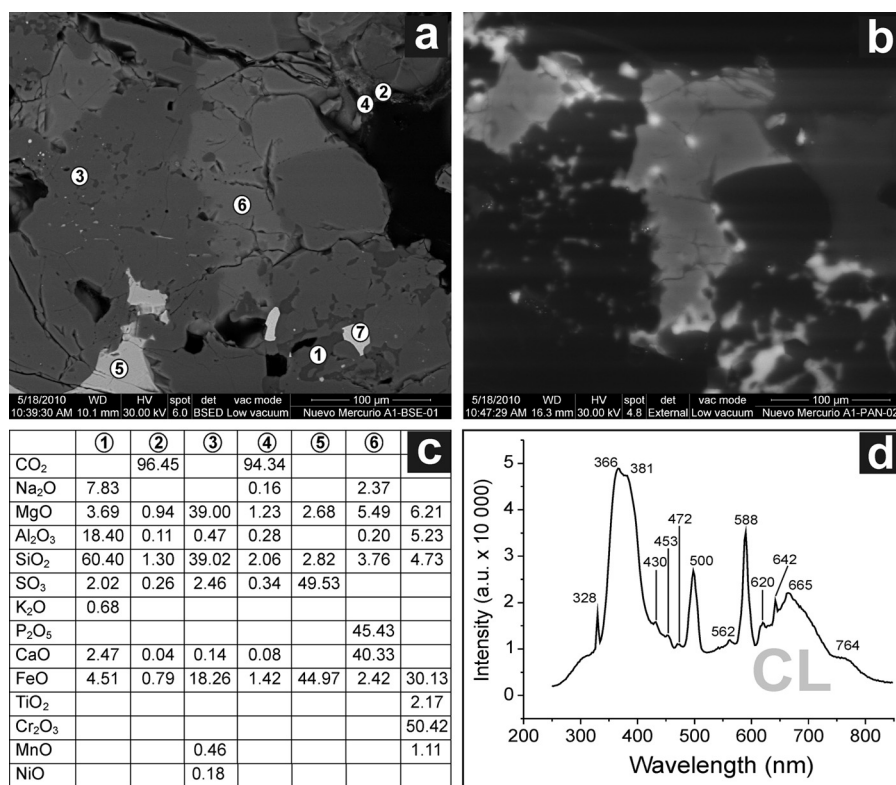


FIGURE 3 ESEM-EDS-CL study on the Nuevo Mercurio meteorite. (a) BSED image highlighting characteristic chondrite phases, as follows: 1: plagioclase; 2–4; carbon matter; 3: olivine, 5: troilite; 6: merrillite; 7: chromite. (b) Panchromatic CL image. (c) EDS spot chemical analysis of chondrite phases. (d) Spectrum CL plot of merrillite (phase-spot 6) together with its spectral emission wavelengths.

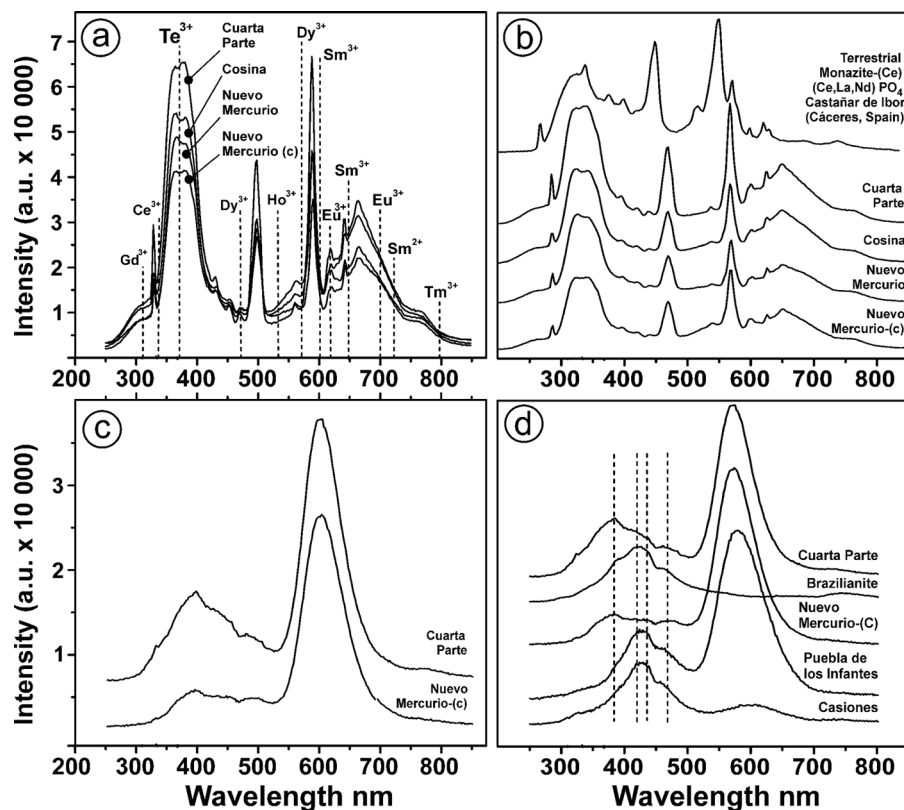


FIGURE 4 Comparative spectra CL plots of extraterrestrial merrillite and apatite grains together with some terrestrial CL patterns of monazite-(Ce), apatite, and brazilianite.

TiO₂ 2%, and MnO 1%, as in our case (Fig. 3c, table of EDS chemical spot analyses). Figure 3d depicts a spectrum CL of merrillite, that is, spot 6 in Nuevo Mercurio specimen, together with its most representative spectral positions at 328, 366, 381, 430, 453, 472, 500, 562, 588, 620, 642, 665, and 764 nm.

The spectra CL of the Ca-phosphates analyzed in the Mexican chondrites show two different profile patterns that could be assigned to merrillite and chlorapatite-hydroxyapatite on the basis of the experimental EDS and micro-Raman analyses (Fig. 4). REEs are activators for luminescence phenomena when they are located in the Ca sites of apatite.^[7,13] We follow these suggested REE assignments^[7,13] outlined in Fig. 4a. In addition, this composition displays four merrillite spectra, very similar each other despite that they were recorded from four Mexican different meteorites. Moreover, Fig. 4b shows again these four spectra CL together with a spectrum CL of a terrestrial monazite-(Ce), formula (Ce, La, Nd) PO₄, collected by the authors from a slate from Castañar de Ibor (Caceres, Spain). Clearly,

there exist strong similarities that cannot be simplistically explained by similar REE in different crystal-line structures. Figure 4c exhibits two supposed chlorapatites from the Raman and EDS spectra. A rough fast view allows matching the spectra CL of Cuarta Parte and Nuevo Mercurio-c meteorites with spectra CL of “apatite.” Moreover, trying to understand these spectra by matching them together with other terrestrial phosphate patterns, we cannot extract a straight full conclusion (Fig. 4d), as follows: (i) Both spectra CL of “apatite” from Cuarta Parte and Nuevo Mercurio-c are similar, and very probably formed by similar genetic planetary histories and analogous composition. (ii) Selecting one terrestrial apatite from our spectra CL database composed by circa 100 spectra, we find a massive hydrothermal fine-grained mass of white color from Puebla de los Infantes (Toledo, Spain). The longer wavelength region can be easily explained as the maximum peak attributed to Mn²⁺ activators in structural positions of Ca²⁺. Very difficult is the UV-blue region, which does not match exactly. (iii) In the next step, we selected biological pure dentine as a pure

hydroxyapatite without REE traces and very low amount of biological collagen that is luminescent, the so-called “Casiones” sample. Obviously the poor structural crystalline state collapses the Mn^{2+} peak into a similar UV-blue spectrum. (iv) In the following step, we selected brazilianite without Ca^{2+} positions and without red-IR emissions since it is sodium-aluminum-phosphate without calcium. In this last case, the UV-blue region improves the spectra CL matching, probably because the meteorite-apatites have aluminum and sodium in their chemical analyses, and some related intrinsic luminescence defects can be formed in both phosphate structures. However, the coupled chemical presence of silicon could explain additional oxygen defects coupled to the silicate lattices. (v) A final additional conclusion for these “apatites” is that they do not show spectral CL evidence of REE in apatite structure of other apatite-REE-rich material such as the well-known cases of the international patterns of Durango or Jumilla apatites.

CONCLUSIONS

Mexican chondrites from different falls display calcium phosphates with similar spectra CL patterns of merrillite and apatite mineral phases. Merrillite and apatite are easily separated by the techniques used in Raman, CL, and EDS chemical analyses. Moreover, CL is a powerful technique for exciting light emission from intrinsic relaxations, impurities, and imperfections in the outer few microns of the surface of minerals. Accordingly, the spectra CL patterns of the analyzed extraterrestrial calcium phosphates in Mexican chondrites are similar to each other and different in comparison with $Ca-PO_4$ terrestrial analogues. These similarities among themselves point to analogous genetic planetary histories and comparable compositions. We cannot select the same spectrum CL from among more than 100 terrestrial apatites. Concerning extraterrestrial spectra CL of merrillite grains, we find that they are similar to the terrestrial mineral monazite-(Ce). The special extraterrestrial genetic conditions of the calcium phosphates provide special chemical impurities such as aluminum and sodium presence in the $Ca-PO_4$ structures producing a spectra CL similar to the structural region, that is, UV-blue emission similar to those

observed in the sodium-aluminum phosphate brazilianite.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge Dr. Margarita Reyes Salas for loaning the meteorites' thin sections. We are grateful to the Spanish project CGL2010-17108 for the financial support.

REFERENCES

1. Shannon, E. V.; Larsen, E. S. Merrillite and chlorapatite from stony meteorites. *American Journal of Science* **1926**, *9*, 250–260.
2. VanSchmus, W. R.; Ribbe, P. H. Composition of phosphate minerals in ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1969**, *33*, 637–640.
3. Reed, S. J. B.; Smith, D. G. W. Ion probe determination of rare earth elements in merrillite and apatite in chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* **1985**, *72*, 238–244.
4. Roeder, P. L.; MacArthur, D.; Ma, X. P.; Palmer, G. R.; Mariano, A. N. CL and microprobe study of rare-earth elements in apatite. *American Mineralogist* **1987**, *72*, 801–811.
5. Crozaz, G.; Zinner, E.; Delaney, J. S. Rare earth element concentrations of mesosiderite merrillite. *Meteoritics* **1985**, *20*, 629–630.
6. Reisfeld, R.; Gaft, M.; Boulon, G.; Panczer, G.; Jørgensen, C. K. Laser-induced luminescence of rare-earth elements in natural fluor-apatites. *Journal of Luminescence* **1996**, *69*, 343–353.
7. Blanc, P.; Baumer, A.; Cesbron, F.; Onenstetter, D.; Panczer, G. Systematic CL spectral analysis of synthetic doped minerals: Anhydrite, apatite, calcite, fluorite, scheelite and zircon. In *CL in Geosciences*. Pagel, M., Barbin, V., Ohnentetter, D., Eds.; Springer Verlag: Berlin, 2000; pp 127–160.
8. Barbarand, J.; Pagel, M. CL study of apatite crystals. *American Mineralogist* **2001**, *86*, 473–484.
9. Götze, J. CL of lunar minerals and rocks. In *Micro-Raman Spectroscopy and Luminescence Studies in the Earth and Planetary Sciences*. Gucsik, A., Ed.; A.I.P. Conference Proceedings 1163; pp 189–198.
10. Jolliff, B. L.; Hughes, J. M.; Freeman, J. J.; Zeigler, R. A. Crystal chemistry of lunar merrillite and comparison to other meteorite and planetary suites of whitlockite and merrillite. *American Mineralogist* **2006**, *91*, 1583–1595.
11. Hughes, J. M.; Jolliff, B. L.; Gunter, M. E. The atomic arrangement of merrillite from the Fra Mauro Formation, Apollo 14 lunar mission: The First structure of merrillite from the Moon. *American Mineralogist* **2006**, *91*, 1547–1552.
12. Hughes, J. M.; Jolliff, B. L.; Rakovan, J. The crystal chemistry of whitlockite and merrillite and the dehydrogenation of whitlockite to merrillite. *American Mineralogist* **2008**, *93*, 1300–1305.
13. Segalenti, L.; Raféls, M.; Lee-Thorp, J. L.; Maurer, A. F.; Renard, M. CL tools provide clues to depositional history in Miocene and Pliocene mammalian. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **2008**, *266*, 246–253.
14. Chen, M.; Wopenka, B.; Xie, X.; ElGoresy, A. A new high-pressure polymorph of chlorapatite in the shocked Sixiankou (L6) chondrite. *Lunar and Planetary Science* **1995**, *XXVI*, 237–238.
15. Xie, X.; Minitti, M. E.; Chen, M.; Mao, H.; Wang, D.; Shu, J.; Fei, Y. Natural high pressure polymorph of merrillite in the shock veins of the Suizhou meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**(13), 2439–2444.
16. Llorca, J.; Trigo-Rodríguez, J. M. Raman spectroscopy of merrillite in Villalbeto de la Peña L6 ordinary chondrite. *Lunar and Planetary Science* **2006**, *XXXVII*; abstract 1055.

This article was downloaded by: [Javier Garcia-Guinea]

On: 17 October 2011, At: 23:49

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Spectroscopy Letters

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/Istl20>

Strong Calcite-Like Spectra Cathodoluminescence Emission from Allende Meteorite Cai Phases

Javier Garcia-Guinea^a, Laura Tormo^a, Oscar Azumendi^b, Javier Ruiz^b & Virgilio Correcher^c

^a Museo Nacional Ciencias Naturales, CSIC, Madrid, Spain

^b Dept. Geodinamica, Fac. C. Geologicas, Univ. Complutense, Madrid, Spain

^c CIEMAT, Madrid, Spain

Available online: 17 Oct 2011

To cite this article: Javier Garcia-Guinea, Laura Tormo, Oscar Azumendi, Javier Ruiz & Virgilio Correcher (2011): Strong Calcite-Like Spectra Cathodoluminescence Emission from Allende Meteorite Cai Phases, Spectroscopy Letters, 44:7-8, 516-520

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00387010.2011.610413>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Strong Calcite-Like Spectra Cathodoluminescence Emission from Allende Meteorite Cai Phases

Javier Garcia-Guinea¹,
Laura Tormo¹,
Oscar Azumendi²,
Javier Ruiz²,
and Virgilio Correcher³

¹Museo Nacional Ciencias
Naturales, CSIC, Madrid, Spain

²Dept. Geodinamica, Fac. C.
Geologicas, Univ. Complutense,
Madrid, Spain

³CIEMAT, Madrid, Spain

ABSTRACT Calcium–aluminum-rich inclusions (CAIs) of Allende CV3 chondrite were studied by Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM), Energy Dispersive Spectrometry (EDS), Backscattering (BS), and Spectra Cathodoluminescence (CL). CAI minerals show spectra CL curves exceeding the 450,000 a.u. with a large homogeneity along the white inclusions. CL curve features fit perfectly with terrestrial patterns of stressed specimens of weathered marble and limestone in which hydroxyl groups may be involved. Crypto-clusters of CaCO₃, undetectable by means of EPMA, EDS, and Micro-Raman techniques, coupled to the CAI phases are inferred from the spectral CL data and from the carbon and calcium contents provided by the EDS probe.

KEYWORDS Allende, Ca-Al inclusions (CAIs), calcite, cathodoluminescence, meteorite, spectra

INTRODUCTION

Allende CV3 chondrite fragments have been extensively studied during the past 40 years, including by thermoluminescence (TL) and cathodoluminescence (CL) techniques, being remarkable in obtaining 780 hits introducing the topic = Allende and topic = Meteorite in the databases = SCI-expanded of the ISE Web of Knowledge. This fact could be explained by the meteorite complexity from the perspectives of geology, astronomy and materials sciences, together with the advances of the analytical facilities allowing restudy specimens with improved techniques. Calcium–aluminum-rich inclusions (CAIs) found in the Allende CV3 chondrite are the oldest known materials formed in the solar system.^[1] CAIs are composed of a suite of Ca- and Al-rich minerals such as spinel, melilite, pyroxene, and anorthite, which are predicted to be the first to condense from a cooling gas of solar composition.^[2] Powdered fragments of the Allende meteorite, which fell in 1969 on Mexico, were initially studied from a thermoluminescent point of view (TL) to delineate its passage through the atmosphere.^[3] A large number of Allende studies have focused on their Ca-Al-rich inclusions.^[4–6] The strong luminescence sensitivity of these materials continues being the subject of

This submission was presented during the CORALS-2 Meeting on Micro-Raman Spectroscopy and Luminescence Studies in the Earth and Planetary Sciences, which was held between May 19 and 21, 2011, in Madrid, Spain. This is an invited paper for a special CORALS-2 GEO-SPECTROSCOPY issue of *Spectroscopy Letters*.

Received 8 July 2011;
accepted 10 July 2011.

Address correspondence to
Javier Garcia-Guinea, Museo Nacional
Ciencias Naturales, CSIC, 28006
Madrid. E-mail:
Javier.Garcia.Guinea@csic.es

TL studies on pulverized aliquots, that is, luminescence techniques nonspectrally and nonspatially resolved.^[7] In the 1990s, improved CL imaging devices coupled to spectra CL detectors allowed performing more precise measurements on Allende chondrite minerals.^[8] Recent studies on CL and Electron Probe Micro-Analysis (EPMA) of anorthite in Allende CAIS differentiate CL-bright and CL-dark domains, being those dark areas enriched in MgO (0.19 vs. 0.11 wt%) and Na₂O (0.12 vs. 0.08 wt%) compared to CL-bright domains, to discriminate differences in alteration histories.^[9] Minerals identified in Allende CAIS are anorthite, diopside, fassaite, hibonite, melilite, spinel, perovskite, grossular, monticellite nepheline, sodalite, and wollastonite.^[10] Occasionally, calcite is also cited in Allende CAI as a secondary phase together with hydrous silicate glass.^[11] Concerning the spectra luminescence of calcite, we previously studied the crystal field effects on the luminescence of manganese in carbonate lattices, focusing the work on the orange-red spectrum region.^[12] Nowadays the publications on calcite luminescence continue giving emphasis to the importance of the Mn²⁺ activators in Ca²⁺ positions^[13] since many calcite specimens exhibit large red-orange luminescence emission and negligible or no luminescence in the UV-blue region of the spectrum. However, it is not the case of stressed calcite samples with hydroxyl groups, for example, limestone with maxima at 380 nm^[14] or weathered marble.^[15] Similar luminescent behavior is observed in stressed calcite chips under cryogenic conditions during the experimental CL measurements in which calcite spectra show enlargement of the CL emission in the UV-blue region of the spectrum. The present work is important since it includes strong spectra CL of calcite, not previously studied in Allende meteorite, together with terrestrial counterparts. These high-sensitivity spectra CL of calcite will be useful for both further researching paths, nondestructive CL analyses of meteorites, and studies on relationships between calcite defects and luminescence emission in the ubiquitous terrestrial materials calcite, marble, and limestone.

OBJECTIVE

Objective of this work is to study the spectra luminescence emission of the Allende Ca-Al-rich inclusions under the ESEM-EDS-CL system. The recorded

spectra CL of these mineral phases reach photonic emissions up to half of a million arbitrary units, exhibiting a great homogeneity by chemically different calcium-aluminum-silicate phases as observed under both EDS probe and backscattering image.

MATERIALS AND METHODS

These works must be performed by nondestructive methods on an Allende CV3 Chondrite from the Museo Nacional Ciencias Naturales (MNCN) of Madrid. The microscopically observation, chemical analyses, and CL measurements, such as spectral curves, panchromatic plots, and monochromatic plots were performed by ESEM-EDS using an ESEM Inspect FEI Quanta microscope (FEI, Netherlands) on the Allende Meteorite, at low vacuum mode without coating to keep the way open out to the CL emission, using a CL detector Gatan MonoCL3 series 900 (Gatan, UK) with a PA-3 photomultiplier (PMT) attached to the ESEM. The PMT covers a spectral range from 185 nm to 850 nm, being most sensitive in the blue parts of the spectrum. A retractable parabolic diamond mirror and a photomultiplier tube are used to collect and amplify luminescence. Samples were positioned ~15 mm beneath the bottom of the CL mirror assembly. The excitation for CL measurements was provided at 25 kV electron beam. The high sensitivity of the photomultiplier tube gives much improved noise performance over the standard tubes. The very high quantum efficiency of the PMT together with the high luminescence sensitivity of the phases of Allende CAIS produces undesirable signal saturations since the specimen emits light above 450,000 a.u. We must recalculate the analytical conditions for the CL measurements to circumvent the PMT saturation by reducing the spot diameter of the electron gun, controlling the resultant spectra CL curve (Fig. 1). Initially, the maxima CL emission at approximately 340 nm recorded on silicate samples together with the intrinsic crystalline strain of the CAI minerals as produced by nonbridging-oxygen or silicon vacancy hole centers associated with Si-O strained structures misled us, as we observed in many other silicate cases under the cryogenic stress of the analytical measurements.^[16]

RESULTS

Figure 2 shows a repolished section of the Allende CV3 chondrite fragment of the MNCN institution

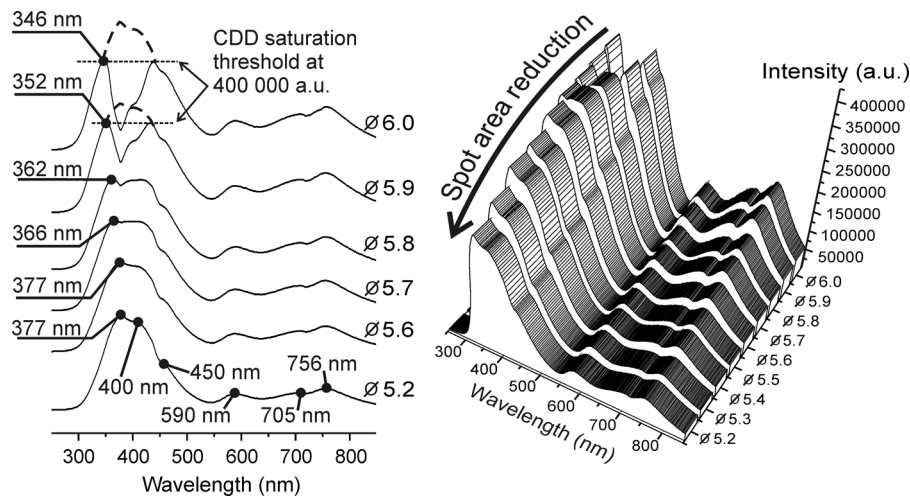


FIGURE 1 Spectra CL curves of an Allende CAI phase taken at different diameter spots of electron gun. Note the decrease of the CL emission as a function of the spot reduction. The visible spectral shift of the maxima peak changes from 346 to 377 nm.

(Madrid, Spain) together with the analytical routine performed under ESEM-EDS.

In accordance with simplest CL theory assumptions to obtain exciting light emission from intrinsic relaxations, impurities, and imperfections in the outer few microns of the surface of insulating and semiconducting materials, we selected the white

masses as the best luminescent materials, that is, the Ca-Al-rich inclusions of white CAIS (Fig. 2b). Under the BS probe of the ESEM microscope, we observed the well-know large compositional and textural variability of the CAI phases (Fig. 2c).

Accordingly, we explored both phenocrystals (Fig. 2d-1) and background polycrystalline matrix (Fig. 2d-2,3) and (Fig. 2e-4). The EDS probe shows chemical compositions suggesting Ca-aluminosilicates such as anorthite and melilite and variable amounts of carbon, which mask the theoretical formulae (Fig. 2's table). Later, we use this initial exploration to perform spectral CL measurements by panchromatic plots and spot CL recordings.

DISCUSSION

We record spatially resolved and spectrally resolved CL measurements using spectral CCD detectors in high-sensitivity MonoCL3 photomultiplier with very high quantum efficiency, together with the intrinsic high luminescence sensitivity of the CAIS phases of Allende chondrite. The resultant spectral CL emissions overtake the 450,000 a.u. It is very interesting that just observing the large intensity of the CL emissions detected the large uniformity of the spectral CL curves along different CAI phases classified in situ by the BS and EDS analyses (Fig. 3a). Additionally, we experienced a bigger and last surprise in fitting these CL curves recorded from Allende CAI phases with other similar curves taken from terrestrial marble and limestone

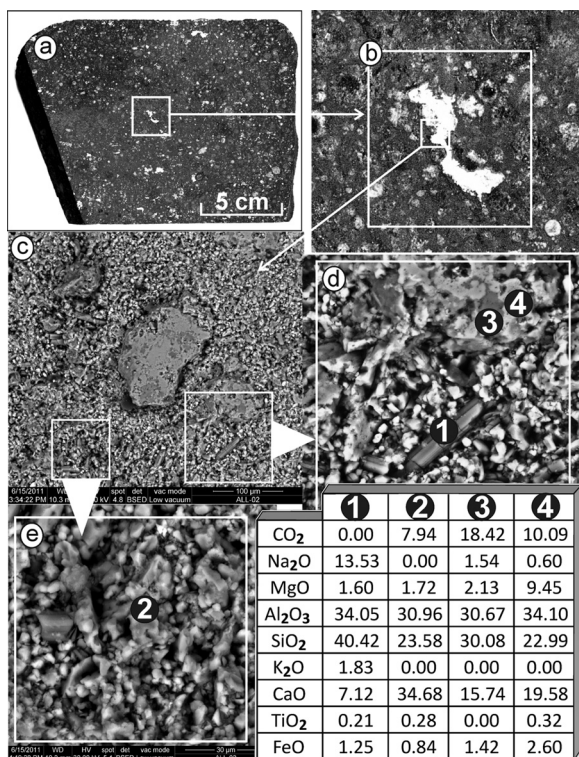


FIGURE 2 (a) Allende CV3 chondrite slice. (b) Detail of a white CAI inclusion. (c) BS-ESEM image with phenocrystals and matrix of Ca-Al-silicates. (d) & (e) Details of the EDS spot analysis positions and table of EDS chemical analyses of these spots.

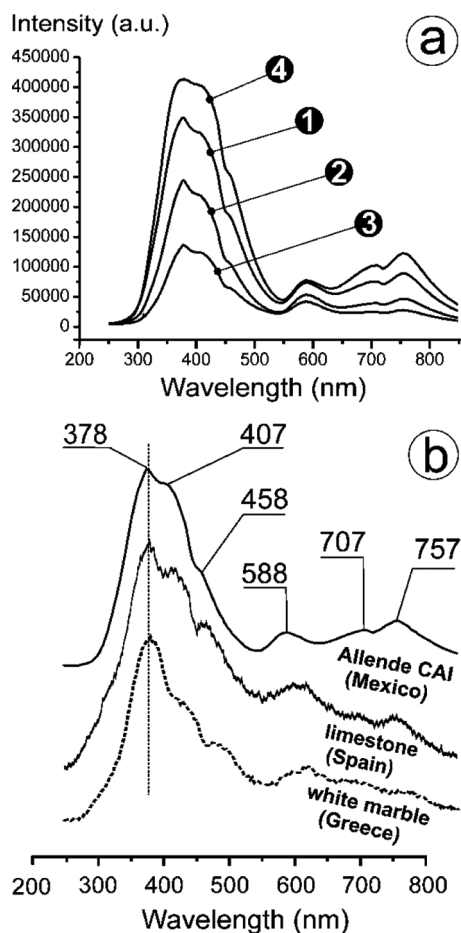


FIGURE 3 (a) Spectra CL plots taken from different CAI phases of the Allende CV3 chondrite. The experimental spectra CL curves are similar despite the different phases observed through the BSE grey tones and analyzed with the EDS probe. (b) CL-CAI Allende plot compared with terrestrial marble and limestone.

(Fig. 3b), that is, carbonated rocks formed by calcite microcrystals. A simplistic conclusion would be to state that we found calcite phase in the Allende CAIS, but we cannot detect calcite clearly by the EDS probe. These spectral CL curves of calcite-like shape need detailed explanations provided by our previous experimental knowledge from studying calcite luminescence together with some useful references. The common factor of these calcite-like CL curves, that is, in limestone and marble samples, is the existence of crystalline stress, which supports probable oxygen deficient centers (ODC) and nonbridging oxygen hole centers (NBOHC) in the calcite lattice. In sedimentary hydrated limestone or weathered marble, the hydroxyl groups (OH)⁻ operate as oxygen-defect precursors, for example, C—O or Ca—O bonds, linked to grain surfaces producing large concentration of impurity defects at grain boundaries and

cracks, very similar to the opals case.^[17] Two features support this theory, as follows. First, one feature is the general behavior of insulator materials without strong activators to enlarge their luminescence emissions of the UV-region of the spectrum under the analytical stress in cryogenic conditions (paper 340 nm). Conversely, under stress, they restrain the emission intensities associated with point defects in the orange-red-IR region of the spectrum. Second, the burial supports the idea that the UV-band of the photoluminescence spectra of white marble surfaces being observed and that the soil acidity is a critical factor with a total absence of the blue-green emission (380–530 nm) at pH values lower than six.^[15] This feature supports our suggested model that since we removed the hydroxyl groups, as oxygen-defect precursors (more acidity) in the outers of the CaCO₃ lattices, the stress and the UV-blue luminescence of the sedimentary hydrated limestone or weathered marble dropped. Concerning the spectra CL curves of the Allende CAI, we suggest a similar model assuming the following features: (i) more stress, that is, more CL intensity; (ii) less (OH)⁻ groups, that is, endogenous geological origin without weathering; (iii) no clear detection of calcite crystals described in previous works as a secondary phase together with hydrous silicate glass;^[11] (iv) C—O or Ca—O bonds linked to the Ca-Al-Inclusion surfaces; (v) substitutional divalent cations, that is, Mn²⁺, Fe²⁺ in calcium crystallographic positions; (vi) existence of variable amounts of carbon element detected by EDS-ESEM (see EDS analyses in Figure 2's table); and (vii) existence of important amounts of calcium element. The model here enclosed predicts the existence of crystalline stress and unidentified crypto-clusters of calcite in the CAI phases. Additional survey by electron microscopy seems necessary to identify accurately the origin of the emission defects of these important spectral CL curves.

CONCLUSIONS

Calcium–aluminum-rich inclusions (CAIs) of Allende meteorite show intense spectra cathodoluminescence emission with a homogeneous curve pattern similar to other terrestrial CL patterns of stressed specimens of weathered marble and limestone in which hydroxyl groups could be involved. The inferred crypto-clusters of undetectable calcite

associated to these CL emission centers will be the subject of further research.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to the Spanish project CGL2010-17108 for the financial support.

REFERENCES

1. Petaev, M. I.; Jacobsen, S. B. Petrologic study of SJ101, a new forsterite-bearing CAI from the Allende CV3 chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2009**, *73*(17), 5100–5114.
2. Grossman, L. Condensation in the primitive solar nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1972**, *36*, 597–619.
3. Sears, D. W.; Mills, A. A. Thermoluminescence studies of the Allende meteorite. *Earth and Planetary Science Letters* **1974**, *22*, 391–396.
4. Barber, D. J.; Martin, P. M. The microstructure of minerals in coarse-grained Ca-Al-rich inclusions from the Allende meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1984**, *48*, 769–783.
5. Elgoresy, A.; Armstrong, J. T.; Wasserburg, G. J. Anatomy of an Allende coarse-grained inclusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1985**, *49*, 2433–2444.
6. Stolper, E.; Paque, J. M. Crystallization sequences of Ca-Al-rich inclusions from Allende: The effects of cooling rate and maximum temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1986**, *50*, 1785–1806.
7. Guimon, R. K.; Sears, D. W. G. Thermoluminescence and metamorphism of Allende and its CAI. *Meteoritics* **1986**, *21*, 381–382.
8. Steele, I. M. Digitized cathodoluminescence imaging of minerals. *Scanning Microscopy* **1991**, *5*(3), 611–618.
9. Fagan, T. J.; Kitou, H.; Tasai, Y. Cathodoluminescence of anorthite in two type b CAIs from Allende: Contrasting alteration patterns. *L. P. I. Proceedings of the 71st Annual Meteoritical Society Meeting* **2008**, *5222*, 1.
10. Fagan, T. J.; Guan, Y.; Macpherson, G. J. Al-Mg isotopic evidence for episodic alteration of Ca-Al-rich inclusions from Allende. *Meteoritics & Planetary Science* **2007**, *42*(7–8), 1221–1240.
11. Paque, J. M.; Beckett, J. R.; Ishii, H. A.; Aleon-Toppini, A. The formation of boundary clinopyroxenes and associated glass veins in type B1 CAIs. *Meteoritics & Planetary Science* **2009**, *44*(5), 665–687.
12. Calderon, T.; Townsend, P. D.; Beneitez, P.; Garcia-Guinea, J.; Millan, A.; Rendell, H. M.; Tookey, A.; Urbina, M.; Wood, R. A. Crystal field effects on the thermoluminescence of manganese in carbonate lattices. *Radiation Measurements* **1996**, *26*, 719–731.
13. Gaft, M.; Nagli, L.; Panczer, G.; Waychunas, G.; Porat, N. The nature of unusual luminescence in natural calcite CaCO₃. *American Mineralogist* **2008**, *93*, 158–167.
14. Galloway, R. B. Limestone: Some observations on luminescence in the region of 360 nm. *Radiation Measurements* **2003**, *37*(2), 177–185.
15. Polikreti, K.; Christofides, C. The role of humic substances in the formation of marble patinas under soil burial conditions. *Physics and Chemistry of Minerals* **2009**, *36*(5), 271–279.
16. Garcia-Guinea, J.; Correcher, V.; Sanchez-Munoz, L.; Finch, A. A.; Hole, D. E.; Townsend, P. D. Luminescence emission band at 340 nm of stressed tectosilicate lattices. *Nuclear Instruments & Methods Physics Research A* **2007**, *580*, 648–651.
17. Stevens-Kalceff, M. A.; Thorogood, G. J.; Short, K. T. Charge trapping and defect segregation in quartz. *Journal of Applied Physics* **1999**, *86*(1), 205.

Meteoritos españoles del Museo Nacional de Ciencias Naturales

J. García Guinea^{1,2}, C. Martín Escorza², M. Fernández Hernán², L. Sánchez Muñoz³, V. Correcher³, B. Sánchez Chillón², L. Tormo²

RESUMEN

El objetivo de este estudio es recopilar los datos históricos conocidos más relevantes sobre meteoritos españoles incorporando las novedades que está generando el importante meteorito de Villalbeto (Palencia, 4 de enero de 2004), incluyendo análisis originales en el microscopio electrónico ambiental de barrido (ESEM) realizados en el Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN), nuevos testimonios humanos y nuevas observaciones de campo, con algunas fotografías inéditas del meteorito. El superbólido del 4 de enero de 2004 fue un fenómeno geológico de importancia trascendental, estuvo acompañado de sonidos, una estela persistente de 30 minutos y más de 32 fragmentos documentados. La masa entrante se pudo determinar independientemente por su luminosidad, por detección sísmica, por detección infrasónica y por radioisótopos, coincidiendo todos los métodos en unos 750 kilogramos y menos de un metro de diámetro. Entró en la atmósfera terrestre a 61.000 kilómetros por hora y estalló a unos 28 kilómetros de altura esparciendo fragmentos en un área elíptica de unos 20 x 6 kilómetros en el norte de Palencia.

Palabras clave: Meteoritos, España, Villalbeto, Bolido, Historia.

ABSTRACT

Aims of this work are to collect relevant historical data on Spanish meteorites together with the recent data provided by novelties which are being generated from the important meteorite fall of Villalbeto (Palencia at 2004, January, 4th.). Here are also included new observations performed by ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy) in the Spanish Museo Nacional de Ciencias Naturales of Madrid (MNCN), new private information and new field observations together with original pictures of the Villalbeto fragments. The impressive fireball of January 4, 2004 was an important geological phenomenon escorted by audible booms, colour, a persistent path of 30 minutes and a production of more than 32 known fragments. The initial entrance magnitude mass was independently determined by photometric, seismic, infrasound and radioisotopes data matching on 750 kg, size less than 1 m of diameter, and 60 000 km/h in the entrance time. A massive fragmentation occurred at a height of 28 km produced a meteorite strewn field of 20x6 km in the northern of Palencia.

Key words: Meteorites, Spain, Villalbeto, Bolide, History.

Introducción. Colección del Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC)

La Colección de Meteoritos del Museo Nacional de Ciencias Naturales de Madrid consta de más de 240 especímenes que corresponden a unos 160 meteoritos diferentes. La colección fue iniciada por el Marqués de Socorro, tomando como base algu-

nos ejemplares antiguos que se encontraban en el Museo junto con intercambios y compras que realizó. Esta colección, según datos de Fernández Navarro (1923) indica que (i) en 1886 constaba de 68 ejemplares que procedían de unas 64 localidades, (ii) cuando Calderón se hizo cargo en 1895 de la sección de Mineralogía su número aumentó. En 1916 figuran ya 99 ejemplares de 94 localidades

¹ Correspondencia: guinea@mncn.csic.es.

² Museo Nacional de Ciencias Naturales. C/ José Gutiérrez Abascal, 2. Madrid 28006.

³ CIEMAT. Avenida Complutense, 22. Madrid 28040.

Tabla 1.—**Meteoritos españoles en el Museo Nacional de Ciencias Naturales**
(Datos extraídos de Muñoz-Espadas, 2002)

Meteorito	Clasificación	Fecha	Gramos	Número de ejemplares
Villalbeta (Palencia)	Condrita L6	4 de enero de 2004	~300	4
Reliegos (Leon)	Condrita L5	28 de diciembre de 1947	10.109	3
Olmedilla Alarcón (Cuenca)	Condrita H5	26 de febrero de 1929	36.320	5
Ojuelos Altos (Córdoba)	Condrita L6	10 de diciembre de 1926	4.606	2
Olivenza (Badajoz)	Condrita LL5	19 de junio de 1924	50.076	5
Colomera (Granada) (H)	Siderit Octae IIE	5 de noviembre de 1912	120.342	4
Garraf (Barcelona) (H)	Condrita L6	Junio de 1905	7,8	1
Gerona (Gerona) (H)	Condrita H5	1899	52,6	1
Quesa (Valencia)	Sin clasificar	1 de agosto de 1898	8,5	1
Madrid (Madrid)	Condrita L6	10 de febrero de 1896	18,5	1
Los Martínez (Murcia)	Condrita L6	Mayo de 1894	20	1
Guareña (Badajoz)	Condrita H6	20 de julio de 1892	32.905	4
Cabezo Mayo (Murcia)	Condrita L6	18 de agosto de 1870	132	1
Cangas Onís (Asturias)	Condrita H5	6 de diciembre de 1866	10.500	1
Sevilla (Sevilla)	Condrita LL4-6	1 de noviembre de 1862	61	2
Cañellas (Barcelona)	Condrita H4	14 de mayo de 1861	454,6	5
Molina Segura (Murcia)	Condrita H5	24 de diciembre de 1858	112.500	1
Oviedo (Asturias)	Condrita H5	5 de agosto de 1856	10	2
Nulles (Tarragona)	Condrita H6	5 de noviembre de 1851	4.372	9
Barea (Rioja)	Mesosiderito	4 de julio de 1842	988	3
Sena (Huesca)	Condrita H4	Noviembre de 1773	1.688	3

distintas. En 1923 el Museo poseía 168 meteoritos, representantes de 131 caídas (Navarro, 1923). En 1986 el listado de la colección de meteoritos contenía 217 muestras de más de 155 meteoritos diferentes (King *et al.*, 1986) y en el año 2002 de 299 muestras de 159 meteoritos (Muñoz-Espadas *et al.*, 2002) (véase tabla 1). Existen algunas publicaciones-catálogo de la colección de meteoritos del MNCN, o sobre otros aspectos más generales o colectivos de la misma, entre ellos se pueden citar los de Casanova *et al.* (1987, 1990); Martínez-Frías *et al.* (1989), Martín Escorza (1987, 2004) o Muñoz-Espadas *et al.* (2002). En enero de 2004 entraron en la Colección del Museo los ejemplares del Meteorito de Villalbeta (Palencia) donados por los autores de este trabajo (JGG y MFH). Con las nuevas adquisiciones conseguidas en la Feria de Tucson (Arizona, USA) la colección del MNCN alcanza los 340 especímenes.

La entrada de nuevos meteoritos de España podría suponer un problema legal de pertenencia porque no existe legislación o normativa alguna que consigne que los meteoritos caídos o hallados tengan que ser archivados en el Museo Nacional de Ciencias Naturales de España, por lo que, con la legislación vigente en la mano, teóricamente tendríamos que dar por cerrada la colección de meteoritos españoles del MNCN (fig. 1).

Descriptiva: meteoritos españoles

Villalbeta de la Peña (2004, Palencia)

Introducción

En la tarde del domingo 4 de enero de 2004 a las 16.46.45 horas TUC (Tiempo Universal Coordinado) un impresionante bólido con destellos más intensos que la luna llena fue observado por miles de personas desde la mitad norte peninsular de España y Portugal y suroeste de Francia. Del objeto inicial, con una masa pre-atmosférica aproximada de media tonelada, han sido recuperados unos 30 meteoritos, los primeros en territorio español en más de 57 años (desde 1947 Reliegos, León). El extraordinario brillo del meteoro favorecía su visibilidad a plena luz del día durante escasos segundos que afortunadamente permitió tomar varias fotografías (fig. 2a) e incluso un fragmento de vídeo doméstico que emitió TV1. Otra fotografía recoge el momento de la fragmentación a baja altura sufrida por el bólido (fig. 2b); pocos días después pudimos ratificarlo sobre el terreno muestreando fragmentos con cortezas de doble fusión en las cercanías de Villalbeta (fig. 2c). Sin lugar a dudas, el superbólido del 4 de enero de 2004 ha sido uno de los fenómenos geológicos más importantes ocu-



Fig. 1.—Fotos de meteoritos caídos y hallados en España de la Colección de Meteoritos del Museo Nacional de Ciencias Naturales de Madrid. Ver datos de pesos, número de fragmentos, fechas de caídas y clasificación en tabla 1.

