

**CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**MAGNETISMO DE MATERIAIS EXTRATERRESTRES E DISTRIBUIÇÃO DE
CÁTIONS EM SILICATOS FERROMAGNEZIANOS: IMPLICAÇÕES À HISTÓRIA
TÉRMICA E DE CHOQUE DE METEORITOS**

Edivaldo Dos Santos Filho

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Rosa B. Scorzelli

RIO DE JANEIRO

2014

EDIVALDO DOS SANTOS FILHO

**MAGNETISMO DE MATERIAIS EXTRATERRESTRES E DISTRIBUIÇÃO DE
CÁTIONS EM SILICATOS FERROMAGNEZIANOS: IMPLICAÇÕES À HISTÓRIA
TÉRMICA E DE CHOQUE DE METEORITOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós - Graduação em Física do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Rosa B. Scorzelli

RIO DE JANEIRO

2014

*Dedico este trabalho à minha família.
Em especial, à minha
mãe Maria das Graças e
à minha futura esposa Vanessa Batista.*

AGRADECIMENTOS

À prof^a Rosa B. Scorzelli por seu entusiasmo na orientação deste trabalho e de tantos outros, desde quando cheguei ao CBPF como aluno de iniciação científica. Agradeço ainda o apoio incondicional, o estímulo, as oportunidades concedidas, todos os ensinamentos sobre o mundo da pesquisa científica, por sua perseverança nos momentos de dificuldade e por tantas coisas mais. Muitíssimo obrigado!

Aos professores Jérôme Gattacceca e Pierre Rochette por me receberem tão bem durante meu período de estágio no *Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géoscience de l'Environnement*, e ainda pelas longas discussões sobre magnetismo de materiais extraterrestres.

À prof^a Maria Eugenia Varela (ICATE) pelos ensinamentos de cosmoquímica, pelas medidas de microssonda eletrônica e por sua disponibilidade em atender meus pedidos.

À prof^a Loiva Antonello (UFRJ) pelos ensinamentos de mineralogia e microscopia óptica.

À prof^a Maria Elizabeth Zucolotto (UFRJ) por ceder algumas das amostras estudadas, pelos longos períodos de corte e preparação de amostras e por sua boa vontade e disponibilidade em atender meus pedidos.

Ao prof. Pablo Munayco (UFMT). Muito obrigado pelos anos de convivência, pela compreensão e por todos os ensinamentos práticos que tornaram a vida no laboratório muito mais fácil.

Aos professores Luiz C. Bertolino e Reiner Neumann por abrirem as portas do laboratório de microscopia do CETEM/MCTI.

Ao profº Roberto de Avillez (PUC-RJ) pela supervisão durante as longas jornadas na linha XRD2 do LNLS.

Ao LNLS e a equipe da linha XRD2 pelo suporte nas realizações das medidas.

Aos amigos do *Institute for Rock Magnetism* (EUA): Bruce Moskowitz, Dario Bilardello, Joshua Feinberg, Mike Jackson e Peter Solheid. Agradeço a hospitalidade durante aquela semana fria em Minneapolis, o treinamento no microscópio de força magnética e a disponibilidade em discutir as intrigantes imagens.

À Valéria Conde e Victor Ferraz pelas valiosas informações sobre difração de raios-X e por sua dedicação no laboratório de difração de raios-X do CBPF.

À Cilene Labre pelo treinamento no MEV do LABNANO/CBPF.

Aos técnicos do CBPF: Anderson Rosa, Carlos Albuquerque, Henrique Duarte e Ivanildo Aquino, pelo suporte no sistema de baixas temperaturas; Vicente Cunha, pelos seus trabalhos em vidro; Mariana Giffoni e Paulinha, pelo suporte no laboratório de química; Fábio Marujo, Ismar Russano e Pedro Russano, pela assistência na parte eletrônica; Fernando Pinho, Eurídes Souza e Bárbara de Aguiar, pelos trabalhos na oficina mecânica.

Aos professores que trouxeram ânimo e inspiração durante os cursos básicos da pós-graduação do CBPF: Alberto Passos Guimarães, Geraldo Cernicchiaro, Ivan Oliveira e Roberto Sarthour.

À equipe da biblioteca do CBPF pelo auxílio nas buscas do material bibliográfico.

Aos secretários da CFC (Elisabete Vicente e José Ricardo) e do departamento de Física Experimental de Baixas Energias (Viviane Vicente e Ronaldo Felinto) por tornarem mais fácil a burocracia da vida acadêmica.

Às professoras Izabel Azevedo (CBPF) e Ada López (UERJ) pelo incentivo.

Aos amigos da UERJ: Anderson Ribeiro, Marcus Vinícius, Vanessa Teodoro, Bruno Ichausp, Otávio Goldoni e Daniel Tedesco pela inestimável ajuda durante os tempos de graduação.

Aos professores dos tempos de Física-UERJ: Andrés Papa, Nilson Antunes, Lilian Pantoja e Marcia Begalli. Obrigado pelo incentivo!

Aos professores dos tempos de Engenharia (SENAI-CETIQT): Ana Filipecki e Ricardo Paschoal. Obrigado pelo incentivo!

Aos meus companheiros de sala: Isabel e Francisco Dinóla, Julian Munevar, Ury Chacón.

Agradeço à minha mãe, irmãos e tios por todo auxílio ao longo de todos estes anos como aluno de pós-graduação. Obrigado por ajudarem a realizar este sonho!

À minha amada Vanessa Batista pela paciência e compreensão nos meus longos períodos de ausência.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e ao Programa de Pós-Graduação por disponibilizarem a infra-estrutura necessária para a realização deste trabalho.

À CAPES pelo suporte financeiro.

Agradeço ainda a todos aqueles com quem pude aprender e que de alguma forma colaboraram para a realização de mais este sonho.

*Dá instrução ao sábio, e ele se fará mais sábio;
ensina o justo e ele aumentará em entendimento*

*O temor do Senhor é o princípio da sabedoria,
e o conhecimento do Santo a prudência.*

Provérbios 9: 9 -10.

RESUMO

Os meteoritos são objetos naturais do espaço extraterrestre que caem sobre a Terra. Desde que a matéria sólida de nosso sistema solar começou a se formar e a se agregar em planetesimais, há 4560 milhões de anos, os meteoritos registraram uma grande variedade de processos, incluindo metamorfismo, fusão, irradiação e impactos a hipervelocidades. Tais processos podem ser acessados por meio do estudo das propriedades magnéticas dos meteoritos. A partir do estudo da magnetização remanente é possível obter informações que viabilizam a reconstrução da história dos campos magnéticos presentes nos primórdios do sistema solar. Existem muitos desafios no estudo paleomagnético em meteoritos, pois a interpretação destes registros magnéticos é dificultada por processos secundários como efeitos de choque e transformações de fase a baixas temperaturas. Assim, o estudo das propriedades magnéticas dos meteoritos é importante não só para o paleomagnetismo mas também para uma avaliação dos processos térmicos e de choque. A história térmica e de choque inferida a partir da informação magnética tem influência na distribuição de cátions em silicatos ferromagnesianos. Nestes silicatos os cátions se ordenam em posições estruturais específicas, dependendo das condições de formação do cristal e de seu subsequente resfriamento. Assim, o estudo da distribuição intracristalina desses íons é fundamental para a descrição da história térmica e de choque do mineral e, consequentemente, do meteorito do qual o silicato foi extraído. Neste trabalho, a história térmica e de choque de meteoritos metálicos e metálico-rochosos será investigada a partir da análise de propriedades magnéticas. A estabilidade térmica das propriedades magnéticas de certas fases Fe-Ni também será investigada. Adicionalmente, taxas de resfriamento serão inferidas a partir da distribuição de cátions em silicatos ferromagnesianos. A análise da história térmica registrada nos silicatos e no metal do meteorito São João Nepomuceno será utilizada como base para avaliação dos modelos correntes que descrevem a origem dos meteoritos do grupo químico IVA.

Palavras-chave: meteoritos, magnetismo, ligas Fe-Ni, silicatos, história térmica/choque

ABSTRACT

Meteorites are naturally occurring objects that originate in space and fall on Earth. The solid matter in our solar system began to assemble 4.5 billion years ago. Since then, meteorites have recorded a large range of processes, including metamorphism, melting, particle irradiation, and hypervelocity impacts. The magnetic properties of meteorites are good proxies to access such range of processes. From the remanent magnetization, it is possible to get insights related to the magnetic fields in the early solar system. There are many challenges in the paleomagnetic study of meteorites, since shock effects and low temperature phase transformations hamper the interpretation of their magnetic records. Hence, magnetic properties of meteorites are important not only for paleomagnetism but also for evaluation of thermal/shock processes. It is noteworthy that thermal/shock processes, inferred from magnetic data, influence the cation distribution in iron-magnesium silicates. Depending on temperature and cooling history, cations in silicates order in specific crystallographic sites. Hence, the intracrystalline distribution determination is very useful in tracing the thermal history of the mineral, and of the host meteorite. In this work, the thermal and shock history of iron and stony-iron meteorites will be investigated based on magnetic properties analysis. In addition, the thermal stability of magnetic properties for specific Fe-Ni phases will be tested. Furthermore, cooling rates will be inferred from cation distribution in silicates. The thermal history recorded in the silicates as well as in metal from São João Nepomuceno meteorite will be used as a basis for reviewing the current models concerning the origin of IVA meteorites.

Keywords: meteorites, magnetism, Fe-Ni alloys, silicates, thermal/shock history

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1 – Gravura representando a queda do meteorito Einsisheim.....	6
Figura I.2 – Classificação dos meteoritos, sem incluir os meteoritos não-agrupados.....	7
Figura I.3 - (a) Hexaedrito, meteorito Calico Rock (largura da imagem ~ 4,7 cm). Os conjuntos de linhas paralelas sobre a superfície deste espécime são as linhas de Neumann. (b) Octaedrito, meteorito Toluca, onde é possível notar as bandas de Widmanstätten (largura da imagem ~ 10 cm) e (c) Ataxito, meteorito Chinga (Comp. Maior dimensão ~ 7,0 cm).....	9
Figura I.4 – Fotografia do meteorito Estherville, onde é mostrada a textura típica de um mesosiderito (largura da imagem ~ 8,8 cm).....	11
Figura I.5 – Fotografia do meteorito Brenham, onde é mostrada a textura típica de um palasito (largura da imagem ~ 11,5 cm).....	13
Figura I.6 – Diferentes estágios do processo de diferenciação planetária: (a) Poeira e grãos começam a se aglutinar – formação do planetesimal. (b) Planetesimal ainda em crescimento começa a aquecer e fundir. (c) O metal fundido afunda até o centro do corpo planetário. (d) O resultado: um corpo diferenciado, ou estruturado em camadas: núcleo (<i>core</i>), manto (<i>mantle</i>) e crosta (<i>crust</i>).....	15
Figura II.1 - Espectros Mössbauer (^{57}Fe) representativos dos meteoritos metálicos medidos à temperatura ambiente. (a) Santa Catharina (b) NWA6259 (c) Toluca (d) lamela Toluca (e) San Cristobal (CEMS) (f) Gebel Kamil (g) São João Nepomuceno (h) lamela São João Nepomuceno.....	42
Figura II.2 - Espectros Mössbauer (^{57}Fe) representativos dos meteoritos metálico-rochosos medidos à temperatura ambiente. (a) Hainholz (mesosiderito), amostra total; (b) Vaca Muerta (mesosiderito), amostra total; (c) Imilac (palasito), área rica em metal; (d) lamela Vaca Muerta (mesosiderito), área rica em metal.....	45
Figura II.3 - Difratogramas representativos dos meteoritos estudados com radiação sincrotron (0,17544 nm). (a) San Cristobal, (b) lamelas Toluca.....	49
Figura II.4 - Curvas de histerese representativas dos meteoritos metálicos (a –f) e metálico-rochosos (g e h).....	51
Figura II.5 - Diagrama M_{RS}/M_S versus B_{CR}/B_C para os meteoritos metálicos.....	54
Figura II.6 - Parâmetros de histerese <i>versus</i> teor de Ni para os meteoritos metálicos (a) M_{RS}/M_S vs. Ni, (b) B_{CR}/B_C vs. Ni. M_{RS} : magnetização remanente, M_S : magnetização de saturação, B_{CR} : coercividade da remanência, B_C : coercividade. A linha tracejada é somente um guia para os olhos.....	56
Figura II.7 - Parâmetros de histerese vs conteúdo de Ni do metal de meteoritos metálicos e metálico-rochosos (a) M_{RS}/M_S vs. Ni, (b) B_{CR}/B_C vs. Ni. M_{RS} : magnetização	

remanente, M_S : magnetização de saturação, B_{CR} : coercividade da remanência, B_C : coercividade.....	59
Figura II.8 - Curvas de magnetização remanente isotérmica e análise de componentes de coercividade para meteoritos metálicos e metálico-rochosos. MRI: magnetização remanente isotérmica.....	61
Figura II.9 - Curvas de histerese a temperatura ambiente (a) Santa Catharina “não-tratada”, medida em campos de até 10T ao longo dos eixos fácil/difícil. O gráfico “insert” é um zoom da região entre -1T e +1T, (b) Santa Catharina tratada a 600 °C por ~ 18 horas, (c) Guidder “não-tratada” and (d) Guidder tratada a 500 °C por ~ 12 horas. (b), (c) and (d) curvas medidas em campos de até 1T.....	65
Figura II.10 - Parâmetros de histerese vs duração cumulativa do tratamento térmico (entre 300 °C e 600 °C) para o meteorito Santa Catharina: (a) Coercividade da remanência (B_{CR}), (b) Coercividade (B_C) e (c) M_{RS}. M_{RS}: magnetização remanente, M_{RS}^0: magnetização remanente inicial.....	71
Figura II.11 - Mapa da evolução temporal/térmica das razões (a) M_{RS}/M_{RS}^0 e (b) B_{CR}/B_{CR}^0 para o meteorito Santa Catharina. M_{RS} e M_{RS}^0: magnetização remanente e magnetização remanente inicial, respectivamente. B_{CR} e B_{CR}^0: coercividade da remanência e coercividade da remanência inicial, respectivamente.....	73
Figura II.12 - Comparação entre os parâmetros de histerese dos meteoritos Santa Catharina e Guidder tratados termicamente a 500 °C: (a) Coercividade da remanência (B_{CR}) e (b) M_{RS}/M_{RS}^0. M_{RS} e M_{RS}^0: magnetização remanente e magnetização remanente inicial.....	74
Figura II.13 – Imagem magneto-óptica do processo de aquisição de magnetização remanente isotérmica do meteorito metálico Santa Catharina, (a) NRM; em campos de 50 – 1000 mT (b – k); (l): imagem de microscopia óptica em luz refletida. NRM: magnetização remanente natural.....	77
Figura II.14 – Microscopia de força magnética de região metálica (kamacita) do mesosiderito Lowicz: (a) topografia em 2D; (b)topografia em 3D; (c) imagem magnética. Área analisada: 25 x 25 μm.....	80
Figura II.15 – Microscopia de força magnética de região metálica (kamacita) do palasito Quijingue (a) topografia em 2D; (b)topografia em 3D; (c) imagem magnética. Área analisada: 25 x 25 μm.....	81
Figura II.16 – Microscopia de força magnética de região metálica (taenita) do mesosiderito Lowicz: (a) topografia em 2D; (b)topografia em 3D; (c) imagem magnética. Área analisada: 25 x 25 μm.....	82
Figura II.17 – Microscopia de força magnética do meteorito metálico NWA 6259: (a) topografia em 2D; (b) topografia em 3D; (c) imagem magnética. Área analisada: 25 x 25 μm.....	83

Figura II.18 – Microscopia de força magnética do meteorito metálico Santa Catharina, área analisada (25 x 25 μm) corresponde ao mineral schreibersita: (a) topografia em 2D; (b) topografia em 3D; (c) imagem magnética.....	84
Figura III.1 – Inclusões de silicatos na matriz metálica do meteorito São João Nepomuceno. O tamanho das inclusões varia de 1 – 5 mm.....	92
Figura III.2 – Espectro Mössbauer do ^{57}Fe , a temperatura ambiente, dos cristais de ortopiroxênio do meteorito metálico São João Nepomuceno (IVA).....	98
Figura III.3: Espectros Mössbauer do ^{57}Fe dos ortopiroxênios do meteorito metálico São João Nepomuceno (IVA) em diversas temperaturas: (a) 25 K, (b) 80 K e (c) 300 K.....	99
Figura III.4 – Parâmetros hiperfinos vs temperatura: (a) deslocamento isomérico, (b) desdobramento quadrupolar. A linha sólida é somente um guia para os olhos.....	102
Figura III.5 – Área relativa (vs temperatura) dos doubletos de Fe^{2+} associados aos sítios octaédricos M1 e M2 dos cristais de ortopiroxênio do meteorito São João Nepomuceno. A linha sólida é somente um guia para os olhos.....	103
Figura IV.1 – Deslocamento quadrupolar da fase taenita vs campo hiperfino.....	112
Figura IV.2 – Deslocamento quadrupolar da fase taenita vs pressão de choque.....	114
Figura IV.3: Coercividade da remanência (B_{CR}) vs. pressão de choque para os meteoritos metálicos.....	120
Figura IV.4: Deslocamento quadrupolar da taenita vs coercividade média ($B_{1/2}$, vide Cap. II, §II.3.3) para meteoritos metálicos e metálico-rochosos.....	121
Figura IV.5: Coercividade da remanência (B_{CR}) vs duração cumulativa do tratamento térmico: (a) meteorito metálico Santa Catharina (entre 300 °C e 600 °C), (b) comparação entre Santa Catharina e o meteorito rochoso Guidder (500 °C).....	124
Figura IV.6: Representação esquemática do modelo de fragmentação/reagregação.....	126
Figura IV.7: Representação esquemática do modelo de formação do grupo IVA, segundo Ruzicka e Hutson (2006) e Yang et al. (2007 e 2008).....	129

LISTA DE TABELAS

Tabela II.1 - Meteoritos metálicos e metálico-rochosos analisados neste estudo.....	30
Tabela II.2 - Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer (^{57}Fe) dos meteoritos metálicos medidos à temperatura ambiente. δ : deslocamento isomérico ($\pm 0,01 \text{ mm/s}$), ε : deslocamento quadrupolar ($\pm 0,01 \text{ mm/s}$), B_{hf} : campo hiperfino ($\pm 0,05 \text{ T}$), Γ : largura de linha ($\pm 0,05 \text{ mm/s}$). A: área relativa ($\pm 1\%$).....	43
Tabela II.3 - Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer (^{57}Fe) dos meteoritos metálico-rochosos medidos à temperatura ambiente. δ : deslocamento isomérico ($\pm 0,01 \text{ mm/s}$), ε : deslocamento quadrupolar ($\pm 0,01 \text{ mm/s}$), B_{hf} : campo hiperfino ($\pm 0,05 \text{ T}$), Γ : largura de linha ($\pm 0,05 \text{ mm/s}$).....	46
Tabela II.4 - Propriedades magnéticas de meteoritos metálicos e metálico-rochosos. M_{RS} : magnetização remanente, M_S : magnetização de saturação, B_{CR} : coercividade da remanência, B_C : coercividade, $M_S(\alpha)$: magnetização de saturação teórica para kamacita multidomínio ($\sim 224 \text{ Am}^2/\text{kg}$).....	53
Tabela II.5 - Análise de componentes de coercividade para meteoritos metálicos e metálico-rochosos.....	63
Tabela II.6 - Tratamento térmico e parâmetros de histerese para os meteoritos Santa Catharina e Guidder. B_C : coercividade, B_{CR} : coercividade da remanência, M_S : magnetização de saturação, M_{RS} : magnetização remanente.....	66
Tabela III.1 – Microssonda eletrônica: composição química média expressa em porcentagem em peso (%) e número de átomos por fórmula unitária para os ortopiroxênios do meteorito São João Nepomuceno (IVA).....	95
Tabela III.2 - Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer (^{57}Fe) dos meteoritos metálico-rochosos medidos à temperatura ambiente. δ : deslocamento isomérico ($\pm 0,01 \text{ mm/s}$), ε : desdobramento quadrupolar ($\pm 0,01 \text{ mm/s}$), Γ : largura de linha ($\pm 0,05 \text{ mm/s}$), A: área relativa ($\pm 1\%$).....	100
Tabela III.3 – Principais parâmetros relacionados à reação ordem-desordem nos ortopiroxênios do meteorito São João Nepomuceno. $X_{\text{Fe}(M1)}$, $X_{\text{Fe}(M2)}$, $X_{\text{Mg}(M1)}$, $X_{\text{Mg}(M2)}$ frações atômicas de Fe^{2+} e Mg nos sítios M1 e M2, respectivamente.....	106
Tabela III.4 – Temperaturas de equilíbrio (T_{eq}) e taxas de resfriamento (q) dos ortopiroxênios do meteorito São João Nepomuceno. k_D , T_{eq} e q : constante de equilíbrio, temperatura de equilíbrio e taxa de resfriamento, respectivamente. Δk_D , ΔT_{eq} e Δq : faixa de variação das grandezas k_D , T_{eq} e q , considerando a incerteza de 1% nas áreas Mössbauer.	
Tabela IV.1 - Tamanho das ilhas de tetrataenita e taxas de resfriamento metalográfico, disponíveis na literatura, para meteoritos metálicos e metálico-rochosos.....	116

Dedicatória
Agradecimentos
Resumo
Abstract
Lista de Figuras
Lista de Tabelas

Introdução.....1

Capítulo I – Meteoritos: aspectos gerais

I.1 Introdução.....	5
I.2 Classificação dos meteoritos.....	6
I.2.1 Metálicos.....	7
I.2.2 Metálico-rochosos.....	10
I.3 Formação dos meteoritos diferenciados.....	13
I.4 Ligas Fe-Ni e silicatos ferromagnesianos em meteoritos.....	16
I.4.1 Ligas Fe-Ni.....	16
I.4.2 Silicatos ferromagnesianos: piroxênios.....	19
I.4.2.1 Distribuição de cátions em piroxênios.....	20

Referências.....22

Capítulo II – Caracterização das ligas Fe-Ni meteoríticas: identificação de fases, magnetismo e microestrutura

II.1 Introdução.....	27
II.2 Materiais e métodos.....	29
II.2.1 Descrição das amostras.....	29
II.2.2 Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe	31
II.2.3 Difração de raios-X com radiação sincrotron.....	33
II.2.4 Ciclos de histerese e curvas de magnetização remanente isotérmica.....	33
II.2.5 Tratamento térmico e propriedades magnéticas.....	36

II.2.6 Microestrutura magnética: microscopia de imagem magneto-óptica e de força magnética.....	37
 II.3 Resultados.....	40
II.3.1 Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe	40
II.3.2 Difração de raios-X com radiação sincrotron.....	47
II.3.3 Ciclos de histerese e curvas de magnetização remanente isotérmica.....	50
II.3.4 Tratamento térmico e propriedades magnéticas.....	64
II.3.5 Microestrutura magnética: microscopia de imagem magneto-óptica e de força magnética.....	75
 Referências.....	85

Capítulo III – Distribuição de cátions em ortopiroxênios do meteorito metálico São João Nepomuceno (IVA)

III.1 Introdução.....	90
III.2 Materiais e métodos.....	91
III.2.1 Preparação das amostras: extração dos ortopiroxênios.....	91
III.2.2 Microssonda eletrônica.....	92
III.2.3 Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe	93
III.3 Resultados	94
III.3.1 Microssonda eletrônica: fórmula química padrão.....	94
III.3.2 Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe	96
III.3.3 Distribuição de cátions em cristais de ortopiroxênios.....	104
 Referências.....	109

Cap IV – Discussão

IV.1 História térmica e de choque de meteoritos metálicos e metálico-rochosos.....	111
IV.2 Estabilidade térmica das propriedades magnéticas da tetrataenita.....	121
IV.3 História térmica do meteorito metálico IVA – São João Nepomuceno.....	125

Referências.....	131
Cap V – Conclusões.....	134
Referências	
Pespectiva de trabalhos futuros.....	139
Glossário.....	140
Produção bibliográfica referente à tese.....	143
Apêndice A – Técnicas experimentais.....	146
Apêndice A1 – Espectroscopia Mössbauer.....	146
Apêndice A2 – Difração de raios-X e refinamento Rietveld.....	158
Apêndice A3 – Magnetômetro de amostra vibrante.....	163
Apêndice A4 – Microscopia de Imagem Magneto-Óptica.....	165
Apêndice A5 – Microscopia de Força Magnética.....	169
Apêndice A6 – Microssonda Eletrônica.....	173
Apêndice B – Termodinâmica da distribuição de cátions em ortopiroxênios e taxas de resfriamento.....	178
Apêndice C – Artigos publicados.....	186

INTRODUÇÃO

Introdução

Amostras extraterrestres incluem uma rica variedade de materiais com diferentes histórias. Dentre estes materiais encontram-se os meteoritos. Ao orbitar o Sol, a Terra encontra constantemente objetos sólidos, ou meteoróides, de vários tamanhos. Quando um meteoróide entra na atmosfera terrestre, devido ao atrito gerado, sua superfície é aquecida e torna-se incandescente. Como resultado deste processo, um fenômeno luminoso é observado: o meteoro. Caso este material extraterrestre sobreviva à passagem pela atmosfera, alcançando a superfície terrestre, recebe o nome de meteorito. Portanto, os meteoritos são objetos naturais do espaço extraterrestre que caem sobre a Terra. Constituem as rochas mais antigas e primitivas do sistema solar, formados na Nebulosa Solar, juntamente com o Sol e os planetas, há 4560 milhões de anos (Ma). Os meteoritos vêm de numerosos corpos parentais com uma ampla variedade de histórias geológicas. Alguns (~ 0,5%) vêm de Marte ou da Lua; os outros são fragmentos de impacto, originários de colisões entre asteroides orbitando entre Marte e Júpiter.

O estudo dos meteoritos intrigue os cientistas desde tempos antigos, não apenas pela origem destes objetos, mas também pelas condições únicas que prevaleceram em sua formação, dando origem a estruturas e composições química e mineralógica características. Os meteoritos constituem uma janela que permite desvendar aspectos de nosso sistema solar primitivo, fornecendo informações sobre a composição da nebulosa solar, sobre as reações químicas e as forças físicas que foram produzidas e sobre a escala de tempo de todos esses processos.

Desde que a matéria sólida de nosso sistema solar começou a se formar e a se agregar em planetesimais, há 4560 milhões de anos, os meteoritos registraram uma grande variedade de processos, incluindo metamorfismo, fusão, irradiação e impactos a hipervelocidades. Tais processos podem ser acessados por meio do estudo das propriedades magnéticas dos meteoritos.

As ligas Fe-Ni são os minerais magnéticos mais comuns em meteoritos e, devido à presença destas fases ferromagnéticas, espera-se que a sua magnetização seja intensa. A partir do estudo da magnetização remanente destes espécimes é possível obter informações que viabilizam a reconstrução da história dos campos magnéticos presentes nos primórdios do sistema solar (paleomagnetismo). Adicionalmente, estudos paleomagnéticos podem ajudar a definir modelos de formação de meteoritos. Existem muitos desafios no estudo paleomagnético em meteoritos, pois a interpretação destes registros magnéticos é dificultada por processos secundários como efeitos de choque e transformações de fase a baixas temperaturas. No caso de choque, impactos podem remagnetizar o meteorito, tal remagnetização pode ocorrer prontamente caso um campo magnético esteja presente durante a passagem da onda de choque. Além disso, alguns minerais magnéticos sofrem transformações de fase quando submetidos a pressão, resultando em perda da magnetização remanente. Já no caso de transformações de fase a baixas temperaturas surge o problema de como as novas fases formadas adquirem magnetização remanente - a relação da magnetização remanente da tetrataenita com a de seu precursor (taenita, a fase de alta temperatura) é amplamente desconhecida, fazendo com que a interpretação da magnetização remanente da tetrataenita seja apenas tentativa. Portanto, vê-se que o estudo das propriedades magnéticas dos meteoritos são importantes não só para o paleomagnetismo mas também para uma avaliação dos processos térmicos e de choque (i.e. história térmica e de choque) que afetaram o meteorito. Entretanto, a grande maioria destes estudos foram centrados em meteoritos rochosos e, portanto, é de extrema importância ampliar estes estudos para meteoritos de outros grupos.

A história térmica e de choque inferida a partir da informação magnética tem influência na distribuição de cátions em silicatos. A distribuição intracristalina em silicatos tem sido objeto de interesse entre geoquímicos desde a década de 50. Logo depois, a possibilidade da rápida determinação das distribuições Fe^{2+} -Mg através da técnica de espectroscopia Mössbauer atraiu

a atenção de um grande número de mineralogistas e petrologistas, pois tais distribuições estão relacionadas às propriedades termodinâmicas de mistura dos componentes finais Fe^{2+} e Mg^{2+} que são necessárias para os cálculos de equilíbrio de fases, e também para a história de resfriamento de rochas. Em silicatos ferromagnesianos os cátions se ordenam em posições estruturais específicas. Todavia, este ordenamento depende das condições de formação do cristal (temperatura e pressão) e de seu subsequente resfriamento. Portanto, o estudo da distribuição intracristalina desses íons é fundamental para a descrição da história térmica e de choque do mineral e, consequentemente, do meteorito do qual o silicato foi extraído.

Neste trabalho, a história térmica e de choque de meteoritos metálicos e metálico-rochosos será investigada a partir da análise de propriedades magnéticas. Medidas de histerese e magnetização remanente isotérmica de um conjunto de meteoritos metálicos e metálico-rochosos serão apresentadas (Cap. II). Dado que as propriedades magnéticas de meteoritos são estritamente relacionadas à sua mineralogia, espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe (EM- ^{57}Fe) e difração de raios-X com radiação síncrotron (DRX-RS) foram utilizadas para a caracterização mineralógica. Com o intuito de avaliar a estabilidade das propriedades magnéticas da tetrataenita, experimentos de aquecimento com subsequente aquisição de curvas de histerese e de aquisição de magnetização remanente isotérmica foram realizados em amostras selecionadas. Do ponto de vista tecnológico, o estudo da estabilidade térmica das propriedades magnéticas da tetrataenita é importante em virtude da potencial aplicação tecnológica das ligas Fe-Ni meteoríticas – nos últimos anos, a tetrataenita tornou-se um material promissor para a próxima geração de dispositivos magnéticos. Como complemento, técnicas de imagem magneto-óptica assim como microscopia de força magnética e atômica foram aplicadas para a investigação da informação magnética registrada na microestrutura do metal meteorítico.

