

EFFECTO MÖSSBAUER Y MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTO VOLTAJE DE LOS PIROXENOS LUNARES EN MUESTRAS TIPO B

Por los Dres.

H. FERNANDEZ-MORAN, STEFAN S. HAFNER,
MITSUO OHTSUKI y DAVID VIRGO

Trabajo presentado en la Conferencia Lunar Apollo 11

RESUMEN

Se deducen los números de ocupación asignados al hierro, magnesio y calcio en los sitios M1 y M2 de clinopiroxenos lunares, basándose en los espectros por absorción a resonancia nuclear de rayos gama del ^{57}Fe . La distribución de cationes es ordenada; el calcio y magnesio prefieren los sitios M2 y M1 respectivamente. Esta distribución corresponde a un equilibrio establecido a una temperatura inferior a 680°C . Se examinaron cristales clivados y seccionados por ultramicrotomía con cuchillo de diamante, utilizando microscopía y difracción electrónica de alto voltaje (200 kv). Se observaron bandas uniformes de 300 a 600 Å de ancho, que corresponden a regiones mono-cristalinas. Se considera la correlación de las bandas con el ordenamiento magnético a bajas temperaturas.

La cristalización y la historia subsiguiente del enfriamiento de los piroxenos se refleja en sus fenómenos de exsolución y en la distribución de cationes en sitios estructurales. Por lo tanto, es importante el estudio de regiones estructurales en los cristales de piroxenos y el sitio intrínseco que ocupan en las distintas fases.¹

Se trituraron clinopiroxenos derivados de las muestras tipo B 10003 y 10044 hasta un tamaño de grano de unos $50\ \mu\text{m}$ y luego se separaron en fracciones de composiciones diferentes en Mg,Fe,Ca por medio de líquidos pesados. Cada fracción tiene un espectro distinto de absorción a resonancia (Fig. 1). Generalmente se lograron re-