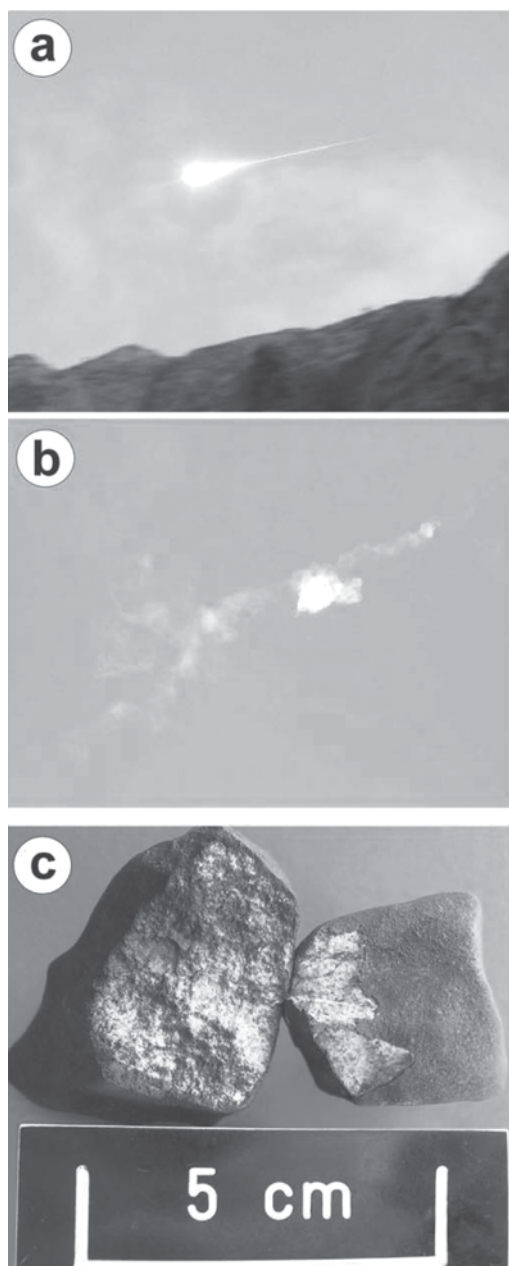


Fig. 2.—*a*) El bólido de 4 de enero de 2004 en pleno vuelo registrado desde las Hoces de Valdeteja (León). Imagen cortesía Salvador Díez y emitida en abierto por la Red de Investigación de Bólididos y Meteoritos. *b*) Apenas un minuto tras un impresionante relámpago «sin nubes de tormenta» y posterior estruendo oído por las familias del pueblo de Villalbeto de la Peña, fue captada esta imagen de la estela persistente dejada por el bólido en su tramo final. Imagen Jesús Martín tomada el 4 de enero de 2004 y emitida en abierto por Red de Investigación de Bólididos y Meteoritos. *c*) Fragmentos recogidos y muestreados por el autor (García Guinea) mostrando tres tipos de superficies: 1. Color oscuro de la costra de fusión; 2. Color claro del interior del meteorito al romperse contra una piedra del suelo; 3. Colores intermedios claros con manchas oscuras debidas a la formación de cortezas de fusión parciales por la escasa oxidación producida durante el corto recorrido desde su fragmentación en vuelo hacia el suelo.

rridos en España en los últimos tiempos. Su despliegue de color, los fenómenos sonoros asociados, su estela persistente durante más de treinta minutos, la profundización del material en la atmósfera y la aparición, una semana después en Villalbeto, de meteoritos asociados al bólido (figs. 3 a, b, c, d) han permitido documentar detalladamente el fenómeno.

Aparición y análisis de los primeros fragmentos Villalbeto

La recuperación de los primeros fragmentos tuvo lugar sobre las pistas de mármol blanco molido y apisonado del Pueblo de Villalbeto de la Peña (figs. 3c, d). El sábado 10 de enero de 2004 coincidieron paseando José Allende (vecino de Villalbeto), Abel Tarilonte (periodista que iba buscando meteoritos) y Jurgen Neu (comerciante alemán de meteoritos que había acudido por los mismos motivos). El «técnico» alemán llevaba imán, lupa y conocimientos necesarios para identificar los fragmentos; caminando los tres juntos, José Allende encontró sobre la pista un fragmento de 42,03 g y simultáneamente, Abel Tarilonte encontró otro de 21,76 g, el alemán encontró otro más y les corroboró su naturaleza y continuó la búsqueda durante varios días encontrando más fragmentos que facturó por vía postal a Alemania, según manifestó posteriormente a Abel Tarilonte en el aeropuerto de Barajas al preguntarle por las piezas recogidas. La tarde del día 15 de enero, Abel Tarilonte acudió al MNCN con su fragmento de 21,76 g para que algún investigador certificara su autenticidad y mostró una foto de la pieza en su lugar de origen sobre la pista apisonada. Javier García Guinea lo inspeccionó, certificó de visu su naturaleza de meteorito y le propuso realizar pruebas no destructivas de la pieza en el ESEM del Museo (microscopio electrónico de barrido) analizando sobre una raspadura previa que dejaba ver su interior de olivino. Durante el fin de semana del 17 al 18 de enero Abel viajó de Madrid a Villalbeto y compró el otro fragmento de 42,03 g a José Allende por unos 100 euros para poder negociar posteriormente. El lunes 19 de enero Laura Tormo, química operadora del ESEM del MNCN, analizó el ejemplar determinando silicato de magnesio; sulfuro de hierro y hierro-níquel, composición característica de un meteorito de tipo contrita, y se emitió una nota a la agencia EFE-Madrid comunicando el hallazgo del primer fragmento. Otras observaciones importantes que apuntan más hacia

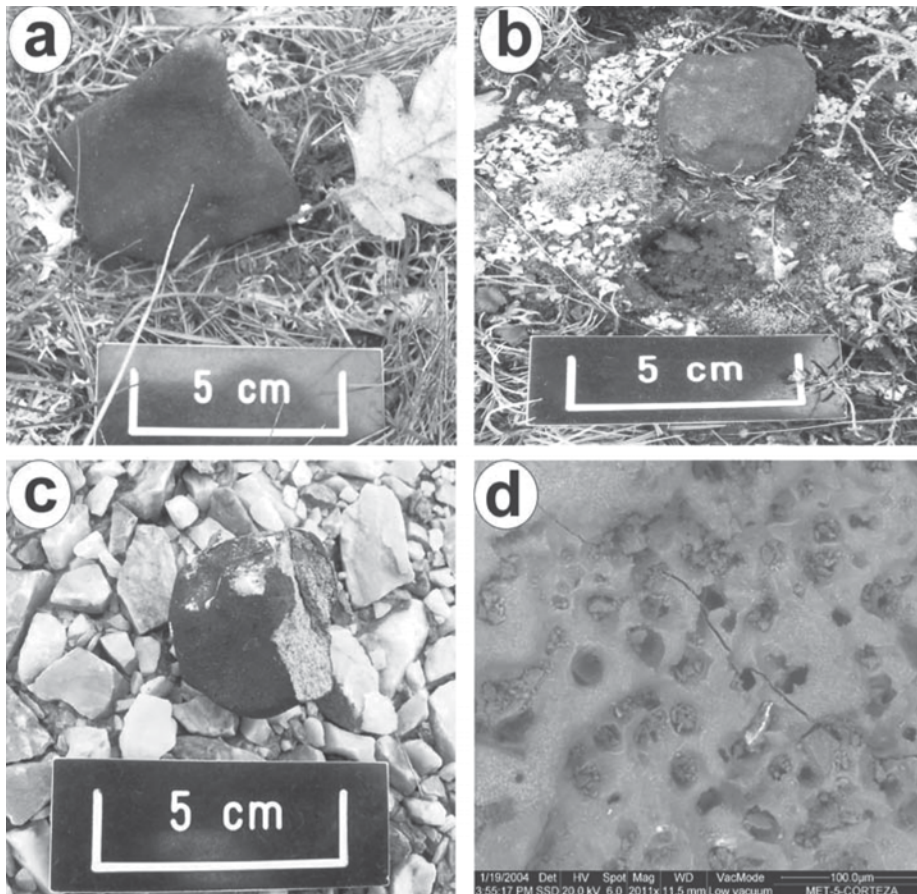


Fig. 3.—*a)* Meteorito de Villalbeto intacto, con la característica forma de pera aerodinámica, por haber impactado probablemente en una rama de árbol y después en una capa de nieve y hierba. *b)* Meteorito de Villalbeto recién extraído de su «cráter» de impacto. *c)* Meteorito de Villalbeto roto contra el firme de una pista de caliza y con polvo calizo blanco adherido en la zona de impacto. *d)* Foto al microscopio electrónico de barrido de la corteza de ese mismo meteorito de Villalbeto con los poros de salida de gases rellenos de la caliza de la pista.

«caída» que hacia «hallazgo» son: 1) la posición temporal sobre pistas apisonadas en noviembre de 2003; 2) la exposición ambiental de hierro nativo sin oxidar; 3) la entrada de calcita dentro de los cráteres de emisión de gases por efecto del choque contra la pista de caliza apisonada (fig. 3d, bajo ESEM); 4) las manifestaciones de los habitantes de Villalbeto sobre silbidos, vuelos de piedras y caídas de polvillo negro sobre los coches (fig. 4a, observaciones). El miércoles 21 de enero, hacia las 7 de la tarde, el periodista Abel Tarilonte comprobó que las autoridades del Museo o del CSIC, no le ofrecían la gran compensación económica que esperaba y se llevó las dos piezas de 21,76 g y de 42,03 g. Los autores García Guinea y Martín Fernández tomaron la determinación de salir a buscar meteoritos al día siguiente a las cinco de la madrugada con la única información del topónimo Villalbeto proporcionada

por Abel Tarilonte. Hacia las 12:00 horas pudieron encontrar un primer ejemplar sobre una pista de caliza apisonada en las cercanías del pueblo vecino (Tarilonte a unos 4 km), hacia las 16:00 horas otro ejemplar a unos 2 km del primero, continuaron hasta las 8 de la noche, y a cero grados, utilizando los faros del coche buscando infructuosamente entre los pueblos de Tarilonte y Villalbeto. La información con las coordenadas geográficas GPS de los hallazgos fue inmediatamente comunicada a los equipos de búsqueda de voluntarios de las agrupaciones Leonesa y Palentina de Astronomía dirigidos por José Vicente Casado, que estaban alejados sólo unos kilómetros, para sumar esfuerzos determinando una buena elipse de distribución de impactos antes de que los coleccionistas privados (alemanes y franceses incluidos) limpiaran la zona. Los equipos leoneses y palentinos siguieron buscando y lle-

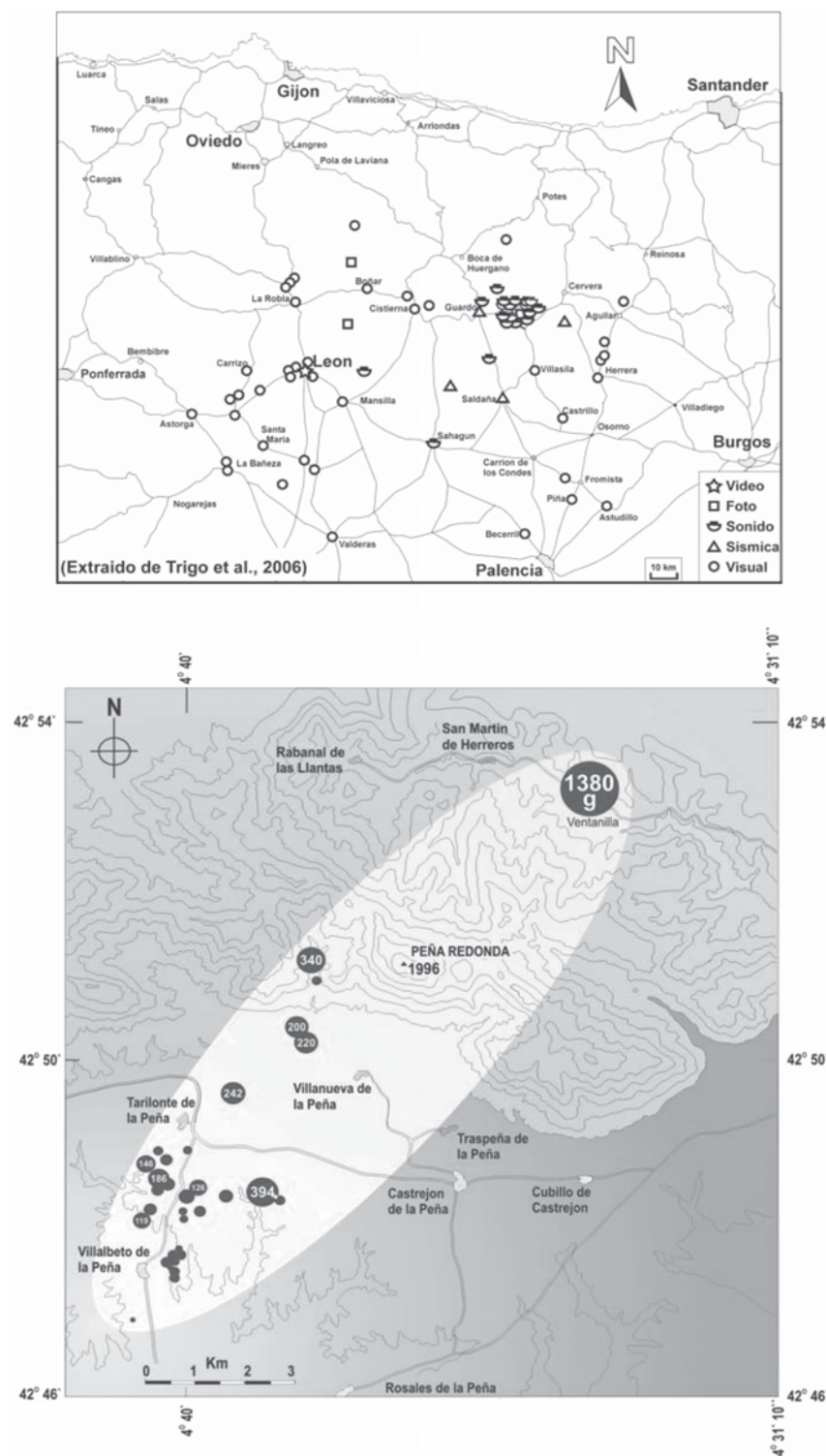


Fig. 4.—*Arriba*: mapa de distribución de informaciones (vídeos, fotos, sonidos, sísmicas, visuales) sobre el meteorito de Villabeto obtenida por el exhaustivo trabajo de los voluntarios de las agrupaciones Leonesa y Palentina de Astronomía dirigidos por José Vicente Casado, Josep Maria Trigo-Rodríguez y Jordi Llorca. *Abajo*: elipse de distribución de impactos realizada a partir de las posiciones GPS medidas por dos equipos de búsqueda de fragmentos dirigidos por José Vicente Casado (León) y por Javier García Guinea (MNCN, Madrid) más los datos de otros muestreos (franceses y alemanes) aportados por la Red de Investigación de Bóldos y Meteoritos (doctor Trigo-Rodríguez).

garon a recoger otros seis o siete fragmentos más. La búsqueda continuó varios fines de semana más, con más gente ayudando, hasta llegar a encontrar un total de siete meteoritos, que fueron donados a los museos nacionales (MNCN) y autonómicos (Valladolid) más las secciones enviadas a analizar a California (Dr. Trigo) y Barcelona (Dr. Llorca), los únicos que mostraban interés por analizar los meteoritos. Finalmente, se consiguió conocer unas 30 coordenadas GPS, con sus pesos respectivos, sumando un total aproximado de 4,6 kg, lo que nos permitió dibujar una buena elipse de distribución de impactos (fig. 4b) que ayuda a definir la trayectoria de caída del bólido.

Determinaciones analíticas sobre el bólido y composición del meteorito

Es la primera vez que se determina la masa de un objeto entrante con cuatro métodos independientes (luminosidad, detección sísmica, detección infrasónica y radioisótopos), y coinciden en una cifra de unos 750 kg de la masa origen. El objeto, que medía algo menos de un metro de diámetro, llevaba, a su entrada en la atmósfera terrestre, una velocidad de casi 61.000 kilómetros por hora. La enorme presión por el rozamiento con la atmósfera hizo que estallara a unos 28 kilómetros de altura y que los restos se esparcieran en un área elíptica de 20 x 6 km ocupando unos 100 kilómetros cuadrados (Llorca *et al.*, 2005). Los análisis de los fotogramas del vídeo doméstico han permitido calcular una magnitud absoluta del bólido aproximada de -18 ± 1 (Trigo-Rodríguez *et al.*, 2006). La onda de aire asociada fue registrada por una estación sísmica francesa a 90 km de distancia y por una estación de infrasonidos situada a 750 km al NE de la trayectoria del superbólido. Se pudo calcular la energía de la potente explosión de 0,02 kilotonnes que se produjo en la atmósfera y el tiempo que transcurrió desde que el objeto salió despedido de su asteroide progenitor (probablemente tras la colisión entre dos asteroides), hace unos 48 millones de años (Llorca *et al.*, 2005). A partir de precisas calibraciones astronómicas, Trigo-Rodríguez *et al.* (2006) han determinado la trayectoria atmosférica del meteorito. La velocidad inicial del bólido calculada con 86 fotogramas del vídeo doméstico fue de $16,9 \pm 0,2$ km/s y la altura terminal del bólido fue de $22,2 \pm 0,2$ km/s. La órbita heliocéntrica del meteorito radica en el plano eclíptico ($i = 0,0 \pm 0,2^\circ$) con una distancia de perihelio de $0,860 \pm 0,007$ UA y un

semieje mayor de $2,3 \pm 0,2$ UA. Por este motivo, el cuerpo progenitor del meteorito de Villalbeto proviene del Arco Principal. El análisis del bólido de Villalbeto ha permitido estudiar la novena órbita conocida de un meteorito en el Sistema Solar (Trigo-Rodríguez *et al.*, 2006). El peso específico del meteorito de Villalbeto es de $3,42 \text{ g cm}^{-3}$, situado entre los márgenes $3,40 \pm 0,15 \text{ g cm}^{-3}$ de las condritas de tipo L6 (Wilkinson *et al.*, 2000). Presenta numerosas venillas de choque o estrés tectónico.

La caracterización del meteorito de Villalbeto se completó con el estudio de su respuesta termoluminiscente (TL), se trata de la emisión de luz procedente de un sólido cuando es calentado. Para que este proceso tenga lugar es necesario que previamente el material haya absorbido energía de radiación. La curva de TL natural del meteorito presenta un máximo de gran intensidad centrado a 320°C debido, principalmente, a la exposición de esta fase polimineral (olivino, plagioclasa, fosfatos, etc.) a radiación cósmica (protones y neutrones) y al decaimiento de los radioisótopos cosmogénicos (^{22}Na , ^{48}V , ^{51}Cr , ^{54}Mn , etc.). Las curvas de TL obtenidas a partir de la corteza de fusión no mostraban señal alguna; esta respuesta se debe a que la muestra, al entrar en contacto con la atmósfera terrestre, alcanzó temperaturas muy altas que hicieron desaparecer dicha señal. Es decir la TL de la parte más externa del meteorito sufrió una «puesta a cero». Al mismo tiempo esta fina película vítrea actuó como aislante térmico protegiendo las fases minerales de las altas temperaturas y evitando el borrado de la señal luminiscente.

En un trabajo previo (Llorca *et al.*, 2005), ya indicamos que desde el punto de vista composicional, el meteorito de Villalbeto contiene ~2-3% (volumen) de Fe-Ni metálico en forma de kamacita ($6,9 \pm 0,5\%$ Ni, $1,0 \pm 0,1\%$ Co en peso), taenita ($37,6 \pm 1,9\%$ Ni, $0,3 \pm 0,05\%$ Co), y plessita. La composición de la troilita es muy homogénea ($63,3 \pm 0,2\%$ Fe, $36,7 \pm 0,2\%$ S). Los análisis por microsonda del olivino (Fa $24,2 \pm 0,2$ mol%) y del piroxeno cálcico (Fs $20,3 \pm 0,2$, Wo $1,6 \pm 0,2$ mol%) lo sitúan en el grupo de condritas de tipo L (Fa 23,0-25,8, Fs 18,7-22,6); Rubin (1990); Gomes *et al.* (1980). Aunque la composición principal de la cromita difiere algo de las cromitas tipo L, los óxidos están en el grupo de condritas L4-6 (Bunch *et al.*, 1967). La homogeneidad composicional de los silicatos máficos, la presencia de granos de plagioclasa de 50- μm y las texturas de recristalización apuntan hacia una clasificación de tipo petrológico 6. La

presencia de algo de texturas mosaico y los juegos de fracturas paralelas en los cristales de olivino muestra que la roca ha sufrido un episodio de choque S4 (Stöffler *et al.*, 1991). La plagioclasa de Villalbeto de la Peña (Ab 69,2 Or 7,3) difiere de la composición principal de las condritas equilibradas L (Ab 84,2 Or 5,6; VanSchmus *et al.*, 1968) con menores proporciones de Na₂O y enriquecimientos en K₂O esta diferencia composicional puede explicarse por volatilización de choque de plagioclasa sódica (Rubin, 1985).

Las concentraciones y composiciones isotópicas de He, Ne, y Ar sugieren una edad 48 ± 5 Ma por exposición media a los rayos cósmicos. Existen otras condritas con edades cósmicas de 48 Ma, pero la mayoría son de unos 40 Ma y 28 Ma (Llorca *et al.*, 2005). Los contenidos de ⁴⁰Ar son bajos y corresponden a edades por retenciones de gas K-Ar cercanas a los 700 Ma. Los bajos contenidos en ⁴He y ⁴⁰Ar podrían ser explicados por pérdidas de gases por calentamiento del asteroide antes de la eclosión. Durante la transferencia del asteroide hacia la Tierra no se han producido más calentamientos o pérdidas de gases como la demuestra una edad cósmica normal de ³He. El contenido de ³⁶Ar atrapado es característico de condritas de tipo 6. (Llorca *et al.*, 2005).

Reliegos (1947, León)

A 25 km al SE de León, la villa de Reliegos se encuentra a 810 m de altitud. Durante las primeras horas de la mañana del domingo 28 de diciembre de 1947 cubría la zona una espesa niebla. A las 08.30 h en la comarca se oyeron ruidos que provenían del cielo. Como quiera que en las proximidades de León existiera una Base Aérea Militar, muchas de las personas que escucharon aquellas trepidaciones creyeron que eran producidas por un avión que volaba muy bajo. Ramira Santa Marta Cembranos, estaba en la habitación de su casa, en la calle Real de Reliegos, terminando de vestirse cuando oyó el ruido que creía proveniente de un avión, tan cercano que se dirigió con prontitud a la cocina y al abrir la ventana oyó dos golpes o explosiones fuertes y sintió cómo trepidaban tanto las paredes como los cristales de la casa. Ramira salió rápidamente a la calle, hacia donde corrían ya varios vecinos, preguntándose donde habría caído el avión, pues todavía creían que esa era la causa de todo aquello, entonces vieron el hoyo que había en su misma

calle y cerca de él una piedra distinta (negra, de gran tamaño, y seca, en contraste con la humedad que mostraban todas las otras por efecto de la niebla). Parece ser que nadie se atrevió a tocarla por temor a que, todavía sospechaban sobre un origen militar del suceso, o que se tratara de una bomba caída de un avión, por lo que los vecinos dieron aviso a la citada Base Aérea Militar. Ante tal noticia Carlos Rodríguez Arango, ingeniero de Minas y entonces Jefe del Distrito Minero de León, acompañó al lugar de caída a un oficial de la Base Aérea. Cuando observaron todo aquello comprendieron que el fenómeno era, en definitiva, debido a la caída de un meteorito y el objeto fue puesto a disposición del técnico. En una primera nota, Rodríguez Arango (1948), nos habla de que el impacto se produjo a 2 m de una casa, y que cuando se acercaron a recogerlo (no dice quiénes ni cuándo) la piedra se hallaba aún muy caliente. Bonifacio Ferreras de la Mata vio la piedra a las diez de la mañana y observó que estaba algo más caliente que sus manos que las había llevado metidas en los bolsillos. A las 11, según testimonio de Froilán Fernández Martínez, la piedra ya estaba fría. Por lo que se expresa en Gómez de Llarena y Rodríguez Arango (1950), se deduce que el propio Rodríguez Arango debió enviar días después de la caída a dos ayudantes facultativos de minas del Distrito de León, José Antonio Álvarez y Luis López y López, para que indagaran sobre el lugar y recogieran todas las noticias que pudieran sobre el suceso. En el informe de Álvarez y López (Gómez de Llarena y Rodríguez Arango, 1950) los datos indican que el meteorito cayó en la calle Real, en la parte SO de Reliegos, a 5,5 m de la fachada de la casa perteneciente a Gregorio Agúndez, marido de Ramira Santa Marta antes citada, haciendo un agujero de 35 cm de profundidad en el suelo formado por tierra fuertemente apisonada y cantos entremezclados. El cráter estaba vertical por un lado, cortada a plomo, en palabras de Ramira, mientras que en el lado opuesto la tierra estaba removida; por esta última parte salió rebotado el meteorito hasta una distancia de 80 cm del cráter. La orientación de estas significativas paredes del cráter difieren en las primeras apreciaciones que manifiestan los vecinos, según unos (Ramira Santa Marta entre ellos) el lado vertical estaba en el E, mientras que según otros (Bonifacio Ferreras de la Mata) estaba en el N. Esta cuestión quedó aparentemente solucionada tras las observaciones de Álvarez y López que hicieron concluir a Gómez de Llarena y Rodríguez Arango que el sentido de la tra-

yectoria fue de NNO a SSE. Álvarez y López proponen además que el ángulo de su contacto con la tierra fue de unos 65°. El ruido provocado por el meteorito a su paso por la atmósfera fue escuchado en Villamarcos como perteneciente a un proyectil de cañón; en Santa Marta, a 5 km al S de Reliegos, y en Villómar, a 4 km al N, donde se oyó como un avión que volaba bajo. Las dimensiones de la muestra recogida en Reliegos fueron de 23 x 10 x 10 cm. Con una cara plana dominante y el resto con las concavidades derivadas de volatilizaciones parciales durante su paso por la atmósfera, aunque sin acanaladuras paralelas que permitieran determinar la posición aerodinámica en su trayectoria durante la fusión superficial. Aunque la forma original no llegó a manos de los que lo estudiaron pues diversos fragmentos fueron ya extraídos por los vecinos de Reliegos. Antes de cortarlo para su estudio el espécimen pesaba 17.300 g (Gómez de Llarena y Rodríguez Arango, 1950).

Mallorca (1935, Mallorca)

Sinonimia: Majorca. Ocurrió la caída el miércoles día 17 de julio de 1935. La hora del fenómeno está indicada en la mayor parte de las referencias como ocurrido a las 11.35, pero tanto Martín Cardoso (1935) como Gómez de Llarena (1938) señala las 11.37 horas. La caída se produjo junto a la carretera de Palma a Manacor, en el punto kilométrico 8. Fue presenciada por un cazador, quien excavó unos 90 cm para llegar a recogerlo. Su peso era de 809 g; a esta pieza se le arrancaron dos esquirlas de 15 g, una de ellas fue enviada al MNCN, junto con una fotografía, por Francisco Navarro Martín, Director del Laboratorio Oceanográfico de Palma de Mallorca. Sobre esta esquirla se realizó el estudio que publicó Gordón Morales (1936), y en donde figura la citada fotografía de todo el meteorito que tiene una bien marcada forma cónica, como consecuencia de los fenómenos aerodinámicos ocurridos durante su paso por la atmósfera terrestre. Desde la guerra civil española (1936-1939) no se sabe dónde se encuentra el ejemplar.

Olmedilla de Alarcón (1929, Cuenca)

Se produjo una caída de meteorito el martes 26 de octubre de 1929, a las 12.30 horas. Antes de caer se oyeron dos o tres detonaciones tan fuertes que

llegaron a ser oídas en Cuenca (a unos 50 km en línea recta). La atmósfera estaba clara y limpia. Algunas de las caídas tuvieron lugar a muy poca distancia de personas que en ese momento estaban labrando la tierra. Los fragmentos encontrados estaban esparcidos en una extensión de unos 7 km de longitud y 3 km de anchura, corriendo aproximadamente en paralelo a la carretera de Madrid a Castellón en su lado norte. Casi toda el área está dentro del término de Olmedilla, a unos 2 km de la villa y una pequeña porción al E dentro del término de Valverdejo. El área está cerca del camino de las Tajadas y en las proximidades del Cubo. En la sesión de marzo de la Real Sociedad Española de Historia Natural de 1929 fue presentado un fragmento del meteorito por Jiménez de Aguilar, quien lo donó al MNCN. A los pocos días fue comisionado por el propio MNCN Royo Gómez para ir al lugar y recolectar otros posibles fragmentos así como obtener el mayor número de datos posible del fenómeno, para lo cual salió de Madrid el 13 de marzo. En Olmedilla ya le esperaban Jiménez Aguilar y las autoridades, previamente advertidas por telegrama del Ministro de la Gobernación para que se le prestara toda la colaboración. Royo consiguió dos nuevos fragmentos (Royo Gómez, 1929).

Ojuelos Altos (1926, Córdoba)

Sinonimia: Fuenteovejuna. A eso de la nueve y media de la mañana del día 10 de diciembre de 1926, y acompañando a la formación de unas nubecillas blancas se oyeron en Ojuelos Altos, con un ruido semejante al de un aeroplano, hasta seis o siete explosiones en orden de intensidad decreciente. Los ruidos debieron durar cerca de un minuto. En el cielo se vio una estela que desde Pozoblanco se observó cómo se iba fraccionando con fuerte luminosidad y se llegaron a ver una o dos porciones de la principal mientras se desplazaban en el cielo. Cerca de donde sería su punto de caída un rebaño de carneros se arremolinó asustado, como si vieran una alimaña. Al poco, el meteorito cayó sobre un terreno de cultivo de cereales. En ese momento se encontraba allí Eduardo García Barba, quien asustado vio como una hozadura de cerdo y una depresión con pasto quemado. Superado el miedo, metió la mano en el hoyo y extrajo el meteorito sintiendo sacudidas pequeñas como las que produce la electricidad; una vez extraído, trató de llevarle en la mano pero nuevas sacudidas y hormigueos le obligaron a

envolverle en la chaqueta para aislarle. Ruidos más o menos fuertes fueron oídos en distintos puntos de la zona a diferentes distancias del lugar de caída: las dehesas de la Aguja y los Hatillos, 12 ó 15 km al SO de Ojuelos Altos; a unos 9 km al este, 4 km al sur de La Posadilla; en la Cardenchoa, 4 km al sur de Ojuelos Altos; en Campos Verdes, al sur de Hornachuelos; en Villaviana, 30 km al SE de Ojuelos Altos; a 60 km al SE, en la Sierra de Córdoba; en Posadas, 44 km al SSE, donde llegaron a oscilar las casas por una de las detonaciones; en Córdoba, donde estaban con niebla, se oyó un fuerte ruido e iluminación; cerca de Córdoba, en el km 12 del camino a Santa María Trasierra, se oyó un estallido espantoso; también fuerte se sintió la explosión en Almodóvar del Río. En Villaviciosa se asustaron las mujeres y los niños. El recorrido con que aparentemente se le vio atravesar el firmamento fue de este a oeste. El ejemplar recogido pesó 5,85 g, con unas dimensiones de 14, 14, 19, 12 y 14 cm, según diferentes secciones. Su densidad, según los cálculos realizados por González Martí del Laboratorio de la Universidad de Madrid, es de 3,54 g/cm³. El orificio que formó en su caída era de dirección casi vertical, con unos 35 cm de profundo y dimensiones equivalentes a las del meteorito. Al chocar con el suelo, éste rompió una piedra de diabasa de las que se encuentran tan abundantes en el terreno de la zona. Tan pronto como se tuvo noticia, el Director del Museo Nacional de Ciencias Naturales, Ignacio Bolívar, comisionó a Lucas Fernández Navarro para que fuera al lugar e hiciera todas las averiguaciones posibles sobre el fenómeno, así como las gestiones necesarias para traer al Museo el ejemplar, cuestión que resultó algo complicada según sus propias palabras por cuanto otra institución, la Real Academia de Ciencias de Córdoba, tenía el deseo bien explicable de conservar dicho ejemplar entre sus colecciones regionales. Fue necesario la mediación del Gobernador de Córdoba, Cabello Lapiedra, y del Alcalde de Fuente Obejuna, Manuel Camacho, y de órdenes telegráficas del Ministro de la Gobernación, para que, finalmente, se llegara a la solución de llevarla allí donde se estaban depositando la mayor parte de los meteoritos españoles: el Museo Nacional de Ciencias Naturales. Fernández Navarro (1929) destaca que el oponente de dicha idea, Antonio Carbonell, en cuyo poder estaba el meteorito, mostró su gran talla de hombre de ciencia, pues cuando en plena discusión alguien propuso romper el ejemplar y así repartirlo, él expresó su total oposición, prefiriendo que el meteorito se conservara

íntegro en el Museo de Madrid. Una relación bibliográfica completa y la elíptica de los fenómenos sónicos que la acompañaron puede verse en Martín Escorza (2002).

Olivenza (1924, Badajoz)

A las 09.00 hora oficial del jueves 19 de junio de 1924, según la generalidad de los observadores probablemente entrevistados por Ricardo Carapeto, antiguo discípulo de Fernández Navarro a quien le transmitió esa valiosa información (Fernández Navarro, 1924), o a las 09.35 h (Risco, 1924) según el capitán encargado del Depósito de caballos sementales de Olivenza que fijó en esa hora el suceso (Fernández Navarro, 1925a), o a las 08.00 sin especificar si es Solar u Oficial según Fernández Navarro (1925b) del jueves de Corpus Christi, 19 de junio de 1924, numerosas personas desde distintos lugares (Badajoz, Montijo, Talavera, Mérida, etc.), vieron una nube blanca muy alargada de forma cónica como la cola de un cometa. El fenómeno iba acompañado de fuertes detonaciones sobre un ruido constante que calificaron como el chirriar de un grueso portón metálico al traqueteo irregular de una ametralladora. Aunque en su primera nota Fernández Navarro (1924) dijo, recogiendo las informaciones de los testigos, que el meteorito provenía de NO a SE, quizá el haber conocido nuevos lugares de caídas le permitió señalar más tarde (Fernández Navarro, 1925a, b) que la trayectoria presentaba un recorrido según una estrecha banda de 2 km de longitud con dirección NNE-SSO, coincidiendo con la señalada desde el principio por Antonio Chorot, catedrático del Instituto de Badajoz. En Jerez de los Caballeros, a unos 50 km al SE de Olivenza, describieron el fenómeno como un globo de fuego que corría de E a O. En Almodóvar del Campo (Ciudad Real) dijeron que su trayectoria era de norte hacia el oeste. El ruido fue oído en Badajoz, Mérida, Albuena, Labón, Burguillos, Montijo y Villarreal, todos ellos de la provincia de Badajoz; en Morón y Ecija (prov. de Sevilla); en Talavera de la Reina (Toledo), y en Elvas, Potalegre, Campo Maior, Vila Fernando, Cabeçao, Barba, Redondo y Castello de Vide (Portugal). En la finca El Lemus, situada a unos 2 km al O de Olivenza y propiedad de Enrique Rodríguez Bordallo, se encontraban a esa hora en el campo los cuatro hermanos Pacheco Cordero recogiendo guisantes. Uno de ellos, María, de 17 años, contó que estaban ocu-

pados en esa faena cuando oyeron tres fuertes detonaciones, entonces levantaron la mirada y vieron que hacia ellos se dirigía una gran masa ardiendo y envuelta en humo blanco. Venía derecho hacia los cuatro hermanos, pero ya muy cerca de ellos hizo un extraño giro, al que atribuyeron haber salvado la vida, que desvió su trayectoria hasta caer a cinco metros de donde ellos se encontraban. Durante algún tiempo los cuatro hermanos quedaron inmóviles, aterrados. El meteorito impactó con el terreno de arcillas rojas, rompió una raíz de olivo de 3 ó 4 cm de diámetro, se formó un cráter en la tierra y él mismo se rompió por tres fracturas concurrentes dejando además pequeños trozos alrededor del cráter. Todo ello produjo una gran polvareda. Cuando repuestos del susto se acercaron y tocaron la piedra ya estaba fría, sobre todo en su parte interna al descubierto por las roturas. En total, era una masa entre los 60 y 70 kg (Fernández Navarro, 1924, 1925a). El cráter formado medía medio metro de diámetro y aproximadamente otro tanto de profundidad, señalándose, curiosamente, un contorno ligeramente cuadrangular. Fue visto por Lucas Fernández Navarro, que pocos días después visitó el lugar comisionado por la Facultad de Ciencias de Madrid para estudiar el fenómeno, pero para entonces ya estaba el sitio muy pisoteado por los visitantes y la piedra meteorítica había sido extraída de allí, por lo que ya se habían alterado las circunstancias originales de caída.

Colomera (1912, Granada)

(Meteorito Hallado) Sinonimia: Granada. Por los años 1930 el alumno Julio Mateos, de la Facultad de Químicas de la Universidad de Granada, para hacer prácticas de análisis llevó unos trozos pequeños arrancados de una masa rocosa con aspecto metálico. Según análisis anteriores parecía tratarse de un hierro con bastante vanadio, pero en el desarrollo de esas prácticas sus profesores se dieron cuenta de que dichas muestras eran de un hierro con bastante níquel, algún cobalto y nada de vanadio, llevándoles a la conclusión de que se trataba de fragmentos de un meteorito (Dorronsoro y Moreno García, 1934). Ante tal consideración se hicieron las gestiones para que se enviara a dicha Facultad la masa de procedencia de tales muestras. Por las referencias obtenidas entonces, se supo que el meteorito fue hallado en 1912 en el pueblo de Colomera (Granada) donde se hallaba enterrado a un metro de profundidad en el centro del pequeño patio o corral

adjunto a una casa. Los profesores citados hicieron un estudio del meteorito y después lo donaron al MNCN; según consta en un documento mecanografiado (Archivo, MNCN) que dice: «Se ha recibido en este Museo Nacional de Ciencias Naturales, por mediación de D. José Dorronsoro, Catedrático de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Granada, un ejemplar de meteorito de 134 kg aproximadamente, propiedad de D. Antonio Pontes Vilches, practicante y vecino de Almuñécar (Granada) que lo cede en calidad de depósito a este Museo, pero siempre a disposición de su dueño que podrá retirarlo cuando lo estime conveniente». El documento está firmado por Ignacio Bolívar, Director entonces del MNCN. Su dueño nunca retiró este preciado ejemplar que es uno de los meteoritos más singulares y más estudiados.

Garraf (1905, Barcelona)

(Meteorito «hallado») Sinonimia: Costa de Garraf; Sitges, El Garraf. En 1905 fue encontrado por un mozo que por encargo de Manuel Gibert y Miret, de Sitges, recorría la costa buscando minerales. Lo halló en una viña entre Falconera y la casa de Garraf. Estaba hundido en el suelo y le pareció ser de hierro, así que separó un trozo que entregó al Hermano Claudio, del Colegio Comercial de la Bonanova, a través del cual llegó a Font y Sagué, quien lo reconoció como un meteorito y puso desde entonces especial interés en encontrarlo, cosa que se hizo, reconociéndose en él una superficie de fractura que indicaba que era una parte de lo que durante la caída fue fragmentándose el bólido. El peso total recuperado fue de 8.791 g distribuidos en una pieza principal y otros dos pequeños fragmentos. Font y Sagué hizo ver un fragmento de este meteorito a los asistentes a la Sesión de la Real Sociedad de Historia Natural celebrada en Madrid el día 8 de noviembre de 1905. El ejemplar mayor fue fraccionado en múltiples piezas, la mayor parte de las cuales fueron entregadas por el mismo Font y Sagué a sus numerosos alumnos del curso de Geología en el Centro Excursionista de Cataluña (Keil *et al.*, 1986).

Gerona (1899, Gerona)

(Meteorito «hallado») Sinonimia: La Pólvara, Fuente de la Polvora, Girona. En 1899, Manuel Cazorro, Catedrático de Instituto de Gerona, duran-

te uno de sus paseos por los alrededores de la ciudad, encontró en el lugar conocido como La Pólvo-ra, este meteorito que rápidamente identificó como tal y lo envió a Ignacio Bolívar para ser conservado en el Museo Nacional de Ciencias Naturales (Calderón y Rodríguez Mourelo, 1900).

Quesa (1898, Valencia)

Sinonimia: Enguera. En Quesa a esa misma hora y día (lunes 1 de agosto de 1898, 21.00 horas) vieron una brillante ráfaga y al desaparecer oyeron dos fuertes y simultáneas detonaciones, parecidas a cañonazos, y luego un breve rumor como de una tormenta. Algunos pastores que fueron testigos cercanos del fenómeno atribuyeron el ruido a un rayo, si bien les extrañaba, pues el cielo estaba despejado. Al desaparecer la luz de la ráfaga vieron cómo se formaba una nube blanquecina y percibieron también un ruido como en dirección norte. E. Boscá, Médico y Catedrático de Historia Natural de la Universidad de Valencia, se encontraba en la puerta de una alquería del Cabañal junto con otras personas cuando en ese momento vieron cruzar el espacio una brillantísima ráfaga de luz en dirección NE-SO, dejando tras de sí una estela luminosa hasta que repentinamente desapareció. Al día siguiente les llamó la atención a los vecinos una piedra negra de 10.370 g de peso y densidad extraordinaria que había caído en tierras colindantes con las del término de Budilla. El médico de la zona, E. Marín, visitó el lugar el día 7 y pudo ver el hoyo que había producido el impacto, un agujero de 0,5 m de diámetro y 0,40 m de profundidad, en dirección oblicua al suelo horizontal, señalado inequívocamente por el arrastre de la tierra que produjo. Marín, valorando la importancia del fenómeno, dispuso que el artista García hiciera unas fotografías y obtuviera algunos vaciados en yeso del ejemplar. Los vecinos conocedores de sus aficiones le entregaron el meteorito. Toda esta información se la ofreció el mismo E. Marín a su amigo E. Boscá, quien hizo públicos todos estos hechos a través de una nota que envió a la Sociedad de Historia Natural (Boscá, 1899), junto con tres fotografías, se supone que de las obtenidas por García, aunque éstas no fueron publicadas. Se puede deducir, por lo que dice Calderón y Arana (1899), que dichas fotografías, junto con pequeños ejemplares de este meteorito, las debió enviar él mismo a Cohen, para que fuera éste quien lo estudiara, como así ocurrió.