No Cap. III, a espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe será utilizada na determinação da distribuição de cátions em cristais de ortopiroxênio extraídos do meteorito metálico São João

Nepomuceno, grupo químico IVA. Em seguida, a partir da distribuição de cátions, taxas de resfriamento para os ortopiroxênios serão inferidas. A análise da história térmica registrada nos silicatos e no metal do meteorito São João Nepomuceno será utilizada como base para avaliação dos modelos correntes que descrevem a origem dos meteoritos do grupo químico IVA.

Por fim, as implicações e conclusões deste estudo são apresentados nos Cap. IV e Cap. V, respectivamente.

CAPÍTULO I

METEORITOS: ASPECTOS GERAIS

Capítulo I – Meteoritos: aspectos gerais

I.1 Introdução

Corpos sólidos de materiais extraterrestres que penetram a atmosfera e alcançam a superfície da Terra são chamados de meteoritos. Muitos deles são fragmentos de asteroides e outros são fragmentos ejetados da superfície de Marte ou da Lua. Os meteoritos são nomeados segundo a cidade ou localização geográfica onde caíram ou foram encontrados, por exemplo o meteorito São João Nepomuceno foi encontrado nas proximidades de São João Nepomuceno – Minas Gerais. Em regiões desérticas quentes (por exemplo, Saara) ou frias (Antártida), nas quais milhares de meteoritos podem ser encontrados em uma área relativamente pequena, sua nomeação está relacionada com a região geográfica onde foram encontrados, acrescida de um número de 3 a 6 dígitos (exemplo, Northwest Africa 6259). Os nomes dos meteoritos precisam ser aprovados pelo Comitê de Nomenclatura da Sociedade Meteorítica (*The Meteoritical Society*), organização internacional de pesquisa nessa área. Então, os meteoritos reconhecidos oficialmente assim como sua classificação são listados no banco de dados *Meteoritical Bulletin Database*.

Em 1492, a queda testemunhada de um meteorito em Eisisheim (Fig. I.1), na Alsácia, teve grande repercussão e motivou pela primeira vez a elaboração de um documento relatando sua queda. Mesmo depois de três séculos, numerosas publicações ainda faziam referência ao meteorito Eisisheim, trazendo ilustrações de sua queda. Entretanto, somente no final do século XVIII foram estabelecidos e reconhecidos os fundamentos do conhecimento sobre os meteoritos e sua origem extraterrestre. Em meados do século XIX, os grandes institutos de pesquisa e museus do mundo, já dispunham de uma coleção de meteoritos. O estudo dos meteoritos foi então organizado e uma classificação foi estabelecida.

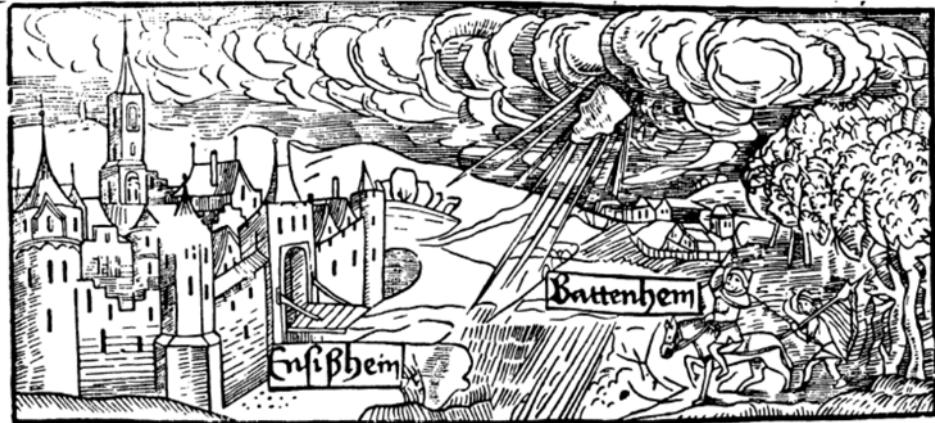


Figura I.1 – Gravura representando a queda do meteorito Einsisheim, que ocorreu em 1492. Fonte: Rowland, 1990.

I.2 Classificação dos meteoritos

De acordo com o teor de Fe-Ni metálico e silicatos ferromagnesianos, os meteoritos podem ser classificados em três grandes grupos: **rochosos, metálicos e metálico-rochosos** que compreendem 94%, 5% e 1%, respectivamente, da população total de meteoritos (Scorzelli et al. 2010). Embora esta terminologia seja útil, ela somente serve como uma primeira descrição do material meteorítico. Uma classificação mais significativa divide os meteoritos em *condritos* (meteoritos não-diferenciados) e *não-condríticos* (meteoritos diferenciados) (Krot et al., 2014). Os condritos são tipicamente definidos como meteoritos que contêm pequenas (1 – 2 mm) esferas chamadas côndrulos. Entretanto, mais propriamente, os condritos são meteoritos que possuem composição química semelhante à fotosfera solar¹ (exceto pelos elementos altamente voláteis) e são derivados de asteroides (e possivelmente cometas) que não sofreram diferenciação planetária (Krot et al., 2014). Este grupo pode ser subdividido em *ordinários*, *enstatita* e *carbonáceo*. Já os *não-condríticos* são rochas ígneas ou brechas de fragmentos de rochas ígneas de asteroides diferenciados ou corpos planetários. Este último é subdividido em

¹ Palavras sublinhadas estão definidas no Glossário.

acondritos primitivos, acondritos diferenciados, metálico-rochosos e metálicos. Cada um destes subgrupos possui inúmeras subclassificações que consideram, por exemplo, a composição química (Fig. I.2). Dado que os metálico-rochosos e metálicos são objeto de estudo deste trabalho, uma descrição mais detalhada será dada nas seções I.1.1 e I.1.2, respectivamente. Para maiores informações relacionadas à classificação vide Hutchison, 2004; Krot et al. 2014; McSween, 1999; Scorzelli et al., 2010.

Meteoritos condrícticos													
Carbonáceo					Ordinário			Enstatita					
CI	CM	CO	CR	CB-CH	CV	CK	H	L	LL	EH	EL	R	K
Meteoritos não-condrícticos													
<i>Acondritos primitivos</i>	<i>Acondritos diferenciados</i>			<i>Metálicos</i>			<i>Metálico-rochosos</i>			<i>Planetários</i>			
Winonaitas	Angritos			IAB			Mesosideritos			Marcianos			
Acapulcoitas	Aubritas			IC			Palasitos			Lunares			
Lodranitas	Ureilitas			IIAB									
Brachinitas	HED			IIC									
				IIE									
				IIG									
				IIIAB									
				IIICD									
				IIIE									
				IIIF									
				IVA									
				IVB									

Figura I.2 – Classificação dos meteoritos, sem incluir os meteoritos não-agrupados.
Adaptado de Krot et al., 2014.

I.2.1 Metálicos

Atualmente, existem dois tipos de classificação para os meteoritos metálicos. O primeiro é estrutural e pode ser feito por inspeção visual. Já o segundo requer análises químicas de elementos traços utilizando a técnica de ativação neutrônica (INAA – *Instrumental Neutron Activation Analysis*). Na maioria dos casos, ambos os sistemas produzem agrupamentos

similares, entretanto, o sistema baseado em análises químicas evidencia as possíveis relações genéticas entre diferentes tipos de meteoritos.

Do ponto de vista estrutural, três tipos podem ser distinguidos: *hexaedritos*, *octaedritos* e *ataxitos* (Fig. I.3). Meteoritos metálicos com teor de Ni abaixo de ~ 6 % contêm somente kamacita². Dado que a kamacita possui estrutura cúbica (isto é, um hexaedro) tais meteoritos são chamados de *hexaedritos*. A superfície polida (e devidamente tratada com ácido) destes espécimes não apresenta nenhum traço característico, exceto por um conjunto de linhas paralelas conhecido com linhas de Neumann (Fig. I.3a). Tais linhas são o resultado de deformações produzidas por choque e representam as fronteiras entre segmentos do mesmo cristal em diferentes orientações cristalográficas. Quando o teor de Ni varia entre ~ 6,0 – 16 %, tanto a taenita³ quanto a kamacita são fases estáveis. Para manter o equilíbrio, a kamacita desenvolve lamelas paralelas ao plano octaédrico dentro da fase hospedeira taenita. Esses meteoritos recebem o nome de *octaedritos*, e podem ser divididos em seis categorias conforme a largura da lamela de kamacita (vide Buchwald, 1975). O intercrescimento de kamacita e taenita dá origem a uma estrutura conhecida como bandas de Widmanstätten (Fig. I.3b), que pode ser vista após o polimento (e tratamento com ácido) da superfície do meteorito. Finalmente, temos os *ataxitos* ($\text{Ni} > 16\%$), que são meteoritos metálicos formados fundamentalmente por taenita e algumas placas microscópicas de kamacita (Fig. I.3c). Além disso, não possuem bandas de Widmanstätten observáveis à olho nu.

² Liga FeNi de estrutura bcc, com teor de Ni < 5 % em peso.

³ Liga FeNi de estrutura fcc, com teor de Ni entre 20% e 50% em peso.

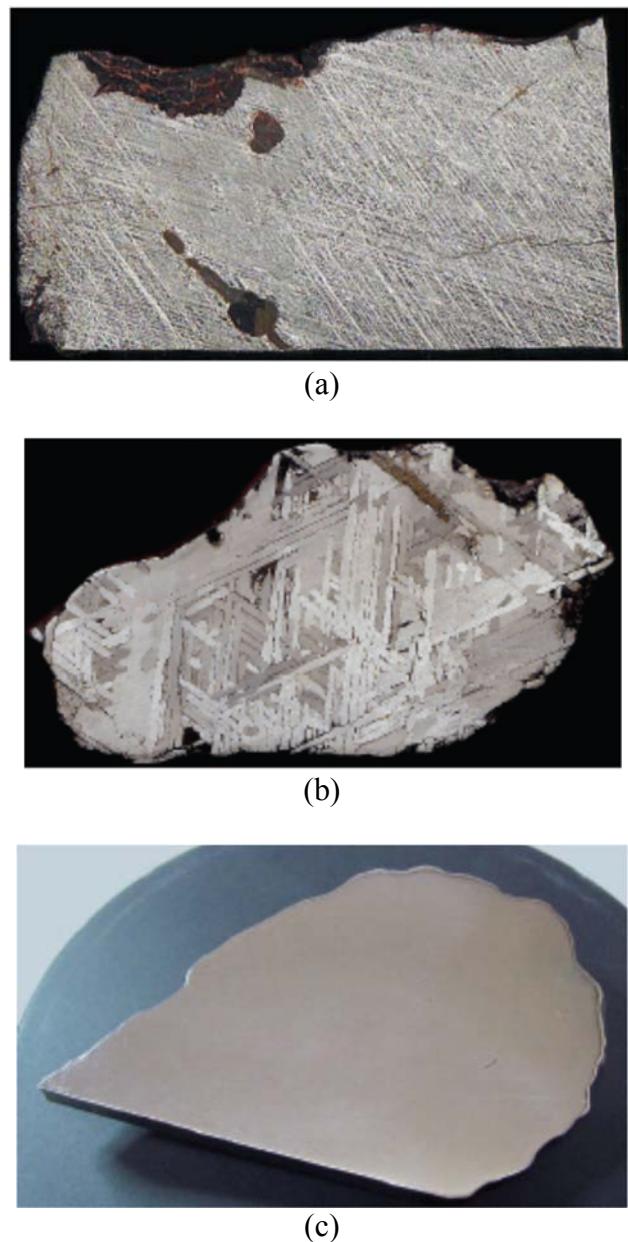


Figura I.3 - (a) Hexaedrito, meteorito Calico Rock (largura da imagem ~ 4,7 cm). Os conjuntos de linhas paralelas sobre a superfície deste espécime são as linhas de Neumann. (b) Octaedrito, meteorito Toluca, onde é possível notar as bandas de Widmanstätten (largura da imagem ~ 10 cm) e (c) Ataxito, meteorito Chinga (Comp. Maior dimensão ~ 7,0 cm). Fonte: Norton et al., 2008.

A classificação química utiliza elementos traço para definir os diferentes grupos. Medidas prévias indicam que as concentrações de Ga e Ge em meteoritos metálicos podem ser organizadas em quatro grupos distintos: I, II, III e IV, em ordem decrescente de concentração

(Lovering et al., 1957). Posteriormente, Wasson e colaboradores (Wasson, 1967; Wasson et al., 1998), analisaram a concentração de 13 elementos (Ni, Ga, Ge, Ir, Cr, Co, Cu, As, Sb, W, Re, Pt e Au) em cerca de 750 meteoritos metálicos. A partir de então, letras foram adicionadas aos números romanos que definiam os grupos originais, o que permitiu a reorganização em 14 grupos distintos (vide §I.1, Fig. I.2). Cerca de 15% dos meteoritos metálicos não se enquadram em nenhum destes grupos e, portanto, são chamados de *não-agrupados*.

Wasson e Kallemeyn (2002) apresentaram novos dados e revisaram análises químicas de meteoritos metálicos do grupo IAB e, então, definiram um grupo chamado IAB-complexo que consiste de uma associação entre os antigos grupos IAB, IIICD e meteoritos não-agrupados. Estes meteoritos foram reorganizados em um grupo principal e uma série de subgrupos. Por exemplo, para um meteorito metálico classificado como IAB-sLL, entende-se um meteorito pertencente ao grupo IAB-complexo e subgrupo sLL (*low-Au low Ni*), isto é, com baixo teor de Au e Ni.

I.2.2 Metálico-rochosos

Este subgrupo pode ser subdividido em: mesosideritos e palasitos.

(A) Mesosideritos

Os mesosideritos (Fig. I.4) são brechas polimíticas compostas de troilita e proporções iguais de silicatos e Fe-Ni metálico. A fração silicatada consiste de clastos em uma fina matrix granular ou ígnea (Floran, 1978a; Hewis, 1983). Mineralogicamente, são constituídos de ortopiroxênios, olivina e plagioclásio e, em geral, devido à similaridade na distribuição do tamanho de partículas, a distinção entre matriz e clasto é dificultada (Krot et al., 2014). Levando

em conta o teor de ortopiroxênios (opx), os mesosideritos são divididos em três classes petrológicas: A ($\text{opx} < 65 \text{ vol\%}$), B ($65 < \text{opx} < 85 \text{ vol\%}$) e C ($\text{opx} > 85 \text{ vol\%}$) (Hewis 1984, 1988). Baseado na textura dos silicatos, tais classes podem ser subdivididas em quatro subtipos que originalmente acreditava-se que refletiam o grau de metamorfismo dos silicatos (Powell, 1971). O menor grau de metamorfismo (grau 1) é caracterizado por uma fina matriz fragmentada, os graus 2 e 3 são caracterizados por uma matriz recristalizada, enquanto que o grau 4 apresenta textura ígnea (Floran et al., 1978b).

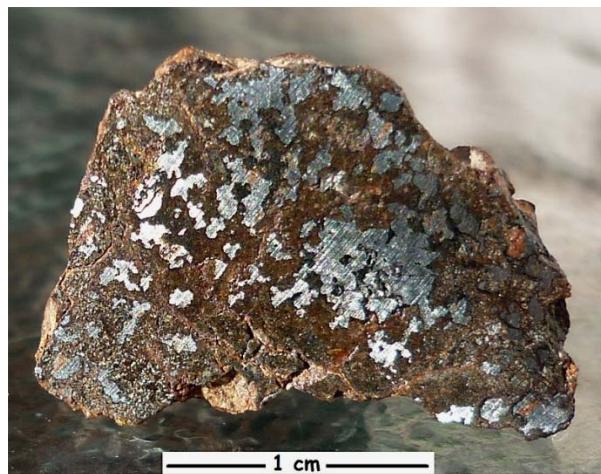


Figura I.4 – Fotografia do meteorito Estherville, onde é mostrada a textura típica de um mesosiderito. Fonte: Norton et al., 2008.

Embora amplamente utilizado, o esquema de classificação dos mesosideritos apresenta vários problemas. Por exemplo, vários mesosideritos do tipo 1 e que, portanto, não deveriam apresentar sinais de metamorfismo, contêm alguns materiais de textura ígnea (Krot et al., 2014).

(B) Palasitos

São compostos de proporções semelhantes de metal e cristais de olivina, imersos no metal como cristais individuais ou grupo de cristais (Fig. I.5). Podem ser divididos em três

grupos que são diferenciados por sua mineralogia, composição do metal, teor de isótopos de oxigênio e etc (Krot et al., 2014). Tais grupos são: (1) *Grupo Principal*, (2) *Eagle Station* e (3) *Palasitos Piroxênio*.

(1) *Grupo Principal (PMG)*: São compostos predominantemente de cristais de olivina, pequenas frações de piroxênio com baixo teor de Ca, cromita, fosfatos, troilita e schreibersita. A maioria contém olivina de composição⁴ ~ Fo₈₈, embora alguns contenham olivinas ferroan. A composição do metal é similar a dos meteoritos metálicos ricos em Ni do grupo IIIAB, entretanto, as taxas de resfriamento registradas nos palasitos do *Grupo Principal* são menores que as do grupo IIIAB (Wasson e Choi, 2003; Yang et al., 2010). Medidas de isótopos de oxigênio mostram que este grupo possui valores uniformes de $\Delta^{17}\text{O}$ que são fundamentalmente distintos de outros meteoritos diferenciados, exceto, dos meteoritos metálicos do grupo IIIAB (Greenwood et al., 2006). Assim como outros palasitos, este grupo não indica sinais de intensos choques (Krot et al., 2014).

(2) *Eagle Station*: Este grupo é mineralogicamente similar ao *Grupo Principal*, todavia, possui mais olivina ferroan e mais olivina rica em cálcio. A composição do metal é similar ao grupo IIF e possui teor de Ni e Ir maior que o grupo principal (Wasson e Choi, 2003).

(3) *Palasitos Piroxênio*: Este grupo é composto por quatro meteoritos: *Vermillion*, *Yamato 8451*, *Zinder* e *NWA 1911*. A ocorrência de piroxênios em tamanhos da ordem de

⁴ Na olivina, os teores de Fe e Mg variam entre dois extremos de uma solução sólida: fosterita (Fo, rica em Mg, Mg₂SiO₄) e faialita (Fa, rica em Fe: Fe₂SiO₄). Logo, composições de olivina são comumente expressos como porcentagem molar destes extremos, por exemplo Fo₇₀. Em geral, olivinas ricas em Fe são conhecidas como olivinas ferroan.

milímetros distingue este grupo dos demais descritos acima. Os espécimes deste grupo exibem significantes variações na mineralogia, composição química global (*bulk*) e de isótopos de oxigênio (vide Krot et al., 2014). Por exemplo, Vermillion e Yamato 8451 contêm 0,7 – 3 vol% de ortopiroxênio (opx), enquanto Zinder e NWA 1911 contêm 28 vol% e 34,5 vol%, respectivamente.



Figura I.5 – Fotografia do meteorito Brenham, onde é mostrada a textura típica de um palasito (largura da imagem ~ 11,5 cm). Fonte: Norton et al., 2008.

I.3 Formação dos meteoritos diferenciados

Os modelos⁵ mais amplamente difundidos consideram que o conjunto de pó e gases da nebulosa solar se agraga em embriões de planetas, ou planetesimais, onde tem lugar a fusão parcial e a diferenciação química (Varela et al., 2005 e 2009; Kurat, 1988). Os corpos que experimentaram fusão total tiveram sua matéria primitiva transformada em dois líquidos imiscíveis: um deles rico em silicato e o outro rico em ferro e, portanto, muito mais denso. O

⁵ Embora o modelo de diferenciação ígnea seja o mais aceito para explicar a origem dos meteoritos, ao longo dos últimos anos ele tem sido questionado e uma série de modelos não-convencionais têm sido propostos. Kurat (1988) propôs o modelo chamado “Unificação de Meteoritos”, que considera que a maioria dos meteoritos e seus componentes poderiam ter se formado a partir de um processo de condensação na nebulosa solar.

ferro se separa do líquido silicatado, mais leve, formando um núcleo metálico líquido. A posterior diferenciação do líquido remanescente leva à formação do manto, composto por silicatos mais refratários, e da parte superficial, composta pelos silicatos mais leves. A Fig. I.6 ilustra os diferentes estágios do processo de diferenciação. Um exemplo de fracionamento químico é a separação gravitacional de cristais formados por esfriamento de lava silicatada (magma) em uma câmara magmática. Na Terra, o esfriamento da lava basáltica produz cristais de olivina. Como a olivina é mais pesada que o magma, este se deposita no fundo da câmara magmática. O líquido que permanece após a deposição dos cristais, isto é, o magma residual, tem uma composição química mais rica em silício (Si) e teores mais baixos de magnésio (Mg), já que a olivina consome mais magnésio que silício. Esse fracionamento gerou a ideia de que os meteoritos diferenciados se formariam da mesma maneira e, portanto, seriam o resultado de uma diferenciação planetária (Anders, 1964; Wasson, 1974).

Cada grupo químico dos meteoritos metálicos é um sistema distinto e, possivelmente, representaria as amostras dos núcleos de asteroides diferenciados, fragmentados após violentos impactos. De fato, dados de abundância e composição de minerais, de isótopos de oxigênio, etc, confirmam que meteoritos de um mesmo grupo químico são intimamente relacionados e provavelmente formados em um único corpo parental (Haack e McCoy, 2003; Scott e Wasson, 1975). No caso dos metálico-rochosos, acredita-se que os palasitos sejam amostras da região entre o núcleo e o manto de asteroides diferenciados. Dada a drástica diferença de densidade entre metal e silicatos, não é óbvio como materiais do núcleo e manto se misturaram. Provavelmente, o peso de uma camada de cristais de olivina acumulados na região da fronteira entre o núcleo e o manto tenha possibilitado a submersão das olivinas no metal ainda em estado líquido. Já para os mesosideritos, a mistura de materiais do núcleo e da crosta, sem incorporar fragmentos de rochas do manto (o estrato intermediário de qualquer corpo parental diferenciado), requer uma história complexa. Presume-se que o núcleo de um corpo parental

livre de suas camadas de silicatos (isto é, crosta e manto) por meio de um grande impacto, colidiu e misturou-se à crosta basáltica de um asteroide diferenciado (McSween, Jr, 1999). Embora muitos mecanismos tenham sido propostos para o processo de mistura metal-silicato, em virtude de sua história térmica incomum, a origem deste grupo de meteoritos permanece enigmática. Os mesosideritos sofreram rápidos resfriamentos na região de temperaturas ~ 1000 °C, o que seria consistente com uma mistura metal-silicato próxima à superfície de um corpo parental. Entretanto, a baixas temperaturas (< 500 °C) o resfriamento foi extremamente lento ($< 0,5$ °C/Ma), o que implicaria em um processo de mistura no interior de um corpo parental (Hewins, 1983; Hutchison, 2004).

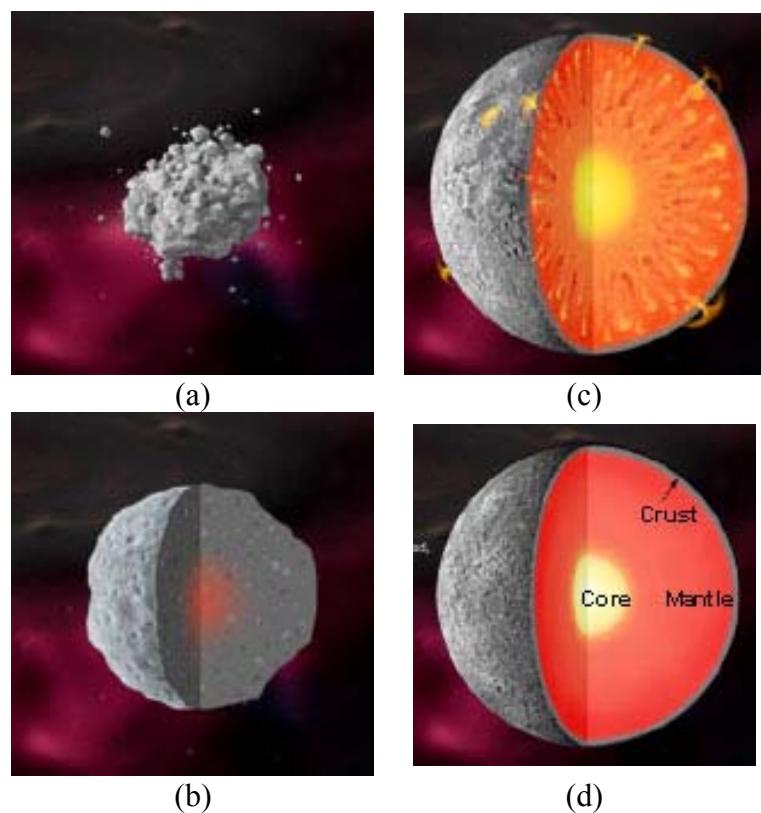


Figura I.6 – Diferentes estágios do processo de diferenciação planetária: (a) Poeira e grãos começam a se aglutinar – formação do planetesimal. (b) Planetesimal ainda em crescimento começa a aquecer e fundir. (c) O metal fundido afunda até o centro do corpo planetário. (d) O resultado: um corpo diferenciado, ou estruturado em camadas: núcleo (*core*), manto (*mantle*) e crosta (*crust*). Fonte: Smithsonian National Museum of Natural History.

Embora o modelo de diferenciação planetária seja o mais aceito para explicar a origem dos meteoritos diferenciados, existem controvérsias que não puderam ser resolvidas até o presente. Por exemplo, espera-se que meteoritos metálicos de um mesmo grupo tenham taxas de resfriamento similares, pois dada a alta condutividade térmica do metal espera-se que o núcleo de um corpo parental diferenciado seja essencialmente isotérmico (Haack e Rasmussen, 1990). Conforme esperado, a maioria dos grupos exibem somente uma modesta faixa de taxas de resfriamento que, em parte, é devida a incertezas instrumentais. Entretanto, alguns grupos (por exemplo, IVA) exibem uma ampla faixa de taxas de resfriamento e, portanto, não compatível com o modelo de diferenciação (Goldstein et al., 2009).

I.4 Ligas Fe-Ni e silicatos ferromagnesianos em meteoritos

I.4.1 Ligas Fe-Ni

Um esforço sistemático para construir um diagrama de fase para o sistema Fe-Ni tem sido feito por diferentes grupos de pesquisa, e existem muitas versões deste diagrama baseadas em trabalhos experimentais e teóricos (Yang et al., 1996; Cacciamani et al., 2010). A maior dificuldade experimental no estudo destas ligas é a baixa taxa de difusão do Ni no sistema Fe-Ni a temperaturas abaixo de 400 °C. Enquanto ocorre o resfriamento, o coeficiente de difusão do Ni decresce, por exemplo, de $1,5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ a 600 °C até $1,0 \times 10^{-21} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ a 500 °C. A 300 °C levaria mais de 10^4 anos para que um salto atômico ocorresse (Scorzelli, 1997).

A determinação experimental da porção < 400 °C do diagrama de fase Fe-Ni, tem sido feita a partir do estudo de ligas Fe-Ni sintéticas preparadas por métodos não – convencionais, que aumentam a taxa de difusão do Ni, tais como: moagem mecânica (mechanical alloying) e

irradiação com elétrons/nêutrons. Outra forma de acessar a região < 400 °C é a partir do estudo do metal meteorítico (Yang et al., 1997a).

As ligas Fe-Ni dos meteoritos *condríticos* e *não-condríticos* são basicamente compostas de dois minerais; *kamacita* (ferrita) com estrutura BCC (fase- α , temperatura de Curie ~ 750 °C) contendo 5-7% de Ni, e *taenita* (austenita) tendo estrutura FCC (fase- γ) com 25-50% de Ni (ferromagnética a temperatura ambiente quando Ni > 30%). A fase taenita contém em sua microestrutura algumas fases especiais que se formam a temperaturas < 400 °C, como resultado das baixas taxas de resfriamento dos meteoritos (~ 1 °C/Ma) nos seus corpos parentais (Yang et al., 1997b). Uma destas fases especiais é a tetrataenita, uma fase ordenada do sistema Fe-Ni.

Em 1977, a partir de experimentos Mössbauer em lamelas de taenita extraídas de meteoritos octaedritos, o grupo dinamarquês liderado pelo professor Knudsen havia descoberto uma fase ordenada do sistema Fe-Ni ($Fe_{50}Ni_{50}$) que não se sabia que existia na natureza (Petersen et al., 1977). Em seguida, Danon et al. (1979a e 1979b) detectaram esta fase em partículas metálicas de condritos ordinários e no meteorito metálico Santa Catharina. Resultados obtidos em um domínio completamente diferente permitiram uma melhor compreensão desta liga ordenada. A partir dos resultados de L. Néel sobre as relações entre fenômenos de ordem e propriedades magnéticas de ligas binárias, o grupo do Centre d'Études Nucléaires de Grenoble (CENG) evidenciou, em 1962, a existência de uma fase ordenada, superestrutura L_{10} , em ligas $Fe_{50}Ni_{50}$ irradiadas por um fluxo intenso de nêutrons (Paulevé et al., 1962). É importante ressaltar que a temperatura de transição ordem-desordem da fase ordenada é de 320 °C, o que explica porque não é possível obter esta fase em laboratório por simples recozimento, pois a esta temperatura a difusão do Ni é extremamente lenta e seria necessário um tempo muito longo para alcançar a ordem (Scorzelli, 2008).