1. Hafner, S. S. y Virgo, D.: *Science* 165, 285 (1969).

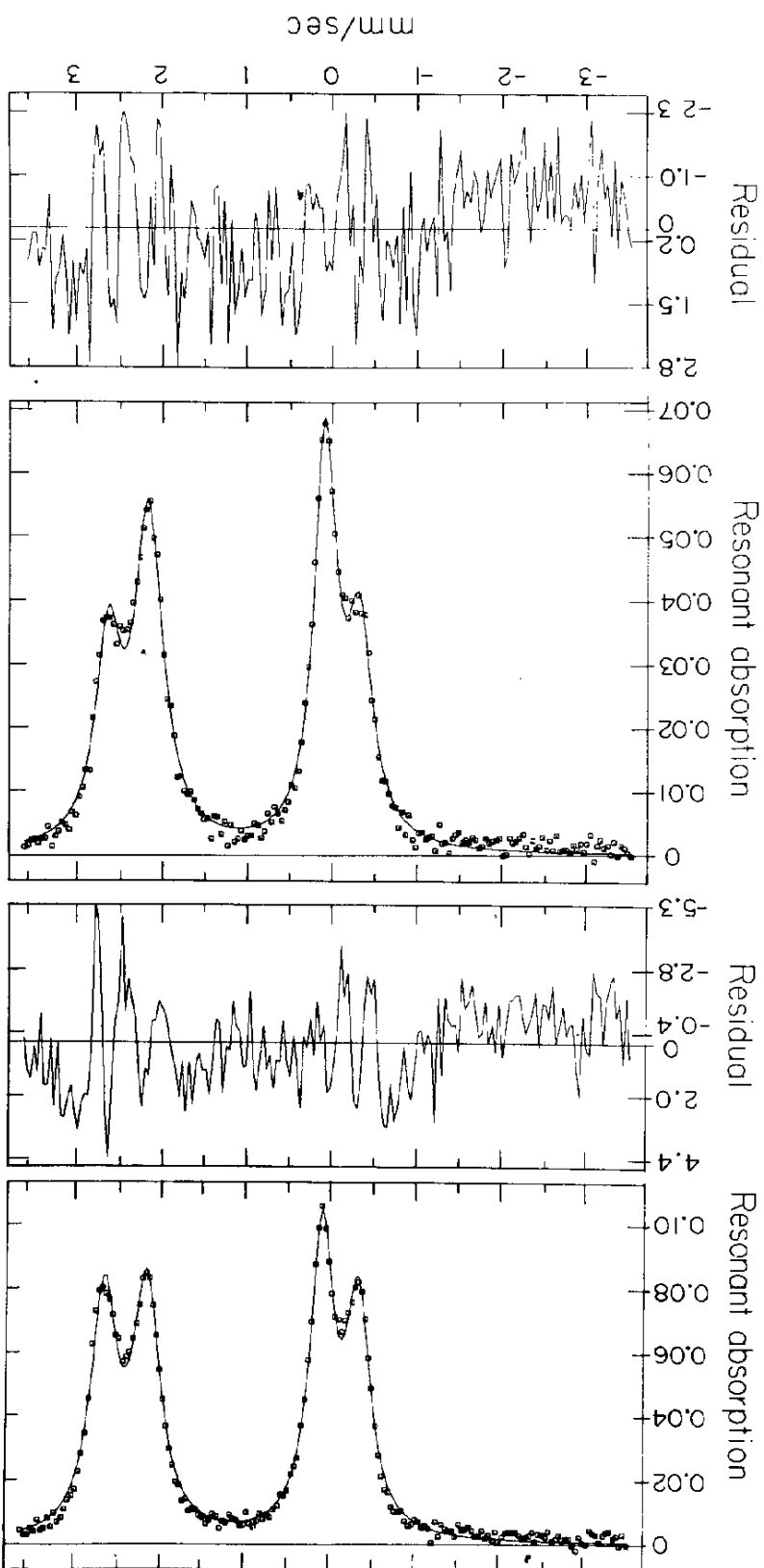


Fig. 1. Espectros de absorción a resonancia nuclear de rayos gamma del ^{57}Fe en los clinopiroxenos lunares de la muestra 10044. El espectro superior muestra: fracción rica en hierro 10044-P2. El espectro inferior: fracción rica en magnesio 10044-P3. La línea llena representa un ajuste por los mínimos cuadrados (13 variables) a los datos no corregidos. Los absorbentes se mantuvieron a 77°K . Picos exteriores: Fe^{2+} en M1; picos interiores: Fe^{2+} en M2.

solver las dupletas de cuadrípolos nucleares debidas al Fe^{2+} en los sitios M1 y M2. Los espectros de las dos fracciones de 10044 se muestran en la Fig. 1. En la Fig. 1 se observan los desplazamientos isoméricos y el desdoblamiento de la partición de los cuadrípolos (separación pico a pico) del clinopiroxeno de la roca 10044 y los de un augita terrestre de composición química similar y de un ortopiroxeno rico en hierro. Los anchos de la mitad de la altura de los picos son aproximadamente de 0,36 mm/sg.

Los datos obtenidos mediante el análisis de los diagramas de polvo por difracción a rayos X, indican que el piroxeno 10044 está formado casi exclusivamente de augita, en tanto que algunas fracciones del 10003 incluyen pigeonita. Sin embargo, al medir los desplazamientos isoméricos y desdoblamientos a cuadrípolos a 77°K en piroxenos terrestres cuya composición cae dentro del cuadrilateral enstatita-diopsido-hedenbergita-ferrosilaita, se constata que dichos desplazamientos y particiones sólo son ligeramente afectados por pequeños cambios de la composición Mg,Fe,Ca, o por modificaciones de la asimetría del cristal, por ejemplo por transiciones del grupo espacial $C2/c$ a $P2_1/c$. Los datos de la tabla 1 están de acuerdo con estas observaciones. Por lo tanto, no sorprende la resolución de las dupletas M1 y M2 en el caso de los separados de la roca 10003, y la estructura hiperfina del ^{57}Fe puede ser interpretada en relación con el promedio de los números de ocupación.

Las composiciones promedias y los números de los sitios que ocupan dos fracciones químicas distintas de 10044 se muestran en la tabla 2. La distribución Mg,Fe,Ca es principalmente del tipo ordenado; M2 está casi exclusivamente ocupada por Ca y Fe^{2+} , mientras que M1 está ocupada por Mg y sobrepasa a Fe^{2+} (tabla 2). No se pudieron detectar picos significativos de Fe^{3+} .

En base a experimentos de calentamiento se puede estimar en campo de estabilidad de la distribución catiónica observada. Las muestras 10044-P2 se calentaron a 675°C durante 76 horas y a 1000°C durante 17 horas. Se observó un cambio significativo en la intensidad relativa de las dupletas (tabla 2). Por consiguiente, la distribución de cationes en el clinopiroxeno natural 10044 corresponde a una temperatura de equilibrio inferior a 675°C .