Madrid (1896, Madrid)

Es uno de los impactos que ha tenido más eco social. El suceso se produjo a las 9 horas, 29 minutos, 30 segundos del lunes día 10 de febrero de 1896, hallándose el cielo completamente despejado, y encalmado el aire como refiere la *Gaceta de Madrid* (GM, 1896a). La población tuvo conocimiento de lo que sucedió porque entonces se produjo un vivo relámpago de luz blanca azulada (Calderón y Arana, 1896) o quizá rojiza (Bonilla, 1896) que iluminó intensamente a toda la ciudad de Madrid. Este resplandor intenso se vio desde Mallorca y la costa Mediterránea hasta Badajoz y desde Guipúzcoa hasta Jaén y fue muy intenso en las provincias de Madrid, Guadalajara, Cuenca, Toledo, Ciudad Real, Albacete, con apenas intensidad en Segovia, Salamanca, Zamora, León y Valladolid, y no se observó en el N y NO de la península (Merino, 1896a, b). Un minuto y algunos segundos después (Calderón y Arana, 1896), un minuto y treinta segundos (GM, 1896) o 65 segundos (Bonilla, 1896) se oyó en toda la ciudad una explosión formidable que hizo retemblar hasta los edificios más sólidos. El estampido fue sordo e intenso, seguido de otros ruidos mucho menos fuertes, semejantes al que produciría una bala de cañón al rodar por el piso de una casa (Arcimis, 1896); también duró largo tiempo, al menos dos minutos, mientras tanto la trepidación de las puertas, vidrieras y tabiques era extraordinaria. Hacia el SO se pudo ver entonces una nube, originada por el meteorito con una forma semicircular con la convexidad hacia el E (Bonilla, 1896; Calderón y Arana, 1896). Un aficionado realizó una fotografía de dicha nube que Calderón, en nombre de Macpherson, presentó a la Sociedad Española de Historia Natural (Macpherson, 1896) y que fue publicada por Arcimis (1896). Según GM (1896) la nubecilla que se describe con aspecto pavoroso, se encontraba al este del meridiano del Observatorio, lo cual, aunque contradice a Calderón y Arana (*op. cit.*) en su localización, hace más verosímil la descripción de dicho autor acerca de que la nube tenía sus bordes irisados por efecto de la luz del Sol. En el centro presentaba una condensación de un color rojizo, similar al de las nubes en un atardecer (Arcimis, 1896). Según el Instituto Central Meteorológico, la explosión habría ocurrido a 24 km de Madrid (Castro, 1896); según Íñiguez (Bonilla, 1896), con datos del arquitecto Pastells de Alcalá de Henares, se habría dado a una altura de 33 km y una distancia

horizontal de 20 km; Calderón y Arana (1896) señaló una distancia entre 25 y 30 km de Madrid. Es imposible dar idea exacta del efecto causado en las personas que transitaban por las calles de Madrid. Mientras muchos, cegados por el resplandor que se produjo al estallar el bólido se metían en los portales y en las tiendas, otros, aterrados por el tronido espantoso y por el retemblar de los edificios, salían de sus habitaciones. Más detalles sobre el meteorito de Madrid están descritos en Solano y Eulate (1896) y Gredilla y Gauna (1986a, b; 1987) y el mapa de las caídas en Alcalá & Martín Escorza (1996).

Los Martínez (1894, Murcia)

Sinonimia: Cervera, Corbera, Corvera. Caído en mayo de 1894. No se conocen más datos. El MNCN adquirió este ejemplar por compra, pero tanto Faura y Sans (1922a), como Pérez Mateos (1954) tienen reserva respecto a su autenticidad de fecha de caída y creen que se trata de un fragmento de otro meteorito que Faura dice puede ser el de Cabezo de Mayo, 1870.

Guareña (Badajoz, 1892)

Las informaciones sobre este suceso aparecieron publicadas en el periódico *El Liberal* de Madrid y fueron transcritas por Gredilla (1892) cuando ya se encontraba a punto de sacar su *Monografía sobre meteoritos*; también relatan el hecho Calderón y Arana (1892); Calderón y Arana y Quiroga (1893). En todos ellos se recogen los hechos fundamentales, pero la relación de hechos ha sido ampliada exhaustivamente en las indagaciones efectuadas recientemente por la Asociación Astronómica de Guareña Kepler que ha publicado esos resultados en su propio Boletín n.º 5 (1969). El miércoles 20 de julio de 1892, entre las 10.00 y las 11.00 horas, el cielo estaba completamente despejado en la zona. Entre las diez y las once horas un ruido intenso sobrecogió al pueblo de Guareña, después se oyeron tres detonaciones, la primera fue la más fuerte y decreciendo, la última la más débil. Francisco Gutiérrez estaba encargado de la bodega de vinos de Francisco Regalado Cortés que está situada a unos 5.400 m al noroeste de Guareña; allí los ruidos se oyeron con tal intensidad que creyeron que una montaña se derrumbaba sobre sus cabezas. Un meteorito chocaba violentamente en el suelo a unos

50 m de donde se encontraba, en las traseras del edificio, levantando, por el impacto, una densa nube de polvo. El choque se produjo en una planicie de arenas lavadas blancas a unos 100 m de la bodega, que se encuentra emplazada en el lugar conocido como Cañada de Abajo. Los que presenciaron el suceso se asustaron, pero una vez repuestos se dirigieron al lugar y vieron un agujero de aproximadamente un metro de diámetro y de unos 75 cm de profundidad, en cuyo interior asomaba la parte superior de un meteorito la mayor parte del cual estaba cubierto por la arena removida. Esto mismo vio el agricultor Francisco Moreno que junto con otros dos braceros se encontraban a unos 400 pasos del punto de caída y que contó cómo, aterrorizados, se tiraron al suelo cuando sintieron aproximarse la ráfaga de humo que acompañaba la caída del meteorito. Otras personas que se encontraban en la zona aseguraron después haber visto y oído las mismas cosas. Una vez todos allí reunidos en el cráter y repuestos del susto, extrajeron la piedra que pesaba dos arrobas y quince libras, es decir unos 32 kg. El meteorito fue llevado a Guareña, haciéndose cargo de él el cura párroco. En aquel entonces había allí dos párrocos, Francisco Pardo Amador y Prudencio González Parras, y todavía está por conocerse a cuál de los dos fue a parar el meteorito. Cualquiera que fuese lo llevó a su casa a donde acudió mucha gente para observarlo. Entre los visitantes, y a eso de las 21, se acercó a verlo el licenciado Juan J. Borrallo, coincidiendo allí con José Durán, teniente de alcalde de Guareña, y con Miguel Durán, hermano del anterior. En esa tertulia se comentó que algo similar a lo acontecido le había ocurrido también a Francisco García, un labrador que por la mañana se encontraba trabajando en otro lugar del término; por lo que decidieron salir al día siguiente a ese nuevo punto. En efecto, de madrugada el médico Borrallo y los hermanos Durán, acompañados de un agente del orden público que conocía bien la zona, fueron a explorar el área de la Charca de la Dehesa, como les indicó F. García. Después de dar algunas vueltas, encontraron otro meteorito que pesaba 7,2 kg sobre un terreno bien labrado y cubierto de rastrojo seco de trigo que había estado sembrado, a 2,8 km al N de Guareña y a 3,5 km al E de la otra caída; el impacto seccionó limpiamente una linde, haciendo un agujero de 30 cm, del cual rebotó hasta una distancia de unos metros. Por acuerdo, toda esta nueva pieza se exhibió durante cuatro días en el Ayuntamiento de Guareña. Borrallo creyó que ambas piezas eran parte de una mayor y parece que lo confir-

mó, pues al reunir las observó que se adaptaban una a otra en su forma, dimensiones y ángulos entrantes y salientes. El párroco donó el meteorito de mayor tamaño al entonces presidente del Gobierno, Antonio Cánovas del Castillo. La Comisión de Monumentos de Badajoz, haciéndose sensible a varias peticiones, decidió fraccionar el meteorito del que disponía. Las peticiones le fueron formuladas por Salvador Calderón, entonces catedrático en Sevilla; el Gabinete de Historia Natural, predecesor del MNCN, de Madrid, y Enrique Iglesias, profesor de química del Instituto de Badajoz. Así que la intención fue sacar tres pequeños fragmentos, uno para cada uno de ellos. Pero para hacerlo, se tropezó con diversas dificultades y se decidió reclamar, para ello, los servicios del armero de la ciudad de Badajoz, Antonio Gutiérrez Mora, quien tampoco pudo conseguirlo con limas y cinceles; por lo que, finalmente, se intentó partirlo a golpe de martillo.

Roda (1871, Huesca)

Sinónimo: Huesca. Sólo se sabe que cayó en la primavera de 1871, quizá en el mes de marzo. Cayó a unos 2 km de la actual villa de La Puebla de Roda (Huesca). Se recogieron dos fragmentos que pesaron 200 g, pero por la relación de la noticia (por ejemplo en: Faura y Sans, 1922b) no se puede determinar si ese peso era en total o de cada uno de ellos; los diferentes autores hablan de dos piezas pero Graham *et al.* (1985) señalan que fue una sola pieza de 400 g.

Cabezo de Mayo (1870, Murcia)

Sinonimia: Murcia, Cabeza de Mayo, Cabezo de Mayo. Caída de un meteorito el 18 de agosto de 1870, entre las 6.30 y las 7.00 horas en el citado lugar. El grueso del relato de lo sucedido se lo debemos al interés que sobre este asunto se tomó Juan de Velasco, militar Jefe de Estado Mayor, quien visitó el área al día siguiente y que elaboró un pequeño informe que envió a Olayo Díaz, director del Observatorio Meteorológico de Murcia; éste, a su vez, se lo hizo llegar a un amigo periodista de iniciales, F.N.G., quien lo reprodujo en la revista *El Tiempo de Ciencias e Industria* (Velasco, 1870). A esas horas de ese día la atmósfera estaba clara y transparente sobre el campo de Murcia, sólo algunas nubecillas esporádicas alteraban el azul del cielo, cuando de repente se oyó un gran estampido

seguido de otro no menos fuerte y seco, continuando por un minuto un prolongado rumor semejante al paso de un tren por un puente de hierro. Otros las definieron como descargas de artillería, y en efecto, asustaron a la población y alarmaron a las autoridades que se cruzaron despachos telegráficos para asegurarse de que el orden ciudadano no se había alterado en Murcia ni en Cartagena. Desde orillas del Mar Menor pareció que todo eso había sucedido en dirección a los lugares que se conocen con el nombre de Pacheco y Los Martínez, es decir hacia el NO. A las detonaciones les sucedieron inmediatamente ráfagas luminosas semejantes a haces de mies que descendían a la tierra. Y es que se produjo entonces una lluvia de cuerpos parecidos a tortas procedentes de una sola masa. Uno de esos fragmentos se hundió en el suelo como media cuarta, levantando tanta tierra que dejó cubierto con ella a un perro que se hallaba próximo, tal como informó un testigo con apellido Vidal, propietario murciano, por cuya mediación el MNCN adquirió un fragmento de aerolito. Uno de los aerolitos cayó en Los Carriones, a unos 100 m de unas casas, abriendo en unos rastros un hoyo de 30-35 cm de profundidad por unos 40 cm de diámetro en su boca; cayó a unos 30 pasos de un muchacho de 14 años. Otro espectador del suceso, un hombre de 40 años que se encontraba cercano a las casas, vio cómo la piedra, después de caer, rebotó, volviendo a caer a un metro del agujero abierto originalmente. Ambos testigos, asustados, se refugiaron en el interior de las casas de donde, pasado un rato, salieron y fueron al lugar de la caída y recogieron el meteorito. Éste se encontraba todavía con una temperatura bastante alta, aunque soportable por las manos. A pesar de los ruegos y súplicas que Juan de Velasco hizo para que el dueño del ejemplar se lo diera o vendiera no pudo conseguir más que le dejara arrancar un fragmento de 1.200 g de lo que debía ser una masa total de unos 11 o 12 kg. La piedra tenía un diámetro medio de 25 cm, con costra y remaglifos. Su interior era de color gris ceniciento, distinguiéndose pequeños cristales negros y puntitos muy brillantes. En Los Muros, en un caserío a 2 ó 3 km al NE de Los Martínez, había caído una pieza aún mayor, que al chocar con el suelo duro y resistente se fraccionó en varios trozos, el mayor de los cuales pesaba más de 25 kg. En Ventas de Mendoza se contaba que el mismo día de la caída había pasado un carretero que llevaba otro fragmento del meteorito y que dijo haber caído tan cerca de una de sus mulas que estuvo a punto de matarla. En la casa existente, al

menos entonces, entre las Ventas de Mendoza y Ginenado, un pastor dijo que había visto caer algunas piedras. El labrador que entonces vivía en la casa y sus dos hijas de 20 y 18 años, aseguraron a Velasco haber visto caer 2 piedras en bancales inmediatos a la casa y que ambos impactos habían levantado una gran polvareda. Se asustaron y de inmediato se metieron a refugiarse a la casa; al cabo de un cierto tiempo fueron ellas mismas a tratar de recoger las piedras pero no las pudieron encontrar. El mayor de todos estos fragmentos cayó al NE de los demás, por ello Solano y Eulate (1872) dedujo que el fenómeno lo había producido una masa meteorítica que procedía del SO y se dirigía hacia el NE. El mapa de la caída existente en el MNCN se envió el 5 de mayo de 1871 por Juan de Velasco y está publicado en Alcalá y Martín Escorza (2000).

Cangas de Onís (1866, Asturias)

Sinonimia: Oviedo, Elgueras, Holgueras. La mañana del 6 de diciembre de 1866 estaba lúcida y soleada en Asturias. Entre las diez y media y las once horas los habitantes de Cangas de Onís y de las aldeas circundantes en un radio de 2 a 4 km oyeron un ruido proveniente del cielo parecido al de una locomotora. Los que pudieron dirigieron su mirada el cielo donde vieron con toda nitidez cómo una nube blanquecina se venía rápidamente hacia ellos desde el Norte, arrojando chispas, es decir piezas de meteoritos, que cayeron al suelo. Las que impactaron cerca de lugares habitados fueron recogidas rápidamente y algunas de ellas estaban todavía calientes. Manuel González Rubín, que se encontraba en el interior de su farmacia de Cangas de Onís, no escuchó ningún ruido y es que parece que se oyeron más intensamente en varios puntos distantes de Cangas que en la misma villa. Parece inferirse también que en el trayecto de descenso el meteoro fue de norte a sur, dejando caer diversas piezas sobre otros tantos lugares a lo largo de su recorrido. A través del seguimiento del suceso que hizo el farmacéutico citado, es posible saber que cayeron diversos trozos en Olicio, Villa, Parda, Hortigosa y Canaliegos, todos ellos pertenecientes a la parroquia de San Martín de Margolles. En estos lugares diversos vecinos habían recogido pequeños ejemplares, el que más, de un cuarterón hasta un total de 16 (carta de 20 de diciembre de 1866), en Luanco (1874) con pesos entre los 920 a 115 g; uno de ellos era una pieza del tamaño de una naranja

que había tronchado una rama gruesa de higuera. Por otra parte, al tenerse noticia del suceso en Oviedo, el catedrático de Historia Natural de la Universidad, León Salmean, entonces también Rector, escribió recabando información a sus amigos y vecinos de Cangas de Onís, Antonio Cortés, al citarlo farmacéutico y a su hermano José González Rubín. Las cartas con que le respondieron, y que se hallan transcritas en Luanco (1874), son el medio a través del cual se han podido conocer muchos de los detalles de esta caída. Los detalles y el mapa elaborado con todos ellos de la distribución de las caídas pueden verse en Martín Escorza *et al.* (1999).

Sevilla (1862, Sevilla)

La descripción de los hechos fue realizada por Antonio Machado Núñez (1863). Según su relato, en esa mañana del 1 de noviembre de 1862 el tiempo en Sevilla era sereno y apacible. A las 11.15 horas se advirtió un fuerte ruido semejante al de un trueno, o a la descarga de un cañón de gruesa artillería, perceptible en los pueblos colindantes, como Santiponce, Castilleja, y en el mismo Sevilla. Con mayor intensidad se oyeron estos ruidos en Ginés y Valencina, a 6 km de la ciudad. En todos los lugares, multitud de personas dirigieron sus miradas al punto de donde procedía el ruido y una de ellas, José Rodríguez que estaba trabajando en el campo, notó la caída de un objeto en el terreno, que era un olivar denominado La Cuadra, propiedad del Príncipe de Anglona, situado entre los pueblos de Valencina y Ginés. El meteorito hizo un agujero de más de diez pulgadas en el suelo, por lo que a José Rodríguez le costó un tiempo encontrarlo y cuando lo extrajo conservaba aún una temperatura alta. Todo ello lo comunicó a varias personas de La Rinconada, una de las cuales, a su vez, se lo transmitió a Antonio Machado Núñez, que se puso en contacto con el poseedor de la pieza, quien se la entregó y le dio los detalles que se han descrito.

Cañellas (1861, Barcelona)

Sinonimia: Cañellas, Barcelona, Caneylles, Villanova de Sitjes, Villanova, Villa Nueva, Canellas. El día de caída fue el 14 de mayo de 1861 a las 13.30 horas. Teodoro Creus firma una nota que acompañaba al fragmento que fue donado al Museo de Geología de Barcelona por su hijo Manuel Creus Esther. Se

trata de un fragmento caído en el término de Caneylles, partido de Vilanova y Geltrú, estando completamente despejado. Hizo el sonido de un cañonazo, seguido de algunos tiros de fusil. Estuvo acompañada de una nubecilla blanca. Según refería el *Diario de Barcelona* del 17 de mayo la detonación se oyó también en Villanueva y Lloréns. Los aerolitos penetraron tan profundamente en el suelo que sólo se pudieron recoger aquellos fragmentos que cayeron sobre rocas duras. Fueron recogidos por los campesinos del lugar, quienes las consideraron, por venirles del cielo, como de buen augurio, por lo que costó mucho trabajo convencerles para que, en bien de la ciencia, se desprendieran de ellas (Paluzié Borrell, 1951).

Molina de Segura (1858, Murcia)

Sinonimia: Murcia, Murcia 1858. En los catálogos se denomina como «Molina» y corresponde al actual Molina de Segura (Murcia). En el MNCN se dispone de la información que de su caída, ocurrida el 24 de diciembre de 1858 a las 2.45 horas suministró Rafael Martínez-Fortún (MNCN, Archivo, Doc. 169). Según dicha información, en ese día y hora, se oyó de repente un gran ruido parecido al que produce la electricidad en las nubes, y las personas que estaban en las calles, en los caminos y en los campos, vieron aparecer un magnífico globo de fuego de una brillantez extraordinaria y deslumbradora que ostentando los colores del arco iris oscurecía la luz de la luna y descendió majestuosamente desde las regiones aéreas, atravesando nuestro horizonte en dirección oblicua del Mediodía a Norte, el cual pasó por encima de esta ciudad a tan poca distancia de la torre de la Catedral, que los que en ella la observaron creyeron que iba a tocar en la linterna de dicha torre, pero no sucedió así. Sino que recorrió unas tres leguas más salvando esta ciudad y su término y fue a caer en una hacienda. El impacto sobre el terreno produjo un sacudimiento y vibración en la tierra tan fuerte que se llegó a sentir no sólo en las inmediaciones de aquel punto, sino también en esta ciudad a cuyo ruido y sacudida despertaron muchas personas de las que se hallaban durmiendo y todas, excepto las que observaron el fenómeno al aire libre, creyeron que era una de esas tormentas tan frecuentes en esta localidad llenándoles de terror. Los vecinos que concurrieron al sitio, quedaron todos confusos sin saber quién podría haber producido aquello ni con qué objeto, puesto que tampoco se notaban alrededor huellas de personas

ni animales y tampoco existía señal alguna de corte de azada ni otra herramienta: escarbaron un poco entre la tierra y no encontrando cosa alguna por entonces lo olvidaron completamente; más tarde segando la cebada, a uno de los segadores le llamó también la atención el hoyo aquel y escarbando con la hoz tocó ésta con un cuerpo duro y resistente, lo que comunicó a sus compañeros y al labrador y acudiendo todos y escarbando en aquel punto a una vara de profundidad encontraron una piedra de figura cuadrangular, color negruzco y de un peso extraordinario comparado con su volumen, pues tenía diez arrobas y quince libras, lo cual unido a que no se parece a piedra alguna de las que ellos habían visto hasta entonces en aquellos alrededores ni en otra parte les llamó sobremana la atención, quitándole uno de ellos un pedazo de uno de sus ángulos con un golpe que le dio con una maza de hierro.

Oviedo (1856, Oviedo)

La caída tuvo lugar el día 5 de agosto de 1856, entre las 7.30 y las 18.00 horas. En ese día Oviedo había estado cubierto de nubes. Entre las 5 y media y las 6 de la tarde se oyó en toda la ciudad de Oviedo y en un radio de más de 4 leguas, un ruido terrible y extraño proveniente de la atmósfera. Unos creyeron que eran descargas de fusilería, otros pruebas de cañón y los menos, ruidos de ferrocarril. El personal universitario, así como su Rector aseguraron haber oído como cuatro o cinco descargas de cañón de grueso calibre a las que sucedió un ruido algo más intenso al de los truenos ordinarios (Luanco, 1867). Pero no fue hasta el día siguiente cuando la ciudad se percató de que en realidad había sucedido un fenómeno meteorítico. Entonces, Luis Pérez Mínguez, Catedrático de Historia Natural de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, y otros compañeros se dedicaron a indagar en la ciudad y a las pocas horas consiguieron reunir en el gabinete de Historia Natural 3 meteoritos caídos el día anterior. Pérez Mínguez a los pocos días del suceso llegó a elaborar una Memoria cuyos pormenores recogidos por Luanco son los que permiten conocer lo sucedido. Algunos vecinos de Cadrana y Cadellada aseguraron haber visto caer piedras en Ventanilles, a más de 2 leguas de Fozanelde. Estos mismos vecinos aseguraron también que cayeron piedras en Hevia. Además de los lugares ya citados donde vieron la caída de algunos fragmentos, en Barco de Soto, a una legua al sur de Oviedo, dijeron

haber oído en toda la tarde de ese día algunos truenos extraños. Se sabe de tres fragmentos recogidos, el mayor del tamaño de un huevo de gallina, pesaba 105 g, no da el peso del intermedio, y el menor, del tamaño de un huevo de paloma, cuyo peso era de 50 g. Una detallada secuencia de lo sucedido puede verse en Ordaz *et al.* (1998, 1999).

Nulles (1851, Tarragona)

Sinonimia: Tarragona, Brafim, Vilabella. En ese miércoles 5 de noviembre de 1851, en Nulles, el aire estaba en calma y en el cielo sólo había algunas nubes en la parte NO. Hacia las 17.30 horas y en el levante se vio aparecer un globo luminoso centelleante, que por instantes iba haciéndose mayor y tomaba la dirección SO dejando tras de sí una larga cola luminosa que tardaría unos 20 minutos en disiparse. Después se oyó una terrible detonación que duró cuarenta segundos, produciendo una alarma general en la población que hizo salir a las gentes a la calle. Cayeron varias piedras, pero la principal lo hizo en un campo del pueblo de Nulles y pesaba 19 libras y 8 onzas (aprox. 9.046 g). En los pueblos de Vilabella y Brafim cayeron innumerables fragmentos de 1 hasta 5 libras. La piedra cayó en un campo de labor a unos dos metros de distancia a una senda que conducía a una fuente por la cual pasaba una joven con dos cántaros de agua; azorada ésta al ver descender aquella masa candente tan impetuosa corrió hacia su casa y luego al cabo de un rato volvió por curiosidad para reconocer en aquel campo que es lo que había caído. Se había hundido por la punta en un hoyo de cerca de dos palmos de profundidad, y cuando la recogió estaba aún caliente y la cubrió con su delantal de ropa gruesa porque no se podía tocar con las manos. Las autoridades de Tarragona enviaron un ejemplar a Madrid. De los otros pueblos se pudo recoger dos ejemplares: uno entero de 690 g, con forma irregular, y otro fragmento de 105 g, y pudo ver algunos otros, encontrando en todos ellos una admirable conformidad. Más detalles en Faura y Sans (1922a) y Martínez-Frías *et al.* (1989b).

Barea (1842, La Rioja)

Sinonimia: aunque Graham *et al.*, 1985 consideran Barea como sinonimia de Barea, lo cierto es que su nombre actual es el de Barea. Cayó un meteorito el día 4 de julio de 1842 (Faura y Sans, 1922a).

Berlanguillas (1811, Burgos)

Sinonimia: Berlanga de Duero, Burgos. El general francés Dorsenne (1811) relata que el día 8 de julio del año 1811, a las 20 horas y con un cielo despejado en Berlanguillas en la carretera de Aranda de Duero a Roa, se oyó una detonación semejante a la de un disparo de cañón seguida de otras tres más y de una cuarta, todo ello por espacio de un minuto. Varios labradores quedaron sorprendidos e inmóviles antes de que vieran caer algo que levantó un torbellino de polvo. Un gato que se encontraba con ellos se puso a corretear alrededor del punto de caída hasta que fueron ellos y sacaron desde una profundidad de unos ocho pies una pieza que estaba todavía impregnada de tierra caliente y enrojecida. Cayeron tres piedras, una de 2.750 g (Graham *et al.*, 1985; Chladni, 1819). Los ruidos los oyeron también desde el fuerte de Cachabón, a unas siete leguas en línea recta del lugar de la caída. El comandante de la plaza de Aranda de Duero envió a Dorsenne dos ejemplares. Finalmente, el meteorito fue donado al Museo del Jardín de Plantas de París, por Dorsenne. Aunque Graham *et al.* (1985) recogen el topónimo de Berlanguillas como en efecto fue escrito originalmente por Dorsenne, lo cierto es que ese término no existe en la actualidad. La línea que une las villas de Roa (al W) y Aranda de Duero es casi la misma alineación que sigue el curso del río Duero y la carretera. Las separa 14 km, y a 4 km de Roa se halla Berlanga de Roa, que a mediados del siglo XIX se conocía como Berlangas (Madoz, 1846) así que cabe suponer que Berlanguillas es el actual Berlanga de Roa, como ya supuso Faura y Sans (1922a) y recoge también Paluzié Borrell (1951).

Sena (1773, Huesca)

Sinónimos: Sigena, Sixena, Villanueva de Sigena, Sarinena. En el Archivo histórico del MNCN se encuentra depositado un conjunto de documentos que hacen referencia al fenómeno ocurrido en esa fecha (MNCN, Archivo, Carpeta 169), algunos de los cuales ya fueron transcritos y publicados por Jimeno (1901a,b). En ese día y hora, y sin aparato de tempestad en la huerta de Sena, lugar del territorio de Sixena, se oyó por tres veces un ruido extraordinario. Después cayó una piedra de nueve libras y una onza de peso en las inmediaciones de dos hombres que se encontraban trabajando en sus tierras. El impacto sobre el terreno produjo un hoyo de no

mucha profundidad, de donde rebotó saliendo del mismo cayendo sobre el suelo a corta distancia. La tierra era propiedad de Francisco González, contigua a la de Manuel Calvo, y ambos se encontraban en esos momentos comiendo. La caída les produjo un buen susto. Después de ese primer desconcierto uno de ellos, Manuel Calvo, se acercó al punto de caída, aunque le retrajo el olor fétido que sintió; esperó un tiempo y de nuevo se acercó y tocó al meteorito con la azada, lo hizo después con la mano pero la retiró de inmediato pues la piedra todavía estaba caliente. El mismo Manuel Calvo recogió el meteorito y lo llevó en su chupa a Sena donde se la presentó al cura Antonio Pano quien de inmediato se quedó con la piedra. Las nueve libras y una onza que se citan como peso del ejemplar se determinaron por medio de una balanza romana. Es decir, unos 4.178 g. Después de lo sucedido la noticia recorrió toda la zona y muchos vecinos fueron a Sena para ver la piedra a la que unos y otros arrancaron pequeñas porciones que se llevaron para enseñar a sus familiares y amigos. Enterado del fenómeno el Capitán General de Aragón, Antonio Manso determinó prevenir a la justicia de Sena para que hiciese una información formal del suceso y le remitiese la piedra. Dando cumplimiento a esa petición el alcalde de Sixena le envió toda la información que pudo recabar y en una caja sellada con las armas del Monasterio de Religiosas de la Orden de San Juan, de cuyo señorío es el territorio se le envió la piedra. Aparte, además, las mismas religiosas a través del Recibidor de Malta de Aragón le hicieron llegar a Manso otro «pedacito» que lo era de la pieza principal. Una vez recibido el informe y la caja Antonio Manso mandó que se abriera en su presencia y en la del Muy Reverendo Arzobispo don Juan Tomás de Micheo, Regente de esta Real Audiencia y de los oidores de ella don Miguel de la Villava y don Felipe de Rivero. Todos ellos vieron la piedra y discutieron ante ella acerca de su especie, caída y otras circunstancias, resultando de esta conversación que se encargase a D. Miguel de Villaba que hiciese algunas preguntas al Alcalde de Sixena.

Oliva-Gandía (Valencia, 1520)

Ocurrió el 26 de mayo de 1520, por la mañana. La noticia proviene de Diego de Zaya que, en sus Anales de Aragón, hace referencia a que cayeron tres piedras entre las villas de Oliva y Gandía a la vez que ocurría una terrible tempestad. Cada una de ellas pesaba como una arroba (11,5 kg), tenían el

color y constitución del pedernal. El suceso fue recogido por Chladni (1819, p: 211, en Graham *et al.*, 1985) y después también por Jimeno (1901b). Como curiosidad se puede contar que este suceso fue leído por Ignacio Bolívar en un libro de Fray Prudencio de Sandoval (1533-1620) publicado en una edición de 1846 (todavía existente en la biblioteca del MNCN). Bolívar debió comunicárselo a Salvador Calderón y este publicó una nota (Calderón y Arana, 1906). Sólo añadir que cuando una de las piedras estaba colgada en Santa María a una legua de Oliva, que por lo menos pesaba una arroba, todos los que venían allí en romería hurtaban de ella lo que podían, por lo que la colgaron de lo más alto de la iglesia con una cadena.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado con los proyectos C.I.C.Y.T. CGL2004-03564/BTE y MATERNAS-S-0505/MAT/0094 de la Comunidad Autónoma de Madrid.

Referencias

- Alcalá, L. y Martín Escorza, C. (2000). La caída del meteorito «Cabezo de Mayo» en el Sur de Murcia en 1870. *Geogaceta*, 28: 3-6.
- Alcalá, L. y Martín Escorza, C. (1996). La caída del meteorito de Madrid en 1896. XII Bienal. Tomo Extraordinario. 125 Aniversario de la R. Soc. Esp. Hist. Nat., 471-474.
- Arcimis, A. (1896). The great Madrid meteor. *Nature*, 53: 395.
- Bonilla, S. (1896). Análisis químico de una de las piedras meteóricas que cayeron en Madrid del bólido del 10 de febrero de 1896. *La Naturaleza*, 7: 281-284. Madrid.
- Boscá y Casanoves, E. (1899). El meteorito de Quesa (Valencia). *An. Soc. Esp. Hist. Nat.. Actas*, 28: 53-56.
- Bunch, T. E. y Olsen, E. (1968). Potassium feldspar in Weekeroo Station, Kodaikanal, and Colomera iron meteorites. *Science*, 160: 1223-1225.
- Calderón y Arana, S. (1892). Caída de un meteorito en Guareña (Badajoz). *Act. Soc. Esp. Hist. Nat.*, 21: 157-159.
- Calderón y Arana, S. (1896). Le bolide de Madrid. *Le Naturaliste*, 216: 55-56.
- Calderón y Arana, S. (1896). Más datos sobre el meteorito de Madrid. *An. Soc. Esp. Hist. Nat., Actas*, 25: 64.
- Calderón y Arana, S. (1899). Noticias bibliográficas. *An. Soc. Esp. Hist. Nat., Actas*, 28: 217-218.
- Calderón y Arana, S. (1906). *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, 6: 311.
- Calderón y Arana, S. y Quiroga, F. (1893). Estudio petrográfico del meteorito de Guareña (Badajoz). *An. Soc. Esp. Hist. Nat.*, 22: 127-136.

- Calderón y Arana, S. y Rodríguez Mourelo, J. (1900). Meteorito de Gerona. *An. Soc. Esp. Hist. Nat.*, Actas, 29: 70-72.
- Casanova, I., Keil, K., Wieler, R., San Miguel, A. y King, E. A. (1990). Origin and history of chondrite regolith, fragmental and impact-melt breccias from Spain. *Meteoritics*, 25: 127-135.
- Casanova, I., Miller, M. L. y Keil, K. (1987). Brecciation and impact-melt rock formation of ordinary chondrites: evidence from a study of Spanish meteorites. *Meteoritics*, 22: 351.
- Castro, J. (1896). El bólido de Madrid. *La Naturaleza*, 7: 89-92; 137-142; 153-155.
- Chladni, E. F. F. (1819). Über die feuermeteore. *J. Chem. Physik*, 26: 156-202. Viena.
- Dorronsoro, J. y Moreno Martín, F. (1934). Sobre un hierro meteórico de la provincia de Granada. *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 32: 1111-1115.
- Faura y Sans, M. (1922a). Meteoritos caídos en la península Ibérica. *Ibérica*, 17: 202-208.
- Faura y Sans, M. (1922b). Meteoritos caídos en la península Ibérica. *Ibérica*, 17: 314-318.
- Fernández Navarro, L. (1923). Los meteoritos del Museo de Madrid. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, 23: 224-233.
- Fernández Navarro, L. (1924). Noticia del meteorito de Olivenza (Badajoz). *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, 24: 339-341.
- Fernández Navarro, L. (1925a). El meteorito de Olivenza (Badajoz). *Trab. Mus. Nat. Cienc. Nat.*, Serie Geológica, 35: 1-27.
- Fernández Navarro, L. (1925b). Le météorite d'Olivenza (Espagne). *C. R. Séan. Acad. Sci.*, 180: 1674-1676.
- Fernández Navarro, L. (1929). Meteorito de Ojuelos Altos. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, 29: 19-24.
- Gomes C. B. y Keil, K. (1980). Brazilian stone meteorites. Albuquerque: University of New Mexico Press. 161 págs.
- Gómez de Llarena, J. (1938). Meteor-Fälle auf der Pyrenäen-Halbinsel. *Natur und Volk*, 68: 8-15.
- Gómez de Llarena, J. y Rodríguez Arango, C. (1950). El astrolito de Reliegos. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, 48: 303-315.
- Gordón Morales, J. G. (1936). El hierro meteórico de Mallorca. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, 36: 301-305.
- Graham, A. L., Bevan, A. W. R. y Hutchison, R. (1985). *Catalogue of Meteorites*. 4th edition. British Museum (Natural History). 460 págs.
- Gredilla y Gauna, A. F. (1892). *Estudio sobre los meteoritos*. Escuela Tip. del Hospicio. Madrid. 128 págs.
- Gredilla y Gauna, A. F. (1896a). Estudio petrográfico del meteorito de Madrid. *An. Soc. Esp. Hist. Nat. Actas*, 25: 223-242.
- Gredilla y Gauna, A. F. (1896b). Étude pétrographique de la pierre météorique tombée à Madrid le 10 février 1896. *C. R. Sci. Acad. Sci.*, 122: 1559-1560.
- Gredilla y Gauna, A. F. (1897). Una rectificación sobre el estudio del meteorito de Madrid. *La Naturaleza*, 8: 55-59.
- Jimeno, H. (1901a). Noticias históricas sobre algunas piedras meteóricas caídas en España. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, 1: 215-216.
- Jimeno, H. (1901b). Noticias históricas sobre algunas piedras meteóricas caídas en España. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, 1: 224-226.
- Keil, K., Conrad, G. H., King, E. A. y San Miguel, A. (1986). Petrology and classification of the Garraf, Spain Chondrite. *Meteoritics*, 21: 125-129.
- King, E. A., San Miguel, A., Casanova, I. y Keil, K. (1986). Inventory of the meteorite collection of the Museo Nacional de Ciencias Naturales, C. S. I. C., Madrid, Spain. *Meteoritics*, 21: 193-197.
- Llorca, J., Trigo-Rodríguez, J. M., Ortiz, J. L., Docobo, J. A., García Guinea, J., Castro-Tirado, A. J., Rubin, A. E., Eugster, O., Edwards, W., Laubenstein, M., Casanova, I. (2005). The Villalbeta de la Pena meteorite fall: I. Fireball energy, meteorite recovery, strewn field, and petrography. *Met. Planet. Sci.*, 40: 795-804.
- Luanco, J. R. (1874). Descripción y análisis de los aerolitos que cayeron en el distrito de Cangas de Onís (Asturias). *An. Soc. Esp. Hist. Nat.*, 3: 69-95.
- Luanco, J. R. (1867). Noticia del aerolito que cayó en las inmediaciones de la ciudad de Oviedo el día 5 de agosto de 1856, seguida de su análisis cualitativa y cuantitativa. *Rev. Progr. Cien. Exact. Fis. Nat.*, 17: 159-180.
- Machado Núñez, A. (1863). Extracto de una Memoria leída a la Real Academia de Buenas Letras y Ciencias de Sevilla en la Sesión del 18 de enero de 1863. *Rev. Progr. Cien. Exact., Fís. Nat.*, 13: 51-56.
- Macpherson, J. (1896). Curiosa fotografía de la nube. *Actas. Soc. Esp. Hist. Nat.*, 25: 32-33.
- Madoz Ibañez, P. (1846). *Diccionario Geográfico-Estadístico-Histórico de España y sus posesiones en ultramar*. 16 volúmenes. Madrid.
- Martín Cardoso, G. (1935). Un siderito caído en Mallorca el 17 de julio de 1935. *Bol. Soc. Esp. Hist. Nat.*, 35: 453-454.
- Martín Escorza, C. (1987). Fenómenos meteoríticos ocurridos en España. *Bol. Inst. Libre Enseñanza*, 3: 51-68.
- Martín Escorza, C. (2002). El meteorito de Ojuelos Altos. *Estratos*, 64: 54-57.
- Martín Escorza, C. (2004). Estructura fractal en los tiempos de las caídas de meteoritos sobre la Tierra. En: *Aproximación a las Ciencias Planetarias*. Pereira, D., Bárcena, M. A., Rubio, I. y Sesma, J. (eds). Ed. Univ. Salamanca, 237-247.
- Martín Escorza, C., Ordaz, J. y Alcalá, L. (1999). Historia «terrestre» de los meteoritos caídos en Cangas de Onís (Asturias) el 6 de diciembre de 1866. *Tierra y Tecnología*, 19: 38-44.
- Martínez-Frías, J., García Guinea, J. y Benito, R. (1989a). Los meteoritos. *Mundo Científico*, 93: 742-749.
- Martínez-Frías, J., Rodríguez, J. A., Benito, R., García Guinea, J. (1989b). Mineralogía y texturas del meteorito de Nulles, Colección del Museo Nacional de Ciencias Naturales, Madrid. *Geogaceta*, 6: 5-6.
- Merino, M. (1896a). Noticias sobre el meteorito de Madrid. *An. Soc. Esp. Hist. Nat. Actas*, 25: 31-32.
- Merino, M. (1896b). Sur le bolide du 10 février de 1896. *C. R. Sci. Acad. Sci.*, 122: 683.
- Muñoz-Espadas, M. J., Martínez-Frías, J., Lunar, R., Sánchez, B. y Sánchez, J. (2002). Catalogs and Inven-

- tories. The meteorite collection of the National Museum of Natural Sciences, Madrid, Spain: An updated catalog. *Met. Planet. Sci.*, 37 (Supplement): 89-95.
- Ordaz, J., Martín Escorza, C. y Alcalá, L. (1998-1999). Meteoritos caídos en Asturias en el siglo XIX. *Bol. Cienc. Nat., Ridea*, 45: 21-34.
- Ordaz, J., Martín Escorza, C. y Alcalá, L. (1999). Actualización de datos referentes al meteorito caído en 1856 en Oviedo (España). *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. (Geol.)*, 95: 127-134.
- Paluzie Borrell, A. (1951). Meteoritos españoles. *Urania*, 225: 1-24.
- Pérez Mateos, J. (1954). Revisión, por análisis espectroquímico, del estudio de los meteoritos españoles que se conservan en el Museo Nacional de Ciencias Naturales de Madrid. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, 52: 97-119.
- Risco, M. (1924b). Analyse spectrale de la météorite du 19. juin. 1924. *C. R. Sci. Acad. Sci.*, 179: 771-772.
- Rodríguez Arango, C. (1948). Detalles sobre la caída de un meteorito. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. Actas*, 46: 199-200.
- Royo Gómez, J. (1929). Gestiones llevadas a cabo. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., Actas*, 29: 145-146.
- Rubin, A. E. (1985). Impact melt products of chondritic material. *Rev. Geophysics*, 23: 277-300.
- Rubin, A. E. (1990). Kamacite and olivine in ordinary chondrites: Intergroup and intragroup relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 1217-1232.
- Solano y Eulate, J. M. (1872). Noticia sobre la piedra meteórica caída en término de Murcia el día 18 de agosto de 1870. *An. Soc. Esp. Hist. Nat.*, 1: 77-84.
- Solano y Eulate, J. M. (1896). Ejemplar del meteorito caído en Madrid el 10 de febrero de 1896. *An. Soc. Esp. Hist. Nat. Actas*, 25: 32.
- Stöffler, D., Keil, D. y Scott, E. R. D. (1991). Shock metamorphism of ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 3845-3867.
- Trigo-Rodríguez, J. M., Borovicka, J., Spurny, P., Ortiz, J. L., Docobo, J. A., Castro-Tirado, A. J., Llorca, J. (2006). Determination of atmospheric trajectory and orbit. *Met. Planet. Sci.*, 41: 505-517.
- Velasco, J. de (1870). Caída de aerolitos en el campo de Murcia. *El Tiempo*, 247 (20 de octubre).
- Wilkinson, S. L. y Robinson, M. S. (2000). Bulk density of ordinary chondrite meteorites and implications for asteroidal internal structure. *Met. Planet. Sci.*, 35: 1203-1213.