É da mesma época da obtenção da fase ordenada por irradiação, em Grenoble, que datam os trabalhos de J. Wood (1964) sobre a determinação das taxas de resfriamento dos meteoritos

de ferro no interior dos corpos parentais. A partir do perfil de concentração de Ni ao longo da estrutura de Widmanstätten, Wood mostrou que, em ~ 300 °C, as taxas de resfriamento seriam em torno de 1 °C/ 10^6 anos. Portanto, seria possível encontrar nos meteoritos, a fase ordenada do sistema Fe-Ni; isto foi confirmado 15 anos depois pelo grupo dinamarques (Petersen et al., 1977). Esta fase ordenada foi posteriormente reconhecida como um mineral meteorítico e denominada *tetrataenita* (Clarke e Scott, 1980).

Desde o fim da década de 70 vários trabalhos foram publicados sobre a liga Fe-Ni ordenada (*tetrataenita*), abordando, por exemplo, o estudo do comportamento das ligas meteoríticas a baixas temperaturas bem como a estabilidade a altas temperaturas e o estudo da composição das fases nas ligas irradiadas e nas ligas meteoríticas (Danon et al., 1979a, 1979b, 1980). Entretanto, havia um problema em aberto, desde as experiências de L. Néel, que continuava sem solução. Ocorre que a fase ordenada, tanto nas ligas irradiadas quanto nos meteoritos, está sempre associada a uma outra fase, mais pobre em Ni. Nos espectros Mössbauer à temperatura ambiente, o sexteto magnético correspondente à fase ordenada está sempre associado a um singuleto “paramagnético” referido inicialmente como “fase- γ paramagnética” (Petersen et al., 1977). Diversas interpretações foram dadas a esta contribuição “paramagnética” (um resumo destas interpretações pode ser visto em Rancourt e Scorzelli, 1995), todavia, nenhuma delas era compatível com as evidências experimentais existentes. Em 1995, Rancourt e Scorzelli sugerem uma nova interpretação para a fase paramagnética pobre em Ni. Nesta interpretação, a fase paramagnética é considerada uma fase- γ de baixo spin, com ordenamento antiferromagnético, ocorrendo em associação epitaxial com a *tetrataenita*, ambas com parâmetros de rede similares. Este intercrescimento *tetrataenita/antitaenita* seria um possível estado de equilíbrio no sistema Fe-Ni com 20-40% de Ni. E, assim, com base nesta interpretação, esta fase foi proposta como um novo mineral, para o qual foi sugerido o nome *antitaenita*, devido a seu antiferromagnetismo. Deve-se notar que a descoberta da *antitaenita*

sugere que para uma completa caracterização do mineral é necessário descrever além de sua estrutura cristalina e composição, sua estrutura eletrônica (Rancourt et al., 1999). Embora reconhecida como um novo mineral e sugerida como um novo estado de equilíbrio, até o momento, a *antitaenita* foi somente observada por espectroscopia Mössbauer e em alguns casos favoráveis por difração de raios-X com radiação síncrotron (Scorzelli et al. 2007). Entretanto, a proposta de existência desta fase resolve vários problemas na interpretação dos espectros Mössbauer não somente das fases Fe-Ni meteoríticas mas também das ligas sintéticas irradiadas.

I.4.2 Silicatos ferromagnesianos: piroxênios

Silicatos que contêm ferro e magnésio em sua estrutura são chamados de silicatos ferromagnesianos, um exemplo destes é o piroxênio, que é um dos minerais mais comuns em meteoritos. De acordo com a *International Mineralogical Association* (1989), piroxênios são constituídos de cadeias simples de SiO_3 formadas por tetraedros de SiO_4 interligados pelos vértices. Possuem fórmula química geral $\text{M}_2\text{M}_1\text{T}_2\text{O}_3$, na qual M2 se refere a cátions em coordenação octaédrica distorcida, M1 a cátions em coordenação octaédrica regular e T a cátions em coordenação tetraédrica. Todo piroxênio pertence ou ao sistema cristalino ortorrômbico, onde são chamados ortopiroxênios, ou ao monoclinico, onde são chamados clinopiroxênios.

I.4.2.1 Distribuição de cátions em piroxênios

Os cátions em silicatos ferromagnesianos se ordenam em posições estruturais específicas. Todavia, este ordenamento depende das condições de formação do cristal (por exemplo, temperatura e pressão) e de seu subsequente resfriamento (Bancroft, 1973). Diversos trabalhos indicam que o principal interesse geológico na investigação da distribuição dos íons Fe^{2+} - Mg^{2+} em piroxênios é sua aplicação na determinação da taxa de resfriamento de rochas terrestres e extraterrestres (Stimpfl et al., 1999; Virgo e Hafner, 1969).

Em cristais de piroxênios (por exemplo, ortopiroxênio $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$), os cátions Fe^{2+} e Mg^{2+} podem se distribuir entre dois sítios octaédricos não equivalentes (M_1 e M_2). Quando tais cristais resfriam lentamente a temperaturas $< 500^\circ\text{C}$, os íons Fe^{2+} ordenam prioritariamente na posição M_2 enquanto que o íon Mg^{2+} ocupa predominantemente a posição M_1 . Já nos casos de rápidos resfriamentos, uma distribuição mais desordenada é observada nos sítios M_1 e M_2 , isto é Fe^{2+} ocupando prioritariamente a posição M_1 e Mg^{2+} ocupando M_2 (Abdu et al., 2009; Dundon e Hafner, 1971). Estudos anteriores de piroxênios de meteoritos chocados indicaram considerável desordem. Resultados obtidos em piroxênios quimicamente homogêneos chocados sob condições controladas em laboratório mostraram que amostras submetidas a altíssimas pressões são altamente desordenadas (Costa et al., 1991; Gomes e Keil, 1980).

A distribuição de cátions em minerais pode ser derivada por uma variedade de métodos experimentais (uma revisão das técnicas pode ser vista em Hawthorne, 1983), dentre as mais utilizadas estão a difração de raios-X e a espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe . Os trabalhos com difração de raios-X estão centrados no estudo de monocrystalis, entretanto, nem sempre é possível obter um mineral adequado para experimentos desta natureza. Informações quantitativas sobre distribuição de cátions podem ser obtidas por difração do pó, todavia, esta tarefa é dificultada pelas inúmeras reflexões superpostas. Já os trabalhos com espectroscopia

Mössbauer do ^{57}Fe indicam que a técnica é um meio rápido e acurado de determinar a distribuição dos cátions Fe^{2+} - Mg^{2+} entre os diversos sítios cristalográficos disponíveis no mineral (Bancroft, 1973; Hawthorne, 1983; Simpfl et al., 1999; Virgo e Hafner, 1969). Com a informação extraída das áreas relativas do espectro Mössbauer é possível determinar a população do íon Fe^{2+} nos diferentes sítios cristalográficos M1 (M2) e definir um coeficiente (K_D , coeficiente de distribuição) que mede o grau deste ordenamento (Abdu et al., 2009, Costa et al., 1991). A partir deste coeficiente torna-se possível inferir sobre as condições de temperatura e pressão que influenciaram a distribuição destes cátions nos sítios M1 e M2. Portanto, o estudo da distribuição intracristalina dos íons Fe^{2+} e Mg^{2+} é fundamental para a descrição da história térmica e de choque do mineral e, consequentemente, do meteorito do qual o piroxênio foi extraído.

Referências

- Abdu Y. A., Scorzelli R. B., Varela M. E., Kurat G., Azevedo I. S., Stewart S. J. e Hawthorne F. C. 2009. Druse clinopyroxene in D'Orbigny angritic meteorite studied by single – crystal X – ray diffraction, electron microprobe analysis, and Mössbauer spectroscopy. *Meteoritics and Planetary Science* 44: 581 – 587.
- Anders E. 1964. Origin, age and composition of meteorites. *Space Science Reviews* 3: 583-714.
- Bancroft G. M. 1973. Mössbauer spectroscopy: an introduction for inorganic chemist and geochemists. McGraw – Hill Book Company, England, UK.
- Buchwald V. F. 1975. Handbook of iron meteorites. University of California Press, Berkley, CA.
- Cacciamani G., Dinsdale A., Palumbo M. e Pasturel A. 2010. The Fe-Ni system: Thermodynamic modelling assisted by atomistic calculations. *Intermetallics* 18: 1148-1162.
- Clarke R. S. e Scott E. R. D. 1980. Tetrataenite – ordered FeNi, a new mineral in meteorites. *American Mineralogist* 65: 624-630.
- Costa T. V. V., Vieira V. W. e Araújo M. A. B. 1991. Analysis of impact-induced Fe^{2+} disorder in the pyroxene of the Ibitira meteorite. *Hyperfine Interactions* 67: 463 – 466.
- Danon J., Scorzelli R. B., Souza Azevedo I., Curvello W., Albertsen J. F. e Knudsen J. M. 1979a. Iron-nickel 50-50 superstructure in the Santa Catharina meteorite. *Nature* 277: 283-284.
- Danon J., Scorzelli R. B., Souza Azevedo I. 1979b. Iron-nickel superstructure in metal particles of chondrites. *Nature* 281: 469-471.
- Danon J., Scorzelli R. B., Souza Azevedo I. 1980. Santa Catharina meteorite and phase composition of irradiated Fe-Ni Invar alloys. *Nature* 284: 537-538.
- Dundon R. W. e Hafner S. S. 1971. Cation disorder in schocked orthopyroxene. *Science* 174: 581 – 583.

- Floran R. J. 1978a. Silicate petrography, classification, and origin of the mesosiderites; Review and new observations. *Proceedings of the 9th Lunar and Planetary Science Conference* 1: 1053 – 1081. New York: Pergamon Press.
- Floran R. J., Caufield J. B. D., Harlow G. E. e Prinz M. 1978b. Impact origin for the Simondium, Pinnaroo e Hainholz mesosiderites: Implications for impact processes beyond the Earth-Moon system. *Proceedings of the 9th Lunar and Planetary Science Conference* 1: 1083 – 1114. New York: Pergamon Press.
- Goldstein J. I., Scott E. R. D. e Chabot N. L. 2009. Iron meteorites: crystallization, thermal history, parent bodies, and origin. *Chemie der Erde Geochemistry* 69: 293 – 325.
- Gomes C. B. e Keil K. 1980. Brazilian stone meteorites. University of New Mexico Press.
- Greenwood R. C., Franchi I. A., Jambon A., Barrat J. A. e Burbine T. H. 2006. Oxygen isotope variation in stony-iron meteorites. *Science* 313: 1763 – 1765.
- Haack H. e McCoy T. J. 2003. Iron and stony-iron meteorites. In Meteorites, Comets and Planets Vol 1, Treatise on Geochemistry Second edition (eds K. K. Turekian e H. D. Holland), pp 325 – 345. Oxford: Elsevier.
- Haack H. e Rasmussen K. L. 1990. Effects of regolith/megaregolith insulation on the cooling histories of differentiated asteroids. *Journal of Geophysical Research* 95: 5111 – 5124.
- Hawthorne F. C. 1983. Quantitative characterization of site-occupancies in minerals. *American Mineralogist* 68: 287 – 306.
- Hewins R. H. 1983. Impact versus internal origins for mesosiderites. *Journal of Geophysical Research* 88: B257 – B266.
- Hewins R. H. 1984. The case for a melt matrix in plagioclase-POIK mesosiderites. *Journal of Geophysical Research* 89: C289 – C297.
- Hewins R. H. 1988. Petrology and pairing of mesosiderites from Victoria Land, Antarctica. *Meteoritics* 23: 123 – 129.
- Hutchison R. 2004. Meteorites: a petrologic, chemical and isotopic synthesis. Cambridge University Press, Cambridge, UK.

International Mineralogical Association 1989. Nomenclature of pyroxenes. *Canadian Mineralogist* 27: 143 – 156.

Krot A. N., Keil K., Scott E. R. D., Goodrich C. A. e Weisberg M. K. 2014. Classification of meteorites and their genetic relationships. In Meteorites, Comets and Planets Vol 1, Treatise on Geochemistry Second edition (eds K. K. Turekian e H. D. Holland), Elsevier, Oxford. *In press*

Kurat G. 1988. Primitive meteorites: an attempt towards unification. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* A325: 459-482.

Lovering J. F., Nichiporuk W., Chodos A. e Brown H. 1957. The distribution of gallium, germanium, cobalt, chromium, and cooper in iron and stony-iron meteorites in relation to nickel content and structure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 11: 263-278.

McSween H. Y. 1999. Meteorites and their parent planets. Cambridge University Press, Cambridge, UK.

Norton O. R. e Chitwood L. A. 2008. Field guide to meteors and meteorites. Springer-Verlag, London, England.

Paulevé J., Dautreppe D., Laugier J. e Neél L. 1962. Établissement d'une structure ordonnée FeNi par irradiation aux neutrons. *Comptes Rendus de l'Académie des Science Paris* 254: 965.

Petersen J. F., Aydin M. e Knudsen J. M. 1977. Mössbauer spectroscopy of an ordered phase (superstructure) of FeNi in an iron meteorite. *Physics Letters A* 62: 192 – 194.

Powell B. N. 1971. Petrology and chemistry of mesosiderites: II. Silicate textures and metal-silicate relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 35: 5 – 34.

Rancourt D. G. e Scorzelli R. B. 1995. Low-spin γ -Fe-Ni (γ_{LS}) proposed as a new mineral in Fe-Ni bearing meteorites: epitaxial intergrowth of γ_{LS} and tetrataenite as a possible equilibrium state at $\sim 20 - 40$ at %Ni. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 150: 30 – 36.

Rancourt D. G., Lagarec K., Densmore A., Dunlap R. A., Goldstein J. I., Reisener R. J. e Scorzelli R. B. 1999. Experimental proof of the distinct electronic structure of a new meteoritic Fe-Ni alloy phase. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 191: L255 – L260.

- Rowland I. D. 1990. A contemporary account of the Ensisheim meteorite, 1492. *Meteoritics* 25: 19 – 22.
- Scorzelli R. B 2008. Meteorites: messengers from outer space. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 19: 226-231.
- Scorzelli R. B 1997. A study of phase stability in invar Fe-Ni alloys obtained by non-conventional methods. *Hyperfine Interactions* 110: 143-150.
- Scorzelli R. B, Varela M. E. e Zucolotto M. E. 2010. Meteoritos: Cofres da Nebulosa Solar. Ed. Livraria da Física, São Paulo, Brasil.
- Scorzelli R. B, Avillez R. R., Duttine M. e Munayco, P. 2007. X-ray diffraction with synchrotron radiation of Fe-Ni bearing meteorites. LNLS Activity Report, Campinas, Brasil.
- Scott E. R. D. e Wasson J. T. 1975. Classification and properties of iron meteorites – VIII. Groups IC, IIE, IIF and 97 other irons. *Review of Geophysics* 13: 527 – 546.
- Smithsonian Nat. Museum of Natural History http://www.mnh.si.edu/earth/text/5_1_4_0.html
- Stimpfl M., Ganguly J. e Molin G. 1999. Fe^{2+} -Mg order-disorder in orthopyroxene: equilibrium fractionation between the octahedral sites and thermodynamic analysis. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 136: 297 – 309.
- Varela M. E., Kurat G. e Zinner E. 2005. A liquid-supported condensation of major minerals in the solar nebula: evidence from glasses in the Kaba (CV3) chondrite. *Icarus* 178: 553 - 569.
- Varela M. E. e Kurat G. 2009. Glasses in meteorites and the Primary Liquid Condensation Model (PLC). *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft* 155: 279 - 320.
- Virgo D. e Hafner S. S. 1969. Fe^{2+} , Mg order-disorder in heated orthopyroxenes. *Mineral Soc. Amer. Spec. Pap* 2: 67 - 81.
- Wasson J. T. 1967. The chemical classification of iron meteorites. I. A study of iron meteorites with low concentrations of gallium and germanium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 31: 161 – 180.

- Wasson J. T. 1974. Meteorites: classification and properties. Springer: 161 – 180.
- Wasson J. T., Choi B-G, Jerde, E. A. e Ulff-Moller F. 1998. Chemical classification of iron meteorites XII.New members of magmatic groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62: 715-724.
- Wasson J. T. e Kallemeyn 2002. The IAB iron-meteorite complex: A group. Five subgroups, numerous grouplets, closely related, mainly formed by crystal segregation in rapidly cooling melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 2445 – 2473.
- Wasson J. T. e Choi B-G 2003. Main-group pallasites: Chemical composition, relationship to IIIAB irons, and origin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67: 3079 – 3096.
- Wood J. 1964. The cooling rates and parent planets of several iron meteorites. *Icarus* 3: 429 - 459.
- Yang C. W., Williams D. B. e Goldstein J. I. 1996. A revision of the Fe-Ni phase diagram at low temperature (< 400 °C). *Journal of Phase Equilibria* 17: 522 – 531.
- Yang C. W., Williams D. B. e Goldstein J. I. 1997a. Low-temperature phase decomposition in metal from iron, stony-iron, and stony meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 2943 – 2956
- Yang C. W., Williams D. B. e Goldstein, J. I. 1997b. A New cooling rate indicator for meteorites based on the size of the cloudy zone of the metallic phases. *Meteoritics and Planetary Science* 32: 423 – 429.
- Yang C. W., Goldstein J. I., Michael J. R., Kotula P. G. e Scott E. R. D. 2010. Thermal history and origin of the IVB iron meteorites and their parent body. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 4493 – 4506.

CAPÍTULO II

CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS Fe-Ni METEORÍTICAS: IDENTIFICAÇÃO DE FASES, MAGNETISMO E MICROESTRUTURA

Capítulo II – Caracterização das ligas Fe-Ni meteoríticas: identificação de fases, magnetismo e microestrutura

II.1 Introdução

Desde que a matéria sólida de nosso Sistema Solar começou a se formar e a se agregar em planetesimais, há 4,5 bilhões de anos, os meteoritos registraram uma grande variedade de processos, incluindo metamorfismo, fusão, irradiação e impactos a hipervelocidades. Tais processos podem ser acessados por meio do estudo das propriedades magnéticas dos meteoritos (Rochette et al. 2009, Weiss et al. 2010). A grande maioria destes estudos sobre propriedades magnéticas (susceptibilidade, anisotropia magnética, histerese, comportamento termomagnético, etc) foram centrados em meteoritos rochosos (Funaki et al., 1981; Gattaccea et al. 2008, 2014; Rochette et al., 2003; Terho et al. 1993), enquanto que os metálicos e metálico-rochosos foram menos estudados. Lovering and Parry (1962) analisaram o comportamento termomagnético de 15 meteoritos metálicos e correlacionaram os resultados com o diagrama de fase do sistema Fe-Ni disponível naquela época e, portanto, sem a porção abaixo de 400 °C determinada anos depois por Reuter et al. (1989) e revisada por Yang et al. (1996). Consequentemente, as análises de Lovering and Parry (1962) não levaram em conta a fase ordenada tetrataenita, que foi descoberta em 1977 mas somente foi reconhecida como um novo mineral em 1980 (Clarke and Scott, 1980). Nagata et al. (1987) realizou medidas termomagnéticas e de histerese em seis ataxitos e em lamelas de taenita extraídas de dois octaedritos, evidenciando as propriedades magnéticas peculiares da tetrataenita, tal como sua alta coercividade.

Embora as ligas Fe-Ni sejam os materiais magnéticos mais comuns em meteoritos, dependendo da microestrutura em que estes minerais são encontrados, suas propriedades

magnéticas podem ser bem distintas. De fato, propriedades como coercividade e remanência, dependem da estrutura de domínios do material (Guimarães, 2009) e, portanto, estão relacionadas à características microestruturais tais como tamanho de grão. Por exemplo, a coercividade da remanência medida para a tetrataenita de diversos meteoritos varia de 77 mT a 1000 mT (Uehara et al., 2011). De forma geral, a tetrataenita apresenta coercividade e remanência maiores que a kamacita, que é caracterizada por baixos valores de coercividade e remanência – consistente com seu estado multidomínio (Gattaccea et al., 2014; Wasilewski, 1988).

Neste capítulo são apresentadas medidas de histerese e magnetização remanente isotérmica de um conjunto de meteoritos metálicos e metálico-rochosos. Dado que as propriedades magnéticas de meteoritos são estreitamente relacionadas à sua mineralogia, espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe (EM- ^{57}Fe) e difração de raios-X com radiação sincrotron (DRX-RS) foram utilizadas para a caracterização mineralógica. Com o intuito de avaliar a estabilidade das propriedades magnéticas da tetrataenita, experimentos de aquecimento com subsequente aquisição de curvas de histerese e de aquisição de magnetização remanente isotérmica foram realizados em amostras selecionadas. Como complemento, técnicas de imagem magneto-óptica assim como microscopia de força magnética e atômica foram aplicadas para a investigação da informação magnética registrada na microestrutura do metal meteorítico. Estes dados servirão de base para a discussão apresentada no Cap IV referente à história térmica e de choque de meteoritos metálicos e metálico-rochosos.

II.2 Materiais e métodos

II.2.1 Descrição das amostras

Meteoritos metálicos com teores de Ni na faixa de 6 – 42%, representativos de diversos grupos químicos (vide Cap. I, § I.2), e apresentando uma variedade de níveis de choque (até 60 GPa) foram selecionados para análise (Tabela II.1). Meteoritos metálico-rochosos não-chocados e moderadamente chocados, com teores de Ni de até ~ 11%, compreendendo os subgrupos mesosideritos e palasitos, também foram analisados (Tabela II.1). As amostras de mesosideritos representam as classes petrológicas A ou B e graus de metamorfismo 1, 3, $\frac{3}{4}$ e 4 (vide Cap. I, § I.1).

As amostras “lamela Toluca enriquecida em Ni”, “lamela São João Nepomuceno enriquecida em Ni” e “lamela Vaca Muerta enriquecida em Ni” foram obtidas após tratamento químico dos meteoritos Toluca, São João Nepomuceno e Vaca Muerta, respectivamente. Daqui por diante estas amostras serão referidas como “lamela Toluca”, “lamela São João Nepomuceno” e “lamela Vaca Muerta” (Tabela II.1). O tratamento químico foi realizado com HCl (0,5 N), a temperatura ambiente, por um período de até 3 meses. Dado que HCl dissolve, preferencialmente, fases com baixo teor de Ni, este procedimento visa a obtenção de fases ricas em Ni por meio da dissolução da kamacita.

Tabela II.1 - Meteoritos metálicos e metálico-rochosos analisados neste estudo.

METEORITOS METÁLICOS	Amostras	Classificação	Teor de Ni (%)	Grau e/ou pressão de choque	Referências
	Landes	IAB-MG	6.47	S3 (15- 20 Gpa)	Wasson e Kallemeyn (2002)
	Canyon Diablo	IAB-MG	6.93	> 100 Gpa	Wasson e Kallemeyn (2002) Jain e Lipschutz (1969)
	Toluca	IAB-sLL	8.02	não-chocado (<4 - 5 Gpa)	Wasson e Kallemeyn (2002)
	lamela Toluca		ND		Benedix et al. (2000)
	Udei Station	IAB-ung	8.83	S2-3 (5 - 20 Gpa)	Wasson (1970) e Lipschutz (1973)
	San Cristobal	IAB-ung	25.2	não-chocado (<4 - 5 Gpa)	Wasson e Kallemeyn (2002) Scorzelli et al. (1994)
	Lime Creek	IAB-ung	29.29	> 35 Gpa [†]	Wasson e Kallemeyn (2002) Buchwald (1975)
	Santa Catharina	IAB-ung	35.88	não-chocado (<4 - 5 Gpa)	Wasson e Kallemeyn (2002) Scorzelli et al. (1994)
	Bendegó	IC	6.39	< 13 GPa	Scorzelli et al. (1994) Kracher A. et al. (1980)
	Agoudal	IIAB	5.5	-	Meteoritical Bulletin Database
	Cratheus	IIC	9.0	-	Scott e Wasson (1976)
	Itutinga	IIIAB	7.2	< 13 Gpa [†]	Kracher et al. (1980).
	Nova Petropolis	IIIAB	7.83	< 13 GPa	Malvin et al. (1984) Funaki e Danon (1998)
	Pará de Minas	IVA	7.99	< 13 GPa	Wasson e Richardson (2001) Jain e Lipschutz (1970)
	São João Nepomuceno (SJN)	IVAn-an	8.02	< 13GPa	Wasson e Richardson (2001) Yang et al. (2007)
	lamela SJN		ND		
	Vitória da Conquista	IVA	9.4	-	Meteoritical Bulletin Database
	Bocaiuva	ungrouped	8.65	-	Wasson e Kallemeyn (2002)
	Tucson	ungrouped	9.45	> 35 Gpa [†]	Scott (1978)
	Gebel Kamil	ungrouped	19.8	35 - 60 Gpa	Meteoritical Bulletin Database D'Orazio et al. (2011)
	NWA6259	unknown	42.0	< 13 GPa [†]	Meteoritical Bulletin Database

ND: não determinado
ungrouped: não - agrupado[†]: este estudo, inferido a partir dos dados Mössbauer
unknown: classificação desconhecida

Tabela II.1 - Continuação

	Amostras	Classificação	Teor de Ni (%)	Grau e/ou pressão de choque	Referências
METEORITOS MÉTÁLICO-ROCHOSOS MESOSIDERITOS	Hainholz	Mes-A4	8.12	S1 (< 4- 5 Gpa) or S2 (5 - 10 Gpa)	Haack et al. (1996) et al (1974) Wasson
	Mincy	Mes-B4	8.35	S1 (< 4- 5 Gpa)	Haack, et al. (1996) Hassanzadeh et al. (1990)
	Crab Orchard	Mes-A1	8.64	S1 (< 4- 5 Gpa)	Hassanzadeh et al. (1990) Powell, B. N. (1971)
	Estherville	Mes-A3/4	9.17	S1 (< 4- 5 Gpa)	Haack, et al. (1996) Hassanzadeh et al. (1990)
	Lowicz	Mes-A3	7.69	S1 (< 4- 5 Gpa)	Wasson et al. (1974) Powell, B. N. (1971)
	Vaca Muerta		10.54		
	lamela Vaca Muerta	Mes-A1		S1 (< 4- 5 Gpa)	Haack, et al. (1996) Hassanzadeh et al. (1990)
	ND				
PALASITOS	ALHA77219	Mes-B1	9.0	S1 (< 4- 5 Gpa)	Agosto et al. (1980)
	A 882023	Mes	9.0	S1 (< 4- 5 Gpa)	Yanay (1993)
	Krasnojarsk	PMG-an	8.30	S1 (< 4- 5 Gpa)	Wasson e Choi (2003) Yang et al. (2010)
	Imilac	PMG	8.28	S1 (< 4- 5 Gpa)	Wasson e Choi (2003)
	Brenham	PMG-an	10.76	S1 (< 4- 5 Gpa)	Wasson e Choi (2003)

ND: não determinado

II.2.2 Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe

A espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe (EM - ^{57}Fe) permite a identificação e quantificação de fases contendo Fe, incluindo as diferentes ligas Fe-Ni presentes na microestrutura do metal meteorítico (Scorzelli, 1991). Além disso, é uma técnica muito sensível para determinar o grau de ordem da tetrataenita. Os fundamentos teóricos da técnica assim como o arranjo experimental podem ser vistos no Apêndice A1.

Lâminas finas de regiões metálicas de todos os palasitos, de três mesosideritos (Vaca Muerta, Estherville and Lowicz) e de todos os meteoritos metálicos foram extraídas com o auxílio de uma cortadeira *IsoMet® Low Speed Saw*, utilizando álcool como lubrificante para evitar oxidação. Estas lâminas foram polidas até espessuras de $\sim 100 \mu\text{m}$ e, então, utilizadas

como absorvedores Mössbauer. Aproximadamente 300 mg de amostras de cada um dos outros mesosideritos foram pulverizadas e, assim como “lamelas Vaca Muerta”, e dois mosaicos com lamelas dos meteoritos Toluca e São João Nepomuceno também foram utilizadas como absorvedores. Cada mosaico consiste de um disco de acrílico (~ 5 mm de diâmetro) com fita adesiva dupla-face onde as lamelas são cuidadosamente organizadas (com ajuda de uma lupa binocular) evitando espaço livre. Em estudos prévios já foi demonstrado que o estudo de amostras enriquecidas em Ni permite a determinação acurada da proporção tetrataenita/antitaenita e melhor avaliação do grau de ordem da fase ordenada (Scorzelli e Souza Azevedo, 2002).

As medidas Mössbauer do ^{57}Fe foram realizadas em geometria de transmissão utilizando uma fonte de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ (25 mCi) em movimento sinusoidal e um espectrômetro de 512 canais. O tempo de contagem para cada espectro foi de ~ 24 horas e a calibração foi feita a temperatura ambiente com uma lâmina de $\alpha\text{-Fe}$. O erro na velocidade do driver é < 1%. O software Normos foi utilizado para as análises dos espectros (Brand, 1994). Excepcionalmente, devido à falta de material para experimentos em geometria de transmissão, medidas Mössbauer por elétrons de conversão (CEMS – *Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy*) foram realizadas no meteorito metálico San Cristobal. Para tal, foi utilizada uma fonte radioativa de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ (100 mCi) em movimento sinusoidal, tanto a calibração da velocidade quanto a análise dos espectros também foram feitos com uma lâmina de $\alpha\text{-Fe}$ à temperatura ambiente e com o software Normos, respectivamente. A técnica CEMS utiliza os elétrons de conversão emitidos da amostra, em consequência da absorção ressonante de raios- γ , para examinar regiões até ~ 300 nm da superfície do material (Dyar et al., 2006). Todos os deslocamentos isoméricos medidos neste trabalho foram descritos relativamente ao $\alpha\text{-Fe}$ a temperatura ambiente.

As medidas Mössbauer em geometria de transmissão foram realizadas no laboratório *Meteorítica, Mineralogia e Arqueometria* (MMA) do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

(CBPF, Rio de Janeiro – Brasil). Já as medidas CEMS foram realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN, Minas Gerais – Brasil).

II.2.3 Difração de raios-X com radiação síncrotron

Experimentos de difração de raios-X com radiação síncrotron (DRX-RS) foram realizados na linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas – Brasil). O difratômetro foi utilizado em geometria $\Theta - \Theta$ e com o detector linear *Mythen*[®]. Com o intuito de maximizar a diferença entre os fatores de espalhamento atômico do Fe e do Ni, o comprimento de onda escolhido para os experimentos de difração foi de 0,174565 nm (energia 7102,50 eV). A utilização da radiação síncrotron, além de permitir que os experimentos sejam realizados com um comprimento de onda que minimiza a fluorescência do Fe, provê raios-X monocromáticos e de alta intensidade. O padrão Al₂O₃ NIST foi utilizado para avaliação do perfil instrumental. O refinamento Rietveld implementado por meio do software MAUD foi utilizado para a análise dos difratogramas (Lutterotti et al., 1999). Os fundamentos teóricos de difração de raios-X e de refinamento Rietveld podem ser vistos no Apêndice A2.