Los estudios de la distribución de cationes en ortopiroxenos volcánicos rápidamente enfriados² y estudios cinéticos del proceso de intercambio de cationes,³ sugieren que el orden parcial de los cationes

2. Virgo, D. y Hafner, S. S.: *Amer. Mineral.* 55 (Enero-febrero, 1970).

3. Virgo, D. y Hafner, S. S.: *Mineral Soc. Amer. Spec. Pap.* 2, 67 (1969).

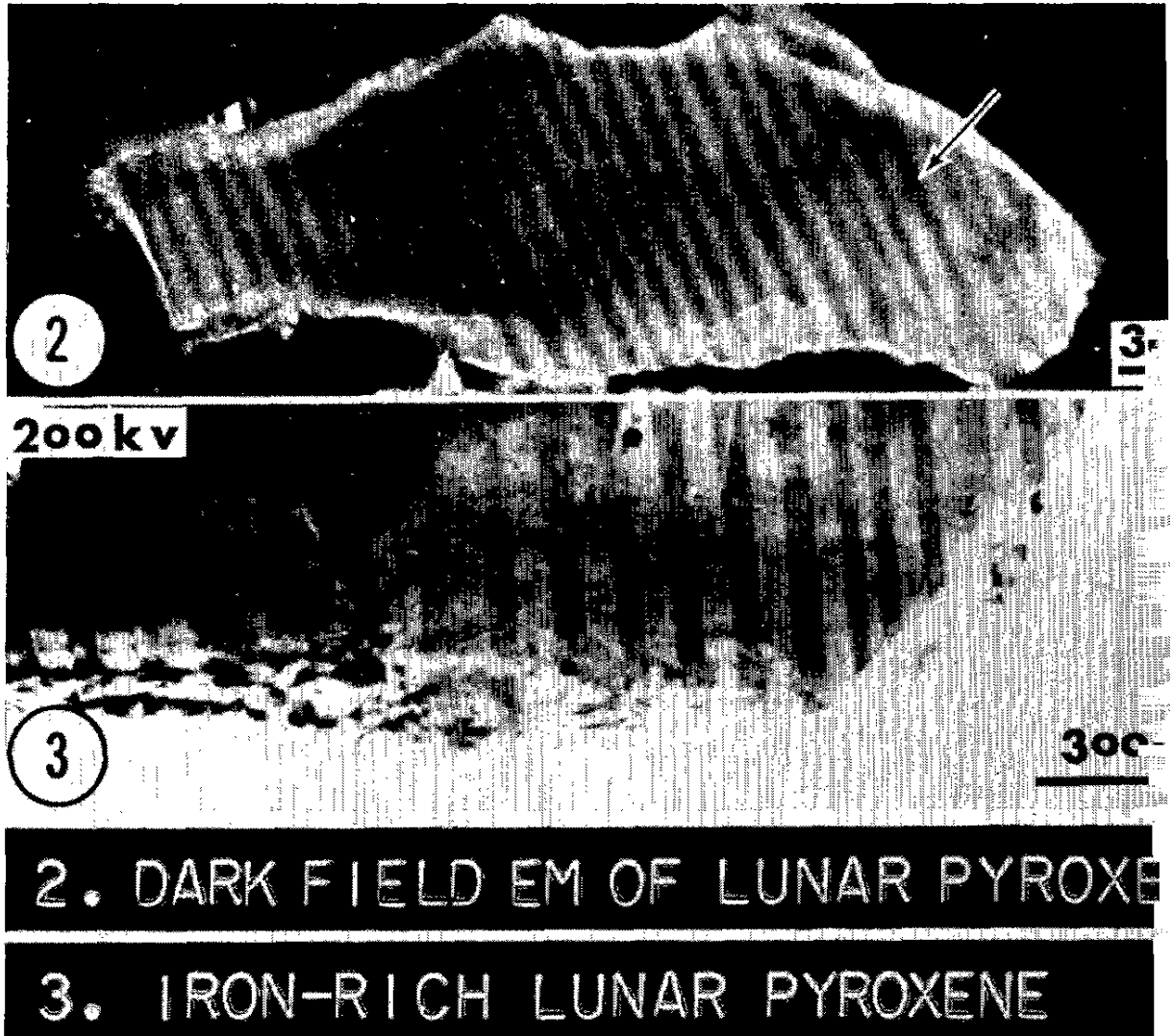


Fig. 2. Campo oscuro de una electrono-micrografía de alto voltaje de clinopiroxeno clivado 10044 (arriba), y una electrono-micrografía de alto voltaje de un clinopiroxeno rico en hierro 10044-P3, muestran bandas uniformes densas que son paralelas (001) y gránulos irregulares (abajo).