*Recibido el 16 de octubre de 2006
Aceptado el 16 de noviembre de 2006*

6.2 CONFERENCE PROCEEDINGS, ABSTRACTS, RESUMENES CONGRESOS

The Villalbeto de la Peña Meteorite: Raman Spectroscopy and Cathodoluminescence of Feldspar

AIP Conf. Proc. -- August 17, 2009 -- Volume 1163, pp. 141-147

MICRO-RAMAN SPECTROSCOPY AND LUMINESCENCE STUDIES IN THE EARTH AND PLANETARY SCIENCES: Proceedings of the International Conference Spectroscopy 2009;
doi: 10.1063/1.3222880

Issue Date: 17 August 2009

J. Garcia-Guinea,^a L. Sanchez-Muñoz,^b J. L. Tormo,^a E. Crespo-Feo,^a J. Ruiz-Perez,^c A. I. Martin-Herrero,^d and A. Cremades^e^aMuseo Nacional Ciencias Naturales, Jose Gutierrez Abascal 2, Madrid 28006, Spain^bCIEMAT, Av. Complutense 22, Madrid 28040, Spain^cCentro de Biología Molecular, CSIC-Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Cantoblanco, Madrid, Spain^dSeminario de Ciencias Planetarias, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain^eDpto Física Materiales, Facultad de Fisicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040, Spain

This paper mainly focuses on the spatial distribution of plagioclase phases observed by Raman and spectra cathodoluminescence (CL) emission of in the Villalbeto de la Peña meteorite. Initially, we collected fragments countryside to determine the strewn field area and to perform spot chemical analyses by electron microprobe for the classification of the specimens (L6 Chondrite). Furthermore, the hyperspectral Raman mapping allow us identify amorphous Maskelynite feldspar in plagioclase micro-fissures since it is a molecular technique. The spectra CL emission bands observed at circa 290, 340, 390, 440, 510, 640 and 780 nm are characteristic in aluminosilicate lattices providing additional data on H⁺, OH⁻ and H₂O and Na⁺ self-diffusion along interfaces (290 nm), on strained Si—O bonds (340 and 650 nm), on [AlO₄]⁰ centers (380–390 nm and 420–440 nm), on O⁻—Si...M⁺ centers (510 nm) and on substitutional Fe³⁺ in aluminum positions (740–800 nm broad band). The CL and hyperspectral Raman techniques coupling demonstrates that the Villalbeto meteorite was shock-metamorphosed from the amorphous Maskelynite presence in Plagioclase fissures and from the strained Si—O bonds at room temperature. ©2009 American Institute of Physics

Permalink <http://link.aip.org/link/?APCPCS/1163/141/1>**KEYWORDS and PACS**

Keywords

Raman spectroscopy, cathodoluminescence, electron probe analysis, meteorites, transmission electron microscopy

PACS

- 87.64.kp
Raman spectroscopy in biophysics and medical physics
- 78.60.Hk
Cathodoluminescence, ionoluminescence (condensed matter)
- 81.70.Jb
Chemical composition analysis (materials testing)
- 96.30.Za
Meteors, meteorites and tektites
- 68.37.Lp
Transmission electron microscopy (TEM) of surfaces, interfaces and thin films
- YEAR: 2009

PUBLICATION DATA

ISSN:

0094-243X (print)

The Villalbeto de la Peña Meteorite: Raman Spectroscopy and Cathodoluminescence of Feldspar

Garcia-Guinea^a, J., L. Sanchez-Muñoz^b, J. L. Tormo^a, E. Crespo-Feo^a,
J. Ruiz-Perez^c, A.I. Martin-Herrero^d, A. Cremades^e

^aMuseo Nacional Ciencias Naturales, Jose Gutierrez Abascal 2, Madrid 28006, Spain,;

^bCIEMAT. Av. Complutense 22, Madrid 28040, Spain,

^cCentro de Biología Molecular, CSIC-Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Cantoblanco, Madrid, Spain. ^dSeminario de Ciencias Planetarias, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain.

^eDpto Física Materiales, Facultad de Fisicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040, Spain.

Abstract. This paper mainly focuses on the spatial distribution of plagioclase phases observed by Raman and spectra cathodoluminescence (CL) emission of in the Villalbeto de la Peña meteorite. Initially, we collected fragments countryside to determine the strewn field area and to perform spot chemical analyses by electron microprobe for the classification of the specimens (L6 Chondrite). Furthermore, the hyperspectral Raman mapping allow us identify amorphous Maskelynite feldspar in plagioclase micro-fissures since it is a molecular technique. The spectra CL emission bands observed at circa 290, 340, 390, 440, 510, 640 and 780 nm are characteristic in aluminosilicate lattices providing additional data on H⁺, OH⁻ and H₂O and Na⁺ self-diffusion along interfaces (290 nm), on strained Si—O bonds (340 and 650 nm), on [AlO₄]^o centers (380-390 nm and 420-440 nm), on O⁻—Si...M⁺ centers (510 nm) and on substitutional Fe³⁺ in aluminum positions (740—800 nm broad band). The CL and hyperspectral Raman techniques coupling demonstrates that the Villalbeto meteorite was shock-metamorphosed from the amorphous Maskelynite presence in Plagioclase fissures and from the strained Si—O bonds at room temperature.

Keywords: Spectra-Cathodoluminescence, Hyperspectral-Raman, Maskelynite, Villalbeto-Meteorite, Plagioclase, Feldspars, Luminescence.

PACS: 78.60Hk, 78.55Mb, 78.55.-m, 71.70Fk, 71.55

INTRODUCTION

The fall of the Villalbeto de la Peña meteorite on January 4, 2004 (Spain) is one of the best documented in history for which atmospheric and orbital trajectory, strewn field area, and recovery circumstances have been described in detail [1-2] (Fig. 1). Additional details on the bulk chemistry [3] and the bulk luminescence [4] were later provided. Moreover, the intrinsic complexity of composition, distribution and structural states of plagioclase crystals in L6 chondrite meteorites [5], such as the Villalbeto feldspars case, suggested us to perform this study by Electron Probe Microanalyses (EPMA), spatially-resolved spectra Cathodoluminescence (CL) and Hyperspectral-Raman contour-plot micro-analyses (Raman), exploring the Maskelynite-Plagioclase distribution of the studied fragments and the possible

between relationships the CL emission bands and the common structural plagioclase features. The UV-blue region of the feldspar spectrum displays numerous broad bands, which are generally discussed in terms of intrinsic defects. In the case of intrinsic defects particularly, precise models are probably unfeasible because of the variety of lattice site distortions which arise in such a complex and variable mineral system. In despite of this difficulty, we try to manage possible defect-emission linkages on the basis of previous references and the most common plagioclase defects.

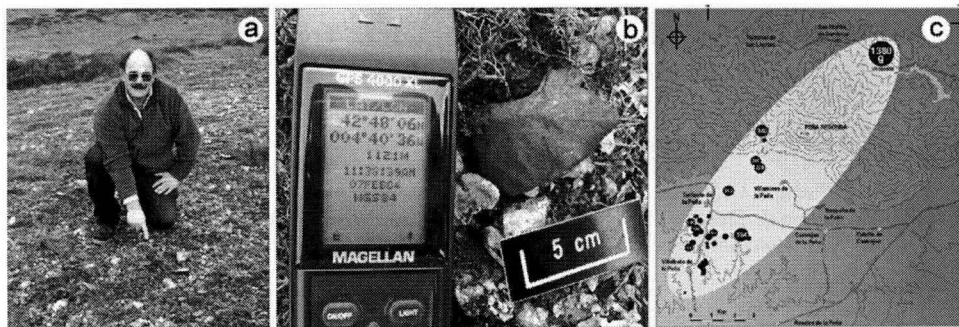


FIGURE 1. (a) First author (Garcia-Guinea) finding a fragment, (b) Detail of the meteorite in its original position, (c) Strewn field area outlined on the basis of 32 collected fragments together with their GPS positions.

EXPERIMENTAL

We study in polished sections of the L6-chondrite specimens collected by ourselves in Villalbeto and stored as international type reference samples in our National Museum of Natural Science of Madrid which also keeps circa the 95% of all the Spanish meteorite fragments. The Electron Probe Microanalyses (EPMA) analyses were performed by a Jeol Superprobe JXA-8900M and by Environmental Scanning Electron Microscopy with X-ray Dispersive Spectrometry probe (ESEM-EDS) in an Inspect-S ESEM of the FEI company. The hyperspectral Raman contour plots were performed using a new ThermoFischer Raman Microscope with one micron spatial resolution and a laser source at 532 nm. The hot CL spectra of plagioclase grains were obtained by SEM-CL in a Hitachi S2500 electron microscope. Light emissions were focused with lens attached to the microscope window, and a light guide was used to feed the light into the CCD camera and the CL images were recorded using a Hamamatsu R-928 photomultiplier. The CL spectra were recorded with a Hamamatsu PMA-11 CCD camera. Cold CL images of Villalbeto feldspars distribution were taken in a optical CL 8200 MK4 system made by Cambridge Image Technology Ltd, with an electron beam exciting at 16 kV and a current of 0.5 mA/s.

RESULTS AND DISCUSSION

From the intensity of blue CL and BSE contrast in SEM images (Fig. 3), two different regions of feldspar composition have been observed: i) Maskelenite and Na-rich feldspars forming mixtures at a level lower than the resolution of optical microscopy techniques forming like-veins between other crystals and intergrowths with pyroxene; ii) extended volumes with homogeneous Na-rich feldspar crystalline structure. The results of the EPMA 45 spot analysis on feldspar phases are shown in both, Table 1, as some representative analyses of feldspar, and Figure 2, which displays the ternary Na₂O—K₂O—CaO compositions of Villalbeto feldspar samples. The Na-rich feldspars were also analyzed by transmission electron diffraction (TEM) and selected area electron diffraction (SAED) along [001] zone axis, in a microscope with an EDAX facility to correlate chemical, structural and micro-structural data. No twinning were identified in TEM images, diffraction spots do not show splitting, and a regular circular shape allow us to measure the γ^* angle being lower than 90°, indicating a high or intermediate albite local ordering scheme in the Si/Al distribution.

TABLE 1. Spot Electron Probe Microanalyses of the most representative phases taken on feldspar zones of the Villalbeto L6 Chondrite.

	Bytownite	Albite	Oligoclase	Maskelenite	Maskelenite
SiO ₂	64.63	64.87	66.15	67.84	68.81
Al ₂ O ₃	17.58	21.18	22.87	23.28	22.96
FeO	1.41	0.44	0.54	0.31	0.66
MnO	0.01	0.00	0.08	0.00	0.00
MgO	3.76	0.01	0.02	0.00	0.03
CaO	8.20	2.36	2.51	2.24	2.16
Na ₂ O	2.75	9.91	6.87	3.99	2.67
K ₂ O	1.14	0.27	0.66	1.82	1.71
TiO ₂	0.10	0.00	0.02	0.01	0.09
NiO	0.03	0.01	0.00	0.00	0.10
Cr ₂ O ₃	0.15	0.00	0.00	0.00	0.02
P ₂ O ₅	0.03	0.02	0.03	0.00	0.00
Total	99.79	99.07	99.75	99.49	99.21

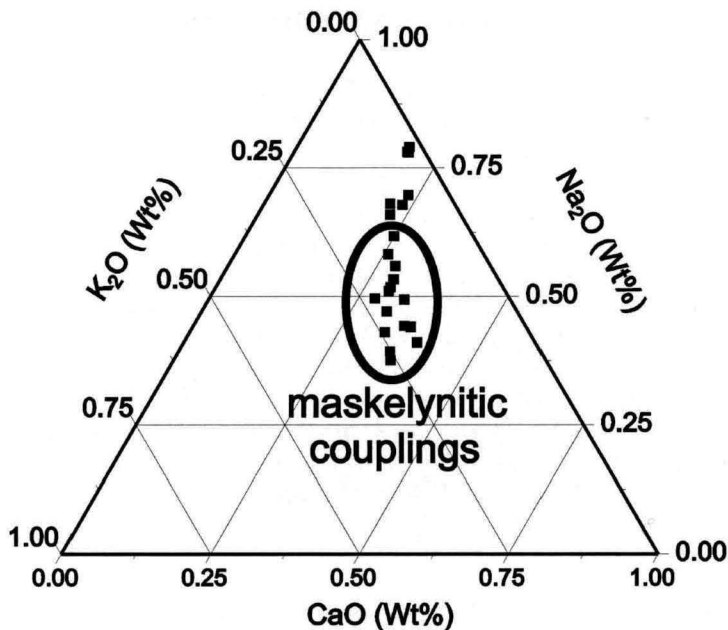


FIGURE 2. (a) Ternary alkalis plot (K₂O—Na₂O—CaO) of the spot EMPA analyses depicting maskelenitic compositions since this region is commonly empty in terrestrial feldspar.

Maskelenite was easily identified by the lack of structure in the electron diffraction spectra. We infer that our experimental results on metastable proportional K-Ca-Na compositions, sited in the triangle center, could be partially amorphous Maskelenite, together with crystalline plagioclase species, e.g., bytownite, albite, oligoclase (Table 1). The meteorite luminescence is mainly produced by feldspars, Figure 3a shows the cold CL plot distribution, as follows: (i) red spots, Bytownite with Mn²⁺ point defects in structural Ca positions, (ii) blue masses, Oligoclase with [AlO₄]^o defects, (iii) Maskelenite sodium glasses with low UV-blue emission. Figure 2b&c displays the spatially-resolved hot CL spectra taken on the main feldspar masses observed under SEM in good agreement with the cold CL picture. A Hyperspectral Raman plot was also performed to explore the plagioclase crystal (Fig.3c and d). The maskelynite amorphous phase was mainly observed in the plagioclase fissures previously analysed in the ESEM microscope. The maskelynite Raman spectrum includes common peaks with plagioclases phases. Finally, Figure 3e depicts representative spectra CL taken from different regions on the feldspar areas. Fig 3f displays a representative spectrum CL of plagioclase with resolved peak maxima at 295, 331, 393, 442, 514, 653 and 774 nm.

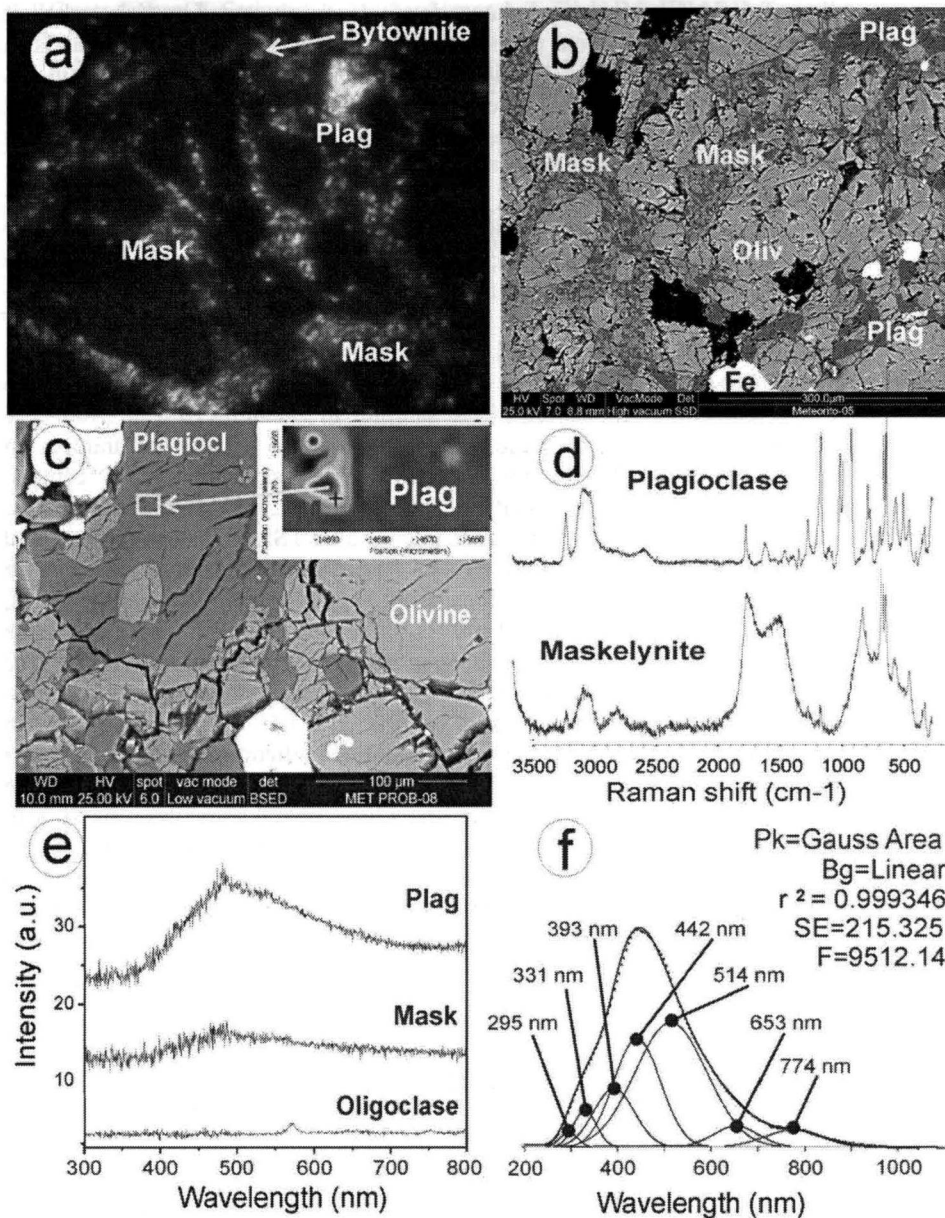


FIGURE 3. Villalberto meteorite plagioclase feldspars: (a) Image of Cold CL by polarizing microscopy. (b) Backscattering SEM image showing the feldspars spatial distribution, (c) Detail of maskelenite in fissures under SEM and region explored by an hyperspectral Raman plot contour, (d) Two representative Raman spectra of the plagioclasic phases, (e) CL spectra of some different plagioclase grains, (f) Deconvolution of a plagioclase CL spectrum exhibiting the classic spectra bands of plagioclase feldspars.

According to the defect-emission linkages for feldspars reviewed by Krbetschek et al. [6], we suggest that Villalbeto plagioclase display the general position bands in feldspars at 290, 340, 390, 440, 510, 640 and 780 nm (Fig. 3f). (i) The 290 nm CL emission is a irreversible thermolabile band of sodium plagioclase [7], which disappears with soft pre-heating, it has been also linked with metals Pb and Tl in amazonite fissures [8], all is true, since we test larger CL 290 nm emission in these hydrous zones of amazonite with metals, furthermore, it seems a better decisive factor to explain widespread emissions by collective feldspar features and not just only by scarce natural activators or rare elements; in the 290 nm case, common factors may be H^+ , OH^- and H_2O and Na^+ self-diffusion along interfaces. (ii) the 340 nm emission CL is only observed at room temperature in stressed silicate lattices, such as the cases of hatch-crossed microclines, or in near all silicates recording ionoluminescence at low temperature [9]. (iii) the 380-390 nm and 420-440 were described in quartz [10] where prolonged high-temperature annealing of the samples in vacuum (10 h at 1400°C, 1 Pa) reduces the presence of ionic charge compensators at the Al sites and induces an intense 380 nm thermostimulated-luminescence (TSL) emission to $[AlO_4]^-$ centers. Prolonged strong annealing of aluminosilicate lattices (quartz, feldspars, feldspathoids, zeolites, etc.) remove alkali ions and produce intense blue TSL emissions (around 430 nm), these centers were also previously Al—O⁻ Al [11]. Plagioclase lattices may be sensitized, by thermal leakage of alkali ions, from very low temperature-time doses, (e.g. 80 °C for a few minutes to above 1400 °C for several months). These processes involve Na^+ , K^+ , OH^- , H^+ and H_2O exchanges with the environment. (iv) the 510 emission CL band was associated with $O^-—Si…M^+$ centers [12] being very common in framework silicates, (v) the red emission band at circa 650 nm is most intense in volcanic quartz specimens being associated with strained silicon-oxygen bonds [12] a similar stress could be found in strained meteorite plagioclase lattices such the Villalbeto case. Luminescence studies of feldspars have linked some impurity sites to specific emission bands, e.g. Fe with 720 nm or Mn to 560 nm emissions [13-15]. In Villalbeto plagioclase case, both emissions CL bands at 340 & 650 nm points to strained Si—O bonds, i.e., a possible tectonic origin for the fragments in accordance with other previous data reported indicating that Villalbeto meteorite was shock-metamorphosed [3].

REFERENCES

1. L. Llorca et al., *Meteoritics & Planet. Sci.*, **40**, 795—804 (2005).
2. J.M. Trigo-Rodriguez et al., *Meteoritics & Planet. Sci.*, **41**, 505—517 (2006).
3. J. Llorca et al., *Meteoritics & Planet. Sci.*, **41**, A177—A182 (2007).
4. V. Correcher V. et al., *NIM Phys Res. A*, **580**, 637—640 (2007).
5. Y. Nakamuta, and Y. Motomura, *Meteoritics & Planet. Sci.*, **34**, 763—772 (1999).
6. M.R. Krbetschek, J. Götz, A. Dietrich, T. Trautmann, *Radiat. Meas.*, **27**,(5-6), 695—748 (1997).
7. J. Garcia-Guinea, J. Garcia-Guinea J, H.M. Rendell, L. Sanchez-Munoz, *Radiat Protec Dosim* **66**, 39—398 (1996).
8. B.S. Gorobets, M.L. Gaft, A.M. Podolsky, Luminescence of Minerals and Ores. Ministry of Geology. Moscow. USSR (1989).

9. J. Garcia-Guinea, V. Correcher, L. Sanchez-Munoz, A.A. Finch, D.E. Hole, P.D. Townsend, *NIM & Meth. Phys. Res. Section A* **580**, 648—651 (2007).
10. M. Martini, A. Paleari, G. Spinolo, A. Vedda, *Phys Rev B Cond Matter* **52**(1), 138—142 (1995).
11. A.S. Marfunin, *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals*. Springer. Berlin (1979).
12. A.S. Marfunin, and L.V. Bershov, *Dokl. Akad. Nauk.* **193**, 412—414 (1970).
13. J. E. Geake, G. Walker, D. J. Telfer, A.A. Mills, *Phil. Trans. R. Soc. London A* **285**, 403—408 (1977).
14. D.J. Telfer and G. Walker, *Mod. Geology* **6**, 199-210 (1978).
15. A. A. Finch, D.E. Hole, P. D. Townsend P. D., *Phys. Chem. Mineral.* **30**, 373—381 (2003).

Mineral Characterization of Silicified Coral from Western Sumatra (Indonesia)

AIP Conf. Proc. -- August 17, 2009 -- Volume 1163, pp. 115-120

MICRO-RAMAN SPECTROSCOPY AND LUMINESCENCE STUDIES IN THE EARTH AND PLANETARY SCIENCES: Proceedings of the International Conference Spectroscopy 2009;

doi:10.1063/1.3222876

Issue Date: 17 August 2009

L. Sánchez-Muñoz,^a M. A. Bustillo,^b J. Garcia-Guinea,^b E. Crespo-Feo,^b and L. Tormo^b^aCIEMAT. Av. Complutense 22, Madrid 28040, Spain^bMuseo Nacional de Ciencias Naturales, CSIC, Jose Gutierrez Abascal 2, Madrid 28006, Spain

Silicified coral specimens taken from the Barisan Mountains (Sumatra, Indonesia) have been studied by Hyperspectral Raman and Cathodoluminescence (CL) Spectroscopy coupled to Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM-CL) with an energy dispersive spectroscopy probe (EDS). Three different parts were recognized in the silicified coral: i) the external shell, radial (septa) and inner circular walls, and also the core central part of the coral are build up of opal with some disperse carbon-rich black grains, showing the G and D Raman bands from residual organic matter; ii) the inner caverns are stuffed with megaquartz crystals of high crystallinity; iii) chalcedony fibers occurring among both described zones, including moganite mineral phase identified by its 502 cm⁻¹ Raman band. All regions display spectral CL bands at 295, 325, 370, 395, 430, 450, 485, 605 and 655 nm being maxima these last emission peaks. The monochromatic CL mapping at 605 nm shows intense CL emission from the rim septa. Septa are made of cryptocrystalline silica phases neo-formed by volcanic-hydrothermal mechanisms since the broad band centered at 560–580 nm is related to oxygen vacancies in natural hydrothermal quartz and the orange to red emission band circa 620–650 nm has been detected in almost all natural hydrothermal quartz being explained by recombination of electrons in the non-bridging oxygen band-gap state with holes in their valence-band edge. Accordingly, these associated defects to the longer wavelength emission peaks suggest a possible hydrothermal origin for the quartz. The presence of AgS and Zn-Cu minerals inside the coral fissures also indicates a probable hydrothermal source for the silica linked with the local volcanic activity. ©2009 American Institute of Physics

Permalink: <http://link.aip.org/link/?APCPCS/1163/115/1>**KEYWORDS and PACS**

Keywords

[cathodoluminescence](#), [minerals](#), [scanning electron microscopy](#), [volcanology](#)

PACS

- [78.60.Hk](#)
Cathodoluminescence, ionoluminescence (condensed matter)
- [91.65.An](#)
Mineral and crystal chemistry
- [68.37.Hk](#)
Scanning electron microscopy (SEM) of surfaces, interfaces and thin films
- [91.40.Vg](#)
Volcanic gases
- YEAR: 2009

PUBLICATION DATA

ISSN:

[0094-243X](#) (print)

Publisher:

AIP



Mineral Characterization of Silicified Coral from Western Sumatra (Indonesia)

L. Sánchez-Muñoz^a, M.A. Bustillo^b, J. Garcia-Guinea^b, E. Crespo-Feo^b,
and L. Tormo^b

^a*CIEMAT. Av. Complutense 22, Madrid 28040, Spain,*

^b*Museo Nacional de Ciencias Naturales, CSIC, Jose Gutierrez Abascal 2, Madrid 28006, Spain.
Corresponding*

Abstract. Silicified coral specimens taken from the Barisan Mountains (Sumatra, Indonesia) have been studied by Hyperspectral Raman and Cathodoluminescence (CL) Spectroscopy coupled to Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM-CL) with an energy dispersive spectroscopy probe (EDS). Three different parts were recognized in the silicified coral: i) the external shell, radial (septa) and inner circular walls, and also the core central part of the coral are build up of opal with some disperse carbon-rich black grains, showing the G and D Raman bands from residual organic matter; ii) the inner caverns are stuffed with megaquartz crystals of high crystallinity; iii) chalcedony fibers occurring among both described zones, including moganite mineral phase identified by its 502 cm⁻¹ Raman band. All regions display spectral CL bands at 295, 325, 370, 395, 430, 450, 485, 605 and 655 nm being maxima these last emission peaks. The monochromatic CL mapping at 605 nm shows intense CL emission from the rim septa. Septa are made of cryptocrystalline silica phases neo-formed by volcanic-hydrothermal mechanisms since the broad band centered at 560—580 nm is related to oxygen vacancies in natural hydrothermal quartz and the orange to red emission band circa 620—650 nm has been detected in almost all natural hydrothermal quartz being explained by recombination of electrons in the non-bridging oxygen band-gap state with holes in their valence-band edge. Accordingly, these associated defects to the longer wavelength emission peaks suggest a possible hydrothermal origin for the quartz. The presence of AgS and Zn-Cu minerals inside the coral fissures also indicates a probable hydrothermal source for the silica linked with the local volcanic activity.

Keywords: Hyperspectral-Raman, Cathodoluminescence, Silica, Moganite, Corals, Sumatra, Volcanism

PACS: 78.60Hk, 78.55Mb, 78.55.-m, 71.70Fk, 71.55

INTRODUCTION

This Coralline reefs formed initially by aragonite are particularly susceptible to diagenetic modifications (calcitization, dolomitization and silicification) because their high porosity, furthermore, the formation of levels that can be useful as gemological materials is rare [1,2]. Understanding of mechanism operating in hydrothermal silicified fossil formation is particularly important in the search of life beyond the Earth [3]. An interesting silicification process has occurred in several localities in Barisan Mountains, Western Sumatra (Indonesia) producing levels appropriated to obtain gem materials. An exceptional sample (Miocene) was selected for this work because of its extraordinary good structural preservation and beautiful character. Sample (Fig. 1) has been studied by OM, MRS, ESEM-CL, EDS, to correlate

composition and crystallinity with fossil structures and to identify the origin of the silica source.

EXPERIMENTAL

We study silicified coral specimens collected by author Sanchez-Muñoz coming from Sumatra (Indonesia). The micro-Raman spectroscopy study was performed by both single spectra and hyperspectral line-scan and contour plots using a new ThermoFischer DXR Raman Microscope, which has a point-and-shoot Raman capability of one micron spatial resolution using a laser source at 532 nm operating under Omnic software. The analytical conditions were a blue 532 nm laser with a 100% power of 10mW, exposition time to laser of 60 s, and two acquisitions each. The used objective of the Raman microscope was 50x. The silicified coral specimen was also analysed in the Environmental Scanning Electron Microscope with X-ray Dispersive Spectrometry probe (ESEM-EDS) of the Museo Nacional Ciencias Naturales (Madrid, Spain).

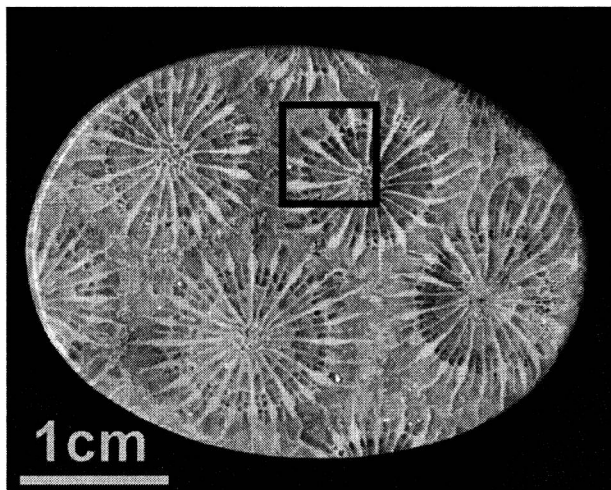


FIGURE 1. Silicified coral from Sumatra (Indonesia).

This analytical facility is an electron microscope Inspect-S ESEM of the FEI Company with a monochromator MonoCL3 of Gatan Co optically coupled to ESEM chamber mounted. The CL device includes a retractable detachable, diamond turned CL mirror, in-line spectral calibration lamp, PA3 manual remote unit, standard PMT (185-850nm), panchromatic and monochromatic imaging, photon counting and CCD serial spectroscopy and a parallel array spectroscopy (IR) and a standard IRPMT nitrogen cooled. The chemical analyses were performed by the EDS probe at 30 kV and focal distance 16 mm on a large sample, i.e., circa 3x2 cm, in low vacuum mode without coating. Chemical analyses, spectra CL, monochromatic CL mappings and SEM pictures were performed in the ESEM with excitation for CL measurements at

30kV of electron beam. The emission current ranges between 52 and 68 mA and the photomultiplier voltage of the PA3 amplifier was 1000 volts for the luminescence spectrum.

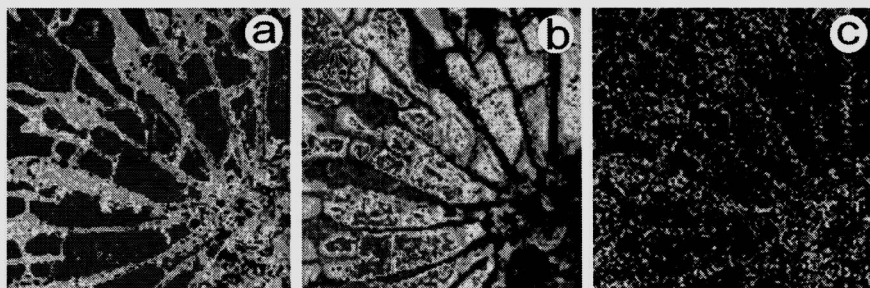


FIGURE 2. Hyperspectral Raman images of silicified coral showing: (a) Contrast in low crystallinity regions. (b) Idem in high crystallinity regions. (c) Distribution of carbonaceous material mainly in septa and core areas

RESULTS AND DISCUSSION

The silicified coral specimen is massive, dense without significant porosity because it was almost totally replaced by SiO_2 minerals, and only very residual areas have been found to be formed by aragonite. Two different types of silica were correlated with coral structures, from hyperspectral Raman 2D mapping (Fig. 2a and 2b). Radial (septa), inner circular walls, and the core of the corals (yellow, green and blue areas in Fig. 2a) are built up mainly of silica with a very low crystallinity (opal), particularly at the core (blue areas, Fig 2a). However, inner caverns limited by previous elements are filled with mega-quartz crystals (red areas in Fig. 2b) and chalcedony fibers at the boundaries with the radial walls (green areas in Fig.2b).

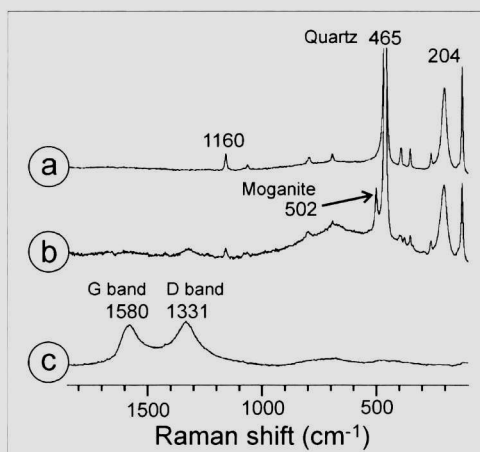


FIGURE 3.- Raman spectra of a) α -quartz, b) chalcedony, with moganite, and c) opal with carbonaceous matter.

Micro-Raman spectra show that the inner parts of the chambers are made of α -quartz (Fig 3a), characterized by peaks at 1160, 465, 204 and 127 cm^{-1} that correspond to region 1 in Fig. 4a and b. In chalcedony areas (2 in Fig 4a and b), a broad band centered at circa 700 cm^{-1} coexists with moganite (b in Fig. 3) with a typical peak at 502 cm^{-1} [4]. No signal at 465 cm^{-1} can be recorded in opal regions (3 in Fig. 4), but carbonaceous matter was detected by Raman spectra [5], in small grains as seen in Fig. 2c.

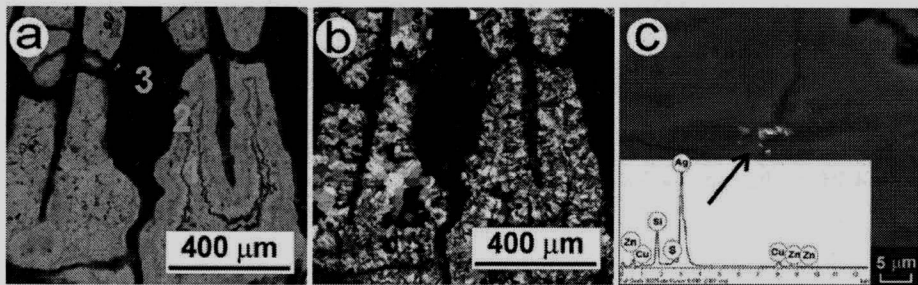


FIGURE 4.- Textures: (1) Megaquartz, (2) Chalcedony, and (3) Opal; in silicified coral observed by OM using parallel (a) and crossed nicols (b). c) BSE image and EDS spectra of Ag-rich particles into fissures.

Figure 5 depicts a CL study performed on a coral section. All coral septa emit more intense luminescence emission from the broad 560—650 nm region in comparison with the other inter-septum SiO_2 regions. Analyzing several monochromatic CL plots we observe as the whitish rim septum display a most intense 605 nm emission in comparison with the septum core (Fig 5c). In broad terms, in accordance with the Götze et al. [6] a review for CL of silica phases, the intense CL emission from septa can be associated with cryptocrystalline silica phases neo-formed by volcanic-hydrothermal mechanisms since both, the 580 nm and 650 nm emissions are classically observed in hydrothermal quartz specimens. The broad band centered at 560—580 nm is related to oxygen vacancies in natural hydrothermal quartz [7] and the orange to red emission band circa 620—650 nm has been detected in almost all natural hydrothermal quartz samples [8]. This emission is attributed to the recombination of electrons in the non-bridging oxygen band-gap state with holes in their valence-band edge [9].

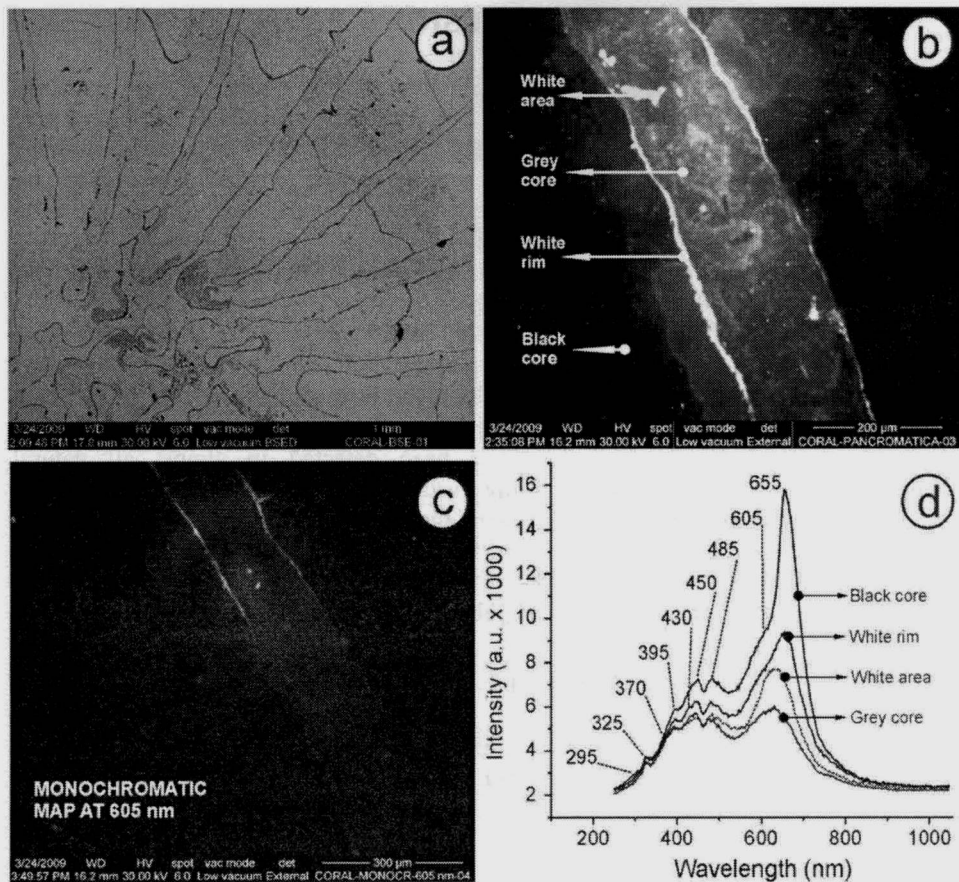


FIGURE 5.- Spectral Cathodoluminescence under ESEM: (a) Backscattering image, (b) Panchromatic CL image and CL spot positions (c) Monochromatic map at 605 nm (d) Spectra CL taken from these spot sites.

These features, such as orange CL emission, hydrothermal origin, metallic ions, etc., are also observed in moganite-type cryptocrystalline silica. It is difficult to infer on the primogenital source of silica, but it is obvious that the presence of AgS (and also Zn-Cu) minerals linked to fractures inside the silicified coral (Fig. 4c) points to hydrothermal origin. Low-sulphidation epithermal Ag deposits are well being exploited in Barisan Mountains (Sumatra) with the mineralization in the form of quartz-cemented breccias [10]. Then, the coral silicification resulted from interactions with hydrothermal water having a high amount of dissolved silica derived from local volcanic activity

CONCLUSIONS

The silicified coral specimens from Sumatra exhibit three different parts, as follows: (i) the external shell, radial (septa) and inner circular walls, including the core central part are build up of opal with some disperse carbon-rich black grains, showing the G and D Raman bands from residual organic matter; (ii) the inner cavities are stuffed with megaquartz crystals of high crystallinity; (iii) chalcedony fibers occurring among both described zones, including moganite mineral phase identified by its 502 cm^{-1} Raman band. All analyzed regions display spectral CL bands at 295, 325, 370, 395, 430, 450, 485, 605 and 655 nm being maxima these last emission peaks at 605 and 655 nm. The monochromatic CL mapping at 605 nm shows intense CL emission from the rim septa. Septa are made of cryptocrystalline silica phases neo-formed by volcanic-hydrothermal mechanisms since the broad band centered at 560—580 nm is related to oxygen vacancies in natural hydrothermal quartz and the orange to red emission band circa 620—650 nm has been detected in almost all natural hydrothermal quartz being explained by recombination of electrons in the non-bridging oxygen band-gap state with holes in their valence-band edge. It is difficult to infer on the primogenital source of silica, but it is obvious that the presence of AgS (and also Zn-Cu) minerals are linked to fissures into the coral suggesting some hydrothermal origin associated to the neighboring volcanism.

ACKNOWLEDGEMENTS

Many thanks to Marta Furio our ESEM and Raman technician of the Museo Nacional de Ciencias Naturales (Madrid, Spain) for its valuable help which the analyses. This work was supported by the project CGL-2008-05584-CO2-01 and a JAE-Doc CSIC contract.