Dado que a difração de raios-X não requer nenhum tipo específico de preparação de amostras, para este experimento foram selecionadas algumas das lâminas finas e mosaicos utilizados nas medidas de espectroscopia Mössbauer (vide §II.2.2).

II.2.4 Ciclos de histerese e curvas de magnetização remanente isotérmica

Um magnetômetro de amostra vibrante (Princeton MicromagTM) com nível de ruído de ~ 1 nAm², campo aplicado máximo de 1T, foi utilizado no *Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement* (CEREGE, Aix-en-Provence, França)

para obtenção de curvas de histerese e curvas de magnetização remanente isotérmica (MRI) direta e inversa. Além disso, algumas amostras foram selecionadas para medidas de histerese a altos campos: 1,7 T no *Institut de Physique du Globe de Paris* (IPGP) e até 10 T no *Institut Néel* (Grenoble – França). Os princípios básicos deste tipo de magnetometria são descritos no Apêndice A3. Dado que esta técnica não exige nenhum tipo específico de preparação de amostras, as medidas magnéticas foram realizadas com as lâminas finas (ou lamelas extraídas de alguns meteoritos) preparadas para espectroscopia Mössbauer ou, então, fragmentos de alguns meteoritos, nos casos em que não foi possível obter lâminas. Com o intuito de minimizar os efeitos de anisotropia de forma e, portanto, os efeitos do campo de desmagnetização, as medidas magnéticas foram realizadas com as amostras orientadas ao longo de sua maior dimensão.

Curvas de histerese permitem a determinação de propriedades magnéticas como campo coercivo (B_C), magnetização de saturação (M_s) e magnetização remanente (M_{RS}). Normalmente, a magnetização de saturação é calculada a partir de um ajuste linear da região de saturação da curva de histerese. Entretanto, em tal região, a magnetização não cresce linearmente com o campo aplicado B mas é melhor representada por $M(B) = M_s + \chi B + \alpha B^\beta$, onde χ é a susceptibilidade magnética de todos os componentes diamagnéticos e paramagnéticos enquanto que o último termo representa a lei empírica de aproximação à saturação (Fabian, 2006). Em estudos prévios, Gattacceca et al. (2014) mostraram que a lei de aproximação à saturação fornece uma estimativa mais confiável para a magnetização de saturação do que o ajuste linear. Desta forma, a lei de aproximação à saturação será utilizada na determinação da magnetização de saturação das amostras em estudo. Tal lei foi implementada por meio do software “Ferret” provido pelo *Institute for Rock Magnetism* (IRM, Minneapolis – EUA).

Convencionalmente, o termo magnetização remanente isotérmica (MRI) denota a magnetização decorrente da aplicação e subsequente remoção de um campo magnético DC

(Jackson, 2007). A caracterização da MRI de um material pode ser feita por meio da obtenção de curvas MRI direta ou inversa. A curva MRI direta é obtida medindo-se a magnetização remanente após cada etapa de aplicação de campos magnéticos sucessivamente maiores. Em geral, as amostras começam em seu estado desmagnetizado e o processo de aplicação do campo com subsequente medição da remanência é realizado até que a amostra alcance seu valor de magnetização remanente de saturação. Já as curvas MRI inversa (ou *DC back-field demagnetization of the saturation remanence*) são obtidas a partir de amostras em seu estado de magnetização remanente de saturação. Neste experimento são aplicados campos de polaridade oposta à magnetização remanente inicial, de forma que a remanência diminua até que seja anulada e, então, aumente na direção reversa. O valor de campo que anula a MRI é chamado de coercividade da remanência (B_{CR}). Este parâmetro é importante para as análises que serão realizadas neste trabalho, uma vez que ele não é tão sensível à forma da amostra quanto a coercividade medida em uma curva de histerese.

A análise de curvas MRI (direta ou inversa) permite a discriminação das componentes de coercividade de um conjunto de minerais magnéticos. Robertson e France (1994) demonstraram que, caso não ocorram interações magnéticas, as curvas MRI de um conjunto de minerais podem ser ajustadas com uma combinação linear de funções distribuição do tipo log-normal:

$$MRI(B) = \frac{M_{ri}}{DP(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[\frac{(\log(B) - \log(B_{1/2}))^2}{2(DP)^2} \right] d(\log(B)) \quad (\text{eq. 1})$$

Tais funções podem ser descritas por três parâmetros: (1) $B_{1/2}$: campo externo no qual a fase mineral adquire metade de sua magnetização remanente de saturação, correspondendo à uma medida da coercividade média daquela população mineral, (2) M_{ri} : magnitude da distribuição de uma determinada fase mineral – indica a contribuição da fase no sinal total medido, e (3)

DP: parâmetro de dispersão, correspondendo à distribuição de coercividade de uma dada fase mineral. Em geral, a discriminação das componentes de coercividade é feita com a primeira derivada da curva MRI com relação ao log do campo aplicado. Desta forma, é possível ajustar um certo número de distribuições normais de probabilidade, cada uma correspondendo a uma fase mineral (Heslop et al., 2002; Kruiver et al., 2001; McIntosh et al., 1996). Dado que o modelo de distribuição normal requer que o campo aplicado (B) e remanência sejam números positivos, as curvas MRI inversas devem ser convertidas em curvas MRI diretas antes da discriminação das componentes de coercividade. Neste processo de conversão, as curvas MRI inversas são graficadas como $\frac{(M'_{RS} - M')}{2}$ versus $|B|$, onde M'_{RS} , M' and $|B|$, são a magnetização remanente inicial, magnetização e módulo do campo aplicado, respectivamente, todos estes parâmetros são medidos nos experimentos de MRI inversa. É importante destacar que Heslop et al. (2004) mostraram que quando o efeito das interações magnéticas não pode ser negligenciado nas análises das curvas MRI, as distribuições de coercividade são deslocadas e assimétricas (*skewness*), e assim componentes espúrias de coercividade são introduzidas nos dados analisados.

II.2.5 Tratamento térmico e propriedades magnéticas

O meteorito metálico Santa Catharina (com teor de Ni ~ 35%, típico das ligas Invar) foi selecionado para a investigação da estabilidade das propriedades magnéticas da fase tetrataenita. Danon et al. (1980) foram os primeiros a verificar que o meteorito Santa Catharina era composto de tetrataenita e uma fase pobre em Ni, na proporção de 50% cada uma. Anos mais tarde, a fase pobre em Ni foi chamada de antitaenita e proposta como um novo mineral meteorítico (Rancourt e Scorzelli, 1995).

Sete amostras com massas na faixa de 2,5 – 4,0 mg foram selecionadas para os experimentos de aquecimento em um forno a mufla (WiseTherm®) e de medidas de propriedades magnéticas em um magnetômetro de amostra vibrante (conforme descrito na seção II.2.4). Ambos os experimentos foram realizados no *Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement* (CEREGE, Aix-en-Provence, França). O aquecimento foi realizado em ar, em temperaturas na faixa de 300 °C a 600 °C, com subsequente resfriamento à temperatura ambiente. Os experimentos de aquecimento foram realizados em vários ciclos com diferentes tempos de duração cuja variação máxima de temperatura foi de ~ 2 °C. Antes e depois de cada ciclo, foram obtidas curvas de histerese e curvas MRI inversa para a determinação da coercividade da remanência, conforme descrito na seção II.2.4. Adicionalmente, com o intuito de estabelecer uma base de comparação com os resultados obtidos para o Santa Catharina, selecionamos o meteorito Guidder para experimentos de aquecimento a 500 °C. Guidder é um meteorito rochoso (condrito ordinário), caído em Camarões no ano de 1949. Dentre os 91 condritos ordinários caídos, Guidder é o que melhor evidencia as propriedades magnéticas da tetrataenita (Gattaccea et al., 2014). A descrição de cada ciclo de aquecimento assim como os respectivos parâmetros de histerese podem ser vistos na Tabela II.6 (§ II.3.4).

II.2.6 Microestrutura magnética: microscopias de imagem magneto-óptica e de força magnética

(A) Microscopia de imagem magneto-óptica

As imagens magneto-ópticas (IMO) foram obtidas em um sistema desenvolvido no *Departamento de Geofísica e Planetologia* do *Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement* (CEREGE, Aix-en-Provence, França).

A técnica IMO é baseado no efeito Faraday de um filme magneto-óptico (MO), que é caracterizado pela rotação da direção de polarização de um feixe de luz linearmente polarizado que se propaga paralelamente à direção ao longo do campo magnético ao qual está submetido o filme MO (Uehara et al. 2009 e 2010). Para campos magnéticos (B) orientados perpendicularmente à superfície do filme, o ângulo de rotação é expresso por $\alpha_F = VB_zd$, onde V e d são a constante de Verdet e a espessura do filme MO, respectivamente, B_z : componente do campo magnético perpendicular à superfície. Portanto, quando um filme MO é colocado na superfície de uma amostra, a técnica IMO possibilita o mapeamento da componente do campo magnético (B) perpendicular à superfície da amostra por meio do analisador de um microscópio óptico. Visto que a técnica IMO é baseada em um microscópio óptico, imagens magnéticas podem ser diretamente comparadas à microestrutura mineralógica. Para este fim, a técnica IMO tem sido recentemente aplicada ao estudo de meteoritos (Uehara et al., 2011), possibilitando a observação de características magnéticas da microestrutura metálica meteorítica. Os fundamentos básicos da técnica assim como a descrição do aparato experimental podem ser vistos no Apêndice A4.

As etapas de preparação das amostras para a aplicação da técnica foram as seguintes:

- embutimento em resina epóxi;
- lixamento: procedimento realizado com uso sucessivo de lixa d'água (e lubrificação em água corrente) com granulação 500, 1200 e 2400;
- polimento com pasta de diamante (1 μm).

(B) Microscopia de força magnética

As medidas de microscopia de força magnética (MFM) foram realizadas no equipamento NanoscopeIII (Digital Instruments) do *Institute for Rock Magnetism* (IRM, Minneapolis - USA). O equipamento foi operado em modo TappingModeTM/LiftModeTM, com uma sonda MESP-Bruker recoberta de Co/Cr e com magnetização ao longo do eixo z. O MFM é um tipo de microscópia de varredura por sonda que permite a análise simultânea da topografia e distribuição da magnetização em superfícies de amostras (Zanette, 2010). Os fundamentos básicos da técnica assim como a descrição do aparato experimental podem ser vistos no Apêndice A5.

As medidas de MFM são obtidas em duas etapas: (1) TappingMode e (2) LiftMode (Digital Instruments Support Notes, 1996). Na primeira, a ponta varre uma linha sobre a superfície da amostra para obter informações topográficas. Já na etapa LiftMode, a ponta é levantada a uma distância predefinida pelo usuário (em geral, 10 – 100 nm) e, então, varre a mesma linha de tal forma que uma separação constante seja mantida entre a ponta e a topografia local (LiftMode). Assim, durante esta etapa as interações magnéticas são detectadas sem os efeitos da topografia da amostra. Em seguida, as etapas (1) e (2) são repetidas até que uma área predefinida seja analisada.

A técnica MFM requer um perfeito polimento da superfície da amostra, que deve estar livre de riscos/rachaduras. As etapas de preparação das amostras foram as seguintes:

- embutimento em resina epóxi;
- lixamento: procedimento realizado com uso sucessivo de lixa d'água (e lubrificação em água corrente) com granulação 500, 1200 e 2400;
- polimento com suspensão diamantada (6 µm, 3 µm e 1 µm);
- polimento final com sílica coloidal (0,01 µm) para remoção do estresse superficial produzido pelas etapas anteriores.

Todas as etapas de preparação foram realizadas no Laboratório de Preparação de Amostras do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF, Rio de Janeiro – Brasil).

II.3 Resultados

II.3.1 Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe

A-Espectros Mössbauer de meteoritos metálicos

Os espectros Mössbauer e os parâmetros hiperfinos dos meteoritos metálicos são mostrados na Figura II.1 e Tabela II.2, respectivamente. Os espectros das amostras com teor de Ni < 9% são caracterizados somente por uma componente: um sexteto magnético atribuído à kamacita. Entretanto, na amostra Bocaiuva, além da kamacita, foram detectados dois dubletos quadrupolares de Fe^{2+} associados à pequenas frações (~ 6%) de silicatos ferromagnesianos (piroxênio e olivina) incluídos na matriz metálica. Tanto os espectros dos meteoritos San Cristobal, Lime Creek, Tucson e Gebel Kamil quanto o das lamelas do meteorito São João Nepomuceno são compostos por uma superposição de três fases: antitaenita (um singuleto posicionado próximo ao zero da escala de velocidade do espetro), e dois sextetos magnéticos identificados como kamacita¹ e taenita desordenada ferromagnética². Por outro lado, o meteorito Santa Catharina e as lamelas extraídas do meteorito Toluca contém somente o intercrescimento tetrataenita/antitaenita (TT/AT). Embora a fase tetrataenita não tenha sido detectada no espetro Mössbauer da amostra do meteorito San Cristobal estudada neste trabalho (Figura II.1b), trabalhos prévios realizados em outras amostras deste meteorito indicam a

¹A presença de kamacita nas lamelas extraídas do meteorito São João Nepomuceno, após tratamento com HCl, indica que a duração do ataque químico não foi suficiente para a completa dissolução desta fase.

²Taenita desordenada ferromagnética, daqui por diante referida somente como taenita desordenada, significa uma taenita ferromagnética com deslocamento quadrupolar (ϵ) ~ 0 mm/s.

presença de pequenas porções ($\sim 8\%$) de tetrataenita (Danon e Scorzelli, 1985; Scorzelli et al., 1994). O espécime mais rico em Ni dentre todos os estudados neste trabalho (NWA 6259), apresenta um espectro composto do intercrescimento TT/AT e de um sexteto magnético com deslocamento quadrupolar (ε) ~ 0 mm/s e campo hiperfino (B_{hf}) ~ 31 T, atribuído à fase taenita desordenada (Figura II.1h).

Devido à dificuldade no processo de preparação de lâminas finas, não serão apresentados resultados Mössbauer das amostras Canyon Diablo, Udei Station, Bendegó, Agoudal e Nova Petrópolis. Entretanto, a partir da literatura disponível sabe-se que Canyon Diablo, Bendegó e Nova Petrópolis não contêm tetrataenita (Souza Azevedo et al. 1987; Carvalho et al., 2011; Funaki e Danon, 1998; Lafleur et al., 1968).

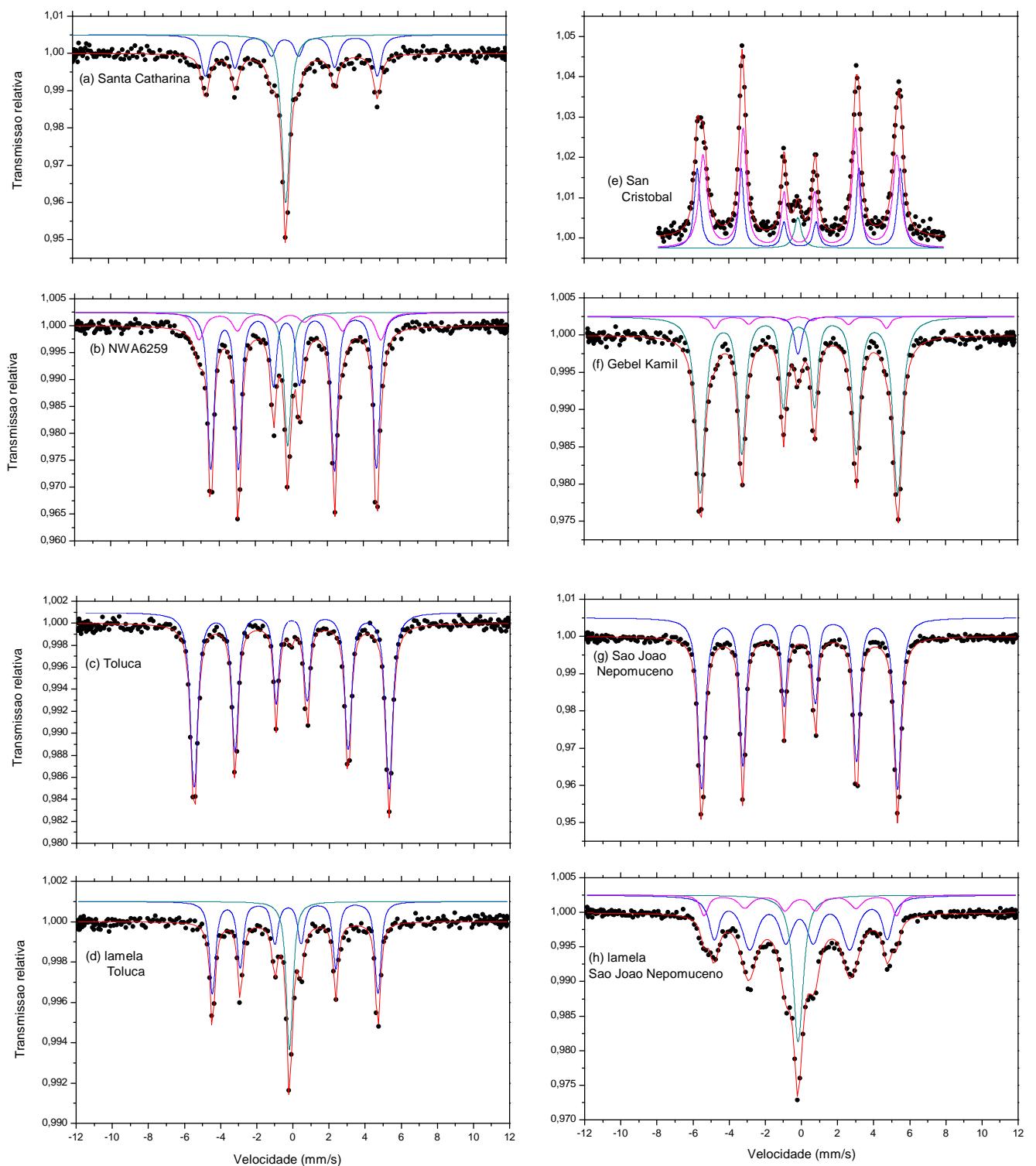


Figura II.1: Espectros Mössbauer (^{57}Fe) representativos dos meteoritos metálicos medidas à temperatura ambiente. (a) Santa Catharina (b) NWA6259 (c) Toluca (d) lamela Toluca (e) San Cristobal (CEMS) (f) Gebel Kamil (g) São João Nepomuceno (h) lamela São João Nepomuceno

Tabela II.2: Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer (^{57}Fe) dos meteoritos metálicos medidas à temperatura ambiente. δ : deslocamento isomérico ($\pm 0,01$ mm/s), ε : deslocamento quadrupolar ($\pm 0,01$ mm/s), B_{hf} : campo hiperfino ($\pm 0,05$ T), Γ : largura de linha ($\pm 0,05$ mm/s). A: área relativa ($\pm 1\%$).

Amostras	Fases																	
	Kamacita					Taenita desordenada					Tetraetaenita (taenita ordenada)					Antitaenita		
	δ (mm/s)	ε (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	A (%)	δ (mm/s)	ε (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	A (%)	δ (mm/s)	ε (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	A (%)	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)
Landes	0,02	0,00	33,3	0,36	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Toluca	0,02	0,00	33,5	0,33	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
lamela Toluca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,04	0,2	28,4	0,35	72	-0,07	0,35	28
San Cristobal	0,03	0,00	34,9	0,34	34	0,04	0,02	33,3	0,35	62	-	-	-	-	-	-0,06	0,45	4
Lime Creek	0,02	0,00	33,5	0,37	40	0,02	0,02	30,5	0,41	44	-	-	-	-	-	0,02	0,60	16
Santa Catharina	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,04	0,18	29,5	0,49	54	-0,08	0,45	46
Cratheus	0,02	0,00	33,5	0,35	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Itutinga	0,02	0,00	33,4	0,29	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pará de Minas	0,02	0,00	33,6	0,34	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
São João Nepomuceno (SJN)	0,02	0,00	33,7	0,30	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
lamela SJN	0,05	0,00	33,1	0,65	16	0,04	0,02	29,7	0,84	60	-	-	-	-	-	-0,07	0,60	24
Vitória da Conquista	0,02	0,00	33,6	0,30	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bocaiuva [†]	0,02	0,00	33,8	0,30	94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tucson	0,02	0,00	33,5	0,30	80	0,04	0,00	31,2	0,40	18	-	-	-	-	-	-0,03	0,50	2
Gebel Kamil	0,02	0,00	33,9	0,35	85	0,04	0,00	30,8	0,55	12	-	-	-	-	-	-0,05	0,35	3
NWA6259	-	-	-	-	-	0,03	0,00	30,9	0,49	12	0,04	0,21	28,5	0,35	74	-0,08	0,35	14

[†]: com 6% silicatos ferromagnesianos

B - Espectros Mössbauer de meteoritos metálico-rochosos

Os espectros Mössbauer das áreas metálicas dos mesosideritos Lowicz e Estherville indicam que a kamacita é o principal componente (Figura II.2, parâmetros hiperfinos mostrados na Tabela II.3). Já as áreas metálicas do mesosiderito Vaca Muerta e dos palasitos (Brenham, Imilac e Krasnojarsk) apresentam, além da fase kamacita, pequenas frações (até 8%) do intercrescimento TT/AT. Entretanto, as lamelas extraídas do meteorito Vaca Muerta apresentam somente o intercrescimento TT/AT (Figura II.2d). Embora o meteorito Estherville não tenha sido submetido ao processo de ataque químico com HCl, trabalhos prévios (Scorzelli e Azevedo, 2001 e 2002) realizados em amostras tratadas reportam a presença do intercrescimento TT/AT, sendo a tetrataenita descrita como “bem ordenada” (deslocamento quadrupolar, $\epsilon \sim 0.22$ mm/s). Os espectros Mössbauer da amostra total (*bulk*) Hainholz, Mincy, Crab Orchard, ALHA77219 e A882023 são compostos de diversas componentes: um sexteto magnético devido à kamacita, dois dubletos de Fe²⁺ associados aos silicatos ferromagnesianos (piroxênio e olivina), e um terceiro dbleto de Fe³⁺ atribuído a óxidos/hidróxidos paramagnéticos e/ou superparamagnéticos (espectro representativo, Figura II.2a). Além disso, com exceção dos meteoritos Mincy e A882023, um sexteto magnético associado à troilita também foi detectado. Somente o meteorito Crab Orchard apresenta uma componente relacionada a óxidos de ferro magneticamente ordenados a temperatura ambiente (TA), sendo identificado como hematita. Devido à falta de material, não foram realizados tratamentos químicos com HCl nos mesosideritos Lowicz, Hainholz, Mincy, Crab Orchard, ALHA77219 e A882023, o que dificulta a identificação da tetrataenita por espectroscopia Mössbauer. Entretanto, Clark and Scott (1980), por meio de microscopia-óptica em luz refletida, identificaram tetrataenita nestas amostras, exceto em A882023 (não incluída no trabalho). Apesar de ser possível a identificação da tetrataenita por microscopia óptica, essa técnica não

permite a obtenção de informações relacionadas ao grau de ordem, dado que este parâmetro é uma medida da distorção tetragonal da célula unitária da fase ordenada.

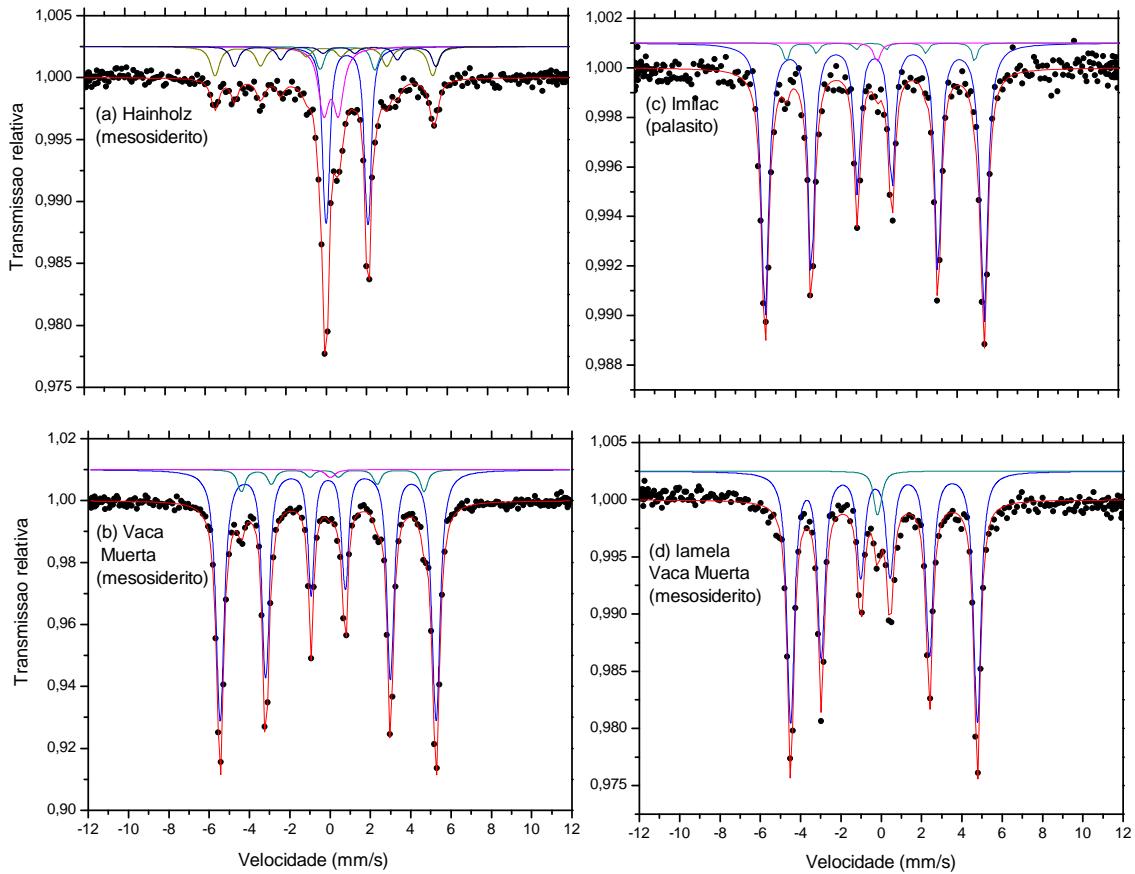


Figura II.2: Espectros Mössbauer (^{57}Fe) representativos dos meteoritos metálico-rochosos medidos à temperatura ambiente. (a) Hainholz (mesosiderito), amostra total; (b) Vaca Muerta (mesosiderito), amostra total; (c) Imilac (palasito), área rica em metal; (d) lamela Vaca Muerta (mesosiderito), área rica em metal.

Tabela II.3: Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer (^{57}Fe) dos meteoritos metálico-rochosos medidas à temperatura ambiente. δ : deslocamento isomérico ($\pm 0,01 \text{ mm/s}$), ϵ : deslocamento quadrupolar ($\pm 0,01 \text{ mm/s}$), B_{hf} : campo hiperfino ($\pm 0,05 \text{ T}$), Γ : largura de linha ($\pm 0,05 \text{ mm/s}$).

	Amostras	Fases																													
		Olivina				Piroxênio				Troilita				Kamacita				Tetraetaenita				Antitaenita									
		δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	A (%)	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	A (%)	IS (mm/s)	ϵ (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	A (%)	IS (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)
MESOSIDERITOS	Hainholz	1,17	2,72	0,38	6	1,15	2,07	0,30	41	0,65	-0,19	30,9	0,40	11	0,01	0,00	33,5	0,48	19	-	-	-	-	-	-	-	0,38	0,73	0,56	23	
	Mincy	1,04	2,90	0,50	4	1,13	2,11	0,35	52	-	-	-	-	-	0,01	0,00	33,6	0,39	30	-	-	-	-	-	-	-	0,52	0,55	0,50	14	
	Crab Orchard [†]	1,12	2,90	0,50	6	1,17	2,12	0,38	34	0,57	0,23	31,7	0,45	5	0,01	0,00	34,1	0,45	29	-	-	-	-	-	-	-	0,38	0,68	0,55	21	
	Estherville ^{††}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02	0,00	33,8	0,38	97	0,02	0,21	28,3	0,45	1	0,07	0,45	2	-	-	-	-
	Lowicz ^{††}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02	0,00	33,7	0,34	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Vaca Muerta ^{††}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02	0,00	33,2	0,29	92	0,03	0,21	28,1	-	7	0,13	0,47	1	-	-	-	-
	Iamela Vaca Muerta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03	0,22	28,8	0,37	96	-0,07	0,37	4	-	-	-	-	
	ALHA 77219.86	1,16	2,89	0,50	4	1,15	2,08	0,30	42	0,75	-0,14	31,3	0,40	4	0,01	0	33,5	0,5	19	-	-	-	-	-	-	-	0,37	0,69	0,56	31	
PALASITOS	A 882023.75	1,16	2,75	0,35	3	1,17	2,10	0,35	37	-	-	-	-	-	0,01	0	34,05	0,4	46	-	-	-	-	-	-	-	0,40	0,69	0,35	14	
	Krasnojarsk ^{††}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02	0,00	33,7	0,35	94	0,04	0,23	28,6	0,30	4	-0,05	0,35	2	-	-	-	-
	Imilac ^{††}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02	0,00	33,7	0,37	95	0,04	0,23	28,6	0,30	4	0,14	0,38	1	-	-	-	-
	Brenham ^{††}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02	0,00	33,7	0,33	97	0,02	0,21	28,0	0,34	1	-0,07	0,30	2	-	-	-	-

†: contém ~ 5% óxidos ordenados magnéticamente a temperatura ambiente, identificado como hematita ($B_{hf} \sim 50 \text{ T}$, $2\epsilon \sim -0,21 \text{ mm/s}$)

††: áreas ricas em metal

II.3.2 Difração de raios-x com radiação síncrotron

Os difratogramas obtidos são muito similares e, portanto, somente os representativos serão mostrados (Figura II.3). A partir dos difratogramas é possível identificar as fases kamacita, taenita desordenada e tetrataenita. As fichas cristalográficas (ICSD) destes minerais foram utilizadas para o refinamento pelo método de Rietveld implementado por meio do software MAUD. Durante o processo de refinamento as posições dos sítios cristalográficos foram fixadas e apenas os parâmetros de rede, perfil do pico de difração, fundo (*background*) e orientação preferencial foram refinados.