en los piroxenos lunares puede producirse rápidamente durante la transición inicial a altas temperaturas, pero un orden completo sólo se logra en un período geológico considerable a bajas temperaturas. Se obtienen distribuciones de cationes desordenadas por enfriamientos rápidos. Para comparación se dan en la tabla 2 algunos datos de la augita terrestre Kakanui.⁴ Los lugares de ocupación que corresponden a estas muestras volcánicas muestran complicaciones considerables debido a la presencia de otros cationes,⁵ pero las proporciones significativas relativamente altas de los sitios de M1 y M2 están de acuerdo con un enfriamiento más rápido en comparación con la augita de la roca 10044. Los lugares de ocupación en la augita lunar son comparables al cambio en los ortopiroxenos ordenados calentados a la misma temperatura. El pequeño cambio en el espécimen lunar indica una diferencia algo mayor de energía libre Gibbs para la reacción de intercambio del Mg,Fe²⁺ entre M1 y M2 a 1000°C.

Se examinaron piroxenos clivados y seccionados por un cuchillo de diamante que funciona con un ultramicrotomo⁶ y se montaron directamente sobre especímenes de mallas en películas finas, por microscopía y difracción electrónica de alto voltaje (200 kv) bajo condiciones de mayor penetración y de disminución del daño al espécimen.⁷

En los cristales de la fracción 10044-P3 se observaron bandas uniformes de 300 a 600 Å (Fig. 2, áreas oscuras) en aproximadamente 2000 placas. Estas bandas regulares parecen ser simples dominios mono-cristalinos y están orientadas con sus ejes mayores en el plano de las capas cristalinas, aproximadamente normales a la dirección cristalográfica *C*. Se notan rejillas cristalinas intrínsecas de 2,5 Å (probablemente d_{002}) en las bandas paralelas al eje mayor. Las bandas parecen imágenes electrón-ópticas de paredes de dominio magnético, similares a fenómenos electrón-ópticos registrados en materiales magnéticos.⁸ Se ven predominantemente en cristales ricos en hierro

-
4. Mason, B.: *N. Z. J. Geol. Geophys.* 9, 474 (1966).
 5. Clark, J. R.; Appleman, D. E. y Papike, J. J.: *Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap.* 2, 31 (1969).
 6. Fernández-Morán, H.: *Exp. Cell Res.* 5, 255 (1953); *Ind. Diam. Rev.* 16, 128 (1956).
Fernández-Morán, H.: *J. Biophys. Biochem. Cytol. Suppl.* 2, 29 (1956).
 7. Fernández-Morán, H.: *Proceedings of Sixth International Congress of Electron Microscopy* (Maruzen, Tokyo, 1966), pp. 13, 27 y 147.
Fernández-Morán, H.: *The Neurosciences*, Schmitt, F. O., Ed. (Rockefeller Univ. Press, New York, 1967), p. 281.
 8. Silcox, J.: *Phil. Mag.* 8, 7 (1963).

(10044-P3), pero están ausentes en los cristales ricos en magnesio (10044-P2) y en el ortopiroxeno terrestre XYZ. En relación con esto los espectros por absorción a resonancia nuclear de rayos gama del espécimen 10044-P3, tomados a baja temperatura revelan un orden magnético, bajo un punto de Néel aproximadamente de 20 a 30°K. Sin embargo, es interesante notar que las cadenas de hierro y silicatos no están generalmente ordenadas magnéticamente en muestras terrestres, aun a temperaturas muy bajas, especialmente si la cantidad de cationes diamagnéticos (magnesio, calcio) que sustituyen al hierro en las posiciones coordinadas octahédricas es mayor al 25%, como en la augita 10044-P3.⁹ Creemos que el orden observado es debido a asociaciones de hierro-hierro en el dominio de las bandas mono-cristalinas, como se revela por microscopía y difracción electrónica. Parece posible que existan similares asociaciones de Mg,Ca, en las regiones entre las bandas mono-cristalinas. Una estimación estadística muestra que el volumen total de las bandas y de los espacios entre ellas en cada cristal, es aproximadamente el mismo. Por lo tanto, se puede hacer una estimación de las composiciones químicas respectivas. Si se supone el caso extremo que los iones de hierro están localizados enteramente dentro de las bandas, se llega a la composición de la pigeonita $\text{En}_{0,19}\text{Fs}_{0,68}\text{Wo}_{0,13}$ para las bandas, y a $\text{En}_{0,53}\text{Wo}_{0,47}$ que es casi un diópsido puro para el dominio entre las bandas (tanto por ciento molecular). La supuesta composición de las bandas está de acuerdo con los datos de distribución del Fe^{2+} de 10044-P3 de la tabla 2. Si se supone un orden completo de Mg y Ca en las bandas, el sitio que ocupa el Fe^{2+} en M1 y M2 es 0,62 y 0,73, respectivamente. La parte ocupada puede ciertamente producir ordenación magnética a bajas temperaturas debidas a su superintercambio M1-oxígeno-M2.