REFERENCES

1. E.H. Lund. *Am. Mineral.*, **45**, 1304-1307 (1960).
2. Z.L. Tsintsov, B.S. Banushev, R.I. Pazderov. *Neues Jahr. Mineral. Monatsh.* **10**, 464-480 (2001).
3. L.J. Preston, G.K. Benedix, M.J. Genge, M.A. Sephton *Icarus* **198**, 331-35 (2008).
4. J. Götze, L.Nasdala, R. Kleeberg, M. Wenzel. *Contrib. Mineral. Petrol.* **133**, 96-105 (1998).
5. R.J. Nemanich, S.A Solin. *Phys. Rev. B*, **20**, 392-401 (1979).
6. J.K. Götze, M.K. Plötze, D.K. Habermann, *Miner. & Petrol.* **71**: 225-250 (2001).
7. W.J. Rink, H.M. Rendell, E.A. Marseglia, B.J. Luff, P.D Townsend. *Phys Chem Miner.* **20**, 353-361 (1993).
8. J. Götze, M. Plötze, H. Fuchs, D. Habermann. *Mineral Mag* **63**: 149-163 (1999).
9. G.H., Siegel Marrone M.J. *J. Non-Cryst Solids* **45**: 235-247 (1981).
10. D.H. Jobson, C.A. Boulter, R.P. Foster *J. Geochem. Exploration* **50**, 409-428 (1994).

Variation of Spectra Luminescence Emission of Moganite under Different Stimulation Sources

AIP Conf. Proc. -- August 17, 2009 -- Volume 1163, pp. 109-114

MICRO-RAMAN SPECTROSCOPY AND LUMINESCENCE STUDIES IN THE EARTH AND PLANETARY SCIENCES: Proceedings of the International Conference Spectroscopy 2009; doi:10.1063/1.3222875

Issue Date: 17 August 2009

J. Garcia-Guinea,^a M. A. Bustillo,^a E. Crespo-Feo,^a L. Tormo,^a A. A. Finch,^b D. E. Hole,^c P. D. Townsend,^c and V. Correcher^d

^aMuseo Nacional Ciencias Naturales, (CSIC) Jose Gutierrez Abascal 2, Madrid 28006, Spain

^bCentre for Advanced Materials, University St Andrews, Irvine Building, St Andrews, Fife, KY16 9AL, UK

^cScience and Technology, University of Sussex, Brighton, BN1 9QH, UK

^dCIEMAT. Av. Complutense 22, Madrid 28040, Spain

This work focuses on a characterization of various type of luminescence in Moganite-rich silica minerals from Mogan (Gran Canaria, Spain). The silica minerals formed by complicated hydrous processes exhibit luminescence emissions, which depend on sample temperature and type of an irradiation for excitation such as heat, laser, ion-beam, X-ray, incident electron beam and so on. Here we examined thermoluminescence (TL), ion beam luminescence (IBL), radioluminescence (RL), cathodoluminescence (CL) of moganite aliquots combined with Raman spectroscopy for clarification of relationship between lattice defects and the spectral luminescence emissions. The spatially-resolved CL spectroscopy coupled to the environmental scanning electron microscopy (ESEM-CL) displays different luminescence spectral signals between the moganite veined core (dull emission) and the rim (bright emission) together with larger porosity and additional ions in the outer part, suggesting a later alteration process with alkali, metals and volatile ions for the moganite formation. RL and IBL spectra of silica minerals in core and rim mainly show a progressive increase in intensity of RL emission band at 470–500 nm with decrease in sample temperature, which is caused by cryogenic stress on the $[\text{AlO}_4]^0$ centers. Continuous H^+ ion beam implantation on samples at room temperature produces a subtle diminishing of blue emission and a quite brightening of red emission at 700 nm assigned to Fe^{3+} point defects. The white turbid rim with opaline SiO_2 in cavities emits bright CL emission in panchromatic CL image, and has spectral emission bands at 290 nm with high intensity (100 000 a.u.) and one at 520 nm which are probably related to $\text{H}_2\text{O}(\text{Si-OH})$ groups, H^+ , Na^+ and metallic ions such as Fe^{3+} , Ti^{4+} and Nb^{4+} . Moganite core zones only display emission bands at 390 nm and 670 nm (8500 a.u.) attributed to $[\text{AlO}_4/\text{Na}^+]^0$ centers and silanol groups, respectively. ©2009 American Institute of Physics

Permalink: <http://link.aip.org/link/?APCPCS/1163/109/1>

KEYWORDS and PACS

Keywords

[cathodoluminescence](#), [photoluminescence](#), [thermoluminescence](#), [scanning electron microscopy](#)

PACS

- [78.60.Hk](#)
Cathodoluminescence, ionoluminescence (condensed matter)
- [78.55.Fv](#)
Photoluminescence in solid alkali halides
- [78.60.Kn](#)
Thermoluminescence (condensed matter)
- [68.37.Hk](#)
Scanning electron microscopy (SEM) of surfaces, interfaces and thin films
- YEAR: 2009

PUBLICATION DATA

ISSN:

[0094-243X](#) (print)

Publisher:

AIP



There are no references.

CITING ARTICLES

For access to citing articles, you need to [Log in](#).

Copyright © 2009 [American Institute of Physics](#)

[Copyright Statement](#) : [Rights & Permissions](#) : [Permitted/Prohibited Uses](#)

Variation of Spectra Luminescence Emission of Moganite under Different Stimulation Sources

J. Garcia-Guinea^a, M.A. Bustillo^a, E. Crespo-Feo^a, L. Tormo^a,
A.A. Finch^b, D. E. Hole^c, P.D. Townsend^c, V. Correcher^d.

^aMuseo Nacional Ciencias Naturales, (CSIC) Jose Gutierrez Abascal 2, Madrid 28006, Spain, guinea@mncn.csic.es; ^bCentre for Advanced Materials, University St Andrews, Irvine Building, St Andrews, Fife, KY16 9AL, UK, ^cScience and Technology, University of Sussex, Brighton, BN1 9QH, UK., ^dCIEMAT. Av. Complutense 22, Madrid 28040, Spain.

Abstract. This work focuses on a characterization of various type of luminescence in Moganite-rich silica minerals from Mogan (Gran Canaria, Spain). The silica minerals formed by complicated hydrous processes exhibit luminescence emissions, which depend on sample temperature and type of an irradiation for excitation such as heat, laser, ion-beam, X-ray, incident electron beam and so on. Here we examined thermoluminescence (TL), ion beam luminescence (IBL), radioluminescence (RL), cathodoluminescence (CL) of moganite aliquots combined with Raman spectroscopy for clarification of relationship between lattice defects and the spectral luminescence emissions. The spatially-resolved CL spectroscopy coupled to the environmental scanning electron microscopy (ESEM-CL) displays different luminescence spectral signals between the moganite veined core (dull emission) and the rim (bright emission) together with larger porosity and additional ions in the outer part, suggesting a later alteration process with alkali, metals and volatile ions for the moganite formation. RL and IBL spectra of silica minerals in core and rim mainly show a progressive increase in intensity of RL emission band at 470-500 nm with decrease in sample temperature, which is caused by cryogenic stress on the $[\text{AlO}_4]^0$ centers. Continuous H^+ ion beam implantation on samples at room temperature produces a subtle diminishing of blue emission and a quite brightening of red emission at 700 nm assigned to Fe^{3+} point defects. The white turbid rim with opaline SiO_2 in cavities emits bright CL emission in panchromatic CL image, and has spectral emission bands at 290 nm with high intensity (100 000 a.u.) and one at 520 nm which are probably related to $\text{H}_2\text{O}(\text{Si-OH})$ groups, H^+ , Na^+ and metallic ions such as Fe^{3+} , Ti^{4+} and Nb^{4+} . Moganite core zones only display emission bands at 390 nm and 670 nm (8500 a.u.) attributed to $[\text{AlO}_4/\text{Na}^+]^0$ centers and silanol groups, respectively.

Keywords: Moganite, Mogan, Luminescence, Cathodoluminescence, Ionoluminescence
PACS: 78.60Hk, 78.55Mb, 78.55.-m, 71.70Fk, 71.55

INTRODUCTION

Moganite mineral (SiO_2) was initially found in a near pure form in the locality-type of Mogan (Gran Canaria Island, Spain) [1], it was accepted as a polymorph of silica at 1999 (IMA N° 99-035). The moganite intergrowth within microcrystalline silica phases exhibits a widespread distribution on the Earth's surface [2]. This silica polymorph contains as much as 4.5 wt.% of H_2O and 0.5 wt.% of CO_2 . Raman spectroscopy is used as a worldwide accepted method for identification of the moganite in sample and it allows spatial distribution of moganite [3]. Luminescence techniques have been increasingly employed on natural silica minerals [4]. It is important for popularization of CL study on silica minerals to investigate luminescence at various temperatures and under various source of excitation. In this study, we examined moganite aliquots under laser-sources for photoluminescence (PL) as well as Raman spectroscopy, heat for thermoluminescence (TL) analyses, X-ray for radio-luminescence (RL), accelerated protons for ion beam luminescence (IBL) and incident electron beam for cathodoluminescence (CL) to clarify a relationship between lattice defects and spectral luminescence emissions.

EXPERIMENTAL

We used well-characterized moganite-rich silica minerals collected by M.A. Bustillo from fissures of rhyolite ignimbrite flows in Mogan (Gran Canaria) [5]. Moganite rich aliquots were selected by Raman spectroscopy (ThermoFischer) with spatial resolution of $\sim 1 \mu\text{m}$, which was carried out using a laser source at 532 nm. The Electron Probe Microanalyses (EPMA) was performed by a Jeol Superprobe JXA-8900M and by Environmental Scanning Electron Microscopy with X-ray Dispersive Spectrometry probe (ESEM-EDS) in an Inspect-S ESEM of the FEI company. TL measurements on moganite were performed by an automated Risø TL system model TL DA-12 with an EMI 9635 QA photomultiplier and a blue filter FIB002 in which total instrumental response is peaked at 320–480 nm. RL spectra were recorded by a high sensitive spectrometer located at the University of Sussex and ranged over the 200–800 nm where samples was excited by 50 Gy X-ray irradiation (Phillips MG MCN 101 X-ray tube) with a beam current of 15 mA and an accelerating voltage of 25 kV. IBL measurements were carried out under vacuum by the 3.0 MeV Van der Graff accelerator facility located at the University of Sussex with a spot size of $\sim 0.25 \text{ cm}^2$. The ion beam has a 45° offset between beam incidences and viewing angle. Light from a sample is transported through a silica fiber to a spectrometer and is detected by a cooled CCD camera. Sample temperature is controlled at 10 K intervals during cooling from room temperature down to 40 K [4]. The laboratory of authors (MNCN-Madrid) has two electron microscopes equipped with large chambers to held large specimens. The Inspect-S ESEM microscope has a direct optical coupling to chamber mounted monochromator MonoCL3 of Gatan Co. This CL device includes a retractable detachable, diamond turned CL mirror, in-line spectral calibration lamp, PA3 manual remote unit, standard PMT (185-850nm), panchromatic and

monochromatic imaging system, photon counting system and CCD serial spectroscopy and a parallel array spectroscopy (IR) and a standard IRPMT nitrogen cooled.

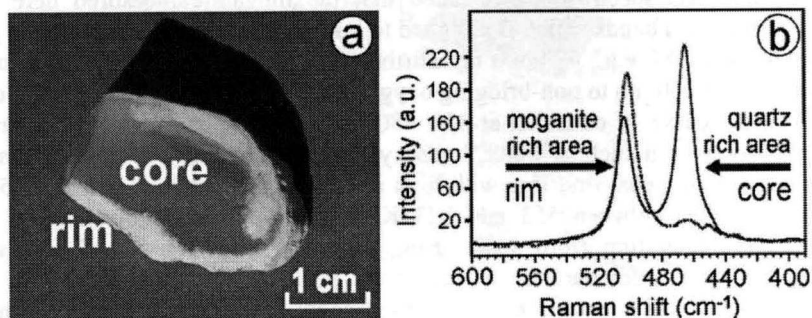


FIGURE 1. Raman spectra taken from a hyperspectral line-scan 3D plot recorded from the inner to core part of the specimen. Note as the Raman spectroscopy is a suitable technique to separate quartz and moganite phases.

RESULTS AND DISCUSSION

Moganite-rich zones in quartz masses for TL, RL and IBL measurements were selected by Raman spectroscopy. Figure 1 shows Raman spectra of a large silica spherule. The straight-line spectrum consists of intense peak of quartz (465 cm^{-1}) and weakened one of moganite (502 cm^{-1}), suggesting a mixed zone of both minerals. The dotted-line spectrum identified moganite-rich zone of which CL spectra was reported previously [3]. EPMA of moganite-rich samples shows no molecular water, hydroxyl groups, CO_2 and CO (Table 1). Similar results were reported in previous study of moganite-type samples [6]. These samples included in pure moganite up to $\sim 5\%$, which is consistent with our EPMA data. This previous study also exhibited loss of content ranges from 0.16% to 4.60% which increases with a moganite content [6].

TABLE 1. Spot Electron Probe Microanalyses on the moganite-rich samples

Oxide/Element	Mogan-1	Mogan-2	Mogan-3	Mogan-4	Mogan-5
SiO_2	94.16	95.04	94.61	94.75	94.82
Al_2O_3	0.28	0.38	0.01	0.24	0.80
FeO	0.01	0.00	0.06	0.02	0.07
MnO	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00
MgO	0.06	0.05	0.01	0.05	0.08
CaO	0.09	0.07	0.04	0.03	0.12
Na_2O	0.09	0.09	0.06	0.06	0.13
K_2O	0.03	0.07	0.02	0.02	0.11
TiO_2	0.00	0.03	0.01	0.02	0.00
NiO	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00
Cr_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
P_2O_5	0.00	0.01	0.02	0.01	0.02
Cl	0.10	0.14	0.09	0.12	0.07
Total	94.86	95.92	94.94	95.32	96.26

Figure 2a shows a TL glow curve of a selected fresh moganite aliquot at 320–480 nm. Figure 2b indicates RL spectra of the moganite from room temperature to 40K. EPMA and RL spectroscopy revealed that the moganite measured here includes various emission bands which is assigned to luminescence centers reported in previous study on SiO₂ [8], e.g., 470-500 nm attributed to [AlO₄]⁰ centers, 580 nm to oxygen vacancy, 630-650 nm to non-bridging oxygen hole center and 700 nm to Fe³⁺ center.

TL glow curve of emission at 320–480 nm is corresponding to a loss process of volatile compound such as water, hydroxyl groups, CO and CO₂ gases. This process consists of two steps; first loss with high reduction rate between 323 and 453 K and subsequent one between 553 and 823 K [6]. Furthermore, moganite has a phase transition temperature from space group *I2/a* to *Imab* at ~570 K [7], which is consistent with a temperature at maximum peak of TL glow curve. RL spectral measurements under temperature controlled condition indicates that cryogenic stress on the lattice progressively enlarges RL intensity of emission bands (Fig 2b), which might be responsible for a bond-breaking of structural defect, a continuous structural change of the defects in the b axis and the concomitant rotation of SiO₄ tetrahedra on [100] [7]. Figure 2c depicts IBL spectra of moganite from room temperature to 80 K with peaks at 400 nm, 500 nm and 700 nm. The progressive cryogenic stress on the lattice also increases ionoluminescence intensity of emission. Similar behavior can be found in RL measurements (Fig. 2b). Furthermore, Figure 2d shows an initial IBL spectrum immediately after H⁺ ion beam implantation at room temperature and subsequent spectrum after prolonged exposure of H⁺ implantation for second (a sequential series of twenty IBL profiles). H⁺ implantation clearly diminished IBL intensity in the red/orange region. According to Finch et al. (2003), a red/infrared emission depends on irradiation dose of H⁺ implantation [9].

An emission band around 650 nm is assigned to intrinsic defects in amorphous silica minerals related to oxygen-excess defect named as non-bridging oxygen hole center (NBOHC) [10]. IBL spectrum of moganite aliquot at room temperature (Fig. 2d) reveals that prolonged H⁺ implantation destroy crystal structure in silica mineral, resulting in induction of irregular glass structures with rich NBOHC defects. Fig. 3 outlines CL spectroscopic measurements on moganite-type zones with the homogenous core and the white-porous rim. Figure 1 depicts the rim of white areas with sparkling pore in which ESEM-EDS probe gives ~4% of Nb, ~8% of Fe and ~25% of Ti as probably oxides, whereas the internal SiO₂ core has a homogeneous color and less porous. Moganite core displays white bright CL emission from the panchromatic image (Fig. 3b). Figures 3b and c exhibit bright CL of emission bands at 290 nm and 520 nm with high intensity (100,000 a.u.) in the rim area, especially stem from cavities potentially enriched in H₂O(Si-OH) groups and Na⁺ ions (Fig. 3f). Conversely, moganite-type core zones only have an emission bands peaked at 390 nm and 670 nm with low CL intensity (8500 a.u.) (Fig. 3e), which might be attributable to [AlO₄/Na⁺]⁰ centers for band at 390 nm and silanol groups with high concentration for band at 670 nm [3]. Although additional luminescence measurement is necessary to clarify a CL behavior of both areas and relationship between CL and silanol groups concentration, radiolysis of hydroxyl groups can lead to the formation of non-bridging oxygen hole centers and atomic hydrogen because of hydroxyl concentrations higher than 200 ppm [11].

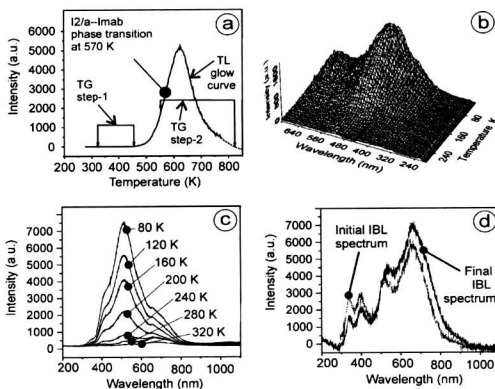


FIGURE 2. Moganite-type luminescence analyses: (a) Thermoluminescence glow curve, (b) Spectra Radioluminescence from RT up to 80 K, (c) Ionoluminescence from RT to 80 K, (d) Ionoluminescence using protons at RT and sequential impact IBL profiles.

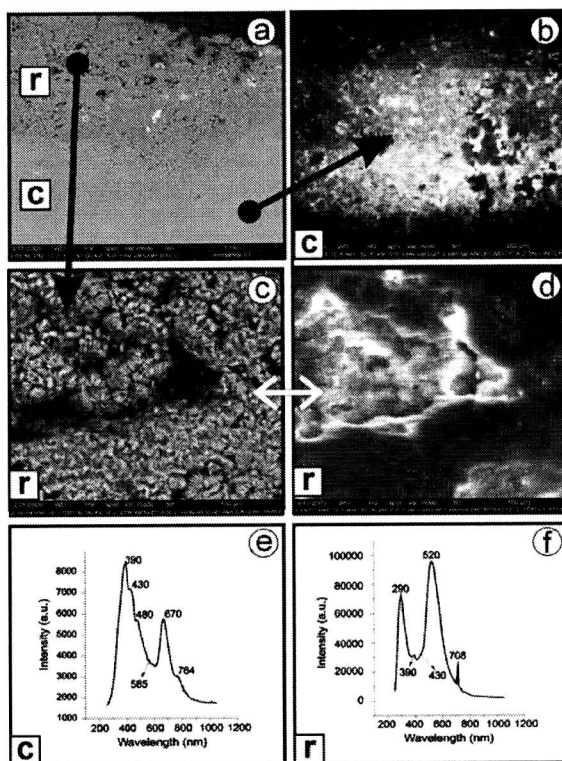


FIGURE 3. Moganite ESEM-CL analyses: (a) ESEM image under secondary electrons observe the porous rim [r] with metallic phases (Niobium and Titanium oxides) and the “homogeneous” core [c], (b) heterogeneous panchromatic CL image of the core, (c) detail of rim cavities under secondary electrons, (d) detail of rim cavities under panchromatic CL, (e) spectra CL of core zone, (f) spectra CL of rim zone.

CONCLUSIONS

Moganite-rich silica rocks from Mogan (Gran Canaria, Spain) exhibit quite different CL spectral pattern between core and rim areas. The core part has emission bands at 390 nm and 670 nm with low CL intensity of 8500 a.u., whereas CL spectrum of the whitish hydrous rim consists of bands at 290 nm and 520 nm with low intensity (100 000 a.u.). Here we propose some later hydrothermal mechanism in this sample, which change the pure SiO₂ precursor to porous silica with additional alkali, metal and volatile ions in rim. It causes different spectral signals between core and rim areas. A prolonged H⁺ implantation enlarges IBL intensity of emission at 650 nm at room temperature since the proton impact on silica minerals destroy the lattice, which induces amorphous silica structures probably rich in a non-bridging oxygen hole centers (NBOHC) related to emission band at 650 nm. IBL intensity of emission at 520 nm has a negative correlation with sample temperature up to 80 K caused by cryogenic stress. CL spectral measurement also positively correlates intensity with contents of Na⁺ and Silanol ions in the silica complex concentrated by natural alteration modification on the silica minerals. These facts are consistent with luminescence behavior of [AlO₄/M⁺]⁰ (M: H⁺ and Na⁺) centers.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful for Mr Masahiro Kayama (Okayama University of Science, Japan) and his review of this article.

REFERENCES

- [1] O.W. Flörke, J.B. Jones and H.U. Schmincke *Zeit. Krist.* **143**, 156–165 (1976).
- [2] P.J. Heaney and J.E. Post. *Science* **255**, 441–443 (1992).
- [3] J. Götze, L. Nasdala, R. Kleeberg, N. Wenzel *Contr. Miner. Petrol.* **133**, 96–105 (1998).
- [4] T. Moxon and S. J. B. Reed *Miner. Mag.* **70**, 485–498 (2006).
- [5] M.A. Bustillo. *J Iberian Geol.* **28**, 157–166 (2002).
- [6] I. Petrovic, P.J. Heaney, A. Navrotsky *Phys Chem Miner.* **23**, 119–126 (1996).
- [7] P.J., Heaney, J.E. Post, *Amer Miner.* **86**, 1358–1366, (2001).
- [8] M.R. Krbetschek, J. Götze, A. Dietrich, T. Trautmann *Radiat. Meas.* **27**, 695–748 (1997).
- [9] A. A. Finch, D. E. Hole, P. D. Townsend *Phys. Chem. Mineral.* **30**, 373–381 (2003).
- [10] L. Skuja. *Journal of Non-Crystalline Solids* **179**, 51–69 (1994).
- [11] M.A. Stevens-Kalce and M.R. Phillips *Phys Rev B* **52**, 3122–3134 (1995).

**CORALS-2011 CONFERENCE on the Micro-Raman and
Luminescence in Earth and Space Sciences**

**Madrid (Spain)
18-20th May, 2011**



Museo Nacional de Ciencias Naturales

Program and Abstract Volume

CONFERENCE ON MICRO-RAMAN AND LUMINESCENCE STUDIES IN THE EARTH AND PLANETARY SCIENCES (CORALS II)

May 18–20, 2011 • Madrid, Spain

Sponsors

Spanish National Research Council
Lunar and Planetary Institute

Scientific Organizing Committee

Javier Garcia-Guinea (Chair),
Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN)
Virgilio Correcher (Co-Chair), *CIEMAT*
Sergio Sanchez-Moral, *MNCN, CSIC*
Soledad Cuezva, *MNCN, CSIC*
Angel Fernandez-Cortes, *MNCN, CSIC*
Elena Garcia Anton, *MNCN, CSIC*
Laura Tormo, *MNCN, CSIC*
Marta Furio, *MNCN, CSIC*
Alberto Jorge, *MNCN, CSIC*
Sagrario Martinez-Ramirez, *IEM, CSIC*
Santiago Sanchez Cortes, *IEM, CSIC*
Ana Cremades, *Univ. Complutense*
Javier Ruiz, *Univ. Complutense*
Elena Crespo-Feo, *Univ. Complutense*
Susana Jorge-Villar, *Univ. Burgos*
Miguel De la Guardia, *Univ. Valencia*

Lunar and Planetary Institute 3600 Bay Area Boulevard Houston TX 77058-1113

LPI Contribution No. 1616

Compiled in 2011 by
Meeting and Publication Services
Lunar and Planetary Institute
USRA–Houston
3600 Bay Area Boulevard, Houston TX 77058-1113

The Lunar and Planetary Institute is operated by the Universities Space Research Association under a cooperative agreement with the Science Mission Directorate of the National Aeronautics and Space Administration.

Any opinions, findings, and conclusions or recommendations expressed in this volume are those of the author(s) and do not necessarily reflect the views of the National Aeronautics and Space Administration.

Material in this volume may be copied without restraint for library, abstract service, education, or personal research purposes; however, republication of any paper or portion thereof requires the written permission of the authors as well as the appropriate acknowledgment of this publication.

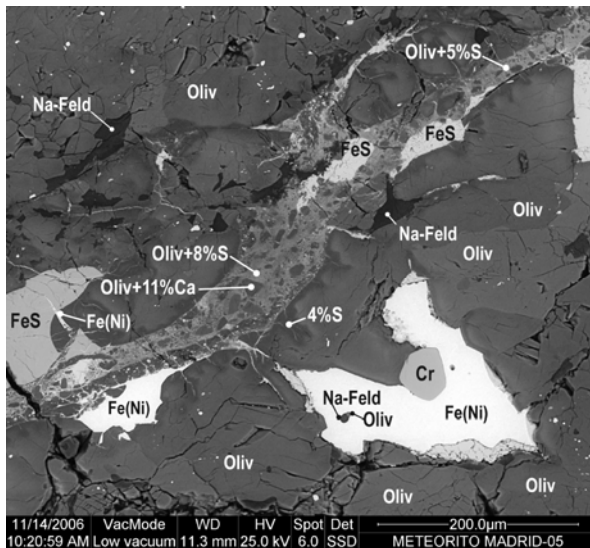
Abstracts in this volume may be cited as

Author A. B. (2011) Title of abstract. In *Conference on Micro-Raman and Luminescence Studies in the Earth and Planetary Sciences (CORALS II)*, p. XX. LPI Contribution No. 1616, Lunar and Planetary Institute, Houston.

ISSN No. 0161-5297

MADRID L6 CHONDRITE (FALL 1896): ESEM-CATHODOLUMINESCENCE SURVEY. O. Azumendi¹, L. Tormo², J. Ruiz¹, J. Garcia-Guinea², ¹Departamento de Geodinamica, Universidad Complutense de Madrid. Madrid 28040 Spain. oscarazumendi@yahoo.es, ²Museo Nacional Ciencias Naturales. CSIC. 28006 Madrid. Spain. ltormo@mncn.csic.es

Introduction: The Madrid meteorite fell in Madrid downtown the 10th of February of 1896, seconds before 9:30 am. Ten samples were recovered in the city, just after a bright white-blue light and a strong explosion scared and advertised the people of the meteorite fallen. The heaviest and lightest weight 143.79 and 1.3 respectively. The meteorites distribution formed an ellipse NW/SE orientated, where the largest meteorites fell in the NW. The compositions of olivines (Fa₂₅) and low-Ca pyroxenes (Fs₂₄) in Madrid meteorite are within the range of equilibrated L chondrite. The amount of troilite (5.02 wt. %) and metallic Fe-Ni (5.95 wt. %) support this classification. The material is highly crystallized and brecciated, with chondrules poorly defined and clearly visible (bigger than 50µm across) feldspars. This classify the meteorite in the petrographic type 6: the Madrid meteorite is therefore an impact melt breccia L6 ordinary chondrite. The main aim of this work is to analyse feldspars and whitlockites from Madrid meteorite by cathodoluminescence and to determine the trap structure. The impact events of this chondrite have also been using the mineralogy and ESEM images interpretations.

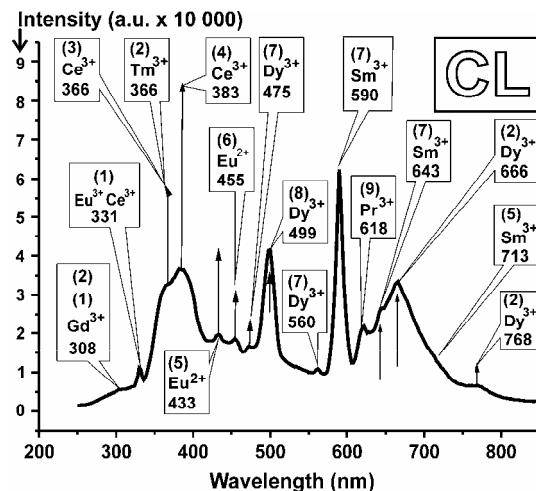


ESEM-BackScattering Image showing a shock vein composed by a mixture of Olivine, Troilite and infilled iron in very thin veins sized from 1 to 3 microns.

Shock veins: In similar cases have been demonstrated: (i) the presence of eutectic Fe and FeS indicates that the temperature during melt formation ex-

ceeded 988°C, (ii) the troilite nodules occurred in many shocked chondrites being characteristic of the shock stage S3-S6. This L6-chondrite suffered two main impacts episodes. The first one produced the breccia, with thick dark areas, very heterogeneous, mixed with the unmelted minerals. This shock is been dated by ⁴⁰Ar/³⁹Ar in 470 Ma, when a big body impacted L6 parent body (all L6 meteorites have the same porphyritic to holocrystalline texture, produced by this impact), and a mayor degassing event occurred. The second shock melted the Fe and FeS, propagating the hot liquid and gaseous metals through the breccia, entering into the minerals background in very thin shock veins of few microns.

Merrillite cathodoluminescence: This CaPO₄ phase is related with mesostasis processes having a late crystallization. The characteristic emission peaks of the CL spectra from 300 nm to 1000 nm has been associated to specific activators such as Ce³⁺, Eu²⁺, Mn²⁺, Dy³⁺, Sm³⁺ and Sm²⁺ the two structural positions of calcium.



This merrillite (CaPO₄) from Madrid L6 Chondrite emits cathodoluminescence peaks attributed to Ce³⁺ (360-380 nm peak), Dy³⁺ (499 nm peak and 666nm peak), Sm (590 nm peak) and Tm³⁺ (366 nm peak).

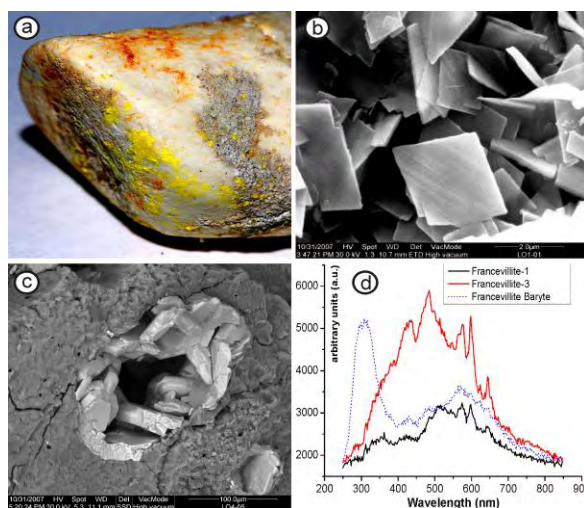
FRANCEVILLITE [(Ba,Pb)(UO₂)₂(V₂O₈)·5H₂O] ON THE HYDROXYAPATITE BOND FOSSILS OF LORANCA (CUENCA, SPAIN): SPECTRUM CATHODOLUMINESCENCE OF URANYL-VANADATES

M. Furio, Merino, L., L. Tormo, A. Jorge, J. Garcia-Guinea ¹Electron Microscopy and Spectroscopy Laboratory, Museo Nacional Ciencias Naturales. CSIC. 28006 Madrid. Spain.

Author for correspondence: mfurio@mncn.csic.es

Geological Frame: The palaeontological deposit of fossil vertebrates Loranca-1 is located in the town of Loranca del Campo, Cuenca province, Spain. It is placed in the geological basin of Loranca in the Iberian Range. The basin is recognized as a non-sequenced foreland basin containing continental Tertiary deposits folded along with the underlying Mesozoic rocks. From the Late Oligocene to the Early Miocene the Loranca Basin was filled by two coalescing depositional systems, the Tortola and the Villalba de la Sierra fluvial fans and associated environments. These depositional systems constitute the Upper Detrital Unit with a thickness of up to 900 m, which was formed during the major compressional tectonic phase of the Iberian Range. Tectonic activity during the deposition of the Upper Detrital Unit is evident because of progressive unconformities on the flanks of some anticlines, and along the basin margins. Detailed stratigraphic correlations may be hazardous due to the complex nature of fluvial deposits. During the Tertiary period the Loranca Basin was filled with beds of terrigenous and chemical sediments such as carbonates and gypsum up to reach 1000 m of thickness. Here we analyze the vertebrate fossils outcrops of Loranca-1 (LO-1) dated as Ramblense (Low Miocene) which is an irregular boudine-shape sized 11 m composed by heterogeneous sands modified by post-sedimentary processes. These sands host fossil bonds with uranium minerals. This Loranca deposit was formed by transported fluvial sands containing fossil bonds. Later, the post-sedimentary tectonic and diagenetic processes break the bonds and remobilize several elements such as vanadium, uranium, iron and barium. Here we studied fragments of the fossil rhino *Protaceratherium minutum*, i.e., enamel, dentin, metapode, by X-ray Diffraction, being hydroxyapatite the enamel and francolite the dentine and metapode. The mineralogical composition of the sediment is quartz (77%), microcline (22%) and calcite (1%). The radioactive yellow mineral sited on fossil bonds and sediment was identified by XRD as Francevillite [(Ba,Pb)(UO₂)₂(V₂O₈)·5H₂O] and was selected to be analyzed under ESEM-CL to learn on the combined effect of the uranyl (UO₂) and vanadyl (V₂O₈) groups with barium and lead cations in comparison with other similar phosphates, arsenates and vanadates with uranyl groups and other cations.

ESEM-CL: The francevillite mineral is a phosphorescent yellow coating onto the Loranca fossil bond [Ca₅(PO₄)₃(OH)] (Figure a). Under the ESEM Francevillite looks as perfect euhedric rhomboedral plates (Figure b). The fossil background, i.e., hydroxyapatite and collagen, also contain vugs stuffed with baryte (BaSO₄) (Figure c). Several spectra CL were recorded from franceville crystals (Figure c) exhibiting the characteristic uranyl emission peaks at circa of 527, 545, 576, 596 nm with the low intensity attributable to the presence of large amounts of vanadium.



The tetravalent vanadium belongs to 3d¹ ions being isoelectronic with Ti³⁺ an emission spectrum attributed to V⁴⁺ consists of broad band peaking at 625nm and narrow lines at approximately 528 and 529nm.

References: Daams, R., Lacomba, J.L. & López, N. (1986). Nuevas faunas de micromamíferos del Terciario continental de la Depresión Intermedia (Provincia de Cuenca, España centrooriental). *Estudios Geol.*, 42: 181-196.

Gómez, J.J., Díaz Molina, M. & Lendínez, A. (1996). Tectono-sedimentary analysis of the Loranca Basin (Upper Oligocene-Miocene, Central Spain): a "non sequenced" foreland basin. In *Tertiary basins of Spain* (P. Friend y C.J. Dabrio, ed.). Cambridge University Press, 285-294.

LUMINESCENT DETECTION OF ACTIVE STRESS IN MELILITE-ANORTHITE CAI GRAINS OF ALLENDE CV3 CHONDRITE (MEXICO).

Garcia-Guinea J.¹, Tormo L.¹, J., Azumendi, O.², Ruiz J.², Museo Nacional Ciencias Naturales. CSIC. 28006. Madrid. Spain. Dept. Geodinamica. Fac. C. Geologicas. Univ. Complutense 28040. Madrid. Spain

Author for correspondence: guinea@mncn.csic.es

Introduction: Calcium–aluminum-rich inclusions (CAIs) are the oldest known materials formed in the Solar System (Petaev & Jacobsen, 2009). FoBs are important forsterite-bearing Type B CAIs because of their intermediate chemistry and refractory inclusions. The studied Allende CAI has Forsterite (Fo) grains Al-rich clinopyroxene (Cpx), spinel (Sp), Mg-rich melilite (Mel) and minor anorthite (An) intergrown with Cpx forming a core surrounding Fo-Cpx as a discontinuous Al-rich mantle of Mg-depleted melilite. Many melilite grains are almost completely pseudomorphed by grossular (Gr) and monticellite (Mo). Anorthite-melilite grains shows zonings of extreme mineral chemical disequilibrium between their cores and mantles which could be producing the inferred Si–O strained structures as probable responsible emission-defects of the 340 nm CL emission peak.

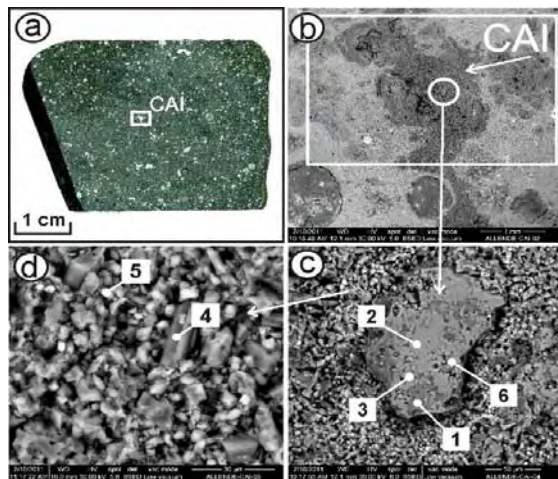


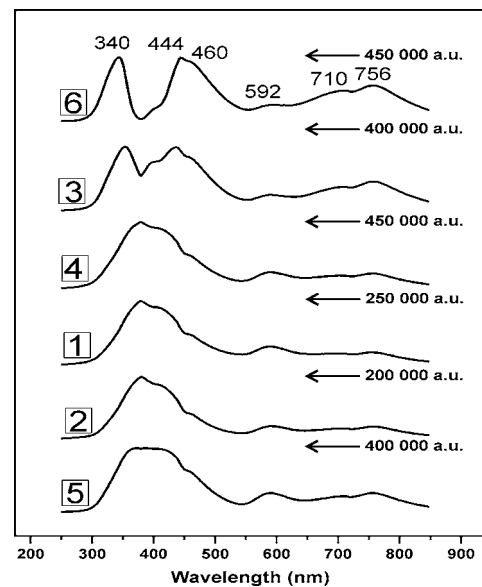
Figure 1.- (a) Allende CV3 chondrite (b) FoB-CAI (c) Melilite-Anorthite grain (b) Matrix with Fo, CPx, Sp, An, Me, Mo, Gr.

Spectra blue luminescence : We previously published on the luminescence emission band at 340 nm of stressed tectosilicate lattices (Garcia-Guinea et al., 2007) observed just only in stressed silicon–oxygen lattices. The non-bridging-oxygen or silicon vacancy-hole centers associated with Si–O strained structures are the probable responsible emission-defects. The 340 nm CL emission is rarely detected in stressed aluminum-silicates and quartz with large amounts of Al^{3+} --alkali⁺ substituting silicon. At low temperature silicates enhance its 340 nm peak by cryogenic stress. The

340 nm emission peak can be observed in microcline with hatch-cross texture (Correcher et al., 1999).

ESEM-EDS analyses taken on the CL spots

	1	2	3	4	5	6
Na ₂ O	1,85	0	0,35	9,82	1,17	0,98
MgO	1,82	2,35	2,13	2,65	10,08	11,17
Al ₂ O ₃	33,96	32,92	26,23	35,48	26,72	45,57
SiO ₂	41,82	25,08	38,04	39	35,19	19,93
CaO	18,85	38,45	30,83	8,85	18,75	16,93
Fe ₂ O ₃	1,7	1,2	1,9	2,12	3,89	5,1
TiO ₂	0	0	0,52		4,2	0,32
K ₂ O	0	0	0	2,08	0	0
	100	100	100	100	100	100



Spectra CL plots of melilite-anorthite grains of FoB-CAI in the Allende CV3 Chondrite (Mexico).

References: Petaev M. I., Jacobsen S. B. (2009) Petrologic study of SJ101, a new forsterite-bearing CAI from the Allende CV3 chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73 5100–5114.

Correcher V., Garcia-Guinea J., Delgado A. and Sanchez-Muñoz L. (1999) Spectra thermoluminescence emissions and continuous trap distribution of a cross-hatch twinned low microcline. *Rad. Protec. Dosim.* 84, 503–506.

Garcia-Guinea J., Correcher V., Sanchez-Munoz L., Finch A.A., Hole D.E., Townsend P.D. (2007) Luminescence emission band at 340nm of stressed tectosilicate lattices. *Nucl Instr Meth Phys Res A* 580, 648–651.

SPECTRA CATHODOLUMINESCENCE AND CRYSTAL LATTICE: CERITE VERSUS WHITLOCKITE

Jorge, A., Garcia-Guinea J., Tormo L., Furio M., J. Fernandez-Cortés, A., Cuezva, S. Sanchez-Moral S., Museo Nacional Ciencias Naturales. CSIC. 28006 Madrid. Spain. **Author for correspondence:** guinea@mncn.csic.es

Introduction: We record more than 10 whitlockite cathodoluminescence (CL) spectra from 10 different chondrites exhibiting very similar and characteristic spectral CL patterns. Following to Gotze (2009) the CL spectra of whitlockite (merrillite) are dominated by strong emission peaks of several rare earth elements (e.g., Figure 1).

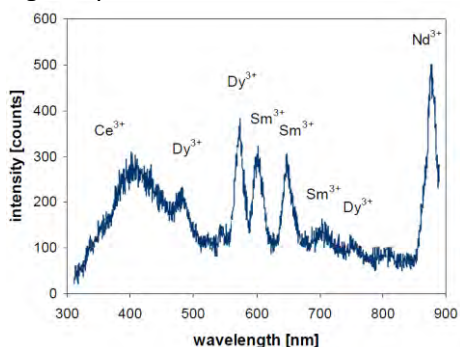


Figure 1.- Spectra CL plot of Götze (2009) of a Lunar whitlockite and REE associated to the main emission peaks.