Para os meteoritos analisados, a caracterização mineralógica por DRX fornece os seguintes resultados:

(A) Meteoritos metálicos:

- Gebel Kamil e San Cristobal: kamacita + taenita desordenada;
- lamela São João Nepomuceno: taenita desordenada;
- lamela Toluca: tetrataenita.

(B) Meteoritos metálico-rochosos (áreas ricas em metal)

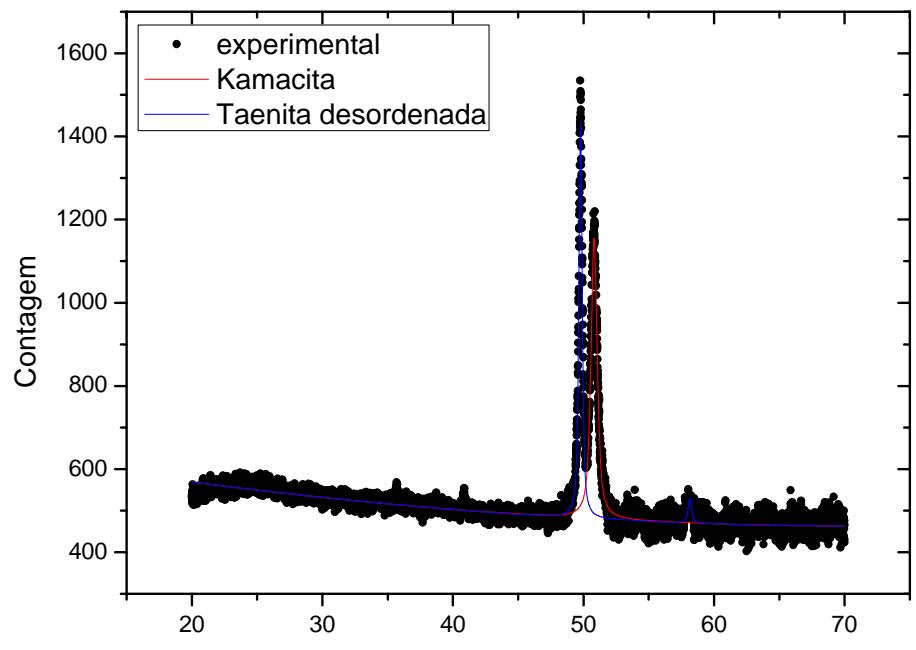
- Estherville e Vaca Muerta (mesosideritos): kamacita;
- Brenham, Imilac e Krasnojarsk: kamacita.

Os parâmetros de rede médios obtidos para as fases kamacita e taenita desordenada, ambas de estrutura cúbica, foram: $a = 0,287 \text{ nm}$ e $a = 0,359 \text{ nm}$, respectivamente. Para a tetrataenita (estrutura tetragonal) tem-se $a = 0,256 \text{ nm}$ e $c = 0,352 \text{ nm}$. De forma geral, a caracterização mineralógica por DRX está em concordância com as análises Mössbauer. A

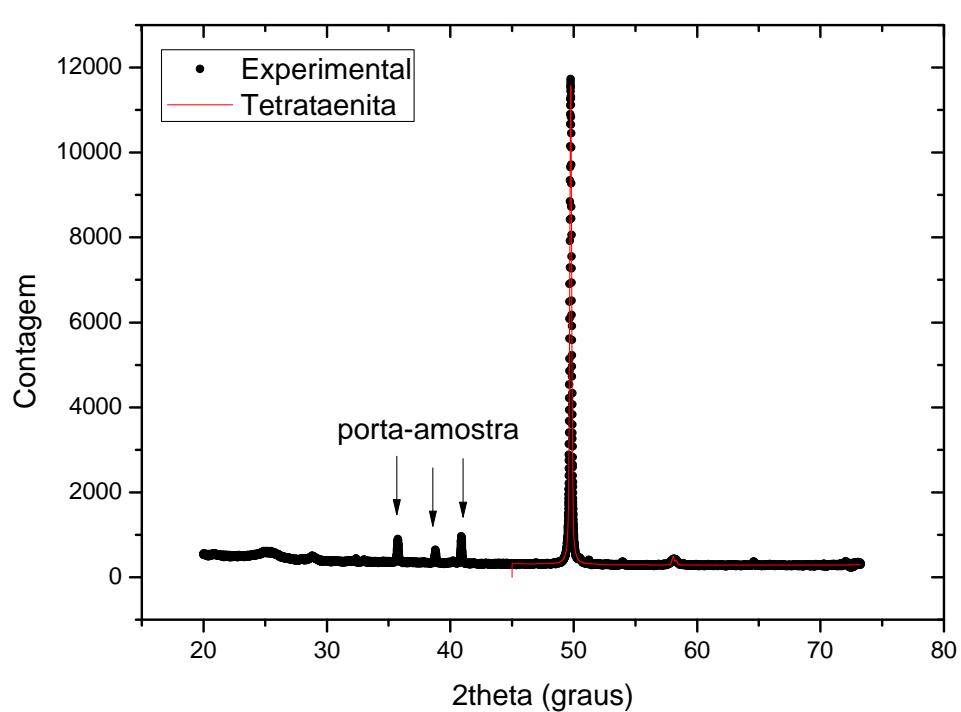
kamacita é predominante nas áreas metálicas dos meteoritos metálico-rochosos. Já nos metálicos ricos em Ni (Gebel Kamil e San Cristobal), além da kamacita, contribuições de taenita desordenada são observadas. Nas lamelas do meteorito São João Nepomuceno não existem indícios da presença de tetrataenita.

Embora as linhas de superestrutura não tenham sido detectadas no meteorito Toluca, a partir da análise Mössbauer sabe-se que as lamelas são ricas em tetrataenita. Portanto, neste refinamento a ficha ICSD da tetrataenita foi utilizada. Danon et al. (1980) mostraram que a intensidade dos picos de superestrutura da fase ordenada é proporcional ao quadrado da diferença entre os fatores de espalhamento atômico do Fe e do Ni. Dado que estes fatores para o Fe e Ni são similares, a intensidade dos picos de superestrutura é muito pequena, dificultando a detecção.

O espectro Mössbauer das lamelas do Toluca revela a presença da antitaenita associada à tetrataenita, entretanto, nas medidas de DRX esta fase não foi detectada. De fato, até o momento a antitaenita somente foi detectada no meteorito metálico Santa Catharina (Scorzelli et al., 2007), possivelmente devido à grande proporção de antitaenita presente no meteorito. Conforme evidenciado por espectroscopia Mössbauer, tetrataenita e antitaenita estão presentes em uma proporção de 50-50% no meteorito Santa Catharina.



(a)



(b)

Figura II.3: Difratogramas representativos dos meteoritos estudados com radiação sincrotron ($0,17544 \text{ nm}$). (a) San Cristobal, (b) lamelas Toluca.

II.3.3 Ciclos de histerese e curvas de magnetização remanente isotérmica

A - Ciclos de histerese em meteoritos metálicos

As curvas e os parâmetros de histerese dos meteoritos metálicos (e dos metálico-rochosos) são mostrados na Figura II.4 e Tabela II.4, respectivamente. Levando em conta a razão M_{RS}/M_S determinada a partir dos ciclos de histerese dos meteoritos metálicos, dois grupos podem ser formados: “Grupo 1” com $M_{RS}/M_S < 0,05$ (e B_{CR}/B_C na faixa $\sim 2,5 - 28$) e “Grupo 2” com $M_{RS}/M_S > 0,05$ (e $B_{CR}/B_C \sim 1,0 - 6,5$) (Figura II.5). O “Grupo 1” consiste de amostras de baixo teor de Ni ($\leq 9,4\%$) e possui propriedades magnéticas típicas de kamacita. Por outro lado, o “Grupo 2” consiste de amostras ricas em Ni ($> 9,4\%$) incluindo as lamelas extraídas dos meteoritos Toluca e São João Nepomuceno. Este grupo possui propriedades magnéticas que podem estar associadas à taenita ferromagnética e/ou a tetrataenita. De fato, nas amostras San Cristobal, NWA6259, Santa Catharina e “lamelas Toluca”, o alto valor de M_{RS}/M_S e baixo valor de B_{CR}/B_C estão associados à contribuição da tetrataenita nas propriedades magnéticas, conforme evidenciado pelo formato de suas curvas de histerese (Figura II.4). Já nas amostras Lime Creek e “lamelas São João Nepomuceno”, o baixo valor de M_s ($\sim 180 \text{ Am}^2/\text{kg}$) associado aos dados Mössbauer indicam que a taenita desordenada domina as propriedades magnéticas.

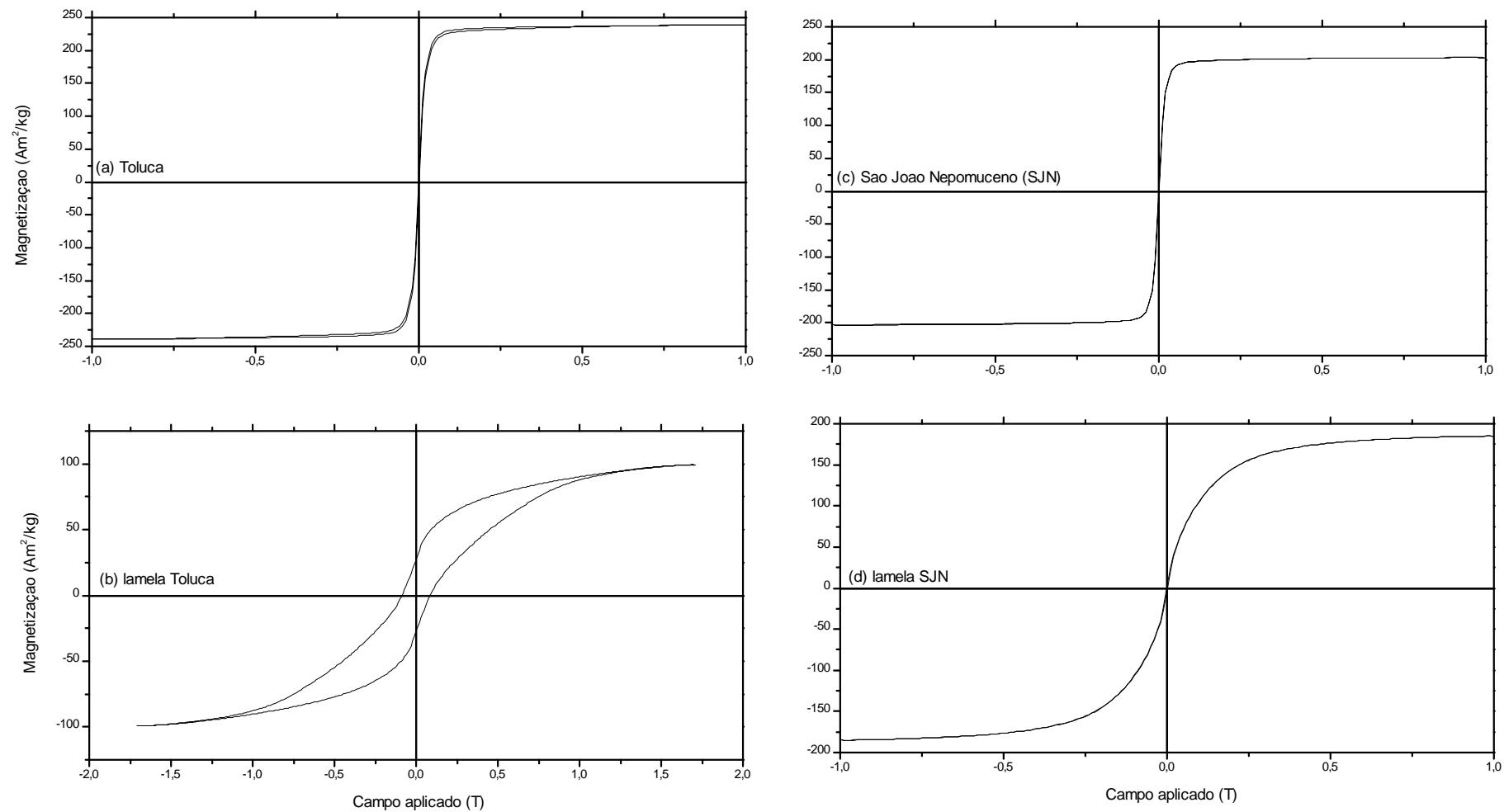


Figura II.4: Curvas de histerese representativas dos meteoritos metálicos (a –f) e metálico-rochosos (g e h).

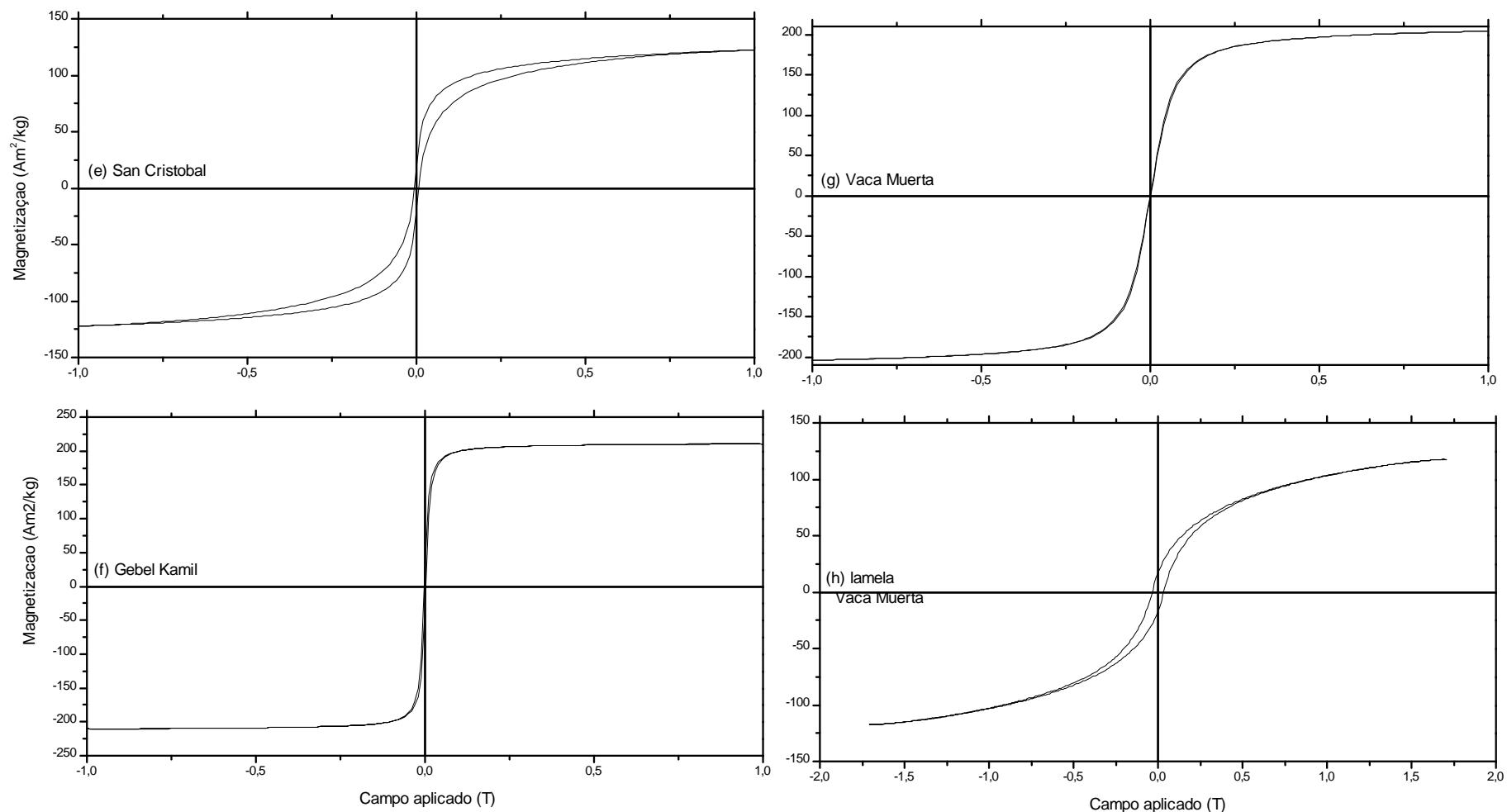


Figura II.4: *Continuação.*

Tabela II.4: Propriedades magnéticas de meteoritos metálicos e metálico-rochosos. M_{RS} : magnetização remanente, M_s : magnetização de saturação, B_{CR} : coercividade da remanência, B_C : coercividade, $M_s(\alpha)$: magnetização de saturação teórica para kamacita multidomínio ($\sim 224 \text{ Am}^2/\text{Kg}$).

		Amostra	Classificação	Teor de Ni (%)	B_c (mT)	B_{CR} (mT)	M_s (Am^2/Kg)	M_{RS} (Am^2/Kg)	B_{CR}/B_C	M_{RS}/M_s	$M_s/M_s(\alpha)$	χ_{HF} (m^3/Kg)
METEORITOS METÁLICOS	IAB - MG	Landes	IAB - MG	6.31	0.33	1.73	176.02	0.96	5.24	0.01	0.79	3.34E-06
		Canyon Diablo	IAB - MG	6.9	0.51	4.97	224.98	0.67	9.75	2.98E-03	1.00	3.56E-06
		Toluca	IAB - sLL	8.0	0.48	2.49	215.27	3.68	5.19	0.02	0.96	2.87E-06
		lamela Toluca [†]		ND	88.28	295.80	99.87	27.16	3.35	0.27	0.45	7.19E-06
		Udei Station	IAB-ung	8.83	0.70	6.32	168.08	2.36	9.03	0.01	0.75	3.85E-06
		San Cristobal	IAB-ung	25.2	7.03	45.84	123.94	13.84	6.52	0.11	0.55	5.37E-06
		Lime Creek	IAB-ung	29.3	1.00	8.88	180.67	1.43	8.88	0.01	0.81	2.55E-06
		Santa Catharina ^{††}	IAB-ung	36.0	305.00	610.00	102.29	59.19	2.00	0.58	0.46	-
		Bendegó	IC	6.52	0.46	12.08	200.38	2.04	26.26	0.01	0.89	5.49E-06
		Agoudal	IIAB	5.5	0.25	6.87	223.87	0.28	27.48	1.25E-03	1.00	3.51E-06
		Crathéus	IIC	9.0	0.49	2.57	214.37	3.02	5.24	0.01	0.96	1.95E-06
		Itutinga	IIIAB	7.2	0.49	2.08	206.60	3.20	4.24	0.02	0.92	3.10E-06
		Nova Petrópolis	IIIAB	7.8	0.53	1.35	215.70	6.08	2.55	0.03	0.96	4.21E-06
		Pará de Minas	IVA	7.99	0.51	6.15	222.74	2.42	12.06	0.01	0.99	3.77E-06
	São João Nepomuceno (SJN)	IVA-an	8.0	0.37	1.22	205.10	3.93	3.30	0.02	0.92	2.63E-06	
		lamela SJN	ND	1.07	3.26	184.66	2.52	3.05	0.01	0.82	3.89E-06	
		Vitória da Conquista	IVA	9.4	0.48	1.16	211.78	7.39	2.42	0.03	0.95	3.21E-06
		Bocaiuva	ungrouped	8.5	0.57	1.54	201.00	3.95	2.70	0.02	0.90	3.96E-06
		Tucson	ungrouped	9.45	0.63	1.40	224.32	6.78	2.23	0.03	1.00	1.20E-06
		Gebel Kamil	ungrouped	20.0	2.03	2.18	217.15	18.74	1.07	0.09	0.97	3.95E-06
		NWA 6259 ^{††}	"unknown"	42.0	120.00	654.00	114.15	63.44	5.45	0.56	0.51	-
METEORITOS METÁLICO-ROCHOSOS	MESOSIDERITES	Hainholz	Mes - A4	8.63	1.34	69.17	80.27	0.56	51.62	0.01	0.36	3.07E-06
		Mincy	Mes - B4	8.40	0.83	17.21	121.22	1.05	20.73	0.01	0.54	2.62E-06
		Crab Orchard	Mes - A1	8.83	0.56	24.03	133.86	0.16	42.91	0.00	0.60	4.07E-06
		Estherville	Mes - A3/4	8.57	0.32	16.13	211.80	0.20	50.41	9.44E-04	0.95	4.11E-06
		Lowicz	Mes - A3	7.52	2.70	47.39	87.25	1.03	17.55	0.01	0.39	1.69E-06
		Vaca Muerta	Mes - A1	8.50	0.38	15.86	209.82	0.38	41.74	1.81E-03	0.94	1.66E-06
		lamela Vaca Muerta [†]		ND	34.20	53.36	117.79	17.37	1.56	0.15	0.53	1.09E-05
		ALHA 77219.86	Mes - B1	9.0	0.93	57.52	56.70	0.28	61.85	4.94E-03	0.25	1.95E-06
		A 882023.75	Mes	9.0	0.29	15.05	105.67	0.16	51.90	1.51E-03	0.47	8.67E-06
	PALLASITES	Krasnojarsk	PMG-an	8.9	0.27	6.32	208.88	1.39	23.41	0.01	0.93	2.64E-06
		Imilac	PMG	9.90	1.04	24.55	215.28	5.18	23.61	0.02	0.96	2.68E-06
		Brenham	PMG-an	11.10	0.59	10.55	219.42	0.92	17.88	4.19E-03	0.98	5.72E-06

[†] medido em 1.7 T

ND: não determinado

^{††} medido em 10 T

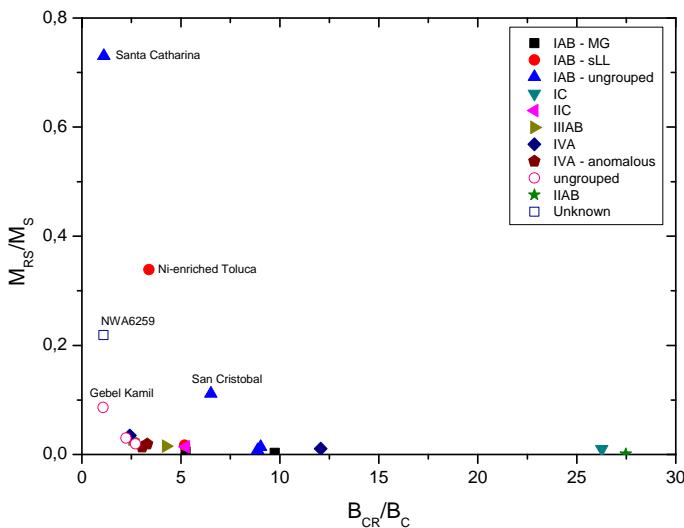


Figura II.5: Diagrama M_{RS}/M_S versus B_{CR}/B_C para os meteoritos metálicos.

Considerando o valor teórico $M_s(\alpha) = 224 \text{ Am}^2/\text{kg}$ para a magnetização³ de saturação da kamacita multidomínio (Crangle and Hallam, 1963), a contribuição desta fase na magnetização de saturação das amostras estudadas pode ser avaliada calculando-se a razão $M_s/M_s(\alpha)$ (Tabela II. 4), onde M_s : magnetização de saturação da amostra. Em geral, para o “Grupo 1” $M_s/M_s(\alpha) \sim 1$, indicando que a kamacita é a principal contribuição na magnetização de saturação. Conforme destacado por Nagata (1982), desvios da relação $M_s/M_s(\alpha) \sim 1$ são indicativos da presença de fases adicionais. De fato, as amostras do “Grupo 1” que possuem inclusões de silicatos (Udei Station e Landes) exibem $M_s/M_s(\alpha) < 0,80$. Por outro lado, as amostras do “Grupo 2” exibem $M_s/M_s(\alpha) < 0,80$ devido à contribuições significativas das fases taenita e tetrataenita, dado que a magnetização de saturação destas fases é menor que a saturação da kamacita (vide Cap. I, §I.3.1). Entretanto, vale destacar que o meteorito Gebel Kamil, mesmo com teor de Ni ~ 20%, exibe um comportamento típico de kamacita ($M_s/M_s(\alpha) \sim 1$).

³ Embora Am^2/kg seja unidade de momento magnético por massa, na literatura relacionada ao magnetismo de rochas é muito comum utilizar Am^2/kg para se referir à magnetização.

A contribuição da kamacita na remanência das amostras pode ser avaliada por meio da metodologia utilizada por Gattacceca et al. 2014, descrita a seguir. Levando em conta o valor experimental $M_{RS}(\alpha)/M_s(\alpha) \sim 4 \times 10^{-3}$ medido por Bezaeva et al. (2010) em uma amostra sintética feita de partículas esféricas ($\sim 10 \mu\text{m}$) de ferro puro dispersas em uma matriz de epóxi, a magnetização remanente da kamacita pode ser aproximada por $M_{RS}(\alpha) = M_s(\alpha) \times (4 \times 10^{-3})$, onde $M_s(\alpha)$ e $M_{RS}(\alpha)$ são magnetização de saturação e magnetização remanente da kamacita sintética, respectivamente. Por outro lado, a magnetização de saturação da kamacita presente nas amostras estudadas pode ser escrita como $M_s(\alpha) = f \times M_S$, onde f representa a contribuição da kamacita na saturação de magnetização da amostra e pode ser estimada a partir das medidas Mössbauer. Relacionando estas expressões, a contribuição da kamacita na magnetização remanente das amostras estudadas pode ser aproximada como $\frac{M_{RS}(\alpha)}{M_{RS}} (\%) = \frac{f \times (4 \times 10^{-3})}{M_{RS}/M_S} \times 100$, onde M_{RS}/M_S é a razão entre as magnetizações remanente e de saturação da amostra. Assim, para os meteoritos metálicos (exceto Canyon Diablo and Agoudal) estima-se que tal contribuição varie de 0% (para o meteorito Santa Catharina, onde $f=0$) até 40% (para amostras com baixo teor de Ni, onde $f \sim 1$), sugerindo que a taenita desordenada e/ou tetrataenita exercem influência significativa na remanência das amostras. Entretanto, os valores $M_{RS}/M_S \sim 2,98 \times 10^{-3}$ e $\sim 1,25 \times 10^{-3}$ medidos nas amostras Canyon Diablo e Agoudal, respectivamente, sugerem que a kamacita controla a remanência. Embora, o valor de referência $M_{RS}(\alpha)/M_s(\alpha) \sim 4 \times 10^{-3}$ usado para estimar a contribuição da kamacita na remanência das amostras seja estritamente válido para partículas esféricas, os resultados obtidos estão em concordância com as tendências observadas nas razões M_{RS}/M_S e B_{CR}/B_C versus teor de Ni dos meteoritos metálicos (Figura II.6). O aumento dos valores de M_{RS} e o decréscimo de B_{CR}/B_C com o teor de Ni sugerem o aumento das proporções de taenita desordenada e/ou tetrataenita no controle das propriedades magnéticas das amostras.

O resultado das análises das propriedades magnéticas dos meteoritos metálicos está em concordância com os dados Mössbauer. Para as amostras com baixo teor de Ni, os espectros Mössbauer indicam que a kamacita é a fase ferromagnética principal, embora, pequenas porções de taenita desordenada ou tetrataenita estejam presentes, conforme mostrado nas frações enriquecidas em Ni dos meteoritos São João Nepomuceno e Toluca. Já as amostras ricas em Ni possuem comportamento magnético caracterizado basicamente por taenita desordenada e/ou tetrataenita (vide §II.3.1).

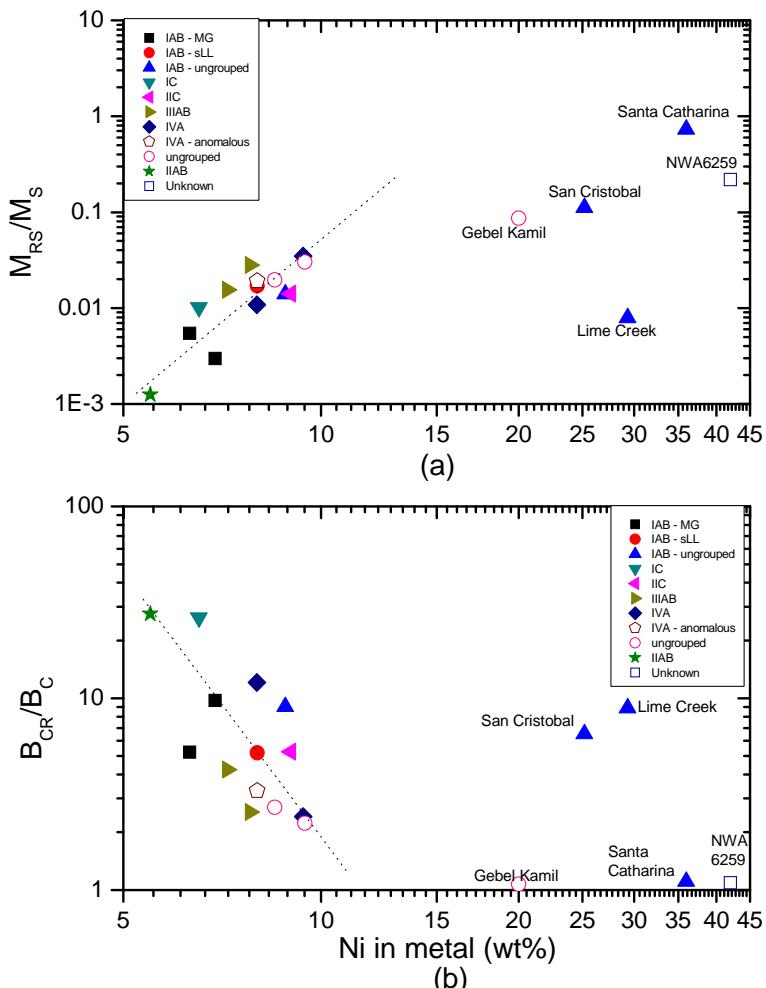


Figura II.6: Parâmetros de histerese *versus* teor de Ni para os meteoritos metálicos (a) M_{RS}/M_S vs. Ni, (b) B_{CR}/B_C vs. Ni. M_{RS} : magnetização remanente, M_S : magnetização de saturação, B_{CR} : coercividade da remanência, B_C : coercividade. A linha tracejada é somente um guia para os olhos.