Los estudios electrono-ópticos sugieren una complejidad inesperada en la organización intrínseca de los clinopiroxenos de la muestra 10044. Se necesitan investigaciones más detalladas para llegar a conclusiones definitivas y evaluar su importancia en relación con las condiciones de formación y evolución de los cristales de piroxenos lunares.

9. Shenoy, G. K.; Kalvius, G. M. y Hafner, S. S.: *J. Appl. Phys.* 40, 1314 (1969).

T A B L A 1

*DESDOBLAMIENTO DE LA PARTICION DE LOS CUADRIPOLOS
Y DESPLAZAMIENTOS ISOMERICOS DEL Fe²⁺ EN PIROXENOS
LUNARES Y TERRESTRES A 77°K*

Muestra	Rotura del cuádrupolo (mm/seg)		Desplazamiento isomérico referido al hierro metálico (mm/seg)	
	M1	M2	M1	M2
10044-P2	2,92	2,06	1,29	1,26
10044-P3	2,96	2,03	1,29	1,26
10044-P2 Calentado a 675°C	2,91	2,04	1,28	1,26
10044-P2 Calentado a 1000°C	2,92	2,05	1,28	1,26
Kakanui-Augite	2,80	2,09	1,26	1,25
Ortopiroxeno XYZ	3,10	2,04	1,29	1,26

T A B L A 2

Datos de la distribución del Fe^{2+} en los sitios M1 y M2 en los piroxenos lunares y terrestres. Los números de distribución del Fe^{2+} se determinaron mediante los espectros de absorción a resonancia del ^{57}Fe . Los sitios de ocupación mediante los calculados de los números de distribución, suponiendo preferencia para Ca en el M2. Al, Ti y Mn fueron desechados; los valores que se proponen son $Al=0,03$, $Ti=0,03$ y $Mn=0,02$.¹⁰ En, enstatita; Fs, ferrosita; Wo, wollastonita.

Muestra	Ocupación molecular	Fe ²⁺ números de distribución			SITIOS DE OCUPACION					
		M1	M2	Mg	M1		M2		M2	
10044-P2	En _{0,44} Fs _{0,20} W _{0,36}	0,36	0,64	0,86	0,14	0	0,02	0,26	0,72	
10044-P3	En _{0,56} Fs _{0,34} W _{0,30}	0,46	0,54	0,68	0,32	0	0,03	0,37	0,60	
10044-P2	Calentado a 675°C	0,38	0,62	0,85	0,15	0	0,03	0,25	0,72	
10044-P2	Calentado a 1000°C	0,40	0,60	0,84	0,16	0	0,04	0,24	0,72	
Kakanui-augite*		0,34	0,66	0,72	0,06	0	0,19	0,12	0,62	
Ortopiroxeno XYZ	En _{0,12} Fs _{0,85} W _{0,03}	0,447	0,534	0,24	0,76	0	0,02	0,94	0,02	

* 0,90 Mg, 0,21 Fe, 0,61 Ca, 0,33 Al, 0,09 Na, 0,02 Ti por seis átomos de oxígeno.⁵

10. Anderson, A. T.: Comunicación personal.

11. La espectroscopia Mössbauer se efectuó con la ayuda de la Sra. L. Century, Srta. B. Janik y el Sr. H. P. Weber, bajo contrato NAS 9-8080 de la NASA. La microscopia electrónica se realizó con la ayuda de los Sres. C. L. Hough, C. Weber y G. Bowie en la reproducción fotográfica. Agradecemos la contribución de las Sras. V. Iglesias y M. Hanaoka, Srta. A. Hibino y Sres. R. Vicario, H. Krebs y G. Arcuri en las técnicas de preparación. La Srta. S. Erikson y Srta. S. Rowe prestaron valiosa ayuda editorial, y la Srta. C. Benítez participó en la traducción al español. Todos estos trabajos recibieron generosa ayuda particular de la Fundación Pritzker, Fundación L. Block y Fundación Otho Sprague Memorial. La NASA contribuyó con fondos mediante el contrato 14-0001-012, y la NIH mediante el contrato GM-13243-05.