In addition, we also found this characteristic whitlockitic CL pattern in a natural cerite specimen of a terrestrial slate collected in Castañar de Ibor (Cáceres, Spain) (Figure 2).

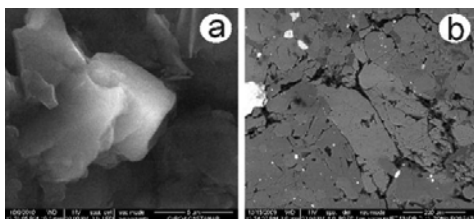
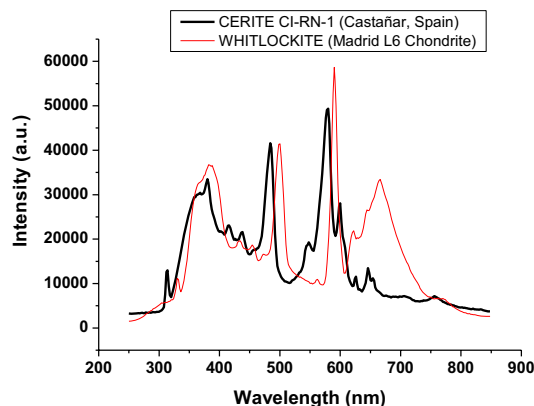


Figure 2.- ESEM images. (a) Cerite crystal sized 5 µm in Paleozoic slate matrix (Castañar de Ibor, Cáceres, Spain) (b) Couple of whitlockite crystals in the L6 Chondrite Madrid.

In accordance with Noore & Shen (1983) Cerite $\text{Ce}_9\text{Fe}^{3+}(\text{SiO}_4)_6(\text{SiO}_3)(\text{OH})_4$ is nearly isostructural to whitlockite $\text{Ca}_9\text{Mg}_{0.7}\text{Fe}^{2+}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{PO}_3\text{OH})$ having the same crystallographic space group R3C. Matching the X-ray Diffraction (XRD) patterns of the structural data of this Cerite specimen with the whitlockite specimen of the Tip Top Pegmatite, Custer County, South Dakota studied by of Hughes J.M. et al. (2008) we detect very close X-ray diffraction patterns with an angular difference of just only of five 2θ angle. The EDS chemical analysis of the meteoritical whitlockite is: Na_2O % 0.76, MgO % 2.11, Al_2O_3 % 0.41, SiO_2 % 3.49, P_2O_5 % 40.01, SO_2 % 0.52, K_2O % 0.14, CaO % 44.58, Fe_2O_3 % 3.10 while the EDS analysis of the terrestrial cerite

is: MgO % 2.09, Al_2O_3 % 5.70; SiO_2 % 16.89; P_2O_5 % 26.56; K_2O % 0.75; CaO % 1.44; Fe_2O_3 % 2.00; Y_2O_3 % 1.87; La_2O_3 % 9.02; Ce_2O_3 % 19.06; Pr_2O_3 % 1.09; Nd_2O_3 % 7.25; Sm_2O_3 % 0.86; Gd_2O_3 % 0.97; ThO_2 % 4.45 in which a minor slate contamination can not be disregarded, i.e., elements Al, Si, K, Fe from the intrinsic EDS spot analysis measurement of a little grain sized 5 µm inlaid in the slate matrix.



More surprisingly was to match very similar spectral CL curves recorded by ESEM/CL of a terrestrial silicate of REE (cerite) with the calcium phosphate whitlockite of the L6 Chondrite Madrid (Spain) (Figure 2). The strong similarity among both crystal lattices and both spectra CL suggest that the structural features provide a fruitful researching path to understand the whitlockite spectra cathodoluminescence.

References:

- Moore, P.B. & Shen J. (1983) Cerite, $\text{RE}_9(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg})(\text{SiO}_4)_6(\text{SiO}_3)(\text{OH})_3$: its crystal structure and relation to whitlockite. *Am. Miner.* 68, 996-1003.
- Hughes, J.M., Jolliff, B.L., Rakovan, J. (2008) The crystal chemistry of whitlockite and merrillite and the dehydrogenation of whitlockite to merrillite *Am. Mineralogist* 93, 1300–1305
- Götze J. (2009) Cathodoluminescence of lunar minerals and rocks. Proceedings of the CORALS-I Conference. Mainz. Germany.

Estudio de fosfatos mediante técnicas no destructivas en la brecha regolítica H5 Cangas de Onis

A. Rubio-Ordóñez¹, O. García-Moreno¹, J. García-Guinea² y L. Tormo²

e-mail: arubio@geol.uniovi.es

¹Departamento de Geología, Universidad de Oviedo, España

²Departamento de Geología, Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC-MNCN), España

El estudio de meteoritos históricos guardados en los museos presenta una gran limitación. Tradicionalmente se realizaba una lámina delgada pulida para el estudio petrográfico y de micro-análisis. Actualmente están disponibles una serie de técnicas no destructivas cuya utilización es cada vez mayor y que permiten obtener información valiosa sin destruir ni alterar los materiales. Este trabajo se realiza con un fragmento recogido de la condrita de Cangas de Onis [1-3]. Según estudios previos [4], la brecha regolítica H5 Cangas de Onis está constituida por un 60% de clastos H6 y H5, y una matriz clástica H5-H6 [5]. La muestra estudiada contiene 2 clastos en una matriz de grano fino pobremente recristalizada, que incluye fundidos plagioclásicos. Además de olivino y ortopiroxeno aparece augita, merrillita, Cl-apatito, kamacita, taenita y troilita con contenidos en Ni superiores al 0,2% [6]. También cromita y sulfuros más complejos. En trabajos previos [6], se ha reconocido la presencia de dos fosfatos diferentes dentro de esta brecha regolítica, un Cl-apatito, con contenidos en tierras raras bajos y merrillita, con contenidos en REE bastante superiores al anterior. En este trabajo, evaluamos los resultados obtenidos por distintas técnicas no destructivas (SEM, CL, Raman y ATF-FTIR) y los resultados obtenidos.

Los datos de microscopía electrónica (ESEM) y Catodoluminiscencia (CL) han sido obtenidos en el MNCN-CSIC de Madrid (más detalles en [7]). Los resultados de FTIR fueron obtenidos en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo, mediante un espectrofotómetro FTIR acoplado a un microscopio con sistema de formación de imágenes (Varian 620-IR y Varian 670-IR).

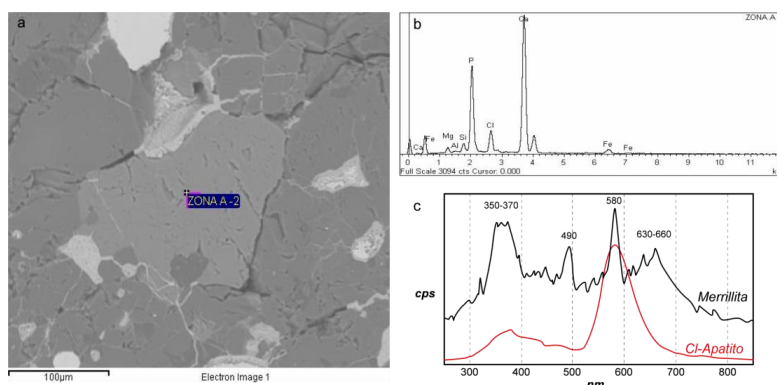


Figura 1. Cl-Apatito analizado en uno de los clastos (a), y análisis EDS del cristal (b). Comparativa entre los espectros de CL recogidos de la merrillita y el Cl-Apatito (c).

El estudio de los espectros de CL e imágenes pancromáticas de los fosfatos nos ha permitido corroborar que hay dos tipos diferentes, uno sin REE y otro con REE (Figura 1), como puede deducirse de la presencia de emisiones en torno a 320-360 nm ($Gd^{3+}, Ce^{3+}, Tm^{3+}$), 450-480 nm (Dy^{3+}) y 620-660 nm ($Sm^{3+}, Dy^{3+}, Eu^{3+}$) [8]. La presencia o no de REE es independiente del tipo de fosfato. El estudio mediante RAMAN y FTIR ha dado como resultado un mayor número de espectros diferentes. Se reconoce la presencia de apatito, similar a los terrestres, y cuatro tipos de espectros de merrillita (figura 2), que podrían corresponderse con fases ordenadas-desordenadas debidas a metamorfismo de choque. No se ha reconocido la presencia de fases hidratadas. Además de las bandas correspondientes al PO_4 (en torno a 1000 cm^{-1}), aparecen otras bandas espectrales en torno a 1500 que parecen deberse a la presencia de REE (bandas Raman $1500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$) [8, 9]. Otros factores como la presión [10, 11] deben tenerse en cuenta para evaluar los procesos de metamorfismo de impacto.

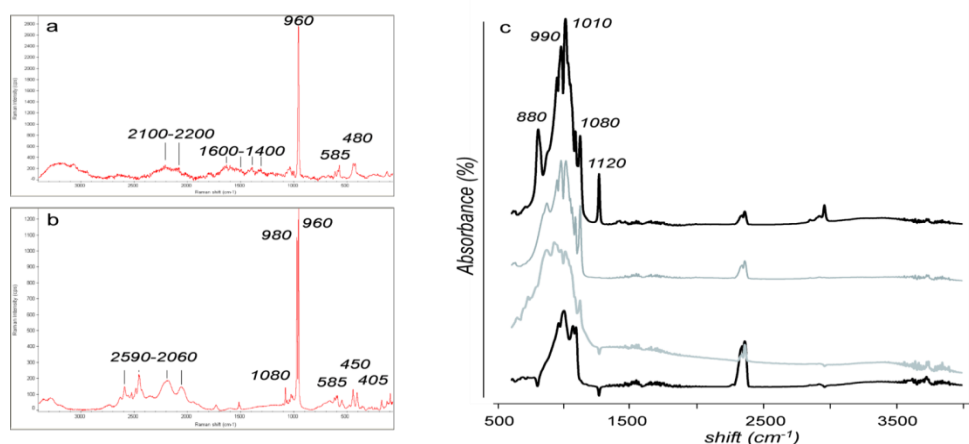


Figura 2. Espectros de micro-RAMAN y ATF-FTIR de los fosfatos de la brecha regolítica Cangas de Onís. (a) Espectro-tipo de emisión Raman del Cl-Apatito. (b) espectro-tipo de emisión Raman de merrillita. (c) Diferentes espectros de absorción de ATF-FTIR para merrillita. Las bandas en torno a 2400 y 3100 cm^{-1} corresponden a vapor de agua y CO_2 atmosférico.

Referencias

1. J. R. Luanco (1874). Anales de la Sociedad Española de Historia Natural, 3, 69-95.
2. C. Martín Escorza, J. A. Ordaz and L. Alcalá (1999). Tierra y Tecnología, 19, 38-44.
3. J. Ordaz, C. Martín Escorza and L. Alcalá (1999). Boletín de Ciencias de la Naturaleza, 45, 21-34.
4. C. V. Williams, A. E. Rubin, K. Keil, et al. (1985). Meteoritics, 20, 331-345.
5. C. V. Williams, K. Keil and G. J. Taylor (2000). Chemie der Erde, 60, 269-278.
6. A. Rubio-Ordóñez, V. Cárdenes, L. Rodríguez-Terente, et al. (2012). Spectroscopy Letters, 45, 135-140.
7. J. García-Guinea, L. Tormo, A. Rubio-Ordóñez, et al. (2013). Talanta, .
8. J. Barbarand and M. Pagel (2001). American Mineralogist, 86, 473-484.
9. Y. M. Lai, X. F. Liang, S. Y. Yang, et al. (2011). Journal of Molecular Structure, 992, 84-88.
10. S. Zhai, A. Liu, W. Xue, et al. (2011). Solid State Communications, 151, 276-279.
11. S. Zhai, X. Wu and E. Ito (2010). Journal of Raman Spectroscopy, 41, 1011-1013.

6.3 ARTICULOS ENVIADOS A REVISTAS-PENDIENTES DE PUBLICAR

Spatially-Resolved Cathodoluminescence Spectra Characterization of Extraterrestrial Carbonaceous Compounds in Allende Meteorite

Laura Tormo⁽¹⁾, Javier Garcia-Guinea⁽¹⁾, Gonzalo Almendros⁽¹⁾, Elena Crespo-Feo⁽³⁾

⁽¹⁾ Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN, CSIC). José Gutiérrez Abascal 2, Madrid, E-28006, Spain. ⁽²⁾ Science and Technology, University of Sussex, Brighton BN1 9QH, U.K. ⁽³⁾ Facultad de Ciencias Geológicas. Dpto. Petrología. Antonio Novais 2, Madrid, E-28040, Spain.

Correspondence author: Javier.Garcia.Guinea@mncn.csic.es. Phone +00-34-91-4111328

ABSTRACT

Allende meteorite (fallen February 8th, 1969) is the largest carbonaceous chondrite ever found on Earth with approximately 3 tones collected in Allende, Chihuahua, Mexico. From that time, special focus of interest was paid to study its matrix crystallized directly from the circumsolar plasma like virgin planetary material with enigmatic carbon (C) fractions such as the insoluble carbonaceous kerogen-type macromolecules from meteorites. Allende fragments contain *ca.* 0.3% of different C compounds described elsewhere such as graphite, carbines, polynuclear aromatic hydrocarbons, fullerenes, etc. Destructive techniques including extractions with organic solvents, acid hydrolysis, and pyrolytic degradation are traditionally being employed in the molecular characterization of the different C phases. At present, spatially resolved non-destructive techniques, such as cathodoluminescence (CL), energy dispersive spectrometry (EDS) and backscattering (BS) probes incorporated to environmental scanning electron microscopes (ESEMs) facilitate to analyze on extremely small surfaces. In particular luminescence is a very sensitive physical property depending on chemical and physical treatments, such as heating, irradiation under short wavelength sources, hydroxylation, etc. This review includes research milestones on spectral luminescence of graphite and hydrocarbons micro-masses from Allende and other C-compounds, such as diamond, polycyclic aromatic hydrocarbons and rare earth-doped graphene layers. The recent capability of these ESEM-CL-BS-EDS for the systems *in situ* analysis of micro-samples, e.g., 5 microns diameter, of very low sized luminescent C-compounds let us to identify up to three types of C-domains respectively consisting of graphite structures, pyrolyzates such as naphthalene and polynuclear aromatic hydrocarbons in Allende meteorite fragments.

Key Words: *Allende meteorite, Cathodoluminescence, Elaterite, ESEM, Graphite, Hydrocarbons, Naphthalene.*

Running title: Cathodoluminescence characterization of Allende C-compounds

INTRODUCTION

Carbonaceous chondrite meteorites often contain organic compounds which provide valuable information about the composition, pressure, temperature and lifetime of the solar nebula. The origin of these carbonaceous materials has received considerable attention because some compounds found are also building blocks of living organic matter [1]. At present, modern coupled charge devices (CCD) and probes (CL, BS, EDS) attached to improved ESEM microscopes allow to record high sensitivity CL spectra from low luminescent natural organic compounds on limited spots up to 5×5 microns [2–3]. Recent experimental CL measurements by our research group performed on C-bearing samples such as graphite, diamond and natural coal and charcoal specimens exploring associations between structural defects and spectral CL emission bands [4]. At that time we speculated on the possible origin of the CL spectral bands observed in those carbonaceous materials, such could be the case with: (i) broad band of intense blue luminescence from polynuclear aromatic hydrocarbons, (ii) a weak visible luminescence broadband peaking *ca.* 500 nm attributed to band-tail states caused by variations in the energy gap of individual sp^2 -C clusters due to their difference in size and/or shape, (iii) silicate impurities as responsible for the common luminescence peak at 325 nm observed in coals and attributed to non-bridging oxygen hole centers ($\equiv Si-O\cdot$) probably generated from precursor Si–O–C species formed by $\equiv Si-O\cdot$ defects and C atoms. Classical literature on luminescence spectroscopy of minerals and materials pay little attention to graphite and coal specimens because of its negligible luminescent emission when using classic techniques [5–6]. Nevertheless, there are well-known exceptions of organic compounds exhibiting strong luminescence emission, such as: (i) diamond and related compounds [7–8]; (ii) polynuclear aromatic hydrocarbons [9–10] and (iii) graphene sheets with luminescent rare-earth complexes [11]. In this note, recent spectral CL measurements were performed on micro-spots of carbonous matter of Allende CV3 chondrite fragments studied together with standards of C-compounds such as naphthalene, bisphenol-A, elaterite, amber and graphite.

CARBON PHASES IN THE ALLENDE METEORITE

Allende specimens are excellent international C-bearing standards for testing the sensitivity of the new CL spectrometers. The initial analyses of the Allende carbon at 1969 by Pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry showed a series of substituted aromatic hydrocarbons [12] Two years later [13] new analyses displayed 0.27% C and 0.007% nitrogen (N), but only traces of extractable organic compounds. In this 70s decade the Allende carbonaceous phase was an extremely controversial subject of study mainly focused on the nature of the insoluble carbonaceous macromolecules from meteorites [14]. In the 80s, Allende meteorite continued

providing exciting publications on carbonaceous phases observed under powerful techniques such as High Resolution Transmission Electron Microscopy (HR-TEM) showing that Allende C is predominantly poorly crystalline graphite and the most important carrier of the isotopically anomalous noble gases found in carbonaceous chondrites suggested that more than 80% of the Allende C material are carbon polymorphs containing triply bonded carbon [15–16]. The spatial distribution of carbons in Allende meteorite by the $^{12}\text{C}(\text{d,p})$ ^{13}C technique demonstrated that C is predominantly concentrated in the matrix with minor amount occurring in the coarse grained fraction e.g., inclusions and chondrules [17]. In this century, more detailed examination under TEM of isolated Allende C, display curved faceted graphene sheets with little large scale graphitization resembling micro-porous C-structures following high temperature heat treatment and closed particles ~2–10 nm in diameter probably excellent carriers for planetary gases [18]. A more detailed insight on the macromolecular structure of C in chondrites, including Allende, can be evaluated by using the pyrolytic behavior of the carbonaceous macromolecular matter [19]. Allende meteorite contains also nano-diamonds only detectable under spatially resolved spectroscopy techniques such as Raman and CL spectroscopies [20]. Recent studies on the carrier of noble gas of the normal isotopic composition in meteorites (Phase Q) concluded that Q is the graphitic C with the crystal size about 50–60 Å deduced from the spectral Raman features [21]. Spatially resolved spectral CL analytics, described below, on micro-spots of carbonaceous materials, including Allende carbons, are good enough to separate graphite, diamond and other C-bearing phases providing additional data on their structural defects. In spite of the huge amount of published papers on the carbonaceous phases of Allende meteorite, we detect some information shortage on high sensitivity luminescence spectra together with some suggestions on C-defects and their associated CL spectral emission bands. **LUMINESCENCE OF NATURAL CARBONACEOUS COMPOUNDS**

In the 60s decade the visible luminescence excited in diamond by irradiation was interpreted in terms of excitons and electron-pair hole pairs [21]. Diamonds have dense structures consisting of C- atoms linked each other by covalent bonding enclosing a wide set of crystallographic defects, e.g., substitutional N- or boron elements. At that time, the luminescence centers observed in macromolecules were identified essentially as carbonyl groups attached to molecular chains [22] while coals, coal derivatives and graphite containing polynuclear aromatic compounds with free radicals should exhibit appreciable visible luminescence [23]. In the 70s, it was observed that fluorescence spectra on stretched polystyrene film strips include a strong ~325 nm luminescence emission [24] and luminescence spectra of coal and graphite specimens detecting large resemblances between coal and disordered graphite [25]. In the 80s, the luminescence spectra of solid vinyl aromatic polymers were classified following UV excitation in three regions: 300–350 nm fluorescence, 350–490 nm excimer

fluorescence and 390–650 nm phosphorescence-chemiluminescence [26] and it was also observed as room-temperature dehydration of hydrous coals in open air results in spontaneous luminescence [27]. From the spectral luminescence point of view it is important to point out that diamonds exhibit a main rounded CL peak at *ca.* 500 nm [28]. In polymer science, the luminescence phenomenon is sensitive enough to examine polymers at molecular level, luminescence intensity depends upon the characteristic parameters wavelength, concentration, orientation and time [29]. The visible broadband luminescence from C-related films has recently been attributed to the band-tail states caused by the variations in the energy gap of individual sp² C clusters due to their difference in size and/or shape [30]. Spectra fluorescence peaked at *ca.* 500 nm, of Allende organic matter particles were observed after C-enrichment by acid treatment [31]. Cathodoluminescence spectra of amorphous carbon nitride films synthesized at various N flows demonstrate a clear increase of the 500 nm band in accordance with the N₂ flow increase [32]. The fluorescence spectra of naphthalene-β-cyclodextrin complexes display the main broad band from 300 to 400 nm including a complex structure with more than four peaks [33].

SPATIALLY RESOLVED EDS, BS AND CL ANALYSES OF ALLENDE CARBONS

Here we also include new experimental CL measurements taken from different micro-spots from areas in Allende meteorite with larger concentration of C to be studied together with those performed on other C-bearing standards. We analyzed freshly broken micro-fragments of Allende meteorite using tongs to avoid surface contamination since during polishing inevitably some intrinsic graphite from the matrix spread over the chondrule surfaces. Allende meteorite have C-phases containing high molecular weight multiple ring heterocyclic aromatic components with extensive short aliphatic bridges and side chains, [14] these materials, such as in the case of coals, exhibit a broad luminescence band centered at *ca.* 500 nm not associated to non-aromatic organic functional groups. These micro-fragments were placed in the chamber of an environmental scanning electron microscope (ESEM-EDS; FEI Inspect Company, Hillsboro, Oregon USA) to perform photomicrographs, EDS and CL microanalyses. Figure 1a displays a CL panchromatic photomicrography of the Allende CV3 chondrite taken in the ESEM microscope. Central areas in black and darker grey tones are interpreted as low luminescent emission areas characteristic of carbonaceous materials, such as graphite. The surrounding phases show more intense CL emissions, mainly coming from forsterite, plagioclase or calcite. Observing the same area scanned with energy dispersive spectrometry (EDS) through chemical mappings of C element we confirm this chemical composition at this central area (Fig. 1b). Finally, the Back-Scattering (BS) probe of the ESEM microscope provide photos

(Fig. 1c) representing other chemical elements in grey tones, in where heavier atomic masses appear in white and clear tones, while comparatively lighter elements, such as C and hydrogen, are represented in darker grey tones (spot number 1). Furthermore, the semi-quantitative chemical analyses by EDS of the three carbonaceous spots are included in Figure 1d. They must be carefully interpreted since in addition to the different carbon weights, these EDS analyses exhibit also important amounts of Fe, Si, Al, O, Mg, Ca, Na, Ni and S elements from the host rock minerals. This feature could be explained because of C is a light element in the analytical EDS threshold and it is scarcely represented in the Allende meteorite and the EDs probe collect data from minerals physically placed below the thin C beds. Figure 1e shows the CL spectra recorded in three spots 1, 2, 3 together with a pure graphite standard from Sry Lanka for comparison purposes. It could be observed that spot 2 look like graphite since both, spot-2 and graphite display the main peak at 325 nm and the broad band at circa 635 nm. However spot-1 and spot-3 exhibit a significant spectral displacement of the CL blue peak from 325 to 370 nm and other different features to be studied.

ON THE CATHODOLUMINESCENCE SPECTRAL FEATURES OF ALLENDE CARBON COMPOUNDS

Concerning the origin of this main CL blue emission at 325 nm, in a previous publication [4] we speculated on CL emissions from coals and graphite specimens associated to silicate impurities as responsible of the common luminescence peak at 325 nm observed in coals being attributed to non-bridging oxygen hole centers ($\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$) probably generated from precursor $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ species formed by $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ defects and C atoms. Allende graphite match on this hypothesis since the carbonous compounds are surrounded by silicate phases. The second broad CL band peaked at circa 650 nm is also observed in graphite and it could be linked with some intrinsic defects associated to the graphite $-\text{C}-\text{C}-$ lattice. Additionally, physical artifacts producing defects, such as ionic implantation of environmental N in the ESEM chamber, during the electron beam bombardment cannot be disregarded. Many CL spectra taken from the carbonaceous matter of Allende meteorite exhibit the main peak at 325 nm being surely graphite with crystallographic orientation along the (010) plane [4]; furthermore, occasionally the CL probe recorded complex spectra peaked at 370 nm (Figure 2, Allende-spot-3). Assuming the existence of naphthalene molecules in Allende meteorite, e.g. [31], we also analyzed CL spectra from a standard sample of naphthalene (Fig. 2 naphthalene) displaying sharp CL peaks to be compared with the Allende CL spectra peaked at 370 nm. Probably, some matching between them can be observed despite that pristine Allende naphthalene is nowadays rather destroyed by late natural metamorphism, remaining only residuals without their aromatic rings [19]. The Allende-spot-1 CL

spectral types are more difficult to explain. Searching similar spectral features we found the main peak at 310 nm clearly developed in bisphenol A standards (Fig. 2 bisphenol A) but no other part of the CL spectrum matched. Concerning the broad band peaked at 370 nm can approximately be attributed as well to naphthalene. Finally a similar broad band, peaked at 510 nm with a progressive slope finishing *ca.* 700 nm, we found similar shapes in asphaltene-bearing and terpenic materials such as natural elaterite and amber (Fig. 2. Elaterite & Amber). Allende C and these other standards contain hydrocarbon structures in which must be placed the responsible intrinsic common defects producing these broad CL emission bands. The Allende spot-1 CL spectrum also exhibits little detached sharp peaks more characteristic of inorganic phases doped with rare earth elements. More interestingly, we suggest focus attention on the 616 nm small peaks and its right coupled shoulder which could be associated to graphene oxide sheets linked to rare-earth complexes [11]. This last possibility cannot be disregarded since Allende fragments contain rare earth elements, e.g., values in $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$: La 5, Sm 3, Eu 1, Yb 3, Ce 11, Pr 2, Gd 3, Er 3 [34].

CONCLUSION

In this review, we describe recent studies performed using the spatially-resolved spectral CL technique on C-bearing standards applied to different types of carbonaceous materials included in fragments of the Allende meteorite. This review also includes the most important research milestones on spectral luminescence of graphite and hydrocarbon micro-masses included inside the Allende meteorite together with the evolution of the CL technique under electron microscope employed on different C-forms, such as diamond, polynuclear aromatic hydrocarbons, or rare earth-doped graphene layers. CL spectra under ESEM of coal and graphite specimens were recently studied [4] using modern highly sensitive coupled charge devices capable to collect CL spectra from carbonaceous samples with very low luminescence intensity. The ability to analyze in situ micro-samples of carbonaceous compounds with low luminescent emission under the electron microscope is a new facility quite unexplored. Here we also propose simple models for interpreting CL spectral bands of carbonaceous compounds to expand the ESEM-CL technique applied to the identification of organic materials. A fast exploration of Allende meteorite fragments with the CL probe let us to identify up to three distinct types of carbonaceous compounds probably, graphite; degraded naphthalene and some other unknown poly-nuclear aromatic hydrocarbon.

REFERENCES

- [1] Brearley, A.J. Origin of graphitic carbon and pentlandite in matrix olivines in the allende meteorite. *Science*, 1999, 285(5432), 1380-1382.
- [2] Danilatos, G.D., Introduction to the ESEM instrument. *Microsc. Res. Tech.*, 1993, 25(5-6), 354-361.

- [3] Edwards, P.R., Martin; R.W., Lee; M.R., Combined cathodoluminescence hyperspectral imaging and wavelength dispersive X-ray analysis of minerals. *Amer. Miner.* 92(2–3), 235–242.
- [4] Kostova, I.; Tormo, L.; Crespo-Feo, E.; Garcia-Guinea, J., Study of coal and graphite specimens by means of Raman and cathodoluminescence. *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.*, 2012, 91, 67–74.
- [5] Gaft M.; Reisfeld R.; Panczer G., 2005, *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*, Springer. Berlin. 356 pp.
- [6] Gorobetz, B.S., Rogojine, A.A., (2000): *Luminescent Spectra of Minerals: Reference Book*. All-Russia Institute of Mineral Resources (VIMS), Moscow, 300 pp.
- [7] Dischler, B., Rothemund, W.; Maier, K.; Wild, C.; Biebl, H., Koidl, P., Diamond luminescence: Resolved donor-acceptor pair recombination lines. *Diam. Relat. Mat.*, 1994, 3(4–6), 825–830.
- [8] Collins A.T. The characterization of point defects in diamond by luminescence spectroscopy. *Diam. Relat. Mat.*, 1992, 1(5–6), 457–469.
- [9] Woo, C.S. Characterization of environmental samples for polynuclear aromatic hydrocarbons by an X-ray excited optical luminescence technique. *Anal. Chem.*, 1980, 52(1), 159–164.
- [10] Kirkbright GF, De Lima CG. The detection and determination of polynuclear aromatic hydrocarbons by luminescence spectrometry utilizing the shpol'skii effect at 77 K., *Analyst.*, 1974, 99(1179), 338–354.
- [11] Cao, Y.; Yang T., Feng J., Wu P., Decoration of graphene oxide sheets with luminescent rare-earth complexes, 2010, *Carbon*, 49, 1502–1507.
- [12] Simmonds P.G.; Bauman A.J.; Bollin E.M.; Gelpi E.; Oro J. The unextractable organic fraction of the pueblito de allende meteorite: evidence for its indigenous nature. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1969, 64(3), 1027–1034.
- [13] J. Oro; J. Gibert; H. Lichtenstein; S. Wikstrom; D. A. Flory, Amino-acids, aliphatic and aromatic hydrocarbons in the Murchison Meteorite, 1971, *Nature* 230, 105–106.
- [14] Bauman, A. J., Devaney, J. R., & Bollin, E. M. (1973). Allende meteorite carbonaceous phase: Intractable nature and scanning electron morphology. *Nature*, 241(5387), 264–267.
- [15] Smith, P.P.K., Buseck, P.R. (1982) Carbyne forms of carbon: do they exist?, *Science* 216, 984– 986.,
- [16] Whittaker A.G., Watts, E.J., Lewis, R.S., Anders, E. (1980), Carbynes: Carriers of Primordial Noble Gases in Meteorites *SCIENCE* Vol. 209 no. 4464 pp. 1512–1514.
- [17] Van Der Stap, C.C.A.H.; D. Heymann; R.D. Vis; H. Verheul (1986), Mapping of carbon concentrations in the Allende meteorite with the $^{12}\text{C}(\text{d,p})^{13}\text{C}$ method, *J. Geophys. Res.*, 1986, 91(B4), 373–377.
- [18] Harris, P.J.F., Vis, R.D., Heymann, D., Fullerene-like carbon nanostructures in the allende meteorite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2000, 183(3–4), 355–359.
- [19] Kitajima, F.; Nakamura; T.; Takaoka; N.; Murae, T. Evaluating the thermal metamorphism of CM chondrites by using the pyrolytic behavior of carbonaceous macromolecular matter. 2002, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66(1), 163–172.

- [20] Gucsik, A.; Ott, U.; Marosits, E.; Karczemska, A.; Kozanecki, M.; Szurgot, M. Micro-raman study of nanodiamonds from Allende meteorite, 2008, *Organic Matter in Space*. S. Kwok, S. Sandford, Eds., *Proceedings IAU Symposium*. No. 251, 335–339.
- [21] Matsuda; J.; Morishita; K.; Tsukamoto; H.; Miyakawa; C.; Nara; M.; Amari; S.; Uchiyama; T.; Takeda, S. An attempt to characterize phase Q: Noble gas, raman spectroscopy and transmission electron microscopy in residues prepared from the allende meteorite. 2010, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74(18), 5398–5409.
- [21] Dean, P.J.; Male, J.C. Some properties of the visible luminescence excited in diamond by irradiation in the fundamental absorption edge. *J. Phys. Chem. Solids*, 1964, 25, 1369–1383.
- [22] Charlesby, A.; Partridge, R.H. The identification of luminescence centres in polyethylene and other polymers. *Proc. R. Soc. Lond. A* 1965, 283, 312–328.
- [23] Friedel, R.A.; Gibson, H.L. Infra-red Luminescence (Fluorescence) and Reflectance of Coals, Coal Derivatives and Graphite, *Nature*, 1966, 211, 404–405.
- [24] David, C.; Putman de Lavareille; Geuskens, G. Luminescence in polymers–IV. Effect of orientation, tacticity and crystallinity on polystyrene and polyvinylcarbazole fluorescence. *Eur. Polym. Jour.*, 1974, 10, 617–621.
- [25] Tsu, R.; Gonzalez J.H.; Hernandez, I.; Luengo, C.A. Raman scattering and luminescence in coal and graphite. *Sol. State Comm.* 24, 1977, 809I–812.
- [26] George, G.A. Characterization of solid polymers by luminescence techniques. *Pure Appl. Chem.*, 1985, 57(7), 945–954.
- [27] Hessley, R.K., Luminescence in coal and its relation to clay minerals. *Clay Miner*, 1989, 24, 107–113.
- [28] Steele, I.M. Digitized cathodoluminescence imaging of minerals. *Scann. Microsc.*, 1991, 5(3), 611–618.
- [29] Soutar, I. The Application of Luminescence Techniques in Polymer Science, *Polym. Int.*, 1991, 26, 35–49.
- [30] R.Q. Zhang; E. Bertran, S.T. Lee, Size dependence of energy gaps in small carbon clusters: the origin of broadband luminescence, *Diam. Relat. Mat.*, 1998, 7, 1663–1668.
- [31] Murae, T. Fluorescent organic matter in carbonaceous chondrites. *Adv. Space. Res.*, 1999, 24(4), 469–476.
- [32] Hsieh, W. J.; Lin, C.C.; Chen, U.S.; Chang, Y.S.; Shih, H.C. Cathodoluminescence of the a-C:N films deposited by a filtered cathodic arc plasma system. *Diam. Relat. Mat.*, 2005, 14(1), 93–97.
- [33] Nazarov, V.B.; Avakyan, V.G.; Rudyak, V.Y.; Alfimov, M.V.; Vershinnikova, T.G. Luminescent properties and structure of multicomponent naphthalene-b-cyclodextrin complexes. 1. Effect of adding third parties, o-carborane or/and adamantane. *J. Lum.*, 2011, 131, 1932–1938.
- [34] Wänke, H.; Baddenhausen, H.; Palme, H.; Spettel, B. On the chemistry of the Allende inclusions and their origin as high temperature condensates. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1974. 23(1), 1–7.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1.- Non-destructive analyses of C-rich masses, sized from 5 to 20 microns, of Allende meteorite in the environmental scanning electron microscope: (a) Panchromatic cathodoluminescence image including a central dark are of carbon showing less luminescence, (b) Chemical mapping representing carbon performed by X-ray energies dispersive spectrometry, (c) Back-Scattering picture in which darker color means carbon as the lighter atomic mass element and three spot positions in which were recorded both, the spot-EDS analyses included in the table for figure d and the CL spectra displayed in Figure e.

Figure 2.- Cathodoluminescence emission spectra taken from carbonaceous masses of Allende meteorite and standard samples of graphite, naphthalene, bisphenol A, elaterite and amber selected for comparative purposes and measured in the same analytical conditions in the ESEM chamber.

Figure 1.-

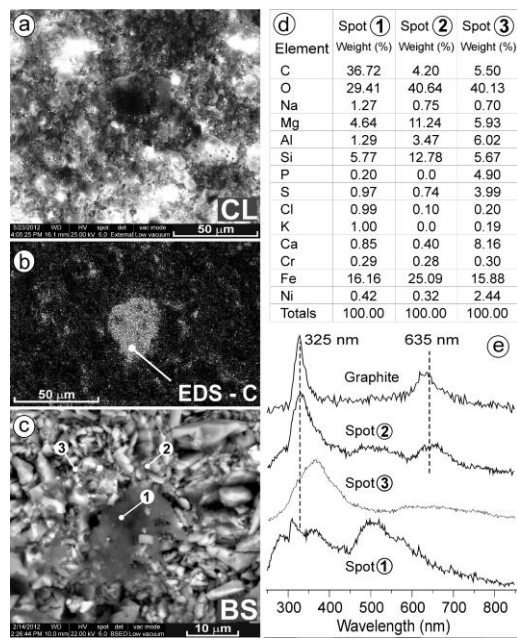
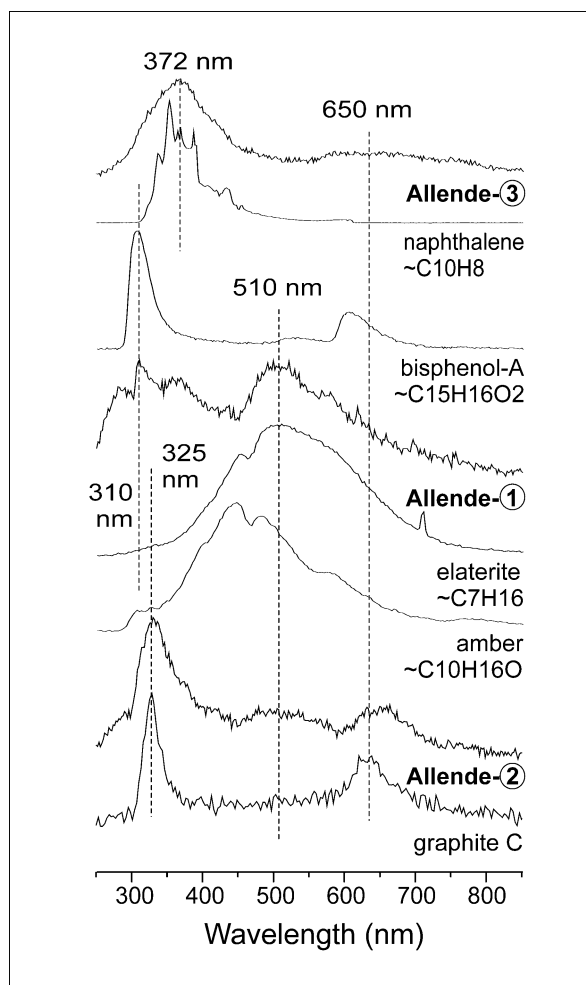


Figure 2



Manuscript Number:

Title: PUMICE GLASSES QUENCHED IN THE SUBSEA VOLCANIC ERUPTION OF EL
HIERRO CANARY ISLAND (SPAIN)

Article Type: Research Paper

Keywords: Pumice; Raman; Red-luminescence; Rhyolite; Hierro Island;
subsea eruption.

Corresponding Author: Dr. Javier Garcia-Guinea, Ph.D

Corresponding Author's Institution: Museo Nacional Ciencias Naturales

First Author: Javier Garcia-Guinea, Ph.D

Order of Authors: Javier Garcia-Guinea, Ph.D; Fernandez-Cortes Angel,
Ph.D.; Cristina De-Ignacio, Ph.D.; Virgilio Correcher, Ph.D.; Juan
Rubio, Ph.D.; Angela Claro-Moreno, Ms.; Laura Tormo, Ms.

Abstract: White-Black pumice samples were collected at October 2011 floating in the Atlantic Ocean surface at circa 2 km from the southern shoreline of El Hierro Island to be analyzed together with additional standards of aluminosilicate glasses and crystalline phases to study composition, structure, chemical variability, molecular structure, crystalline defects and geological origin of the pumice glasses. The natural and pre-heated aliquots of pumice and associated standards were analyzed by Optical Microscopy (OM), Electron Probe Micro-Analysis (EPMA), Environmental Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive Spectrometry (ESEM-EDS), X-Ray Diffraction (XRD), Thermogravimetry (TG), Raman and luminescence techniques such as Thermoluminescence (TL), Photoluminescence (PL), Cathodoluminescence (CL) and Ionoluminescence (IL). Pumice masses are composed of a white pumice inner part of alkali-rich aluminosilicate glass and an envelope of reticulite rock formed by mafic glass containing minute crystals of forsterite olivine and titanium-magnesium rich magnetite. Both, white and black parts show local evidence of mingling occurred in the volcanic conduit during the initial days of the eruption. Average chemical analyses of the white pumice, containing 70 wt% SiO₂, 15 wt% Al₂O₃ and around 5 wt% for both Na₂O and K₂O, indicate that it is a rhyolite in composition, whereas the mafic glass is a hydrous basanite. Estimation of the magma temperature at the eruption time was made based on the calcium content of olivine provided by the EPMA analyses yielding from 1.082 to 1.112°C. The siliceous-white pumice areas display a porosity average of 53% while the dark reticulate areas show a porosity average of 87%. Pores in the reticulite parts containing halite (NaCl) deposits also display micro-arrays of micropores, a feature that could be explained since the local increasing of salt concentration in the hot brine enlarges the dissolution strain and drastically reduces pore diameter during the salt attack. A 600-640 nm PL

band was recorded on both natural and heated white pumice aliquots of the recently melted-quenched pumice of El Hierro Island. Laboratory driven experiments, together with Raman-PL measurements on additional standards of amorphous and crystalline alkali aluminosilicate glasses lead us to conclude that the 600-640 nm PL band is an spectral luminescence feature formed during the annealing-quenching processes of the alkali aluminosilicate glasses, subsequently it decreases along with (i) time, i.e., relaxation; (ii) progressive cooling; (iii) alkali shortage; (iv) crystalline structure. Additional glass annealing introduces elastic energy variations sited at the Na-O and K-O bonding, together with variation in the frequencies associated to the Na vibrational modes and to the strong displacement of protons and hydroxyls coupled to the pumice-glass system.

Suggested Reviewers: Adrian A Finch Ph.D.

Reader in Earth Sciences and Director of Teaching, Department of Earth & Environmental Sciences, University of St Andrews St Andrews KY16 9AJ, Scotland UK

aaf1@st-and.ac.uk

Prof. Finch is both an excellent geologist-mineralogist with extensive experience in felsic rocks and a good expert in many luminescence techniques (CL, IBL, TL; RL, etc).

Nurdoğan Can Ph.D.

Head of Department, Physics Department, Faculty of Arts and Sciences, , Celal Bayar University, Muradiye-Manisa-TURKEY

cannurdogan@yahoo.co.uk

Prof. Nurdoğan is a physicist expert in luminescence of mineral phases, mainly silicates. He leads a strong research group of these items. The 2nd email is nurdogan.can@bayar.edu.tr

Bryan Scott Ph.D.