Por fim, ciclos de histerese em campos de até 1,7 T para as amostras “lamelas Toluca” e “lamelas São João Nepomuceno” indicam que a magnetização de saturação aumenta de 12% e 31%, respectivamente, quando comparada com as medidas em campos de 1,0 T. No caso do meteorito Santa Catharina, M_s em 10 T ($\sim 102 \text{ Am}^2/\text{kg}$) é em média 32% maior que M_s em 1T (vide §II.3.4). Conforme mostrado na Figura II.9a, a saturação no meteorito Santa Catharina é alcançada em ~ 5 T. Estes resultados estão em concordância com a detecção da tetrataenita nestas amostras, que é caracterizada por ser um material magneticamente duro. Para o NWA 6259 as diferenças entre os parâmetros do ciclo de histerese em campos máximos de 1 T ($B_{CR} \sim 34 \text{ mT}$, $M_s \sim 148 \text{ Am}^2/\text{kg}$) e 10 T ($B_{CR} \sim 654 \text{ mT}$, $M_s \sim 114 \text{ Am}^2/\text{kg}$) podem ser atribuídos à diferenças na microestrutura das amostras usadas nos experimentos. De fato, Lewis et al. 2014 mostram que regiões altamente policristalinas exibem ciclos de histerese típicos de materiais magnéticos macios enquanto que regiões altamente uniformes possuem alta coercividade e comportamento típico de materiais magneticamente duros.

B – Ciclos de histerese em meteoritos metálico-rochosos

De modo geral, os parâmetros de histerese dos meteoritos metálico-rochosos ($M_{RS}/M_s < 0,02$ e $B_{CR}/B_c > 10$) são característicos de materiais multidomínio (ciclos de histerese representativos mostrados na Figura II.4(g,h), parâmetros de histerese na Tabela II.4). Com exceção da amostra “lamela Vaca Muerta”, os meteoritos deste grupo apresentam razão M_{RS}/M_s similar aos meteoritos metálicos com teor de Ni $< 9\%$ ($M_{RS}/M_s < 0,05$). De fato, as amostras de meteoritos metálico-rochosos ricas em metal ($M_s \sim 213 \pm 4 \text{ Am}^2/\text{kg}$, valor médio) apresentam $M_s/M_s(\alpha) \sim 1$ (Tabela II.4) e, assim como nos meteoritos metálicos, a magnetização de saturação também é controlada pela kamacita. Já no caso da amostra total ($M_s \sim 98 \pm 26 \text{ Am}^2/\text{kg}$, valor médio) $M_s/M_s(\alpha) < 0,70$ devido à diluição do sinal do metal por outras fases

(principalmente, silicatos). Deve-se notar que embora os meteoritos metálico-rochosos e os metálicos com baixo teor de Ni possuam a mesma faixa para a razão M_{RS}/M_S , os meteoritos metálicos com alto teor de Ni exibem valores maiores (Figura II.7a). Dado que a proporção de taenita é relacionada ao teor de Ni da amostra, o aumento da razão M_{RS}/M_S com o teor de Ni sugere que a taenita desordenada e/ou tetrataenita exercem influência significativa na remanência das amostras. Apesar da similaridade nas razões M_{RS}/M_S , devido à presença de tetrataenita (confirmado pelos espectros Mössbauer), os meteoritos metálico-rochosos apresentam B_{CR} (~ 6 to 69 mT) mais altos que os metálicos com baixo teor de Ni (Figura II.7b).

Os resultados Mössbauer (amostras total) para os mesosideritos Mincy, Hainholz, ALHA77219, A882023 e Crab Orchard indicam oxidação de até 30%, devido à presença de óxidos de Fe paramagnéticos e/ou superparamagnéticos (a temperatura ambiente). Somente Crab Orchard exibe ~ 5% de oxidação devido a óxidos de Fe magneticamente ordenados a temperatura ambiente (vide §II.3.1). Todavia, o baixo valor de M_{RS}/M_S registrado nestas amostras sugere que o efeito de intemperismo terrestre não influencia significativamente o sinal magnético proveniente do material extraterrestre não alterado. Esta ideia está em concordância com as observações feitas acerca das propriedades magnéticas de condritos ordinários com diferentes graus de oxidação, onde demonstra-se que os parâmetros de histerese não são significativamente alterados quando o teor de oxidação do metal está abaixo de 60%. Uehara et al. (2012) mostraram que, em geral, a razão M_{RS}/M_S aumenta de 0,02 até 0,23 quando o grau de oxidação do condrito ordinário é > 60%.

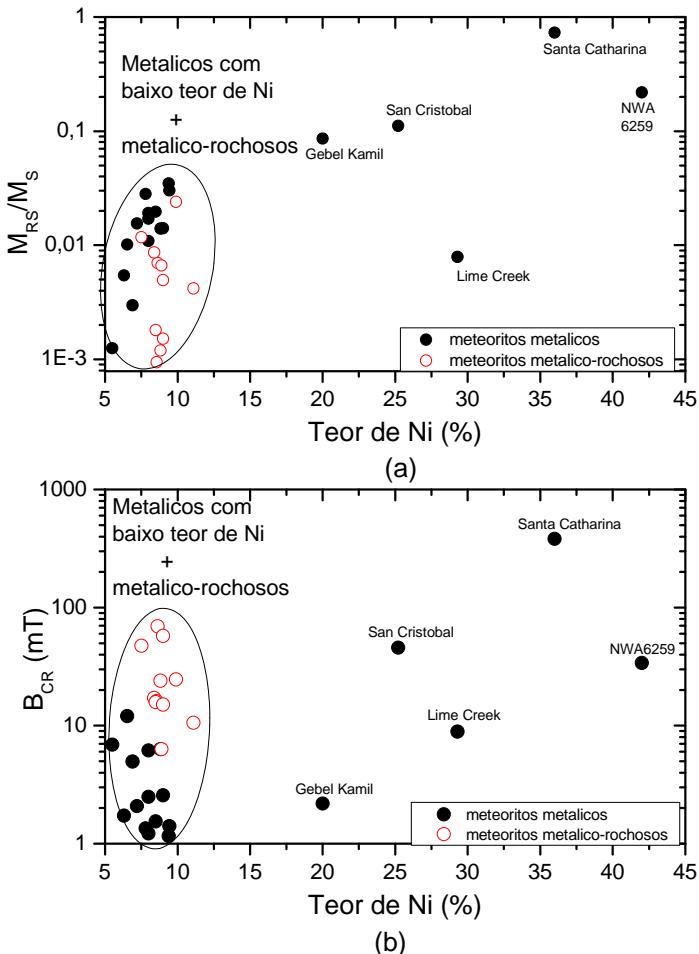


Figura II.7: Parâmetros de histerese vs conteúdo de Ni do metal de meteoritos metálicos e metálico-rochosos (a) M_{RS}/M_S vs. Ni, (b) B_{CR}/B_C vs. Ni. M_{RS} : magnetização remanente, M_S : magnetização de saturação, B_{CR} : coercividade da remanência, B_C : coercividade.

C - Curvas de magnetização remanente isotérmica

Na Figura II.8 são mostradas as curvas de magnetização remanente isotérmica (MRI) direta e inversa, suas respectivas derivadas assim como a análise das componentes de coercividade (vide §II.2.4) dos meteoritos metálicos e metálico-rochosos. Uma combinação de até três curvas do tipo log-normal foi utilizada para descrever as curvas MRI (parâmetros de ajuste, Tabela II.5). Na maioria das amostras uma componente adicional (não mostrada) foi utilizada para levar em conta a assimetria (*skewness*) da distribuição de coercividade. Heslop et al. (2004) mostraram que interações magnéticas influenciam a forma das curvas MRI,

causando assimetria e deslocamentos da distribuição levando à introdução de componentes espúrias na descrição das curvas MRI.

A partir das derivadas das curvas MRI foi possível identificar três populações distintas de coercividade, centradas em $\sim < 5$ mT (Componente 1), 5 – 130 mT (Componente 2) e > 130 mT (Componente 3). A “Componente 1” pode ser atribuída à fase kamacita enquanto que a “Componente 3” pode ser associada à tetrataenita. Vale ressaltar que a identificação da kamacita é dificultada pela assimetria da distribuição que se estende até a região de baixos campos. Por fim, a componente intermediária (5 – 130 mT) é atribuída à taenita desordenada e/ou tetrataenita. A ampla faixa de variação de coercividade reflete a distribuição de tamanho de grão destes minerais ferromagnéticos, este efeito é ainda mais crítico para as amostras com silicatos. Por exemplo, Tarduno et al. (2012) mostraram que as olivinas dos palasitos contêm inclusões de Fe-Ni metálico visíveis e não visíveis à olho nu, que apresentam estrutura multidomínio (baixa coercividade) e monodomínio (alta coercividade), respectivamente.

Embora a espectroscopia Mössbauer seja mais sensível para a identificação das diferentes fases Fe-Ni, de forma geral, existe uma concordância entre as fases identificadas por meio da análise das curvas MRI e os espectros Mössbauer.

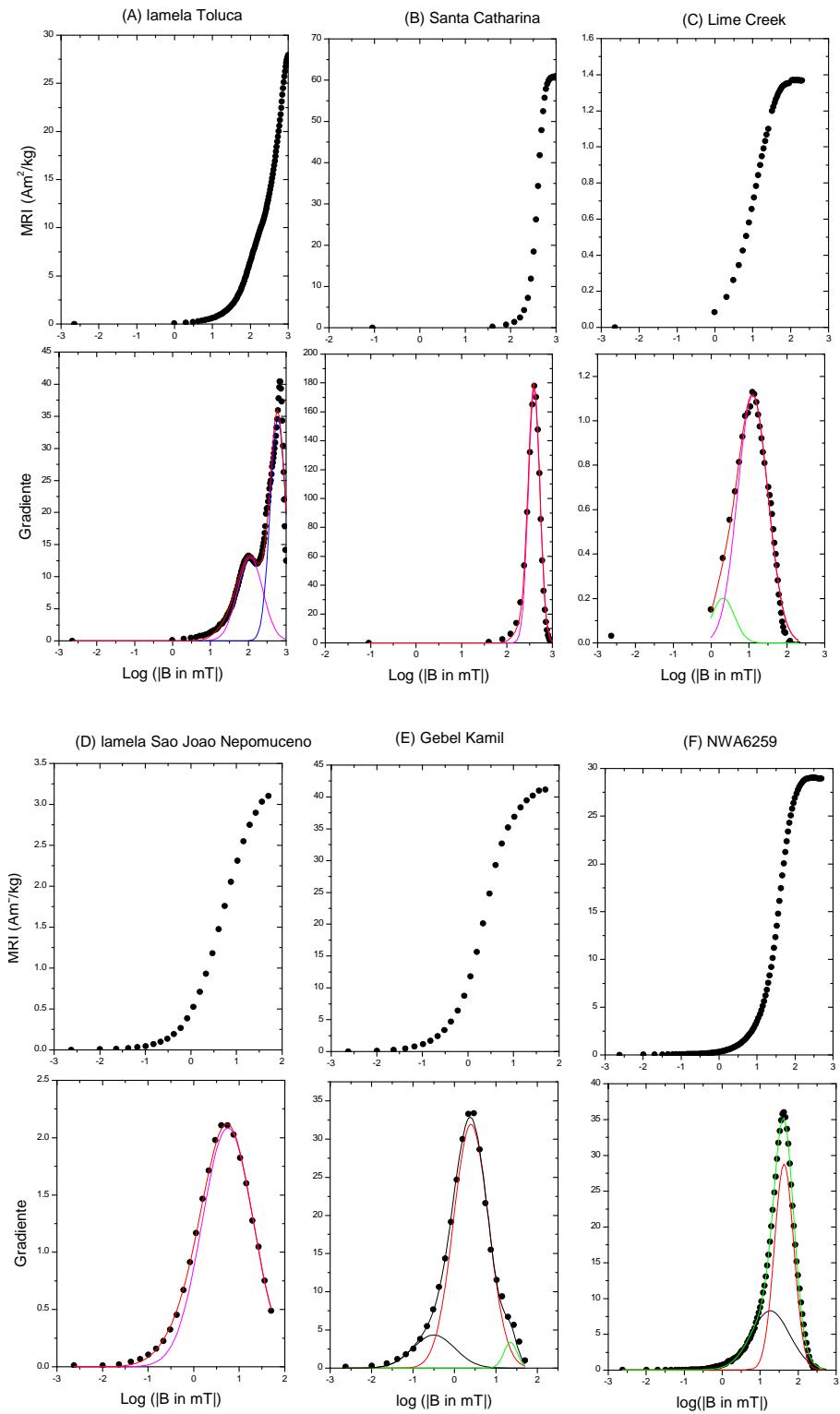


Figura II.8: Curvas de magnetização remanente isotérmica e análise de componentes de coercividade para meteoritos metálicos e metálico-rochosos. MRI: magnetização remanente isotérmica.

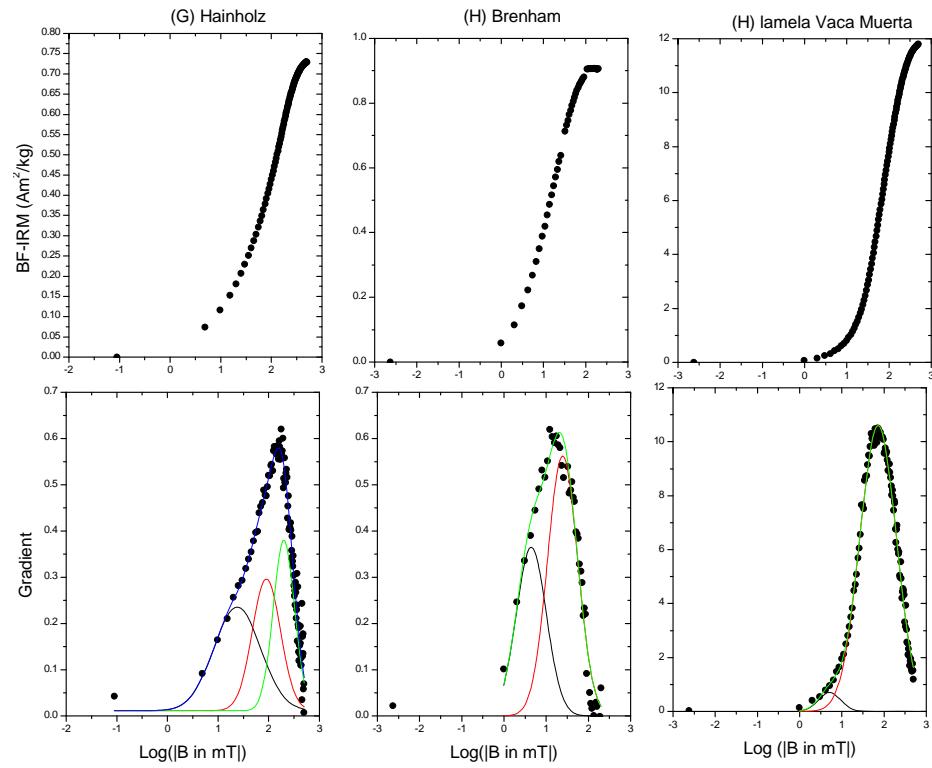


Figura II.8: *Continuação.*

Tabela II.5: Análise de componentes de coercividade para meteoritos metálicos e metálico-rochosos.

Amostras	Class.	Componente 1				Componente 2				Componente 3				Amostras	Class.	Componente 1				Componente 2			
		B _{1/2} (mT)	DP (mT)	B _{1/2} (mT)	DP (mT)			B _{1/2} (mT)	DP (mT)														
Landes	IAB-MG	4,5	2,9	33,9	1,5	-	-			Gebel Kamil	ungrouped	-	-	25,1	1,5	-	-						
lamela Toluca	IAB-sLL	-	-	112,2	2,2	602,6	1,6			NWA6259	"unknown"	-	-	42,7	1,8	-	-						
San Cristobal	IAB-ung	-	-	125,9	3,1	-	-			Hainholz	Mes-A4	-	-	60,3	2,5	182,0	1,9						
Lime Creek	IAB-ung	-	-	12,6	2,5	-	-			Crab Orchard	Mes-A1	-	-	70,8	1,8	158,5	1,5						
Santa Catharina	IAB-ung	-	-	-	-	398,1	1,3			Estherville	Mes-A3/4	-	-	61,7	2,2	-	-						
Cratheus	IIC	4,5	3,0	-	-	-	-			Lowicz	Mes-A3	-	-	69,2	3,5	-	-						
Itutinga	IIIAB	3,6	3,2	-	-	-	-			Vaca Muerta	Mes-A1	-	-	97,7	1,7	-	-						
Nova Petropolis	IIIAB	2,0	3,1	31,6	1,3	-	-			lamela Vaca Muerta		-	-	63,1	2,7	-	-						
São João Nepomuceno (SJN)	IVA-an	1,8	2,7	30,9	1,4	-	-			ALHA77219	Mes-B1	-	-	33,9	2,0	147,9	2,0						
lamela SJN		-	-	5,6	3,7	-	-			Imilac	PMG-an	-	-	81,3	2,4	-	-						
Vitória da Conquista	IVA	1,4	3,0	30,2	1,3	-	-			Brenham	PMG	-	-	24,6	2,3	-	-						
Tucson	ungrouped	2,0	2,3	30,9	1,3	-	-			Krasnojarsk	PMG-an	-	-	9,5	2,7	-	-						

II.3.4 Tratamento térmico e propriedades magnéticas

Os parâmetros de histerese da amostra Santa Catharina não tratada termicamente (Figura II.9, Tabela II.6), assim como os resultados de espectroscopia Mössbauer (vide §II.3.1), indicam que a tetrataenita é a principal fase ferromagnética. Portanto, qualquer alteração nos parâmetros de histerese das amostras tratadas termicamente será interpretada como resultado da alteração das propriedades magnéticas da tetrataenita.

Curvas de histerese em campos de até 10 T realizadas no meteorito Santa Catharina indicam que a magnetização da tetrataenita não atinge seu valor de saturação em 1 T (Figura II.9a). De fato, M_S em 1T é subestimado em 21% e 43% ao longo do eixo fácil e difícil de magnetização, respectivamente, quando comparada com M_S em 10T ($\sim 102 \text{ Am}^2/\text{kg}$). Assim, em média, considerando os valores das direções fácil/difícil, M_S em 1T é subestimado em $\sim 32\%$. Contrariamente, durante o tratamento térmico tetrataenita é transformada em taenita desordenada (Figura II.9b e II.9d), cuja saturação é prontamente alcançada em 1T (Wasilewski, 1988) e, consequentemente, provocando o aumento de $M_S \sim 32\%$ (faixa de 21 – 43%) das amostras tratadas termicamente. Entretanto, este aumento “aparente” é provavelmente um artefato experimental devido à não-saturação da tetrataenita em campos de até 1T. De fato, este quadro está em concordância com o aumento máximo “aparente” de M_S que é observado durante os experimentos de aquecimento: $26 \pm 13\%$, calculado como sendo a média⁴ da diferença entre o valor inicial e final de M_S em cada ciclo de aquecimento. Isto sugere que M_S é aproximadamente constante, apesar do artefato experimental que leva ao aumento aparente de M_S . Além disso, indica que óxidos de ferro não estão sendo produzidos durante o tratamento térmico. A formação de óxidos decresceria os valores de M_S , dado que a magnetização de

⁴ Não foram incluídos neste cálculo os experimentos abaixo de 450 °C em que completa desordem não foi alcançada.

saturação dos óxidos é menor que a do metal Fe-Ni. Por exemplo, magnetita possui $M_S \sim 92$ Am²/kg enquanto que a taenita apresenta $M_S \sim 150$ Am²/kg (Funaki et al., 1986; Hunt et al., 1995). Uma avaliação da magnetização de saturação da tetrataenita (M_S^{TT}) pode ser feita levando em conta a fração em peso de tetrataenita (~ 60%) presente no meteorito Santa Catharina, assim como sua magnetização de saturação ($M_S = 102$ Am²/kg). Estima-se $M_S^{TT} \sim 170$ Am²/kg, em concordância com o valor ~ 160 Am²/kg medido para a liga FeNi ordenada produzida por irradiação de nêutrons (Néel et al., 1964).

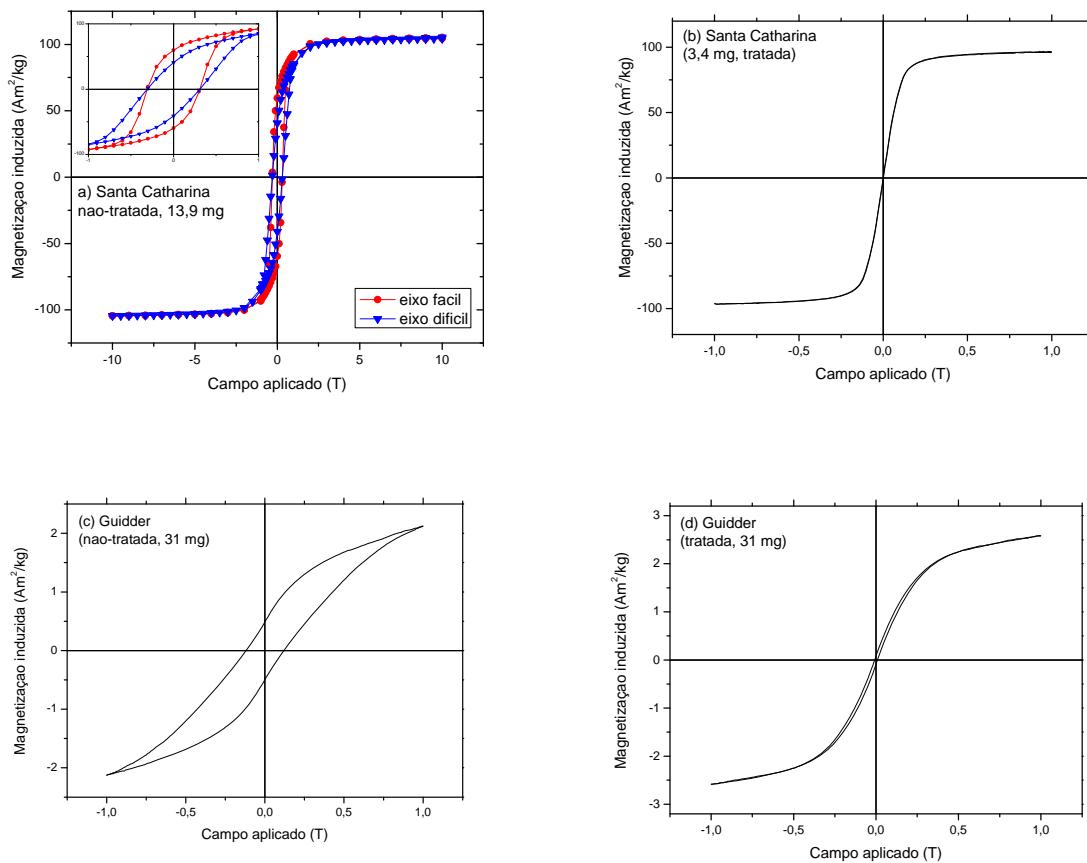


Figura II.9: Curvas de histerese a temperatura ambiente (a) Santa Catharina “não-tratada”, medida em campos de até 10T ao longo dos eixos fácil/difícil. O gráfico “insert” é um zoom da região entre -1T e +1T, (b) Santa Catharina tratada a 600 °C por ~ 18 horas, (c) Guidder “não-tratada” and (d) Guidder tratada a 500 °C por ~ 12 horas. (b), (c) and (d) curvas medidas em campos de até 1T.

Tabela II.6: Tratamento térmico e parâmetros de histerese para os meteoritos Santa Catharina e Guidder. B_C : coercividade, B_{CR} : coercividade da remanência, M_S : magnetização de saturação, M_{RS} : magnetização remanente.

Amostra	Tempo de aquecimento (min)	Tempo total aquecimento (min)	B_c (mT)	B_{CR} (mT)	M_S (Am^2/Kg)	M_{RS} (Am^2/Kg)	B_{CR}/B_C	M_{RS}/M_S
Santa Catharina 1 300 °C	-	-	309	405	78,3	47,2	1,31	0,60
	10	10	271	385	80,6	40,6	1,42	0,50
	30	40	311	396	64,6	39,6	1,27	0,61
	60	100	329	406	75,2	47,7	1,23	0,63
	3880	3980	280	382	77,1	40,0	1,36	0,52
	4270	8250	283	382	81,4	43,1	1,35	0,53
	5940	14190	297	387	80,9	47,3	1,30	0,58
	11880	26070	305	374	80,9	48,5	1,23	0,60
Santa Catharina 2 400 °C	-	-	293	359	85,7	52,6	1,22	0,61
	10	10	251	331	83,5	47,9	1,32	0,57
	20	30	262	332	79,9	50,1	1,27	0,63
	40	70	259	326	81,7	50,2	1,26	0,61
	80	150	223	307	79,3	43,1	1,38	0,54
	160	310	237	316	82,7	48,3	1,33	0,58
	160	470	254	310	82,9	53,4	1,22	0,64
	345	815	226	302	86,1	48,1	1,34	0,56
	1395	2210	219	283	85,8	49,1	1,30	0,57
	1105	3315	182	274	83,1	39,7	1,50	0,48
	4175	7490	197	261	86,9	48,4	1,32	0,56
	5400	12890	170	238	87,0	45,7	1,40	0,53
	5940	18830	142	217	90,8	42,5	1,53	0,47
	5940	24771	134	210	84,5	44,8	1,57	0,53
	11880	36651	134	196	88,2	44,1	1,46	0,50
	17820	54471	113	177	86,8	39,1	1,57	0,45

Tabela II.6: *Continuação.*

Amostra	Tempo de aquecimento (min)	Tempo total aquecimento (min)	B _c (mT)	B _{CR} (mT)	M _S (Am ² /Kg)	M _{RS} (Am ² /Kg)	B _{CR/B_C}	M _{RS/M_S}
Santa Catharina 3 450 °C	-	-	297	377	69,9	40,4	1,27	0,58
	10	10	254	336	68,9	39,2	1,33	0,57
	10	20	259	336	58,4	33,9	1,30	0,58
	20	40	223	318	70,1	36,8	1,43	0,52
	40	80	181	295	64,3	27,6	1,63	0,43
	80	160	175	298	64,2	27,1	1,71	0,42
	160	320	173	277	76,9	34,6	1,60	0,45
	1105	1425	94	193	78,9	25,6	2,06	0,32
	3840	5265	11	43	79,7	5,6	3,80	0,07
	3815	9080	4	24	80,0	2,4	6,03	0,03
Santa Catharina 4 475 °C	-	-	282	368	83,9	47,9	1,31	0,57
	10	10	178	277	85,2	42,3	1,56	0,50
	10	20	164	256	80,0	36,9	1,56	0,46
	20	40	144	232	80,5	38,2	1,61	0,47
	30	70	109	201	80,9	32,4	1,85	0,40
	30	100	107	192	84,3	33,8	1,79	0,40
	40	140	93	174	89,5	35,2	1,86	0,39
	40	180	92	174	84,6	27,6	1,90	0,33
	60	240	72	139	81,1	29,3	1,94	0,36
	60	300	60	132	82,9	23,1	2,20	0,28
	375	675	15	41	81,5	10,9	2,72	0,13
	975	1650	4	19	94,7	3,6	4,65	0,04

Tabela II.6: *Continuação.*

Amostra	Tempo de aquecimento (min)	Tempo total aquecimento (min)	B_c (mT)	B_{CR} (mT)	M_s (Am^2/Kg)	M_{RS} (Am^2/Kg)	B_{CR}/B_c	M_{RS}/M_s
Santa Catharina 5 500 °C	-	-	283	351	83,1	48,7	1,24	0,59
	5	5	182	318	79,7	34,5	1,75	0,43
	5	10	167	268	77,9	36,4	1,60	0,47
	5	15	125	204	80,3	34,9	1,63	0,43
	5	20	122	183	81,6	38,4	1,50	0,47
	10	30	114	175	81,9	38,1	1,53	0,47
	20	50	58	104	81,8	30,9	1,80	0,38
	20	70	36	75	82,0	23,6	2,09	0,29
	35	105	18	47	82,2	15,5	2,57	0,19
	35	140	10	33	85,1	10,3	3,21	0,12
	60	200	5	21	85,3	5,5	4,16	0,06
	60	260	4	18	83,9	3,8	4,53	0,05
Santa Catharina 6 550 °C	-	-	320	401	87,3	55,1	1,25	0,63
	3	3	54	134	89,9	19,1	2,46	0,21
	3	6	14	56	89,1	6,2	4,05	0,07
	3	9	6	34	91,0	3,5	5,85	0,04
	3	12	4	29	90,3	2,6	6,54	0,03
	5	17	4	28	92,4	2,3	6,66	0,03
	10	27	4	27	88,1	2,2	6,89	0,03
	30	57	3	29	94,9	1,8	8,43	0,02
	140	197	2	31	97,6	1,2	13,13	0,01

Tabela II.6: *Continuação.*

Amostra	Tempo de aquecimento (min)	Tempo total aquecimento (min)	B _c (mT)	B _{CR} (mT)	M _S (Am ² /Kg)	M _{RS} (Am ² /Kg)	B _{CR/Bc}	M _{RS/M_S}
Santa Catharina 7 600 °C	-	-	297	386	78,8	45,0	1,30	0,57
	3	3	4	18	86,5	4,2	4,18	0,05
	3	6	3	18	83,3	2,6	5,41	0,03
	5	11	3	20	84,2	2,3	6,99	0,03
	10	21	2	18	86,9	1,7	8,63	0,02
	15	36	2	19	91,1	1,1	10,62	0,01
	30	66	1	20	93,0	0,9	18,55	0,01
	60	126	1	18	92,9	0,8	19,83	0,01
	960	1086	1	18	96,3	0,6	28,11	0,01
Guidder 500 °C	-	-	119	400	2,1	0,5	3,35	0,23
	5	5	98	360	2,2	0,5	3,69	0,21
	5	10	88	349	2,0	0,4	3,98	0,19
	5	15	79	335	2,1	0,4	4,23	0,18
	5	20	72	322	2,1	0,4	4,46	0,17
	10	30	62	304	2,1	0,3	4,93	0,15
	20	50	48	268	2,4	0,3	5,63	0,13
	20	70	38	237	2,2	0,2	6,26	0,11
	35	105	27	189	2,3	0,2	6,94	0,09
	35	140	19	146	2,5	0,2	7,56	0,06
	60	200	13	102	2,5	0,1	7,67	0,05
	60	260	10	84	2,5	0,1	8,28	0,04
	120	380	9	75	2,6	0,1	8,82	0,03
	360	740	7	67	2,6	0,1	9,83	0,03

A Figura II.10 mostra a coercividade (B_{CR} and B_C) e a magnetização remanente do meteorito Santa Catharina, em função das diferentes temperaturas e durações do tratamento térmico (Tabela II.6). A 300 °C, B_{CR} e B_C são aproximadamente estáveis (Figura II.10a e II.10b). Por outro lado, a temperaturas acima de 300 °C, B_{CR} e B_C decrescem progressivamente de forma que quanto maior a temperatura maior a velocidade deste decréscimo (Fig. 2). Por exemplo, a 400 °C são necessários ~30 dias para que B_{CR} e B_C decresçam cerca de 50%, enquanto que a 550 e 600 °C são necessário ~10 e ~3 min, respectivamente, para que B_{CR} e B_C decresçam cerca de 90%. O decréscimo da coercividade a temperaturas acima de 300 °C é acompanhado pelo decréscimo da razão M_{RS} (Figura II.10c). Estes resultados estão sumarizados no mapa de cores (Figura II.11), que mostra a evolução temporal/térmica das razões B_{CR}/B_{CR}^0 e M_{RS}/M_{RS}^0 para o meteorito Santa Catharina, onde B_{CR}^0 e M_{RS}^0 : coercividade da remanência e magnetização remanente iniciais (i.e. da amostra não tratada termicamente).

Com o intuito de verificar se a evolução temporal/térmica das propriedades magnéticas da tetrataenita independe do tipo de meteorito analisado, experimentos de aquecimento (500 °C) foram realizados com o meteorito rochoso Guidder (vide §II.2.5). Dentre os rochosos, Guidder é um dos meteoritos que melhor expressa as propriedades magnéticas da tetrataenita (Gattacceca et al., 2014). A comparação entre as propriedades magnéticas em função do tempo de aquecimento a 500 °C para os meteoritos Guidder e Santa Catharina é feita na Figura II.12. É importante ressaltar que no momento em que a tetrataenita do meteorito Santa Catharina é completamente desordenada (~ 200 min), a coercividade da remanência associada ao meteorito Guidder torna-se aproximadamente estável. As implicações deste resultado serão discutidas no Cp. IV.

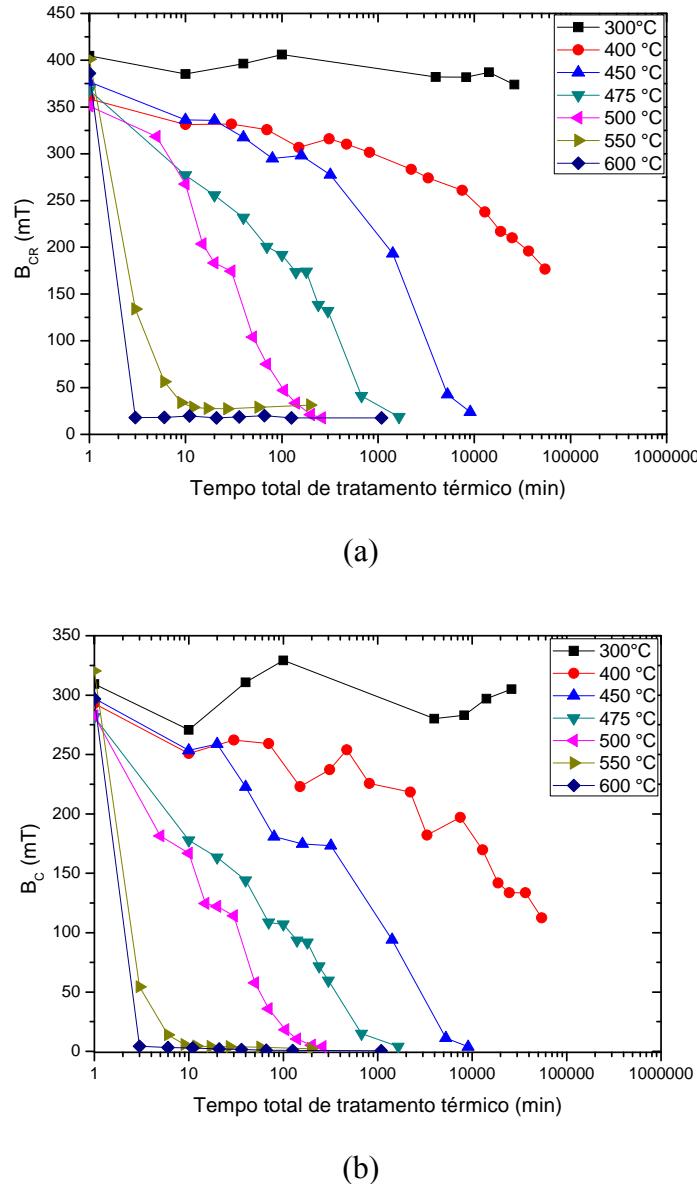
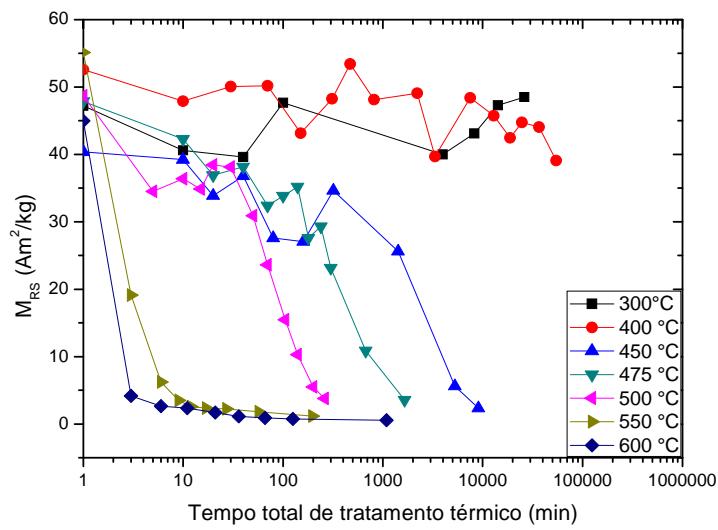


Figura II.10: Parâmetros de histerese vs duração cumulativa do tratamento térmico (entre 300°C e 600°C) para o meteorito Santa Catharina: (a) Coercividade da remanência (B_{CR}), (b) Coercividade (B_C) e (c) M_{RS} . M_{RS} : magnetização remanente, M_{RS}^0 : magnetização remanente inicial.



(c)

Figura II.10: *Continuação*.

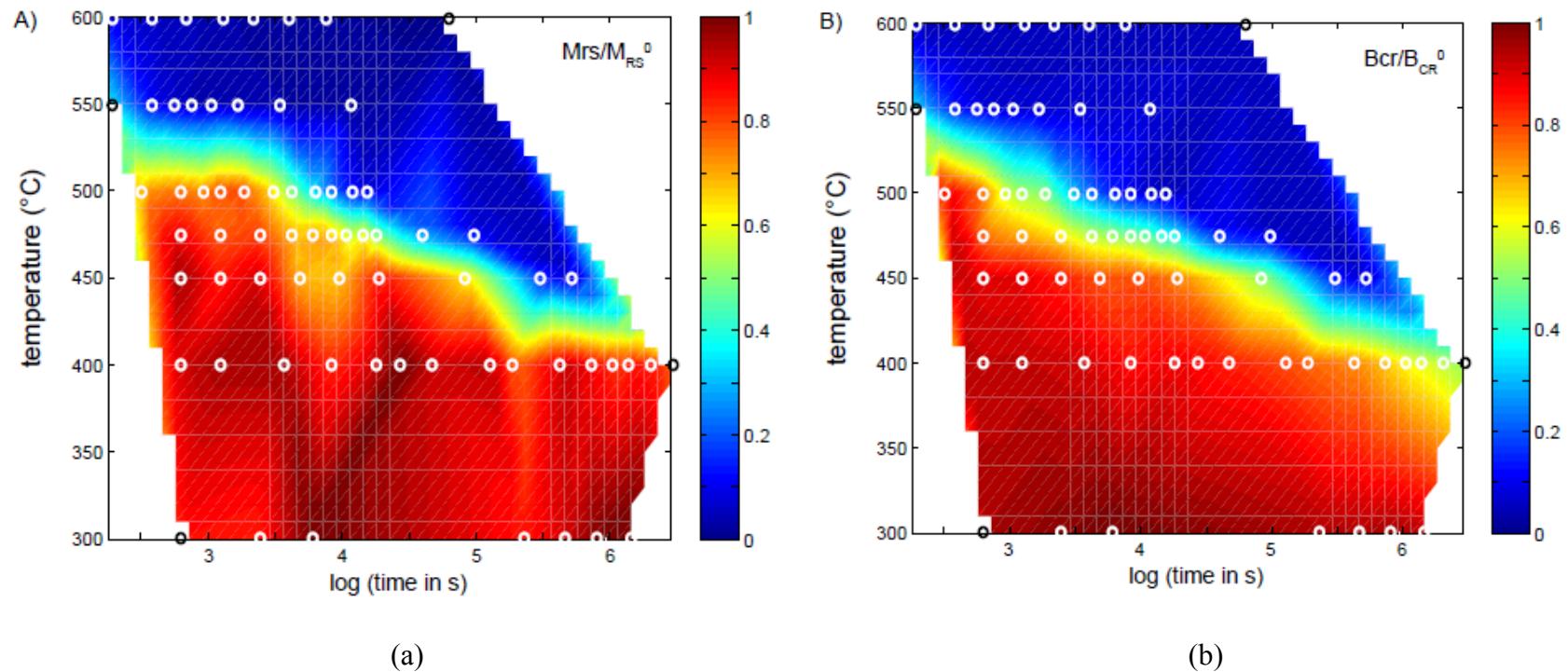


Figura II.11: Mapa da evolução temporal/térmica das razões (a) M_{RS}/M_{RS}^0 e (b) B_{CR}/B_{CR}^0 para o meteorito Santa Catharina. M_{RS} e M_{RS}^0 : magnetização remanente e magnetização remanente inicial, respectivamente. B_{CR} e B_{CR}^0 : coercividade da remanência e coercividade da remanência inicial, respectivamente.

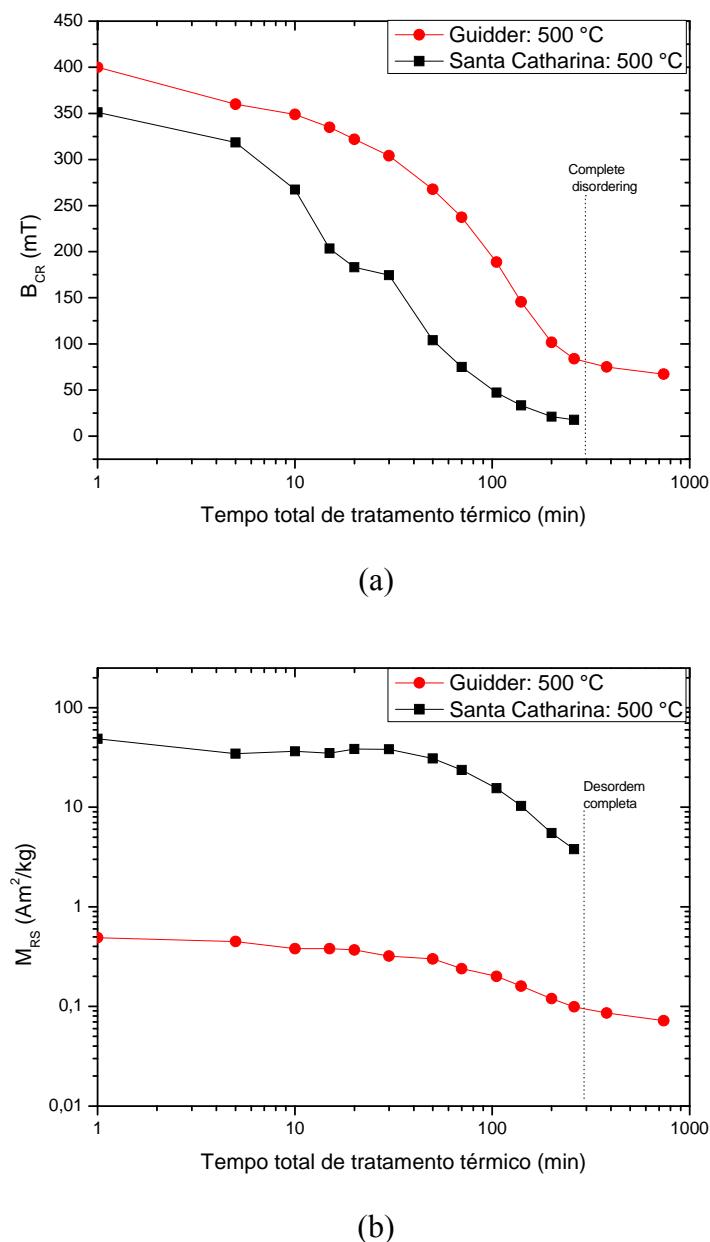


Figura II.12: Comparação entre os parâmetros de histerese dos meteoritos Santa Catharina e Guidder tratados termicamente a 500 °C: (a) Coercividade da remanência (B_{CR}) e (b) M_{RS}/M_{RS}^0 . M_{RS} e M_{RS}^0 : magnetização remanente e magnetização remanente inicial.

II.3.5 Microestrutura magnética: microscopias de imagem magneto-óptica e de força magnética

A – Microscopia de imagem magneto-óptica (MOI)

Os experimentos MOI somente foram realizados no meteorito Santa Catharina.

O processo de aquisição de magnetização remanente isotérmica do meteorito metálico Santa Catharina, em campos de 50 – 1000 mT, é mostrado na Figura II.13(a-l). A superfície analisada é mostrada em (l), uma imagem de microscopia óptica em luz refletida. Em (a), o estado de magnetização remanente natural, a matriz metálica exibe um padrão estriado (direção noroeste-sudeste, NO-SE) caracterizado por uma fraca assinatura magnética. Em (b) e (c), a matriz começa a ser magnetizada. O sinal magneto-óptico aumenta devido ao aumento da contribuição magnética ao longo da direção perpendicular ao plano da imagem. Não é possível afirmar se os sinais associados às inclusões são intrínsecos ou devido à interação com a matriz magnética. Em (d) - (i), um novo padrão de estrias surge e cruza perpendicularmente o padrão inicial (NO-SE). Pequenas inclusões granulares começam a ser magnetizadas, aparecendo na imagem como “pontos brancos”. Tais inclusões exibem estruturas lineares paralelas ao novo conjunto de estrias. Os campos superficiais nas inclusões de maior tamanho (provavelmente, schreibersita) estão apontados para dentro do plano da imagem (contraste escuro). Em (j) e (k), a imagem magneto-óptica se torna homogênea, o que poderia corresponder a um estado de saturação da área analisada. As pequenas inclusões granulares que antes apareciam como “pontos brancos” agora aparecem como “pontos escuros”, o que corresponde a uma inversão na direção de magnetização.

Estes resultados mostram que a técnica MOI pode ser uma ferramenta muito útil na descrição das características magnéticas de inclusões e diferentes fases presentes no material meteorítico.

Para uma completa descrição da mineralogia magnética do Santa Catharina, mais medidas MOI serão realizadas e, em seguida, correlacionadas à análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura e transmissão.

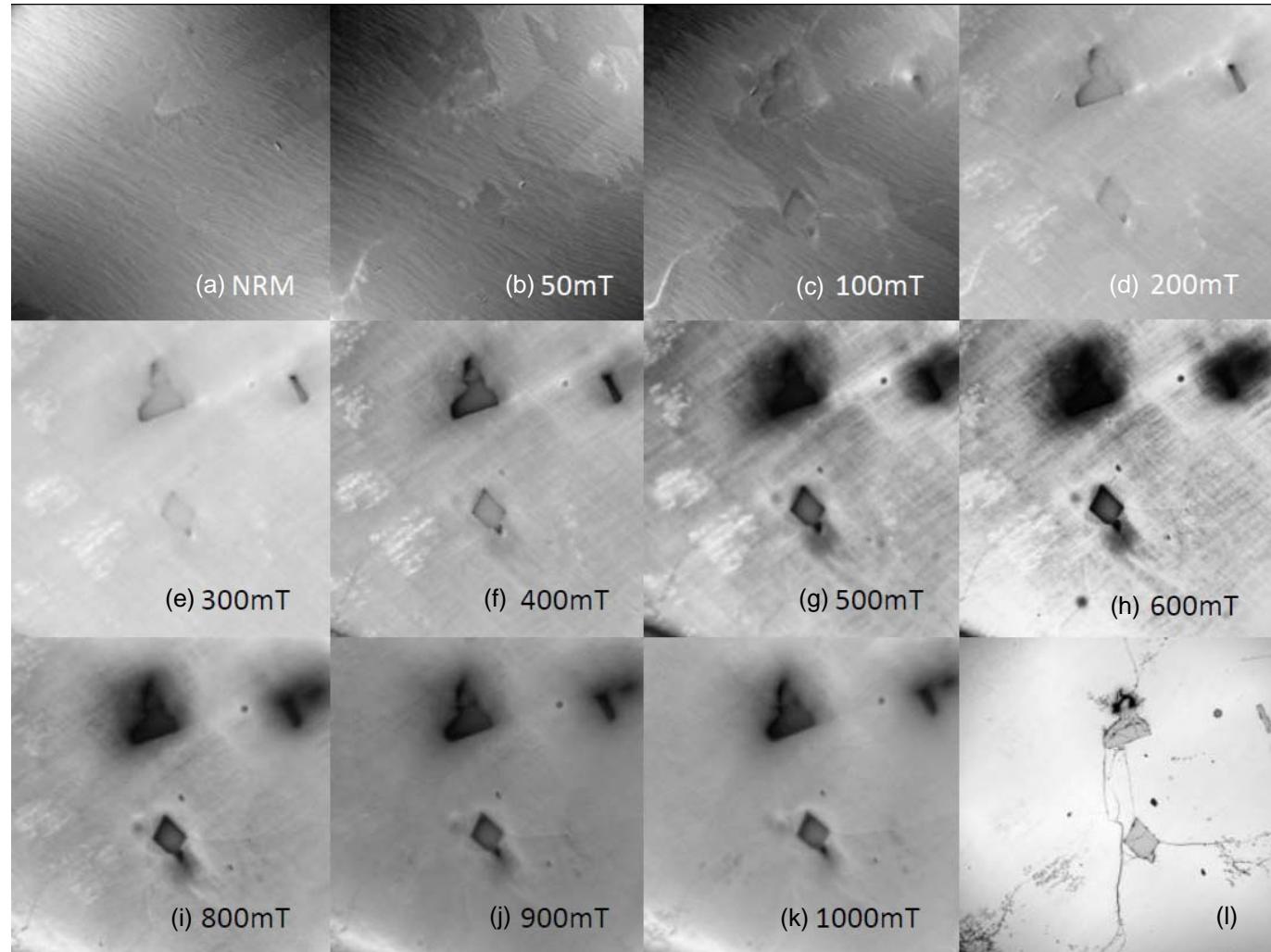


Figura II.13 – Imagem magneto-óptica do processo de aquisição de magnetização remanente isotérmica do meteorito metálico Santa Catharina, (a) NRM; em campos de 50 – 1000 mT (b – k); (l): imagem de microscopia óptica em luz refletida. NRM: magnetização remanente natural.

B – Microscopia de força magnética (MFM)

O contraste nas imagens magnéticas é produzido pela interação magnetostática entre a ponteira ferromagnética do suporte (*tip + cantilever*) e o campo (**B**) que emana da superfície da amostra. Em particular, a detecção do sinal é proporcional ao produto da magnetização da ponteira e a segunda derivada de **B**. Dado que as imagens foram obtidas com uma ponteira magnetizada ao longo da direção⁵ *z*, a resposta do MFM é sensível à segunda derivada de **B_z**. É importante notar que a técnica não fornece informações diretas sobre a distribuição (superficial) da magnetização. Entretanto, ela representa uma medida da componente do campo magnético local que emana de estruturas micromagnéticas resultantes de uma distribuição de polos magnéticos onde a magnetização diverge ou possui componente normal à superfície do meteorito.

As imagens associadas à topografia e ao sinal magnético de alguns dos meteoritos estudados são mostradas nas Figuras II.14-II.18. Em geral, as áreas que correspondem à kamacita (Figuras II.14a,b e II.15a,b) apresentam topografia mais regular que as áreas das lamelas de taenita (Figuras II.16a,b). A alta irregularidade observada nestas lamelas está associada às ilhas de tetrataenita que surgem em decorrência das transformações de fase que ocorrem na taenita durante lentos resfriamentos em temperaturas abaixo de 320 °C. A imagem magnética destas ilhas (Figura II.16c) sugere que a região possui direção de magnetização uniforme e (aproximadamente) perpendicular à superfície⁶. De forma geral, as imagens topográfica e magnética do meteorito metálico NWA6259 (Figura II.18) são similares às

⁵ Direção *z*: direção normal à superfície da amostra e paralela à direção de oscilação do conjunto suporte/ponteira (*tip/cantilever*).

⁶ Quando a magnetização da ponteira e a magnetização do domínio da amostra são perpendiculares à superfície analisada, a interação ponteira-amostra é atrativa (contraste claro) ou repulsiva (escuro) se a magnetização do domínio é paralela ou antiparalela à ponteira, respectivamente.

imagens da taenita do mesosiderito Lowicz (Figura II.16) e, portanto, podem ser interpretadas da mesma forma.

A orientação relativa entre as magnetizações da ponteira e amostra exerce grande influência na formação da imagem magnética. De fato, a diferença entre as imagens magnéticas da kamacita dos meteoritos Lowicz (Figura II.14c) e Quijingue (Figura II.15c) provavelmente está relacionada a este problema de orientação relativa.

A Figura II.18c mostra a estrutura de domínios de uma inclusão de schreibersita na matriz metálica do meteorito Santa Catharina. Dado que esta matriz consiste basicamente de tetrataenita, que possui alta coercividade e remanência, é possível que a estrutura de domínios mostrada na Figura II.18c seja um resultado da interação schreibersita-matriz.

Embora a técnica MFM seja útil na caracterização magnética de diferentes inclusões e fases presentes no material meteorítico, oferecendo uma resolução espacial maior que a microscopia magneto-óptica, uma interpretação das imagens é dificultada por diversos fatores como, por exemplo, orientação relativa da magnetização entre ponteira-amostra. Assim, para uma completa descrição da microestrutura magnética destes meteoritos mais medidas serão realizadas considerando: (1) as diferentes orientações relativas entre ponteira-amostra e (2) diferentes distância ponteira-amostra para avaliação da influência da ponteira na estrutura micromagnética da amostra e vice-versa (Pokhil e Moskowitz, 1996 e 1997).

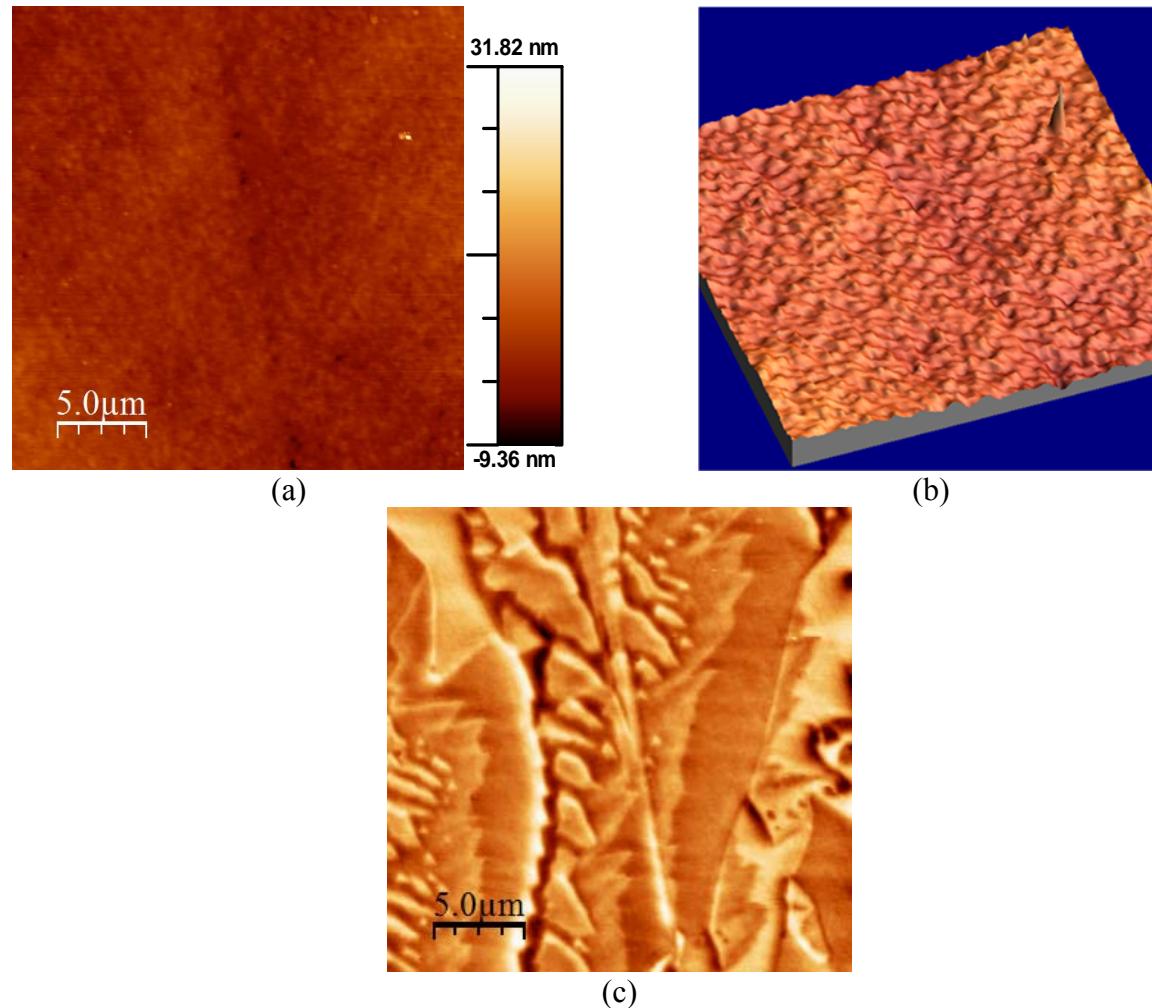


Figura II.14 – Microscopia de força magnética de região metálica (kamacita) do mesosiderito Lowicz: (a) topografia em 2D; (b)topografia em 3D; (c) imagem magnética. Área analisada: 25 x 25 μm .

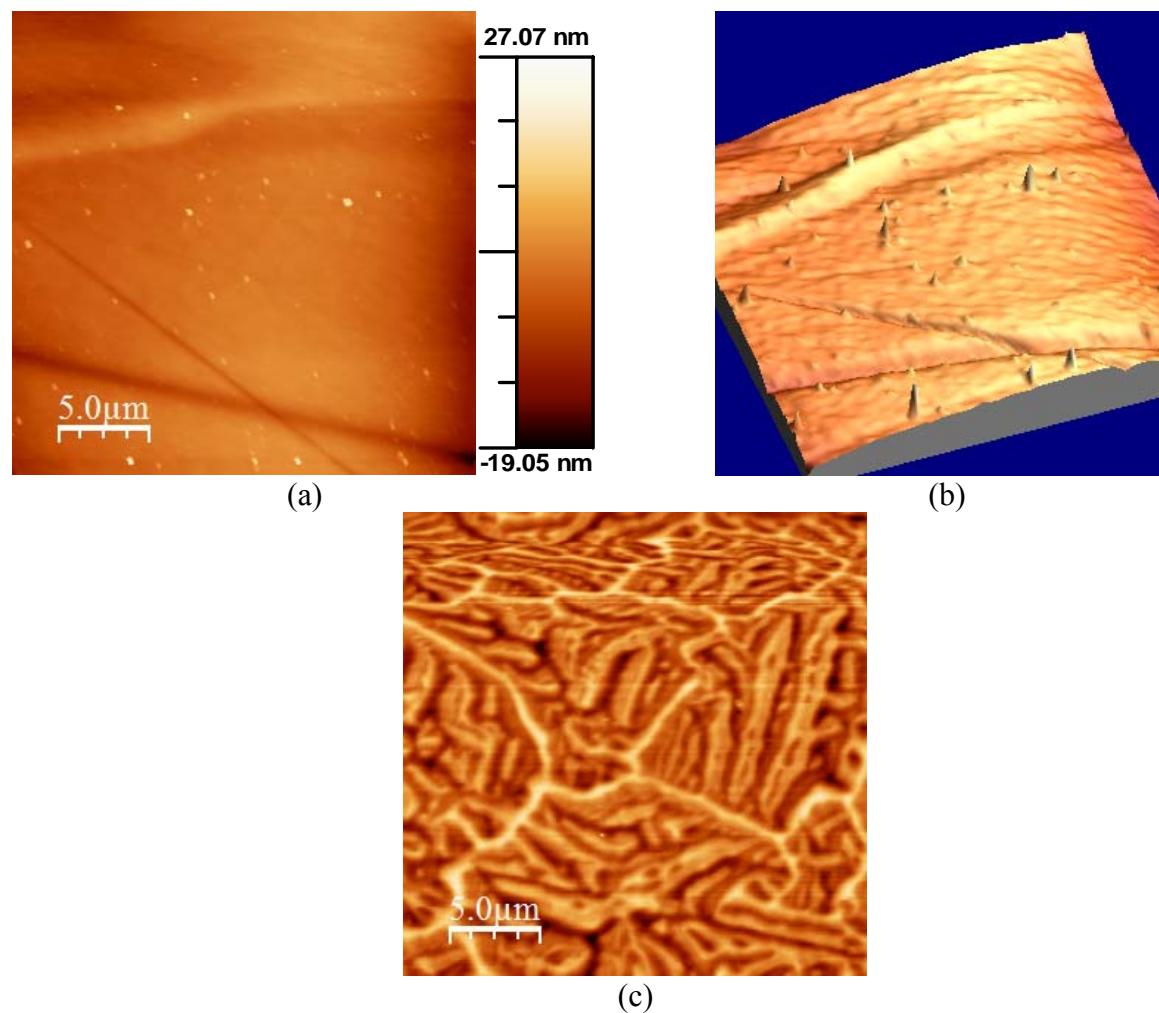


Figura II.15 – Microscopia de força magnética de região metálica (kamacita) do palasito Quijingue (a) topografia em 2D; (b)topografia em 3D; (c) imagem magnética. Área analisada: 25 x 25 μm .