School of Geography, Geology and Environment, Kingston University, , Kingston Upon Thames, Surrey, United Kingdom.

scott.bryan@qut.edu.au

Prof. Scott studied pumices as extremely effective rafting agents that can dramatically increase the dispersal range of a variety of marine organisms and connect isolated shallow marine and coastal ecosystems. Here we report on a significant recent pumice rafting and long-distance dispersal event that occurred across the southwest Pacific following the 2006 explosive eruption of Home Reef Volcano in Tonga

Fukashi MAENO Ph.D.

Earthquake Research Institute, The University of TOKYO

fmaeno@eri.u-tokyo.ac.jp

Prof. Maeno performs research on transportation and sedimentation processes of pyroclasts; Lava dome collapse events in Soufriere Hills Volcano, Montserrat; Kikai caldera, Asama volcano, Krakatau caldera, etc.

Dear Editor

Enclosed you find a new origin a new manuscript on “Pumice glasses quenched in the subsea volcanic eruption of el Hierro Canary Island (Spain)” authored by Javier Garcia-Guinea, Angel Fernández-Cortés, Cristina De Ignacio, Virgilio Correcher, Juan Rubio, Angela Claro Moreno, Laura Tormo.

Hope it fulfills the requirements to be published in the Journal of Volcanology and Geothermal Research

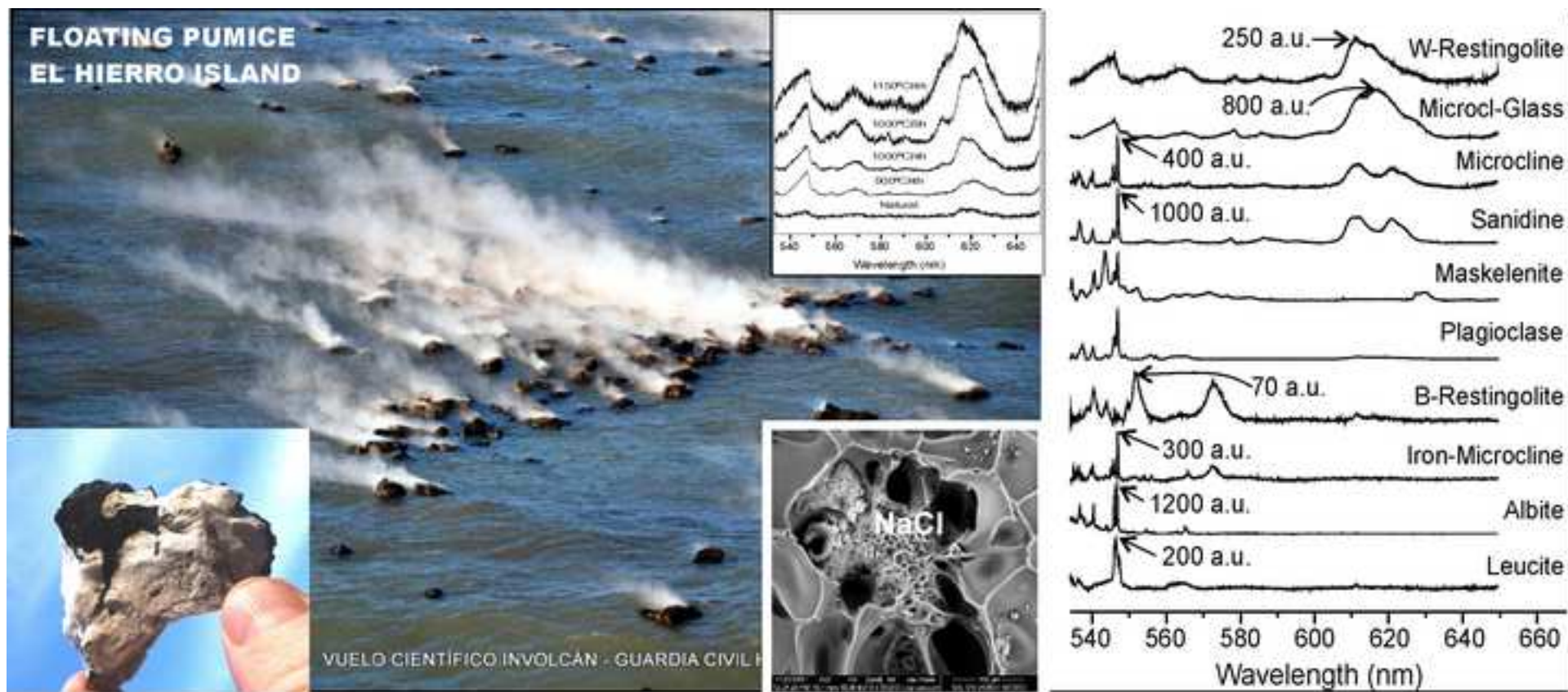
Yours

Javier (First author & Correspondence author)

Javier.Garcia.Guinea@csic.es

Museo Nacional Ciencias Naturales

Calle Jose Gutierrez Abascal 2 Madrid SPAIN



- Floating pumices contain sanidine nuclei into a glassy matrix enriched in REE.
- The magma temperature at the eruption time was from 1082 to 1112°C.
- White pumices show porosity averages of 53% and dark pumice 87%.
- Photoluminescence band at 600-640 nm of pumice grown by annealing-quenching.
- Pumice glass exhibits large luminescence sensitivity by Fe^{3+} and alkali ions.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31

PUMICE GLASSES QUENCHED IN THE SUBSEA VOLCANIC ERUPTION OF EL HIERRO CANARY ISLAND (SPAIN)

Javier Garcia-Guinea^(1,*), Angel Fernández-Cortés⁽¹⁾, Cristina De Ignacio⁽²⁾, Virgilio Correcher⁽³⁾,
Juan Rubio⁽⁴⁾, Ángela Claro Moreno⁽²⁾, Laura Tormo⁽¹⁾,

⁽¹⁾ Museo Nacional de Ciencias Naturales. José Gutiérrez Abascal 2, Madrid, E-28006, Spain

⁽²⁾ Facultad de Ciencias Geológicas. Dpto. Petrología. C/Antonio Novais 2. Madrid, E-28040, Spain.

⁽³⁾ CIEMAT, Dpto. Dosimetría de Radiaciones, Avenida Complutense 22, Madrid, E-28040 Spain

⁽⁴⁾ Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Campus Cantoblanco, C/ Kelsen, 5, Madrid, E-28049 Spain

(* Correspondence author, Javier.Garcia.Guinea@csic.es

Abstract

White-Black pumice samples were collected at October 2011 floating in the Atlantic Ocean surface at circa 2 km from the southern shoreline of El Hierro Island to be analyzed together with additional standards of aluminosilicate glasses and crystalline phases to study composition, structure, chemical variability, molecular structure, crystalline defects and geological origin of the pumice glasses. The natural and pre-heated aliquots of pumice and associated standards were analyzed by Optical Microscopy (OM), Electron Probe Micro-Analysis (EPMA), Environmental Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive Spectrometry (ESEM-EDS), X-Ray Diffraction (XRD), Thermogravimetry (TG), Raman and luminescence techniques such as Thermoluminescence (TL), Photoluminescence (PL), Cathodoluminescence (CL) and Ionoluminescence (IL). Pumice masses are composed of a white pumice inner part of alkali-rich aluminosilicate glass and an envelope of reticulite rock formed by mafic

32 glass containing minute crystals of forsterite olivine and titanium-magnesium rich
33 magnetite. Both, white and black parts show local evidence of mingling occurred in the
34 volcanic conduit during the initial days of the eruption. Average chemical analyses of the
35 white pumice, containing 70 wt% SiO₂, 15 wt% Al₂O₃ and around 5 wt% for both Na₂O
36 and K₂O, indicate that it is a rhyolite in composition, whereas the mafic glass is a
37 hydrous basanite. Estimation of the magma temperature at the eruption time was made
38 based on the calcium content of olivine provided by the EPMA analyses yielding from
39 1.082 to 1.112°C. The siliceous-white pumice areas display a porosity average of 53%
40 while the dark reticulate areas show a porosity average of 87%. Pores in the reticulite
41 parts containing halite (NaCl) deposits also display micro-arrays of mini-pores, a feature
42 that could be explained since the local increasing of salt concentration in the hot brine
43 enlarges the dissolution strain and drastically reduces pore diameter during the salt
44 attack. A 600-640 nm PL band was recorded on both natural and heated white pumice
45 aliquots of the recently melted-quenched pumice of El Hierro Island. Laboratory driven
46 experiments, together with Raman-PL measurements on additional standards of
47 amorphous and crystalline alkali aluminosilicate glasses lead us to conclude that the
48 600-640 nm PL band is an spectral luminescence feature formed during the annealing-
49 quenching processes of the alkali aluminosilicate glasses, subsequently it decreases
50 along with (i) time, i.e., relaxation; (ii) progressive cooling; (iii) alkali shortage; (iv)
51 crystalline structure. Additional glass annealing introduces elastic energy variations sited
52 at the Na-O and K-O bonding, together with variation in the frequencies associated to
53 the Na vibrational modes and to the strong displacement of protons and hydroxyls
54 coupled to the pumice-glass system.

55

56 **Key words.-** Pumice; Raman; Red-luminescence; Rhyolite; Hierro Island; subsea
57 eruption.

58

59 **1. Introduction**

60 The historical series of volcanic eruptions occurred in the Canary Islands demonstrate
61 that the opportunity to collect samples from an active eruption in Spain may to wait for
62 more than 40 years as the following sequence demonstrates: Restinga, El Hierro

63 (2011), Teneguia, Nambroque, La Palma (1949), Chinyero, Tenerife (1909), Tao,
64 Lanzarote, (1824), Chaorra, Tenerife (1798), etc. The El Hierro island submarine
65 eruption initially released (at 15th, October, 2011) porous pyroclastic fragments sized up
66 to 1 meter and composed by pumice masses of black and white colors floating on the
67 sea surface in where they continued cooling and steaming water out. The whitish
68 pumice specimens are composed by aluminosilicate glass with alkali elements, neo-
69 formed phases and some inherited minerals inclusions from the sedimentary host rock.
70 These pumice glass specimens of recent volcano-marine origin enclose valuable
71 information which quickly degrades over time, such as internal salt deposits or a high
72 entropy relaxation. Alkali-aluminosilicate masses artificially melted, or formed by natural
73 strike lightings, or in volcanic environments, and subsequently quenched at room
74 temperature; undertake the natural relaxation of the amorphous solid glasses, this
75 phenomenon was studied by photoluminescence and Raman spectroscopy by
76 [Sakaguchi et al. \(1997\)](#). The quenching of the hot aluminosilicate melts freeze ionic
77 self-diffusion processes and much other course of actions. This metastable system
78 exhibits additional relaxational components at high frequencies and low frequency
79 vibrational components of the molecular motions. The evolution of quartz-feldspar melts
80 cooled slowly in natural environments has been extensively described in the geological
81 literature as rock-forming rocks ([Whalen et al., 1987](#); [Burnham and Nekvasil, 1986](#)).
82 When these melt cool exsolves the silica surplus enucleates, e.g. forming the
83 characteristic graphic textures of pegmatite bodies and later the alkali-feldspar melt
84 separate itself as exsolutions of Al/Si disordered K-Feldspar and Na-Feldspar phases
85 ([Burnham and Nekvasil, 1986](#)). Many sub-solidus cooling and relaxation processes in
86 pumice glasses with sanidine crystalline nuclei could be similar to those observed in
87 feldspars, such as the self-diffusion of alkali elements. Performing geological and
88 archaeological dating by luminescence techniques, it is very frequent to observe the so-
89 called anomalous fading of luminescence, most evident in volcanic sanidine than in
90 other feldspar phases, the phenomenon is most evident storing the specimens at higher
91 temperature, e.g., just only at 80°C. These observations could be explained by
92 relaxational processes linked with alkali and hydrogen self-diffusion ([Spooner, 1993](#);
93 [Clarke et al., 1997](#); [Garcia-Guinea et al., 1999](#)). Fast cooling of pumice samples

94 quenched into seawater have produced a quartz-feldspar glasses exhibiting Raman
95 spectra similar to those observed in quartz-feldspar fulgurites and in re-melted
96 quenched alkali-feldspars. They display a large band, from 2000 to 3000 cm^{-1} , in the
97 Raman spectra peaked at circa 2180, 2460, 2580 and 2840 cm^{-1} . The structure of
98 rhyolite glasses had also been described as polymerized anhydrous micro-domains
99 separated by water-rich disordered regions (Zotov et al., 1992). FTIR analyses of
100 sanidine and hydrogen feldspar samples displayed absorbances at 2470 cm^{-1} and at
101 3050 cm^{-1} linked each other and the band at 2470 cm^{-1} can be attributed to hydrogen
102 attached to bridging and non-bridging oxygen (Behrens and Müller, 1995). Studies on
103 hydrogenated vitreous silica by Raman and FTIR attributed the spectrum band at ~2255
104 cm^{-1} to vibration of SiH groups (Schmidt et al., 1998). Other feldspathic glasses, e.g.,
105 melted anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), show a broad band peaked at 2110, 2250, 2350, 2550,
106 2620, 2550 and 2750 cm^{-1} with similar features that those observed in our quenched
107 rhyolitic samples (LeParc et al., 2003). In this work, we study recent rhyolitic pumice
108 glasses emitted from a volcanic submarine eruption near to the Canarias Hierro Island.
109 They were collected floating and emitting water vapor on the Ocean Atlantic surface at
110 15th, October, 2011, circa 2 km from the Restinga town coast. These recent pumice
111 specimens, together with some additional standards of aluminosilicate glasses and
112 crystalline phases, for comparative purposes, have been analyzed by OM, EPMA,
113 ESEM-EDS, XRD, TG, Raman and luminescence techniques CL, TL, PL and IL.

114

115 **2. Pumice samples, geological setting and mode of occurrence**

116 El Hierro is the smallest, youngest and southwestern most island of the Canary
117 archipelago exhibiting a triangular shape produced by three rift branches trending NE,
118 ESE and WNW separated by great, horseshoe shaped depressions representing
119 landslides (Carracedo et al., 2001) (Fig. 1a,b). The two volcanic complexes developed
120 in the island over its relatively short geological history (Tiñor and Golfo edifices) together
121 with the three mentioned rifts, have been constructed on old (ca. 150 Ma) oceanic crust
122 (Klitgord et al., 1986) and from depths of the ocean floor around 4000 meters. The
123 Tiñor edifice was constructed between 1.12 and 0.88 Ma when its western flank
124 collapsed (Guillou et al., 1996). This episode was followed by a quiescence period of

125 roughly 350 ka and subsequent development of El Golfo edifice, which represents the
126 main stage of growth of the island, from 545 to 176 ka. The last evolutionary stages of
127 this edifice are marked by intense dike injection which destabilized the volcano
128 producing lateral collapses (Guillou et al., 1996). The most recent activity at El Hierro is
129 represented by abundant strombolian cones aligned in the three directions of the rifts,
130 from 158 ka until present times (Carracedo et al., 2001). This relatively short volcanic
131 history implies that El Hierro can be considered as a fast growing island, which is
132 reflected on the limited range in composition of its volcanic materials in comparison with
133 other canary islands and in its relatively simple geochemical evolution (Carracedo et
134 al., 2001). These lithologies include, (1) mildly to strongly alkaline picrite, basanite,
135 tephrite and trachybasalt both from the oldest edifice (Tiñor) and picrite-basanite-
136 tephrite from the youngest cones located at the rifts, and (2) basalt, trachybasalt,
137 basaltic trachyandesite, trachyandesite and mafic trachyte from El Golfo edifice. The
138 historical eruptions at El Hierro comprise, in turn, the 6740 years ago Tanganosaga
139 eruption (Pellicer, 1977), the 2500 years ago Montaña Chamuscada eruption
140 (Carracedo et al., 2001, Pellicer, 1979) and, the currently occurring, La Restinga
141 eruption. The submarine eruption started in October 2011 at circa 2 km from the
142 southern shoreline of El Hierro Island, where the town of La Restinga is located. During
143 the outbreak of this eruption the volcano ejected porous, white and black rocks that
144 reached the ocean surface and remained there, floating and emitting water vapor
145 (Figure 1). These rocks, which were collected by local fishermen, are composite rocks
146 with inner, white parts of pumice (volcanic origin, high porosity and characteristic, felsic
147 aluminosilicate composition of their constituting glass) surrounded by outer, black parts
148 of reticulite (low density, basaltic scoria) (Figure 1). These white pumices was initially
149 studied and termed 'restingolites' from the town name of La Restinga (El Hierro Island)
150 (Troll et al., 2012). Several of them pumices contain quartz crystals, jasper fragments
151 and carbonate relicts, and therefore have been interpreted as xenoliths from pre-island
152 sedimentary rocks that were picked up and heated by the ascending magma, which
153 caused them to partially melt and vesiculate (Lockwood and Hazlett, 2010). As these
154 authors pointed out, they may be considered messengers from depth that help us to
155 understand the interaction between ascending magma and crustal lithologies in the

156 Canary Islands as well as in similar Atlantic archipelagos (e.g., Cape Verde or Azores
157 Islands) resting on sediment covered oceanic crust, and thus, their occurrence does not
158 indicate the involvement of an explosive, high-silica magma in the ongoing eruption. The
159 occurrence of pumice is evidence that the magma has foamed as the melt exsolved its
160 gases in the upper section of a magma conduit, because pumice fragments are
161 quenched (glassy) magmatic foam with elevated silica content, but low density and
162 closed vesicles. In turn, reticulite is even less dense than ordinary siliceous pumice, as
163 its bubbles are mostly unsealed and interconnected ([Lockwood and Hazlett, 2010](#)).
164 The floating pyroclasts at La Restinga show mingling between the white pumice parts
165 and the black reticulite (Figure 1e) ([Troll et al., 2012](#)), although they are commonly
166 made up of totally separated white pumice cores and black reticulite crusts. This
167 suggests that the upward rush of gas from the top of the magma column stretched and
168 sheared inhomogeneous melt into fragments of this varied composition. The expansion
169 of gases within the molten glass expanded the pumice and the aerodynamic drag during
170 descent could explain why the pumice white fragments are rounded and enveloped by
171 black reticulite crusts, as observed in the floating samples. Recently a new paper
172 ([Perez-Torrado et al., 2012](#)) provided additional data on numerous volcanologic,
173 petrologic, seismic and social management features of this submarine eruption but not
174 the spectral and luminescence data of these natural pumices glasses here included.
175 The restingolite specimen selected for this study exhibits a spindle shape sized
176 22x13x11 cm weighting 928 g and it can be observed in a special showcase of the
177 Mineralogical Hall of the National Museum of Natural Sciences of Madrid (CSIC, Spain).

178

179 **3. Methods**

180 Restingolite glassy samples and pattern aliquots of aluminosilicate compounds, e.g.,
181 microcline, albite, sanidine, leucite, maskelenite glass, plagioclase, etc, were studied as,
182 (i) fresh natural, i.e., as received sample, (ii) pre-annealed aliquots at several
183 temperatures circa 1000°C, (iii) melted as feldspathic glasses at 1545°C, (iv) re-heated
184 melted glasses, etc., by several spectroscopic techniques to learn on Raman and
185 luminescent emissions from recent melted aluminosilicate glasses such as the pumice
186 case. The original pumice sample collected floating into Atlantic Ocean was sliced for

187 petrography on polished thin sections (35 μm) to be studied under a Nikon Eclipse C600
188 POL polarizing microscope. Further analyses of morphology, textures, pore system,
189 crystal habit and size of micro-phenocrysts as well as composition of glasses and
190 minerals were performed using several different physical-chemical techniques of the
191 Museo Nacional de Ciencias Naturales and the National Centre of Electron Microscopy
192 of the Universidad Complutense, Madrid (Spain). Chemical compositions of the felsic
193 and mafic glasses as well as of olivine and magnetite crystals were obtained by Electron
194 Probe Micro-Analysis (EPMA). These data were performed with a WDS, JEOL-
195 Superprobe JXA-8900M, equipped with four spectrometers and TAP, LD2, PETJ, LIF
196 and LIFH crystal analyzers. Analytical routine included the following elements, SiO_2 ,
197 TiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , NiO and Cr_2O_3 . The standards used are
198 described in the bibliography (Jarosewich et al., 1980; Jarosevich and Boatner,
199 1991, McGuire et al., 1992) and they were handed over by the Smithsonian Institute of
200 Washington. Measurement conditions for minerals were 15 kV accelerating voltage and
201 20 nA beam current. The latter was modified to 10 nA for glass analyses in order to
202 minimize alkalis loss (especially sodium), and sodium was accordingly measured on
203 the first place. The beam diameter used was 5 microns and the measurement times
204 ranged from 10 to 60 seconds. The correction system was Z.A.F. and errors were 2%
205 (relative) for most of the elements. Detection limits are in the order of 0.01 wt%. The
206 electron microscopy studies were carried out under several coupled analytical probes.
207 The ESEM XL30 microscope of the FEI Company settled in our working center (MNCN,
208 Madrid) is a low-vacuum ESEM that enables high-resolution inspection and chemical
209 analysis of non-conductive specimens. The ESEM microscope in low vacuum mode
210 admits hydrated samples to be studied in their original state with the large field detector
211 (LFD), since it is close to the sample in order to avoid electron losses. This ESEM can
212 also work at high vacuum conditions with samples covered with sputtered gold,
213 providing a better resolution in electronic images and more accurate chemical analyses
214 by EDS. The ESEM resolution at high vacuum was 3.0 nm at 30 kV (SE), 10 nm at 3 kV
215 (SE), and 4.0 nm at 30 kV (BSE). While operating at low vacuum, it was 3.0 nm at 30
216 kV (SE), 4.0 nm at 30 kV (BSE), and <12 nm at 3 kV (SE). The accelerating voltage was
217 200 V to 30 kV and the probe current up to 2 μA was continuously adjustable. The

218 ESEM detectors are as follows, the LFD, Everhardt-Thornley or high-vacuum secondary
219 electrons detector (SED), the IR-CCD camera, a solid-state BSE detector, and a new
220 gaseous analytical electron detector (GAD). A series of aliquot samples was tested by
221 both chemical probes, wavelength-dispersive spectroscopy (WDS), and EDS, placed in
222 the ESEM Quanta 200 also in our MNCN laboratories. The EDS spectra and the oxygen
223 X-rays obtained by WDS were collected for each sample. The total oxygen intensity was
224 transferred to the EDS unit for data reduction using a multiple least-squares fitting
225 program to compare the spectra against the standards. Powdered pumice aliquot
226 samples were studied by XRD using a Phillips powder diffractometer with CuK α
227 radiation. The XRD patterns were obtained by step scanning from 2° to 64° 2 θ , in steps
228 of 0.02° with a count of six seconds per step. Qualitative, quantitative and microtextural
229 XRD analyses of powdered pumice samples were performed using XPOWDER
230 software which also allows a full duplex control of the Philips PW-1710/00 diffractometer
231 using the Cu K α radiation with a Ni filter and a setting of 40 kV and 40mA. The
232 qualitative search-matching procedure was based on the ICDD-PDF2 database and the
233 DIFDATA free database of the RRUFF Project. We utilize Boolean searching and the
234 chemical restraints suggested by the EDS and EPMA chemical analyses, i.e., the initial
235 Si–Al–Na–K–Ca–Ti–Fe elements. The Differential Thermal Analysis and Thermo-
236 gravimetric Analysis of 10 mg of grinded white pumice was recorded with a Thermal
237 Analyzer Setaram 100 Set Sys 1750 in nitrogen atmosphere. The sample used for this
238 analysis was carefully prepared, crushed in an agate mortar to particle size less than 2
239 mm discarding the fraction less than 100 μ m in order to minimize the effects of
240 absorbed water. Thermal treatment was performed at a heating rate of 10°C min⁻¹ from
241 RT up to 1100°C. Ten mg of powdered pumice glass was held in a platinum crucible
242 with alumina as reference material. The micro-Raman and photoluminescence spectra
243 of samples were performed in a Thermo-Fischer DXR Raman Microscope (West Palm
244 Beach, FL 33407, USA) which has a point-and shoot Raman capability of one micron
245 spatial resolution. We used the 20X objective of the confocal microscope together with
246 two laser sources at 532 and 780 nm at 6 mW in laser mode power at 100%. The
247 average spectral resolution in the Raman shift ranging from 100 to 3600 cm⁻¹ was 4
248 cm⁻¹, i.e., grating 900 lines / mm and spot size 2 μ m. The system was operated under

249 OMNIC 1.0 software fitting working conditions such as pinhole aperture of 25 μm ,
250 bleaching time 30 s; four exposures average timed 10 s each. The TL measurements
251 were carried out using an automated Risø TL system model TL DA-12 (**Botter-Jensen**
252 **and Duller, 1992**). This reader is provided with an EMI 9635 QA photomultiplier, and
253 the emission was observed through a blue filter (a FIB002 of the Melles-Griot
254 Company), where the wavelength is peaked at 320–480 nm; FWHM is 80 ± 16 nm, and
255 peak transmittance (minimum) is 60%. It is also provided with a $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ source with a
256 dose rate of 0.012 Gy s^{-1} calibrated against a ^{60}Co photon source in a secondary
257 standards laboratory (**Correcher and Delgado, 1998**). All the TL measurements were
258 performed using a linear heating rate of $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ from RT up to 500°C in an N_2
259 atmosphere. The samples were carefully crushed with a pestle and mortar to avoid
260 triboluminescence and sieved to obtain a size of the grain under $50 \mu\text{m}$ (**Garcia-Guinea**
261 **and Correcher, 2000**). Aliquots of $5.0\pm 0.1\text{mg}$ powdered samples were used for each
262 measurement. The incandescent background was directly subtracted from the TL data.
263 The ESEM microscope has a new coupled MONOCL3 Gatan probe to record CL
264 spectra and panchromatic and monochromatic plots with a PA-3 photomultiplier
265 attached to the ESEM. The photomultiplier tube covers a spectral range of 185–850 nm
266 and is more sensitive in the blue parts of the spectrum. A retractable parabolic diamond
267 mirror and a photomultiplier tube were used to collect and amplify luminescence. The
268 sample was positioned 16.2 mm beneath the bottom of the CL mirror assembly. The
269 excitation for CL measurements was provided at 25-kV electron beam. The IBL
270 measurements of the microcline chip were performed, under vacuum at different
271 temperature ranging from RT to 40 K, using the 3 MeV van de Graaff particle
272 accelerator facility at the University of Sussex (**Finch at al., 2003**) with the following
273 conditions, (i) spot size of $\sim 0.25 \text{ cm}^2$, (ii) proton beam at 0.95 MeV, (iii) ion current of
274 $\sim 100 \text{ nA}$, (iv) incident power density of $\sim 0.4 \text{ Wcm}^{-2}$, (v) IBL data were collected every
275 10K from 40 to 300 K, (vi) cryogenic temperatures were achieved using an 8W closed-
276 cycle helium refrigerator and (vii) thermal contact between the compressor head and the
277 sample was maintained using Ag paint (dag), (viii) a typical ion dose during an
278 experimental run was $\sim 5\times 10^{15}$ H ions. Repeat analyses of the same samples showed
279 excellent reproducibility in the luminescence profiles, although differences in the

280 positioning and size of different samples caused some variation in intensity. Light
281 emission was collected by a silica fiber optic coupled to an f/4 SpectroPro 300l
282 spectrometer. The detector used was a Roper Scientific image intensified CCD camera
283 operated using the WinSpec software package. The system operates in the range 200–
284 1100 nm.

285

286 **3. Results and Discussion**

287

288 *3.1. Optical Microscopy of the white and black mingled pumice masses*

289 The mingled restingolite sample is made up of two distinct, felsic (or pumice, white) and
290 mafic (or reticulite, black) parts (Figure 2a). The former contains abundant (62.6 vol%)
291 large bubbles with minute shards of glass attached to them (36.8 vol%) and lacks
292 mineral grains of enough size to be optically detected, except for some minute crystals
293 of Fe-Ti oxides. In turn, the mafic part (reticulite) displays a large modal proportion of
294 brown-orange glass (around 45.4 vol%) enclosing smaller, though significantly abundant
295 (49.2 vol%) bubbles (Figure 2, b,c,d). The contact between pumice and reticulite is
296 sharp (Figure 2a,b,f) though some of the large bubbles belonging to the pumice can be
297 seen included in the reticulite, as expected from the observed mingling in hand sample.
298 In addition, the occurrence of mafic glass fragments next to and within the large bubbles
299 forming the pumice (Figure 2b) is also an indication of mingling. The mafic part
300 (reticulite) is slightly more crystalline, showing aggregates of idiomorphic, cubic Fe-Ti
301 oxides (2.2 vol%) as well as slender, needle-like prisms of olivine (3.2 vol%) in the
302 vitreous matrix (Figure 2c,d). These tiny prisms show hour-glass zoning and skeletal
303 habits with hollow cores, which are typical of fast crystallization.

304

305 *3.2. Electron probe microanalysis of glass and mineral phases*

306 Both, felsic and mafic glasses, olivine and Fe-Ti oxides were analyzed by electron
307 microprobe (Fig 2e). The results are shown in Table 1. The felsic glass displays a silica-
308 rich composition (from 71 to 76 wt% SiO₂, Table 1), with moderate aluminium contents
309 (~15 wt% Al₂O₃) and high total alkalis (Na₂O + K₂O ~10 wt%). This composition is both
310 highly oversaturated (as reflected by the high normative contents of quartz) and very

311 rich in sodium and potassium feldspar components, with practically no other mineral
312 component of significance in the CIPW norm (Table 1). This glass is also seemingly
313 almost anhydrous based on the high analytical sums obtained (98.5-100.3; Table 1).
314 The chemical composition of the mafic glass is similar both in the small vitreous
315 fragments hosted by the pumice and in the reticulite. This glass is relatively poor in silica
316 (44-45 wt% SiO₂, Table 1), with similar aluminium contents than those present in the
317 felsic glass but much poorer in alkalis, especially potassium (less than 2 wt% K₂O,
318 Table 1), yielding a basanite composition. It is also enriched in titanium (4 wt% TiO₂)
319 and iron (10-11 wt% total iron as FeO, Table 1), which is reflected in the occurrence of
320 small Fe-Ti oxide crystal aggregates already described. The occurrence of modal olivine
321 is also reflected in the norm, which shows 7 to 10% contents of this mineral. In spite of
322 it, the mafic glass does not represent a primitive liquid by its relatively low magnesium
323 content (~5 wt% MgO) coupled with also low chromium and nickel (below detection
324 limits of electron microprobe). Regarding volatile contents, the low total analytical sums
325 yielded by the mafic glass could indicate the presence of 2-3 wt% H₂O (or H₂O + CO₂)
326 contents. CIPW norms of the mafic glass reveal a strongly undersaturated composition
327 characterized by the absence of normative quartz and the abundance of normative
328 nepheline (8 to 12%, Table 1). Olivine occurs in small crystals (50-100 μm) showing two
329 kinds of morphologies, rhombic bipyramids and prisms, which are idiomorphic in both
330 cases. Regardless of crystal habit, olivine compositions are very similar and restricted,
331 from Fo₇₉ to Fo₈₁ (Table 2). Manganese contents are around 0.5-0.6 wt% and calcium is
332 also significantly present (~0.3 wt% CaO, Table 1), as is typical in olivine crystallized at
333 low pressures ([Simkin and Smith, 1970](#)). Distribution coefficients (K_{ds}) of Mg²⁺ and
334 Fe²⁺ between olivine and the mafic glass (hydrous basanite composition) have been
335 calculated following the [Roeder and Emslie \(1970\)](#) procedure. The results obtained
336 ranged from 0.19 to 0.21, which are very similar to K_{ds} (~0.20) experimentally
337 determined in olivine-hydrous basanite melt ([Zanetti et al., 2004](#)). Crystallization
338 temperatures have also been estimated from the Ca-in-olivine geothermometer
339 calibrated by [De Hoog et al. \(2010\)](#) yielding from 1,082 to 1,112°C (Table 1). The Fe-Ti
340 oxides are titaniferous magnetites (Mt₆₈Usp₃₂) with abundant magnesium (~7 wt%
341 MgO), 5-6 wt% Al₂O₃ and only traces of chromium (Table 1). The enrichment in TiO₂,

342 MgO and, to a lesser extent, Al₂O₃ in magnetite is typical in alkaline lavas where
343 magnetite usually co-crystallizes with olivine and/or clinopyroxene. Temperatures
344 obtained from olivine composition would be a good approximation to those temperatures
345 of the magma eruption at La Restinga and those temperatures at which the mingling of
346 reticulite and pumice took place.

347

348 *3.3. ESEM-EDS analyses*

349 The ESEM photos of felsic and mafic areas were analyzed with freeware ImageJ 1.45s
350 of the National Institutes of Health, USA. The siliceous pumice areas display a porosity
351 average of 53% (Figure 2 g) while the dark reticulate areas shows a porosity average of
352 87% (Figure 2 g). These images taken in the ESEM microscope reveal additional details
353 on the pores system, as follows, (i) Felsic areas show single pores among thick walls,
354 (ii) Felsic areas show occasional crystals of iron and titanium oxides, (iii) Mafic areas
355 show bigger complex pores with several gates each among slim walls, (iv) Pores in
356 mafic areas containing halite (NaCl) deposits also display micro-arrays of mini-pores;
357 this feature could be explained since the local increasing of salt concentration in the hot
358 brine enlarge the dissolution strain and reducing drastically the pore diameter during the
359 salt attack, (v) Pores total and partially stuffed with NaCl crystals. Many of these
360 observations can only be performed collecting the floating pumice samples few time
361 later to be erupted since the natural weathering of marine waters progress fast.

362

363 *3.4. X-Ray Diffraction*

364 Assuming the oddity of rhyolitic white pumices in the volcanic materials ejected in the
365 Canary Islands archipelago, we focus the study on the physic-chemical characterization
366 of the glassy material newly melted and quenched into marine water. The X-ray
367 diffraction patterns display always amorphous shapes with accessorial XRD peaks
368 attributable to quartz, sanidine and halite phases showing variations among each other
369 analyzed aliquots (e.g., Figure 3a). A final conclusion may be a structural variability of
370 the glass masses always containing sanidine and rarely quartz together with secondary
371 phases such as halite and gypsum. The resultant XRD profiles of the powdered white
372 pumice samples were studied by XPOWDER software performing background

373 subtraction, $K_{\alpha 2}$ stripping and chemical elements restrained to the characteristic element
374 of pumices, i.e., Al, Si, K, Na, Ca, Fe, Ti. These initial features improve the Boolean
375 search-matching on the ICDD-PDF2 and RRUFF databases suggesting only two PDF2
376 card files corresponding to halite and gypsum phases included into an amorphous
377 matrix (glass).

378

379 *3.5. Differential Thermal Analysis and Thermogravimetry*

380 The white pumice of El Hierro eruption shows a thermo-differential behavior very similar
381 to those observed in alkali feldspars without significant endothermic and exothermic
382 peaks up to 1100°C. Fig. 3b shows the DTA-TG curves simultaneously generated when
383 10 mg white pumice powder is heated at 10°C / min under the N₂ atmosphere.
384 Prominent features include a shift in baseline centered around 800°C, which is
385 associated with the glass transition. The baseline shift subtle at circa 800°C is unusually
386 large which may be indicative of a high fictive state in the glassy materials. It should be
387 noted, however, that significant densification takes place beyond 850°C. These
388 homogeneous DTA and TG curve patterns could include losses of H₂O and volatile
389 gasses during the approximately 2 hours of the analytical heating but no appreciable
390 structural changes are observed before 750°C. During this process the powdered
391 aliquot suffers circa 5% of mass losses which ends to circa 1200°C. The glass-pumice
392 aliquot must experienced internal sodium and proton self-diffusion into a general frame
393 of thermal homogenization, tilting and expansion of the aluminosilicate lattices without
394 visible steps of neo-formation and destruction of crystalline phases.

395

396 *3.6. Raman spectra and photoluminescence of pumice glass*

397 Figure 4a shows an initial Raman spectrum taken on the white pumice specimen with a
398 laser source at 532 nm exhibiting a broad largest emission band framed in the 2000-
399 3000 cm⁻¹ region. Assuming that the magnitude of Raman shifts is independent of the
400 wavelength of excitation we record a second spectrum with a laser source of 780 nm
401 (Figure 4a) observing a strong spectral displacement only attributable to some type of
402 photoluminescence emission which we will try to explain recording additional

403 luminescence spectra, i.e., PL, TL, CL, IL, on different sets of patterns of natural and
404 pre-heated aluminosilicate minerals and glasses for comparative purposes.

405

406 *3.7. Thermoluminescence of pre-irradiated pumice aliquots*

407 Figure 4b displays TL measurements which are commonly undertaken to evaluate
408 potential uses of TL changes of pre-irradiated aliquots very useful in dosimetry studies.

409 The samples (four replicates each) of as received sample were pre-irradiated up to 12
410 Gy under a $^{90}\text{Sr/Y}$ beta source to monitor the glow curves in the 400 nm region and their
411 progressive growth (Fig 3d). Natural white pumice displays a main emission at 250°C
412 and, from 300°C onwards, a non-defined emission can be appreciated. Irradiation only
413 induces variation in the TL sensitivity at 100-110°C; above 350°C, no significant
414 changes are detected due to the dose effect. Such behavior is better observed in pre-
415 heated silicates, particularly quartz (Correcher and Delgado, 1998) fused silica and
416 aluminosilicates (Garcia-Guinea et al., 2001). since thermal treatment would promote
417 the egress of alkali metal ions and the production of $(\text{AlO}_4/\text{M}^+)^\circ$, $(\text{AlO}_4/\text{H}^+)^\circ$ and $(\text{AlO}_4)^\circ$
418 luminescence centers giving rise to an increase in sensitivity when irradiated. TL curves
419 were deconvoluted to determine some physical parameters such as trap energies or
420 pre-exponential factors. For this, both first- and second-order kinetic equations were
421 used, but the best fit parameters obtained, based on the value of the figure of merit,
422 were unsatisfactory. Considering the complexity of the glow curves of these samples,
423 speculation about a structure of a continuous trap distribution as in other
424 aluminosilicates involving multi-order kinetics could be valid. These TL measurements
425 are commonly undertaken to evaluate the possibility of using the observed TL changes
426 to verify the timing and scale of past bushfire events (Smith et al., 1986).

427

428 *3.8. Spectral cathodoluminescence emission.-*

429 The most crystalline areas of the white pumice glass shows spectra CL peaks at 310,
430 380, 430, 470 and 570 nm which can be attributed to luminescence emission centers
431 similar to those observed in alkali feldspars (Figure 3c). The luminescence CL peak
432 observed in coals with silica impurities from 315 to 325 nm is being attributed to non-
433 bridging oxygen hole centers ($\equiv \text{Si}-\text{O}\cdot$) probably generated from precursor $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$

434 species formed by $\equiv \text{Si}-\text{O}\cdot$ defects and carbon atoms. The natural presence of carbon
435 element in these pumice silica-bearing rock could be attributed to CaCO_3 impurities.
436 The intensity of the UV PL 330 nm emission usually increases significantly with the
437 increase of OH groups adsorbed on the surface of porous silica since strain Si–O bonds
438 creating silicon vacancy-hole centers, Si–O bonding defects seem to be responsible of
439 the NBOHC, non-bridging oxygen hole centers ($\equiv \text{Si}-\text{O}\cdot$) for the 340nm emission. The
440 electron-hole mechanisms explain the UV-blue luminescence emissions (380 nm) from
441 alkali aluminosilicate structures (e.g. quartz) since prolonged high-temperature
442 annealing of these compounds reduces the presence of ionic charge compensators (H^+ ,
443 Li^+ , Na^+ , K^+ ,) and sensitizes the structure which increases its blue emissions during
444 short irradiations (α , β , γ , UV, XR, electron beam) (Martini et al., 1995). The Al^{3+} ion is
445 commonly present substituting Si^{4+} . For local charge compensation, a positive charge is
446 needed; an alkali⁺ ion, a H^+ ion or a trapped hole are therefore present. The resulting
447 centers are $(\text{AlO}_4/\text{alkali}^+)$, $(\text{AlO}_4/\text{H}^+)$ and $(\text{AlO}_4)^0$. The origin of the 420-430 nm blue
448 emission in titanium doped Al_2O_3 glass clusters was interpreted as due to possible F
449 color centers, aggregate color center and/or impurities, 4s– 3d transition on a trivalent
450 Ti^{3+} ion, or charge transfer from O^{2-} ion to a tetravalent Ti^{4+} ion (Chen et al., 1995). The
451 tetrahedral Ti^{4+} activator of blue luminescence at 470 nm in albitic alkali feldspars with
452 titanium is probably associated with Al-O-Ti bridges (Parsons et al., 2008). Variations in
453 the peak position circa 450-470 nm are associated with non-equivalent sites for the
454 impurity Al resulting in different types of Al–O–Al centers (Kirsh et al., 1987). The CL
455 emission peak at ~560 nm is the most dominant emission associated to Mn^{2+} in Ca^{2+}
456 sites. This luminescence emission is very common in plagioclases. Measurements on
457 synthetic anorthite have shown a clear correlation between the intensity of the green
458 emission band and the Mn content (Telfer and Walker, 1978). The CL emission band
459 at ~700 nm is due to Fe^{3+} , which occupies Al^{3+} tetrahedral sites in the feldspar lattice.
460 Both the structural state of the plagioclase and the tetrahedral site occupancy of Fe^{3+}
461 can influence the location of the red peak (Telfer and Walker, 1978). Other less
462 crystalline areas of the white pumice glass exhibit less intense spectra CL emission up
463 to 2500 a.u. (Fig. 4d) in comparison with those observed in better crystallized areas,
464 similar to feldspar phases having photonic emissions reaching up to 25,000 a.u. (Fig.

465 4c). Moreover, the spectra CL of the glassy zones display similar shapes of the CL
466 spectrum of the REE-albite of mine Spruce Pine (North Carolina, USA) (Gorobetz and
467 Rogojine, 2000). Accordingly, we perform the following emission-defect assignments for
468 the CL spectrum of Fig. 4d, 307 nm Ce³⁺; 395 nm Tb³⁺; 422 nm Tb³⁺; 470 nm Tb³⁺; 485 nm
469 Dy³⁺; 560 nm Dy³⁺; 620 nm Sm³⁺; 656 nm Dy³⁺. These restingolite glasses show average
470 amounts of REE as follows, Y 9 ppm; La 30 ppm; Ce 80 ppm; Nd 24 ppm; Sm 4 ppm;
471 Eu 1 ppm; Gd 3 ppm; Dy 2 ppm; Yb 1 ppm; Hf 6 ppm (Troll et al., 2011). Clearly,
472 restingolite glasses are enriched in REE which could also be responsible of the sharp
473 peaks of the spectrum CL meanwhile the sanidine nuclei growth as most clean feldspar
474 crystals avoiding the REE access in crystalline aluminosilicate lattices remaining in the
475 metastable glass masses.

476

477 3. 9 Raman spectra and photoluminescence of the aluminosilicate standards

478 Figure 5 shows photoluminescence-Raman spectra recorded with a laser source at 532
479 nm on a set of aluminosilicate standards such as white-restingolite melted K-feldspar,
480 microcline, sanidine, maskelenite, plagioclase, black-restingolite, iron-rich microcline,
481 albite and leucite. Assuming that white restingolite pumices exhibit a broad largest
482 luminescence emission band framed in the 2000-3000 cm⁻¹ spectral region we like
483 better label the X-axis as wavelength (nm) instead Raman shift (cm⁻¹) to be compared
484 with other luminescence techniques. Remarkably, the K-feldspar glass melted at
485 1545°C from natural microcline feldspar display a similar photoluminescence-Raman
486 spectrum than the observed in white restingolite. However, the microcline and sanidine
487 crystalline counterparts display obviously their characteristic molecular Raman spectra
488 with similar photoluminescence 600-640 nm band but without the top maximum peak at
489 circa 618 nm. The use of feldspar standards, such as transparent albite, iron-microcline
490 (0.2% Fe₂O₃; plagioclase, or glasses such as maskelenite or black restingolite and
491 leucite feldspatoid, let us to observe a new photoluminescence band at circa 575 nm
492 probably linked with iron excess in samples, e.g., iron-microcline and black-restingolite
493 (Fig. 5).

494

495 3.10. Photoluminescence of preheated pumice aliquots versus cryo-ionoluminescence
496 microcline aliquots.

497 This last experimental on spectral luminescence recordings performed on pre-heated
498 and frozen aliquots of glasses and crystals was designed to study the luminescence
499 point defects behavior under laboratory driven thermal-oxidation and cold-stress
500 conditions (Figs. 6a&b) to detect potential point defect activators, such as Fe, Mn, Ti
501 and REE. Figure 6a shows photoluminescence spectra of natural and pre-heated white
502 pumice aliquots at different time-temperature rankings, a fast conclusion is that those
503 aliquots pre-annealed at more time-temperature display a large PL emission including a
504 best defined 600-640 nm band. Aliquots with highest preheating ratings probably
505 include more oxidized ions in Al^{3+} positions such as Fe^{3+} , Ti^{4+} , REE^{3+} , etc. Titanium
506 cannot be disregarded since the pumice glass background includes many titanium-
507 magnetite grains with TiO_2 amounts of circa 15% and FeO_t 5%. It is interesting to note
508 that the luminescence spectrum of $La_2Ti_2O_7$ exhibits large similarity in shape, spectral
509 position and high contents in both La (30 ppm) and Ti (0.2%) of the white glass matrix
510 (Joseph et al., 2008). Artificial silica-silicon couplings also display a similar
511 luminescence spectrum to the pumice while glass with a broad band peaked at 615 nm
512 (Bratus et al., 1999), furthermore some spots of the white pumices show CL spectra of
513 standard quartz (not included here). Figure 6b, includes several ionoluminescence
514 spectra recorded from 200K to 40K of an standard microcline ($K-AlSi_3O_8$). It is
515 interesting to observe as the IL spectrum taken from the same slice may be eight times
516 more intense at colder conditions with the relative peak intensities exchanged by the
517 analytical cryogenic stress with the maximum intensity now at 420 nm and the growing
518 peaks at 240, 260, 340, 420 and 530 nm. The blue peak of the microcline spectrum is
519 displaced from 396 to 419 nm. However no considerable increase of the luminescence
520 signal was observed at the longer wavelength side of the spectrum. These IL spectral
521 observations are in good agreement with Al^{3+} ions in Si^{4+} sites as an explanation for the
522 intense ~ 500 nm emission at low temperature by lattice stress and the point defect
523 behavior by its higher resistance under the ion-beam in the final step of the IL
524 measurement at RT. The ~ 700 nm emission has been assumed that this is due to the
525 substitutional incorporation of Fe^{3+} into the aluminosilicate lattice (Pott and McNicol,

526 **1971)**. The use of alternative excitations is helpful in distinguishing between various
527 types of imperfection and luminescence centers in the material since CL, IL, PL and TL
528 all show the presence of excited states and transient defects, whereas the TL only
529 responds to deeply trapped charges. We observe the following features on the 600-640
530 nm PL band, (i) It is observed in annealed alkali aluminosilicates with structural
531 disorder; (ii) It is better observed in quenched aluminosilicate glasses compared with
532 slowly cooled samples; (iii) In the ordered K-feldspar cases, such as microcline, it can
533 be created by heating-quenching with a similar shape curve than sanidine; (iv) The
534 intensity of the 600-640 nm PL band decrease gradually along the time following the
535 glass relaxation mechanisms. The fast cooling of the quartz-feldspar glasses, e.g.,
536 rhyolite or pumice, keep residual stresses with additional elastic energy. Mixed K—Na
537 aluminosilicate melts cooling slowly below circa 600°C produce K-feldspar and Na-
538 feldspar exsolution lamellae having time enough to facilitate the atomic self-diffusion of
539 ions Na^+ , K^+ and H^+ . Otherwise, the system keeps elastic energy due to residual stress
540 mainly located in the sodium atoms neighborhood. These atoms tend to migrate along
541 with interfaces such as sanidine-glass. Additional glass annealing introduces elastic
542 energy variations sited in the Na—O and K—O bonds pairs, together with variation in
543 the frequencies associated to the Na vibrational modes and strong displacement of
544 protons and hydroxyl couples to the glass.

545

546 **4. Conclusions**

547 The restingolite pumice samples collected floating on the sea water, at 2 Km offshore
548 from the southwest coast of El Hierro island are composed of a white pumice inner part
549 of alkali-rich, aluminosilicate glass and, an envelope of reticulite formed by a mafic glass
550 containing minute crystals of forsteritic olivine and titanium-magnesium rich magnetite.
551 Both parts show local evidence of mingling occurred in the volcanic conduit during the
552 initial days of the eruption. Average chemical analyses of the pumice, containing 70 wt%
553 SiO_2 , 15 wt% Al_2O_3 and around 5 wt% for both Na_2O and K_2O , indicate that it is a
554 rhyolite in composition, whereas the mafic glass is a hydrous bassanite. Estimation of
555 the magma temperature at the eruption time was made based on the calcium content of
556 olivine, and yielded from 1,082 to 1,112°C. The siliceous pumice areas display a

557 porosity average of 53% while the dark reticulate areas show a porosity average of
558 87%. Pores in the reticulite parts containing halite (NaCl) deposits also display micro-
559 arrays of mini-pores, a feature that could be explained since the local increasing of salt
560 concentration in the hot brine enlarges the dissolution strain and drastically reduces
561 pore diameter during the salt attack. A 600-640 nm PL band was recorded on both
562 natural and heated pumice aliquots of the recently melted-quenched pumice of El Hierro
563 Island, which is an interesting feature not previously reported. We explored new areas
564 of extra annealed and quenched pumice aliquots at 900, 1000 and 1150°C, over
565 different heating times. Those conducted experiments, together with Raman
566 measurements of additional standards of amorphous and crystalline alkali
567 aluminosilicate glasses lead us to conclude that the 600-640 nm PL band is the highest
568 spectral region during initial annealing and quenching of alkali aluminosilicate glasses,
569 subsequently it decreases with (i) time, i.e., relaxation; (ii) progressive cooling; (iii) alkali
570 scarcity; (iv) acid attack and, (v) crystalline structure. Slow cooling of Na-K
571 aluminosilicate melts below 600°C provides enough time to facilitate atomic self-
572 diffusion of Na⁺, K⁺ and H⁺ ions between K-feldspar and Na-feldspar exsolution
573 lamellae. However, fast quenching keeps the elastic energy due to residual stress
574 mainly located at the alkali atoms neighborhood, so that these ions tend to migrate
575 instead along interfaces. Additional annealing of the glass introduces elastic energy
576 variations sited at the Na-O and K-O bonding, together with variation in the frequencies
577 associated to the Na vibrational modes and to the strong displacement of protons and
578 hydroxyls coupled to the glass system.

579

580 **Acknowledgements**

581

582 We are grateful to the Spanish project CGL2010-17108 and to Pedro Canomanuel
583 captain of the Nautilux Vessel who collected the pumice samples floating 2 km south of
584 from the Restinga town (Hierro Island, Canary Archipelago, Spain).

585

586 **References**

587

588 Behrens, H., Müller, G. 1995. An infrared spectroscopic study of hydrogen feldspar
589 (HAlSi₃O₈). *Mineralogical Magazine* 59, 15—24.
590

591 Botter-Jensen, L, Duller, G.A.T. 1992. A new system for measuring optically stimulated
592 luminescence from quartz samples. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements Part*
593 *D* 20, 549—553.
594

595 Bratus, V.Y., Valakh, M.Y., Vorona, I.P., Petrenko, T.T., Yukhimchuk, V.A., Hemment,
596 P.L.F., Komoda, T. 1999. Photoluminescence and paramagnetic defects in silicon-
597 implanted silicon dioxide layers. *Journal of Luminescence* 80, 269—273.
598

599 Brown M 1994. the generation segregation ascent and emplacement of granite magma -
600 the migmatite-to-crustally-derived-granite connection in thickened orogens. *Earth-*
601 *Science Reviews* 36, 83—130.
602

603 Burnham, C.W. Nekvasil, H. 1986. Equilibrium Properties of Granite Pegmatite
604 Magmas. *American Mineralogist* 71, 239—263.
605

606 Carracedo, J.C., Badiola, E.R., Guillou, H., DelaNuez, J., Pérez Torrado, F.J. 2001.
607 Geology and volcanology of La Palma and El Hierro western Canaries. *Estudios*
608 *Geológicos* 57, 175—273.
609

610 Chen, W., Tang, H., Shi, C., Deng, J., Shi, J., Zhou, Y., Xia, S., Wang, Y., Yin, S. 1995.
611 Investigation on the origin of the blue emission in titanium doped sapphire, is F⁺ color
612 center the blue emission center?. *Applied Physics Letters* 67, 317.
613

614 Clarke, M.L., Rendell, H.M., Sanchez-Muñoz, L., Garcia-Guinea, J. 1997. A comparison
615 of luminescence spectra and structural composition of perthitic feldspars. *Radiation*
616 *Measurements* 27, 137—144.
617

618 Correcher, V. Delgado, A. 1998. On the use of natural quartz as transfer dosemeter in
619 retrospective dosimetry. *Radiation Measurements* 29, 411—414.

620

621 DeHoog, J.C.M.; Gall, L, Cornell, D.H. 2010. Trace-element geochemistry of mantle
622 olivine and application to mantle petrogenesis and geothermobarometry. *Chemical*
623 *Geology* 270, 196—215.

624

625 Finch, A.A., Hole, D.E., Townsend, P.D. 2003. Orientation dependence of luminescence
626 in plagioclase. *Physics and Chemistry of Minerals* 30(6), 373—381.

627

628 Garcia-Guinea, J., Correcher, V. 2000. Luminescence spectra of alkali feldspars
629 Influence of crushing on the ultraviolet emission band. *Spectroscopy Letters* 33, 103—
630 113.

631

632 Garcia-Guinea, J., Correcher, V., Rodriguez-Badiola, E. 2001. Analysis of luminescence
633 spectra of leucite (KAlSiO₄). *The Analyst*. 126(6), 911—916.

634

635 Garcia-Guinea, J., Townsend, P.D., Sanchez-Muñoz, L., Rojo J.M. 1999. Ultraviolet-
636 blue ionic luminescence of alkali feldspars from bulk and interfaces. *Physics and*
637 *Chemistry of Minerals* 26, 658—667.

638

639 Gorobetz, B.S., Rogojine, A.A. 2000. *Luminescent Spectra of Minerals Reference Book*
640 300 p. 41 table 318 drawings Moscow.

641

642 Guillou, H., Carracedo, J.C., Pérez Torrado, F., Rodriguez Badiola, E. 1996. K-Ar ages
643 and magnetic stratigraphy of a hotspot-induced fast grown oceanic island El Hierro
644 Canary Islands. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 73 (1-2), 141—155.

645

646 Jarosevich, E.J., Boatner, L.A. 1991. Rare earth element reference samples for electron
647 microprobe analysis. *Geostandards Newsletter* 15, 397—399.

648

649 Jarosewich E.J, Nelen J.A., Norberg J.A. 1980. Reference samples for electron
650 microprobe analysis. *Geostandards Newsletter* 4, 43—47.

651

652 Joseph, L.K., Dayas, K.R., Damodar, S., Krishnan, B., Krishnankutty, K., Nampoori,
653 V.P., Radhakrishnan, P. 2008. Photoluminescence studies on rare earth titanates
654 prepared by self-propagating high temperature synthesis method. *Spectrochimica Acta*
655 *A Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 71(4), 1281—1285.

656

657 Kirsh, Y., Shoval, S., Townsend, P.D. 1987. Kinetics and emission spectra
658 of thermoluminescence in the feldspars albite and microcline. *Physics Status Solidi (a)*
659 101, 253—262.

660

661 Klitgord, K.D., Schouten, H. 1986. Plate kinematics of the central Atlantic. In Vogt P.R.
662 Tucholke, B.E. (Eds. *The Geology of North America Vol. M. The Western North Atlantic*
663 *region Geological Society of America* pp. 351—378.

664

665 LeParc, R., Champagnon, B., Dianoux, J., Jarry, P., Martinez, V. 2003. Anorthite and
666 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ glass low frequency Raman spectroscopy and neutron scattering. *Journal of*
667 *Non-Crystalline Solids* 323, 155—161.

668

669 Lockwood, J.O., Hazlett, R.W. 2010. *Volcanoes global perspectives*. Ed. John Wiley
670 Sons Ltd. The Atrium southern Gate Chichester West Sussex PO19 8SQ UK. ISBN
671 978-1-4051-6249-4.

672

673 Martini, M., Paleari, A., Spinolo, G., Vedda, A. 1995. Role of $(\text{AlO}_4)^0$ centers in the 380-
674 nm thermoluminescence of quartz. *Physical Review B* 52, 138—142.

675

676 McGuire, A.Y., Francis, C.A, Dyar, M.D. 1992. Mineral standards for electron
677 microprobe analysis oxygen. *American Mineralogist* 77, 1087—1091.

678

679 Parsons, I., Steele, D.A, Lee, M.R, Magee, C.W. 2008. Titanium as a
680 cathodoluminescence activator in alkali feldspars *American Mineralogist* 93(5-6), 875—
681 879.

682

683 Pellicer, M.J. 1979. Estudio geoquímico del vulcanismo de la isla del Hierro archipiélago
684 canario (Geochemical study of volcanism of El Hierro Island Canary archipelago).
685 *Estudios Geologicos* 35, 15—29

686

687 Pellicer, M.J. 1977. Estudio volcanológico de la Isla de El Hierro (Islas Canarias)
688 (Volcanological study of the island of El Hierro, Canary Islands). *Estudios Geologicos*
689 33, 181—197

690

691 Perez-Torrado, F.J., Carracedo, J.C., Rodríguez-González, A., Soler V., Troll V. R.,
692 Wiesmaier S. 2012. *Estudios Geológicos*, Vol 68, 5—27.

693

694 Pott, G.T., McNicol, B.D. 1971. Spectroscopic study of the coordination and valence of
695 Fe and Mn ions in and on the surface of aluminas and silicas. *Discussions of the*
696 *Faraday Society* 52, 121—131.

697

698 Roeder, P.L, Emslie, R.F. 1970. Olivine - liquid equilibrium. *Contribution to Mineralogy*
699 *and Petrology* 29, 275—289.

700

701 Sakaguchi S., Todoroki S., Murata T. 1997. Rayleigh scattering in silica glass with heat
702 treatment *Journal of Non-Crystalline Solids* 220, 178—186.

703

704 Schmidt, B.C, Holtz, F.M, Beny, J.M. 1998. Incorporation of H₂ in vitreous silica
705 qualitative and quantitative determination from Raman and infrared spectroscopy.
706 *Journal of Non-Crystalline Solids* 240, 91—103.

707

708 Simkin, T., Smith, J.V. 1970. Minor element distribution in olivine. *Journal of Geology*
709 78, 304—325

710
711 Smith, B.W, Aitken, M.J., Rhodes, E.J., Robinson, P.D., Geldard, D.M. 1986. Optical
712 dating methodological aspects. *Radiation Protection Dosimetry* 17, 229—233.
713
714 Spooner, N.A. 1993. The anomalous fading of infrared-stimulated luminescence from
715 feldspars. *Radiation Measurements* 23, 625—632.
716
717 Telfer, D.J., Walker, G. 1978. Ligand field bands of Mn²⁺ and Fe³⁺ luminescence
718 centres and their site occupancy in plagioclase feldspars. *Modern Geology* 6, 199—210.
719
720 Troll, V.R., Klügel, A., Longpré, M.A., Burchardt, S., Deegan, F.M., Carracedo, J.C.,
721 Wiesmaier, S., Kueppers, U., Dahren, B., Blythe, L.S., Hansteen, T.H., Freda, C., Budd,
722 D.A., Jolis, E.M., Jonsson, E., Meade, F.C., Harris, C., Berg, S.E., Mancini, L., Polacci,
723 M., Pedroza, K. 2011. Floating stones off El Hierro, Canary Islands: xenoliths of pre-
724 island sedimentary origin in the early products of the October 2011 eruption. *Solid*
725 *Earth*, 3, 97—110.
726
727 Whalen, J.B., Currie, K.L., Chappell, B.W. 1987. A-type granites geochemical
728 characteristics discrimination and petrogenesis. *Contributions to Mineralogy and*
729 *Petrology* 95, 407—419.
730
731 Zanetti, A., Tiepolo, M., Oberti, R., Vannucci, R. 2004. Trace-element partitioning in
732 olivine modelling of a complete data set from a synthetic hydrous basanite melt. *Lithos*
733 75, 39—54.
734
735 Zotov, N., Yanev, Y., Epelbaum, M., Konstantinov, L .1992. Effect of water on the
736 structure of rhyolite glasses - X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies. *Journal*
737 *of Non-Crystalline Solids* 142, 234—246.
738

739 FIGURE CAPTIONS

740
741 Figure 1.- Submarine eruption at October 2011 placed 2 km from the El Hierro Island
742 (a) Canary Islands Archipelago during the submarine eruption (b) Detail of the Atlantic
743 waters affected for the submarine eruption (c) Gases emission bubbling along with a
744 geological fault (d) Mingled white-black pumice fragments floating and emitting water
745 vapor during the volcano emission (e) Detail of a fragment of mingled pumice.

746
747 Figure 2.- Mingled white-black pumice fragment (a) As received sample collected
748 floating in the Atlantic surface 2 km away of the Restinga town (Hierro Island Canarias
749 Spain) (b) Petrographic section of 35 microns thickness under the polarizing
750 microscope depicting the white-black boundary of a mingled pumice (c) Petrographic
751 Microscope. Detail of the polarizing section under parallel polarizers (d) Petrographic
752 Microscope. The same detail under crossed polarizers; (e) EPMA image with grey slabs
753 of olivine (Fe_{80}) sized 700 μm and white spots of titanium-magnetite ($Mt_{68}Usp_{32}$) in an
754 homogeneous glassy matrix with empty bubbles (black spheres) (f) ESEM image with
755 the white-black boundary of the mingled pumice and a titanium-magnetite (EDS) (g)
756 ESEM porosity analyzed with ImageJ software; (h) Pore under ESEM with NaCl
757 reticulate-dissolved deposits (i) Detail under ESEM of a pore stuffed with sodium
758 chloride.

759
760 Figure 3.- (b) X-Ray Diffraction of a white pumice. It shows an amorphous matrix with
761 accessory crystals of sanidine halite and gypsum. (c) Simultaneous differential thermal
762 and thermo-gravimetric analyses of white pumice glass exhibiting progressive losses of
763 different types of waters and hydroxyl groups.

764
765 Figure 4.- (a) Raman spectra of white pumice under two laser sources at 780 nm and
766 532 nm the large difference among them can be attributed to the strong
767 photoluminescence emission observed at longer wavelengths from 1000 to 3500 cm^{-1} .
768 (b) Thermoluminescence glow curves of white pumice aliquots pre-irradiated at 0.15;
769 1.5; 3; 6 and 12 Gy. Note as the 110°C growth under higher radiation whilst the 360°C

770 TL peak remains constant. (c) Cathodoluminescence spectrum on a white pumice spot
771 with gypsum and sanidine nuclei (d) Cathodoluminescence spectrum on other white
772 pumice spot of glass enriched in with REE.

773

774 Figure 5.- Raman spectra of white and black restingolite pumices together with other
775 aluminosilicate standards. Note the large similitude among white restingolite and an
776 artificial glass obtained melting natural microcline in both the Raman and the PL
777 spectral sections. Iron-rich aluminum-silicates display matching in PL peaks at ~575 nm.

778

779 Figure 6.- Luminescence spectra induced by thermal stresses (a) Spectra PL of pre-
780 annealed aliquots of white pumice at increased time-temperature doses. (b) Spectra IL
781 of microcline obtained by sequential striking series of proton impacts at different in-situ
782 temperature with PID control and helium cryostat from 40 to 200 K.

783

784

Table 1

	OLIVINE				MAGNETITE			
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO₂	38.07	38.08	38.59	38.70	3.59	0.11	0.11	0.08
TiO₂	0.06	0.09	0.08	0.09	16.23	15.77	16.24	16.06
Al₂O₃	0.03	0.00	0.01	0.04	5.70	6.67	5.87	5.47
FeO_t	19.29	19.00	19.10	18.95	61.26	65.57	66.15	65.77
MnO	0.62	0.49	0.59	0.60	0.46	0.38	0.51	0.58
MgO	41.09	41.76	41.32	41.16	7.52	7.40	7.08	7.09
CaO	0.33	0.32	0.29	0.35	0.27	0.08	0.01	0.07
NiO	0.05	0.03	0.02	0.08	0.04	0.04	0.10	0.08
Cr₂O₃	0.01	0.00	0.02	0.00	0.05	0.21	0.09	0.01
Sum	99.56	99.77	100.02	99.96	95.12	96.23	96.16	95.20
FeO	18.00	17.46	18.51	18.64	0.66	0.89	0.89	0.91
Fe₂O₃	1.44	1.70	0.65	0.35	1.14	1.02	1.04	1.03
Sum*	99.70	99.94	100.01	99.99	97.62	99.63	99.55	98.63
Cations based on 4 oxygen atoms								
Si	0.983	0.978	0.990	0.993	0.126	0.004	0.004	0.003
Al	0.001	0.000	0.000	0.001	0.235	0.273	0.242	0.228
Ti	0.002	0.003	0.003	0.003	0.427	0.412	0.427	0.427
Fe³⁺	0.028	0.033	0.012	0.007	0.657	0.889	0.892	0.911
Mg	1.582	1.599	1.580	1.574	0.392	0.384	0.369	0.374
Fe²⁺	0.389	0.375	0.397	0.400	1.136	1.017	1.044	1.034
Mn	0.014	0.011	0.013	0.013	0.014	0.011	0.015	0.017
Ca	0.009	0.009	0.008	0.009	0.010	0.003	0.000	0.003
Ni	0.001	0.001	0.000	0.002	0.001	0.001	0.003	0.002
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.006	0.003	0.000
Sum	3.008	3.009	3.004	3.003	3.000	3.000	3.000	3.000
End - members								
Forsterite (Fo)	80.3	81.0	79.9	79.7				
Fayalite (Fa)	19.7	19.0	20.1	20.3				
% USP					62.7	48.3	49.2	48.6
% MT					37.3	51.7	50.8	51.4
T (°C)	1105.9	1100.4	1081.5	1111.7				

786 **FeO_t = Total iron as ferrous iron; Sum* = Analytical sum after recalculation of FeO and Fe₂O₃**787 **USP = Ulvöspinel; MT = Magnetite**

Figure-1
[Click here to download high resolution image](#)



Figure-2

[Click here to download high resolution image](#)

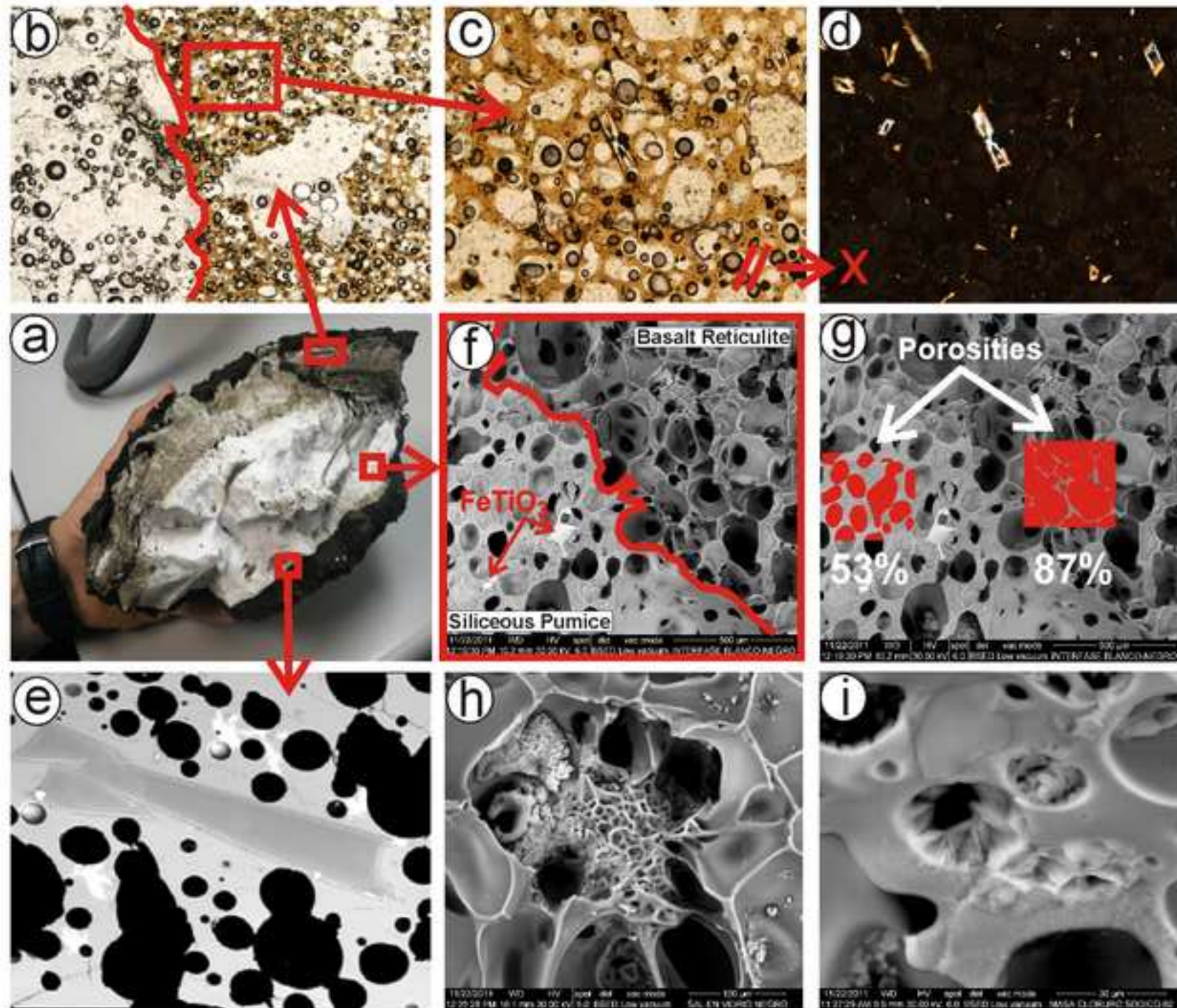


Figure-3

[Click here to download high resolution image](#)

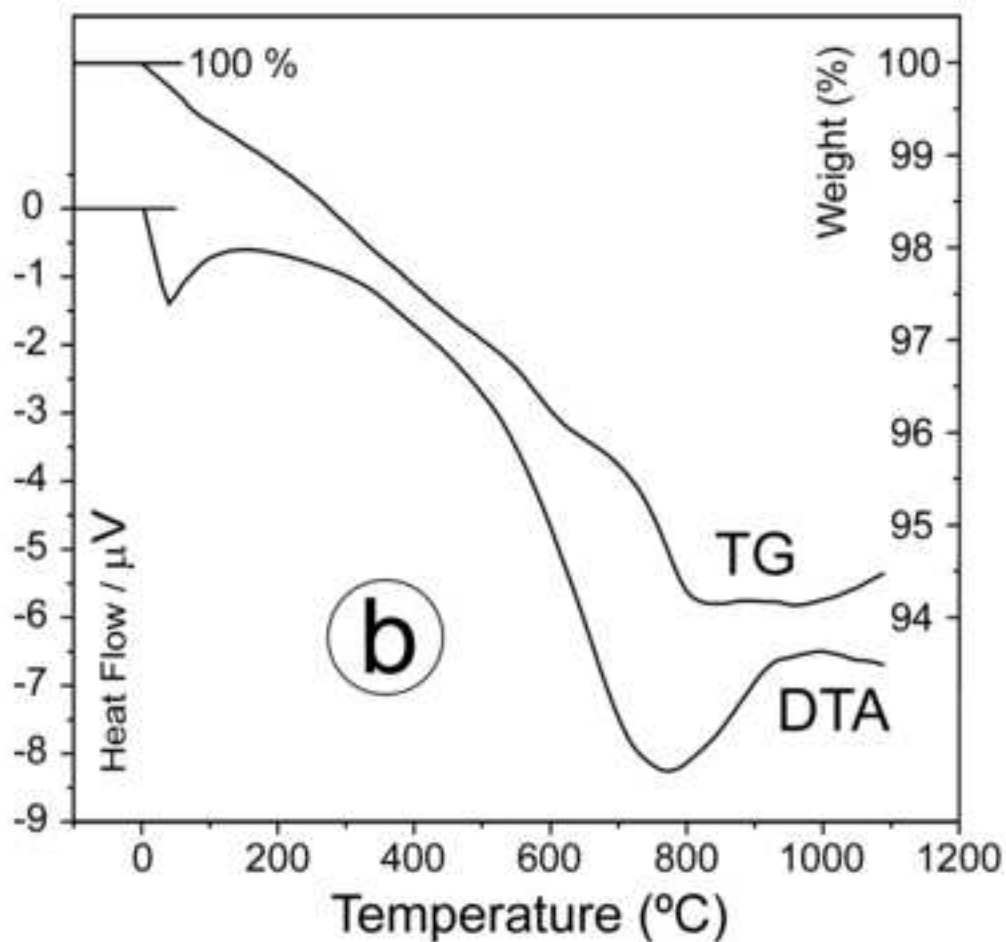
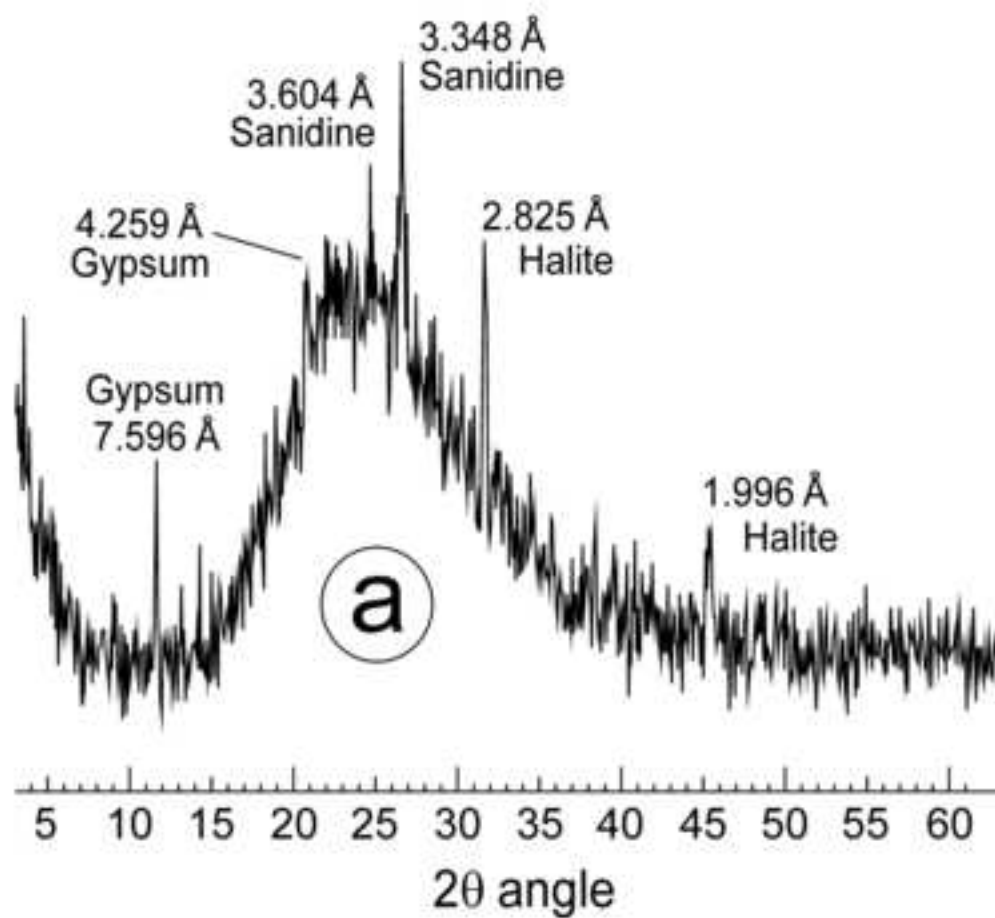


Figure-4
[Click here to download high resolution image](#)

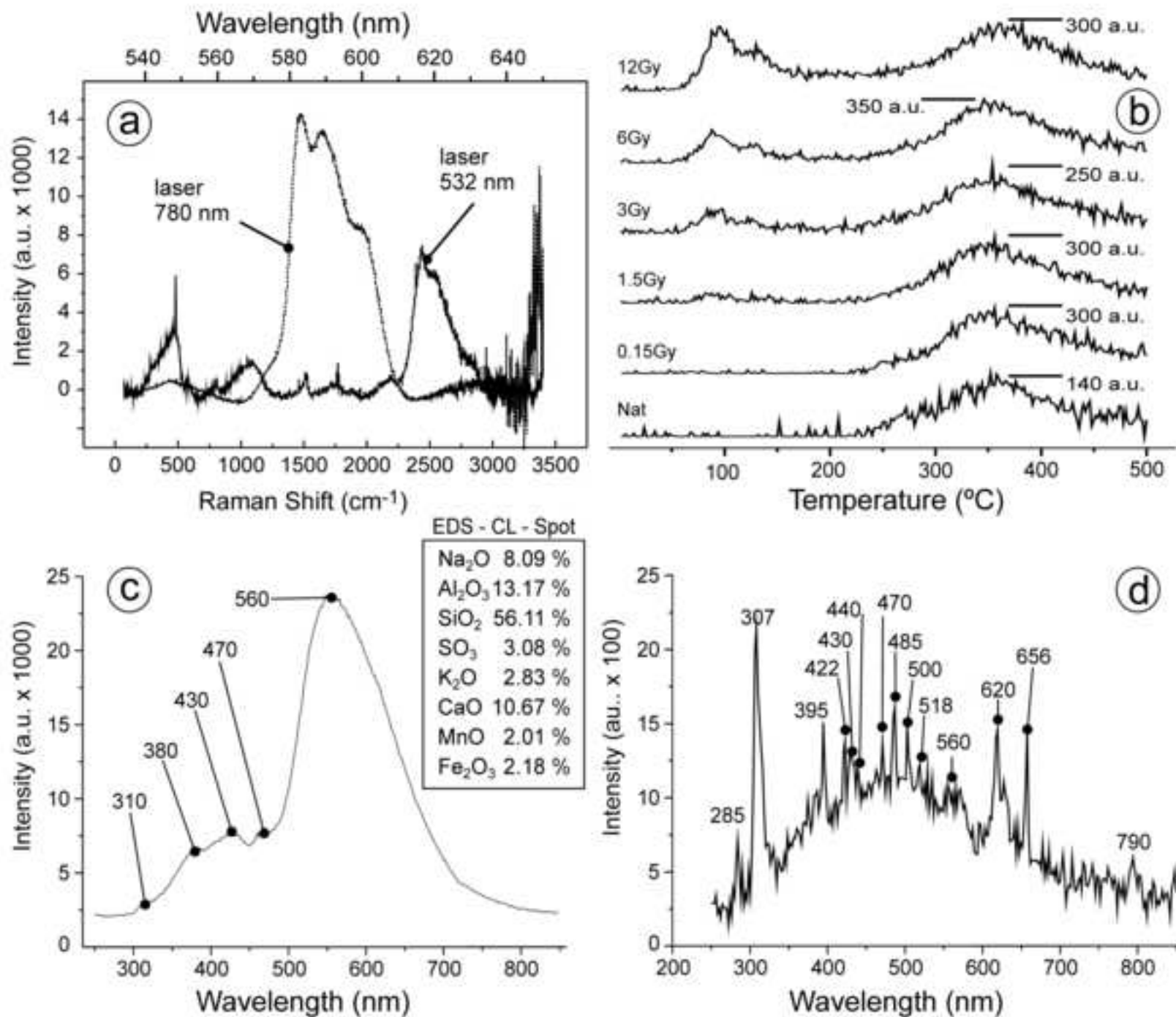


Figure-5
[Click here to download high resolution image](#)

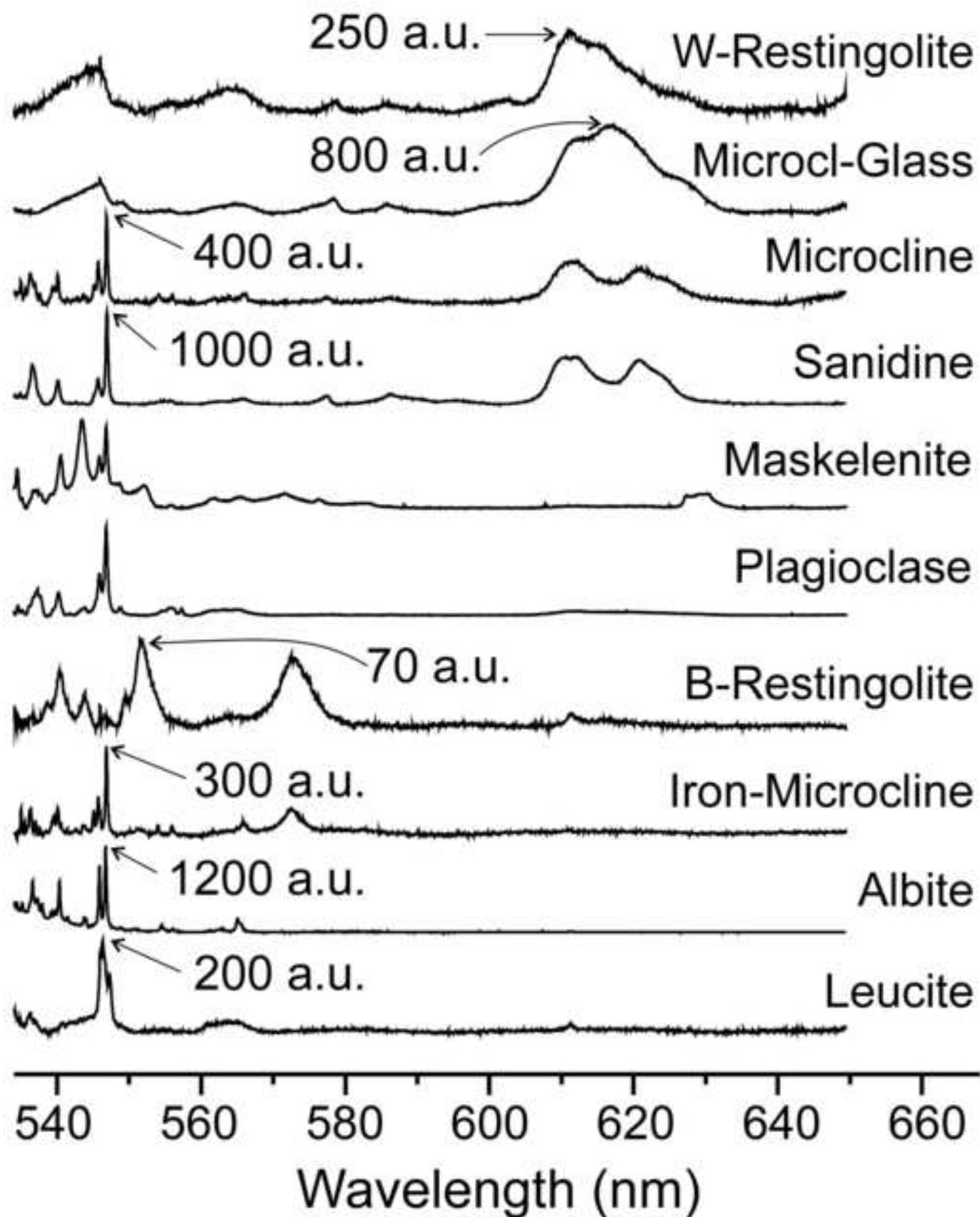


Figure-6

[Click here to download high resolution image](#)