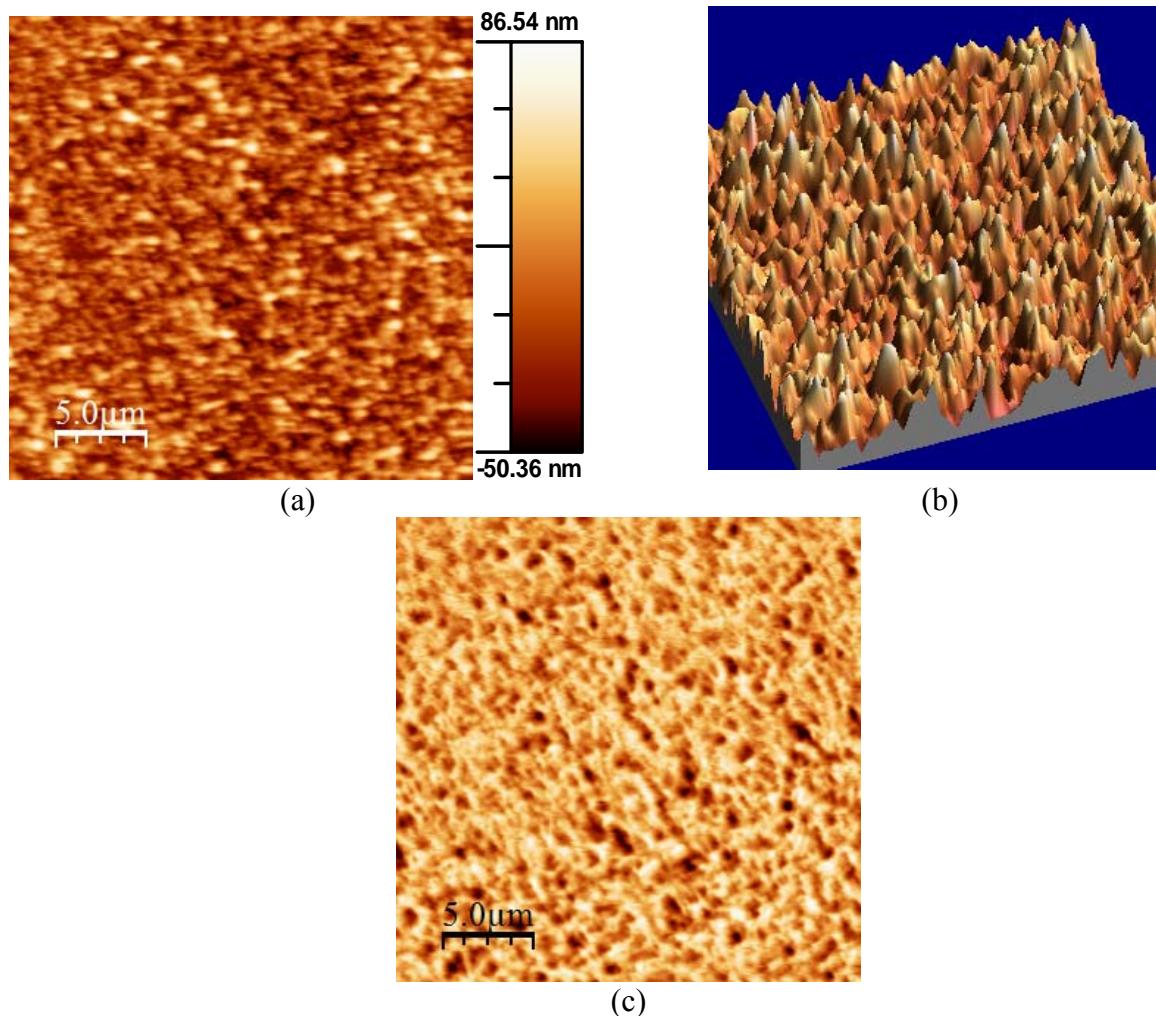


Figura II.16 – Microscopia de força magnética de região metálica (taenita) do mesosiderito Lowicz: (a) topografia em 2D; (b)topografia em 3D; (c) imagem magnética. Área analisada: 25 x 25 μm .

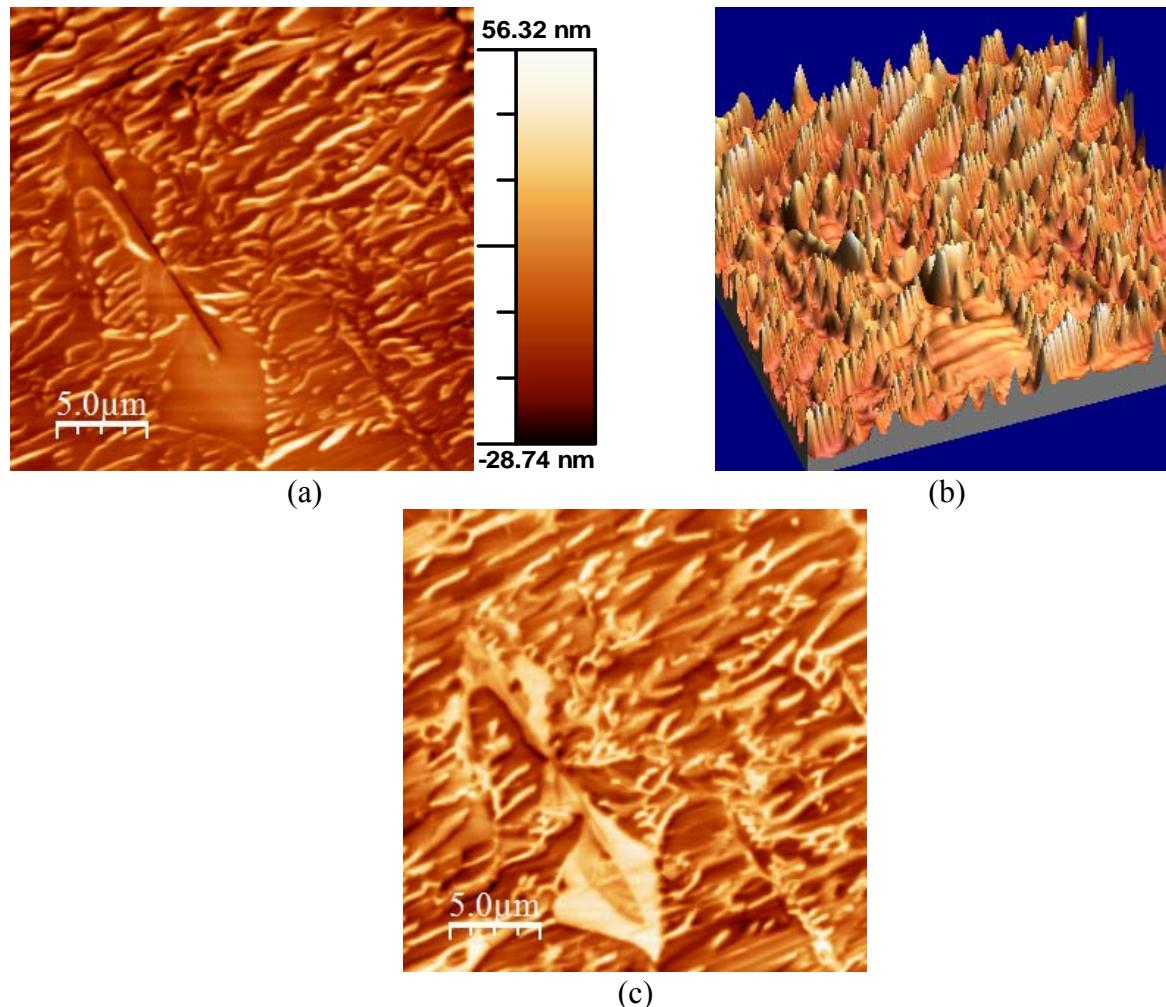


Figura II.17 – Microscopia de força magnética do meteorito metálico NWA 6259: (a) topografia em 2D; (b) topografia em 3D; (c) imagem magnética. Área analisada: 25 x 25 μm .

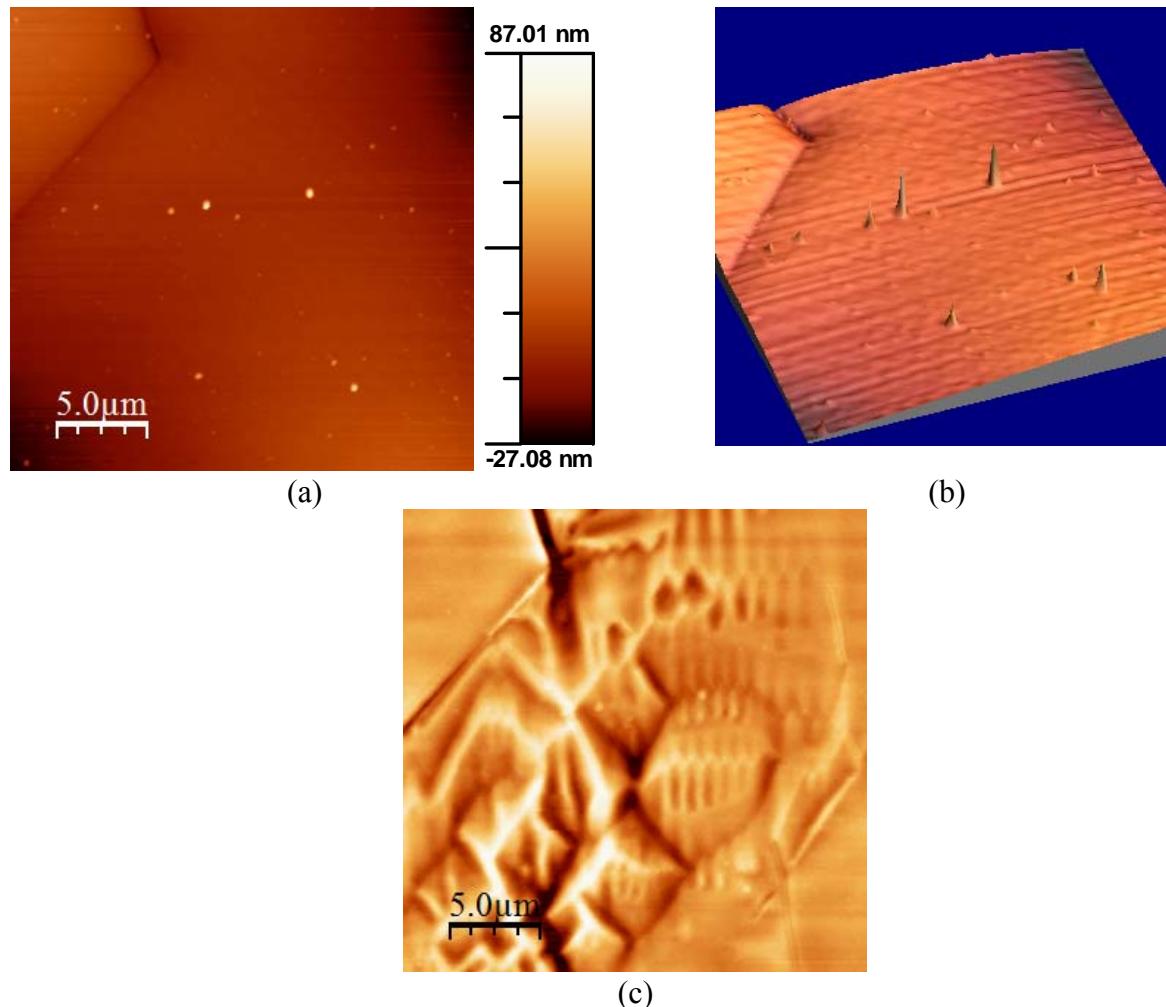


Figura II.18 – Microscopia de força magnética do meteorito metálico Santa Catharina, área analisada ($25 \times 25 \mu\text{m}$) corresponde ao mineral schreibersita: (a) topografia em 2D; (b) topografia em 3D; (c) imagem magnética.

II.4 Referências

- Benedix G. K., McCoy T. J., Keil K. and Love S. G. 2000. A petrologic study of the IAB iron meteorites: Constraints on the formation of the IAB-Winonaite parent body. *Meteoritics and Planetary Science* 35: 1127-1141.
- Bezaeva N. S., Gattaccea J., Rochette P., Sadykov R. A. and Trukhin I. 2010. Demagnetization of terrestrial and extraterrestrial rocks under hydrostatic pressure up to 1.2 GPa. *Physics of Earth and Planetary Interiors* 179:7 – 20.
- Brand, R.A.: Normos-90: Mössbauer Fitting Package User's Guide. Universität Duisburg, Duisburg (1994).
- Buchwald V. F. 1975. Handbook of iron meteorites, vol 2. University of California Press, Berkeley, 1418 pp.
- Carvalho W. P., Rios D. C., Conceição H., Zucolotto M. E. e D'Orazio M. 2011. O meteorite Bendegó: história, mineralogia e classificação química. *Revista Brasileira de Geociências* 41: 141-156.
- Clarke R. S. and Scott E. R. D. 1980. Tetrataenite – ordered FeNi, a new mineral in meteorites. *American Mineralogist* 65: 624-630.
- Crangle J. and Hallam G. C. 1963. The magnetization of face-centered cubic and body-centered cubic iron + nickel alloys reviewed. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 272:119-132.
- Digital Instruments 1996. Magnetic force microscopy. *Digital Instruments Support Notes* 229, Rev B: 1-17.
- D'Orazio M., Folco L., Zeoli A. and Cordier C. 2011. Gebel Kamil: The iron meteorite that formed the Kamil crater (Egypt). *Meteoritics and Planetary Science* 46: 1179-1196.
- Danon J., Scorzelli R. B., Souza Azevedo I., Laugier J. and Chamberod A. 1980. Santa Catharina meteorite and phase composition of irradiated Fe-Ni invar alloys. *Nature* 284: 537-538.
- Danon J. and Scorzelli R. B. 1985. Fe-Ni alloy phases in iron meteorites of high Ni content. *Meteoritics* 20: 631.

- Dyar M. D., Agresti D. G., Schaefer M. W., Grant C. A. and Sklute E. C. 2006. Mössbauer spectroscopy of earth and planetary materials. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 34:83-125.
- Fabian K. 2006. Approach to saturation analysis of hysteresis measurements in rock magnetism and evidence for stress dominated magnetic anisotropy in young mid-ocean ridge basalt. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 154:299-307.
- Funaki M., Nagata T. and Momose K. 1981. Natural remanent magnetizations of chondrules, metallic grains and matrix of an Antarctic chondrite, ALH-769. *Memoirs of National Institute of Polar Research, special issue* 20: 300-315.
- Funaki M., Nagata T. and Danon J. A. 1986. Magnetic properties of lamellar tetrataenite in Toluca iron meteorite. *Memoirs of National Institute of Polar Research. Special issue* 41: 382-393.
- Funaki M. and Danon J. 1998. Characteristics of natural remanent magnetizations of Nova Petrópolis iron meteorite (II). *Antarctic Meteorite Research* 11: 189-201.
- Gattacceca J., Rochette P., Gounelle M. and van Ginneken, M. 2008. Magnetic anisotropy of HED and Martian meteorites and implications for the crust of Vesta and Mars. *Earth and Planetary Science Letters* 270:280-289.
- Gattacceca J., Suavet C., Rochette P., Weiss B. P., Winklhofer M., Uehara M. and Friedrich J. 2014. Metal phases in ordinary chondrites: magnetic hysteresis properties and implications for thermal history. *Meteoritics and Planetary Science* 49: 652 - 676.
- Guimarães A. P. 2009. Principles of Nanomagnetism. Springer, Berlin. 184 pp
- Heslop D., Dekkers M. J., Kruiver P. P. and van Oorschot I. H. 2002. Analysis of isothermal remanent magnetization acquisition curves using the expectation-maximization algorithm. *Geophysical Journal International* 148:58-64.
- Heslop D., McIntosh G. and Dekkers M. J. 2004. Using time- and temperature-dependent Preisach models to investigate the limitations of modelling isothermal remanent magnetization acquisition curves with cumulative log Gaussian functions. *Geophysical Journal International* 157:55-63.

- Hunt C. P., Moskowitz B. M. and Banerjee S. K. 1995. Magnetic properties of rocks and minerals. In: *Rock Physics and Phase Relations - A Handbook of Physical Constants*. American Geophysical Union, Washington, pp 189-204.
- Jackson M. 2007. Isothermal remanent magnetization. In: *Encyclopedia of geomagnetism and paleomagnetism*. Springer, The Netherlands, pp 589 - 594.
- Jain A. V. e Lipschutz M. E. 1969. Shock histories of hexahedrites and Ga-Ge group III octahedrites. *Meteorite Research*, ed. P.M.Millman, D.Reidel, Dordrecht-Holland, 1969, p.780.
- Jain A. V. e Lipschutz M. E. 1970. On preferred disorder and the shock history of chemical group IVA meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34: 883 – 892.
- Jain A.V. e Lipschutz M.E. 1973. Shock history of mesosiderites. *Nature Physical Science*, 242, p.26.
- Kracher A., Willis J. e Wasson J. T. 1980. Chemical classification of iron meteorites: IX. A new group (IIF), revision of IAB and IIICD, and data on 57 additional irons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44: 773-787.
- Kruiver P. P., Dekkers M. J., Heslop D. 2001. Quantification of magnetic coercivity components by the analysis of acquisition curves of isothermal remanent magnetisation. *Earth and Planetary Science Letters* 189: 269-276.
- Lutterotti L., Mathies S. e Wenk H. R. 1999. MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction. *IUCr: Newsletter of the CPD* 21: 14 – 15.
- Lovering J. F. and Parry L. G. 1962. Thermomagnetic analysis of co-existing nickel iron metal phases in iron meteorites and the thermal histories of the meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 26: 361 – 382.
- Lafleur L. D., Goodman C. D. and King E. A. 1968. Mössbauer investigation of shocked and unshocked iron meteorites and fayalite. *Science* 162: 1268-1270.
- Lewis L. H., Mubarok A., Poirier E., Bordeaux N., Manchanda P., Kashyap A., Skomski R., Goldstein J., Pinkerton F. E., Mishra R. K., Kubic Jr R. C. and Bramak K. 2014. Inspired by nature: investigating tetrataenite for permanent magnet applications. *Journal of Physics: Condensed Matter* 26: 064213.

- Malvin D. J., Wang D. e Wasson J. T. 1984. Chemical classification of iron meteorites: X. Multielement studies of 43 irons, resolution of group IIIIE from IIIAB, and evaluation of Cu as a taxonomic parameter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48: 785-804.
- McIntosh G., Rolph T. C., Shaw J. and Dagley P. 1996. A detailed record of normal-reversed-polarity transition obtained from a thick loess sequence at Jiuzhoutai, near Lanzhou, China. *Geophysical journal international* 127: 651-664.
- Nagata T. 1982. Magnetic classification of meteorites. *Memoirs of National Institute of Polar Research, special issue* 25: 216-221.
- Nagata T., Danon J. A. and Funaki M. 1987. Magnetic properties of Ni-rich iron meteorites. *Memoirs of National Institute of Polar Research, special issue* 46: 263-282.
- Néel L., Paulevé J., Pauthenet R., Laugier J. and Dautreppe D. 1964. Magnetic properties of an iron-nickel single crystal ordered by neutron bombardment. *Journal of Applied Physics* 35: 873-876.
- Pokhil T. G. e Moskowitz B. M. 1996. Magnetic force microscope study of domain wall structures in magnetite. *Journal of Applied Physics* 79: 6064-6066.
- Pokhil T. G. e Moskowitz B. M. 1997. Magnetic domains and domain walls in pseudo-single-domain magnetite studied with magnetic force microscopy. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 102: 22681-22694.
- Reuter K. B., Williams D. B. and Goldstein J. I. 1989. Determination of the Fe-Ni phase diagram below 400 °C. *Metallurgical Transactions A* 20: 719 – 725.
- Rancourt D. G. e Scorzelli R. B. 1995. Low-spin γ -Fe-Ni (γ_{LS}) proposed as a new mineral in Fe-Ni bearing meteorites: epitaxial intergrowth of γ_{LS} and tetrataenite as a possible equilibrium state at $\sim 20 - 40$ at %Ni. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 150: 30 – 36.
- Robertson D. J. and France D. E. 1994. Discrimination of remanence-carrying minerals in mixtures, using isothermal remanent magnetization acquisition curves. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 82:223-234.
- Rochette P., Sagnotti L., Bourot-Denise M., Consolmagno G., Folco L., Gattaccea J., Osete, M. L. and Pesonen L. 2003. Magnetic classification of stony meteorites: 1. Ordinary chondrites. *Meteoritics and Planetary Science* 38:251-258.

- Rochette P., Weiss B. and Gattacceca J. 2009. Magnetism of extraterrestrial materials. *Elements* 5: 223-228.
- Scorzelli R. B. 1991. Applications of the Mössbauer effect to the study of meteorites – a review. *Hyperfine Interactions* 66: 249-258.
- Scorzelli R. B., Pereira R. A., Perez C. A. C. and Fernandes A. A. R. 1994. Fe-Ni alloys in a unique antartic meteorite: Yamato-791694. *Proceedings of the National Institute for Polar Research, Symp. Antarct. Meteorites* 7: 293-298.
- Scorzelli R. B. e Souza Azevedo I. 2001. Mössbauer spectroscopic studies on mesosiderites. *Meteoritics and Planetary Science*, supplement 36: A185.
- Scorzelli R. B. e Souza Azevedo I. 2002. The intergrowth tetrataenite/antitaenite in mesosiderites. *Meteoritics and Planetary Science*, supplement 37: A128.
- Scorzelli R. B., Avillez R. R., Dutine M. E Munayco P. 2007. X-ray diffraction with synchrotron radiation of Fe-Ni-bearing meteorites. *LNLS Activity Report* 2006.
- Scott E. R. D. e Wasson J. T. 1976. Chemical classification of iron meteorites: VIII. Groups IC, IIE, IIIF and 97 other irons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40:103-115.
- Scott E. R. D. 1978. Iron meteorites with low Ga and Ge concentrations - composition, structure and genetic relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42: 1243-1251.
- Souza Azevedo I., Scorzelli R. B., Danon J. and Zucolotto M. E. 1987. Mössbauer spectroscopy study of the Nova Petropolis meteorite and its corrosion mechanism Fe-Ni alloy phases in iron meteorites of high Ni content. *Meteoritics* 22: 320.
- Terho M., Pesonen L. J. and Kukkonen I. T. 1993. Petrophysical classification of meteorites: New results. *Open File Report. Q29.1/91/1, Department of Geophysics Geological Survey of Finland*, 40 p.
- Tarduno J. A., Cottrell R. D., Nimmo F., Hopkins J., Voronov J., Erickson A., Blackman E., Scott E. R. D. and McKinley R. 2012. Evidence for a dynamo in the main group pallasite parente body. *Sciene* 338: 939.
- Uehara M., Van der Beek C. J. e Gattacceca J. 2009. New advances in magneto-optical imaging applied to rock magnetism. *Geophysical Research Abstracts* 11: 1.

- Uehara M., Van der Beek C. J., Gattacceca J., Skidanov V. A. e Quesnel Y. 2010. Advances in magneto-optical imaging applied to rock magnetism. *Geochemistry, Geophysics and Geosystems* 11: 1 – 11.
- Uehara M., Gattacceca J., Leroux H., Jacob D. and van Der Beek C. J. 2011. Magnetic microstructure of metal grains in equilibrated ordinary chondrites and implications for paleomagnetism of meteorites. *Earth Planetary Science Letters* 306: 241 – 252.
- Uehara M., Gattacceca J., Rochette P., Demory F., Valenzuela E. M. 2012. Magnetic study of meteorites recovered in the Atacama Desert (Chile): Implications for meteorite paleomagnetism and the stability of hot desert surfaces. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 200-201: 113 – 123.
- Wasilewski P. 1988. Magnetic characterization of the new magnetic mineral tetrataenite and its contrast with isochemical taenite. *Physics of Earth and Planetary Interiors* 52: 150 - 158.
- Wasson J. T. 1970. Ni, Ga, Ge and Ir in the metal of iron-meteorites-with-silicate-inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34: 957-964.
- Wasson J. T. e Richardson J. W. 2001. Fractionation trends among IVA iron meteorites: contrasts with IIIAB trends. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65: 951-970.
- Wasson J. T. e Kallemeyn G. W. 2002. The IAB iron-meteorite complex: A group, five subgroups, numerous grouplets, closely related, mainly formed by crystal segregation in rapidly cooling melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 2445-2473.
- Weiss B. P., Gattacceca J., Stanley S., Rochette P. and Christensen U. R. 2010. Paleomagnetic records of meteorites and early planetesimal differentiation. *Space Science Reviews* 152: 341-390.
- Yang J., Goldstein J. I. and Scott E.R.D. 2007. Iron meteorite evidence for early formation and catastrophic disruption of protoplanets. *Nature* 446: 888-891

CAPÍTULO III

DISTRIBUIÇÃO DE CÁTIONS EM ORTOPIROXÊNIOS DO METEORITO METÁLICO SÃO JOÃO NEPOMUCENO (IVA)

Capítulo III – Distribuição de Cátions em Ortopiroxênios do Meteorito Metálico São

João Nepomuceno (IVA)

III.1 Introdução

São João Nepomuceno (SJN) é um meteorito metálico, pertencente ao grupo químico IVA, que consiste de uma matriz de Fe-Ni metálico com inclusões silicáticas compostas de misturas de tridimita, ortopiroxênio e clinopiroxênio. Apesar do extensivo número de trabalhos realizados com os meteoritos do grupo IVA, ainda não existe consenso acerca de sua origem e história térmica. Em particular, sua composição química e taxas de resfriamento metalográfico são difíceis de conciliar considerando-se o modelo convencional de diferenciação (Scott et al. 1996). Apesar da baixa concentração de Ga, Ge e outros elementos siderófilos moderadamente voláteis, de modo geral, o grupo IVA possui composição química consistente com o modelo de cristalização fracionada de um núcleo metálico, o que implicaria em taxas de resfriamento uniformes para os meteoritos deste grupo. Entretanto, o grupo IVA exibe uma ampla faixa de variação nas taxas de resfriamento e, portanto, inconsistente com a origem em um núcleo metálico encapsulado por um manto silicatado. Além disso, o processo de mistura metal-silicato permanece uma problemática complexa. Dado que as diferenças nas densidades asseguram que os silicatos sejam separados do metal líquido, é difícil compreender a presença de silicatos em meteoritos que tenham se originado em um corpo parental diferenciado.

Conforme descrito no Cap. I (§I.4.2), os cátions em silicatos ferromagnesianos se ordenam em posições estruturais específicas. Todavia, este ordenamento depende das condições de formação do cristal (por exemplo, temperatura e pressão) e de seu subsequente resfriamento (Bancroft, 1973). Diversos trabalhos indicam que o principal interesse geológico na investigação da distribuição dos íons Fe^{2+} - Mg^{2+} em piroxênios é sua aplicação na

determinação da taxa de resfriamento de rochas terrestres e extraterrestres (Stimpfl et al., 1999; Virgo e Hafner, 1969). Em cristais de piroxênios (por exemplo, ortopiroxênio ($Mg, Fe)SiO_3$), os cátions Fe^{2+} e Mg^{2+} podem se distribuir entre dois sítios octaédricos não equivalentes (M_1 e M_2). Quando tais cristais resfriam lentamente a temperaturas < 500 °C, os íons Fe^{2+} ordenam prioritariamente na posição M_2 enquanto que o íon Mg^{2+} ocupa predominantemente a posição M_1 . Já nos casos de rápidos resfriamentos, uma distribuição mais desordenada é observada nos sítios M_1 e M_2 , isto é Fe^{2+} ocupando prioritariamente a posição M_1 , e Mg^{2+} ocupando M_2 (Abdu et al., 2009; Dundon e Hafner, 1971).

Neste capítulo, pretende-se determinar a distribuição de cátions em cristais de ortopiroxênio extraídos do meteorito São João Nepomuceno (SJN) e descrever os principais parâmetros relacionados à história térmica destes cristais. As implicações destes resultados na história térmica do meteorito São João Nepomuceno serão apresentadas no Cap. IV.

III.2 Materiais e métodos

III.2.1 Preparação das amostras: extração dos ortopiroxênios

As inclusões de silicatos da matriz metálica do meteorito SJN são mostradas na Figura III.1. O processo de separação das inclusões foi feito em diversas lâminas finas, extraídas com o auxílio de uma cortadeira *IsoMet® Low Speed Saw*, utilizando álcool como lubrificante para evitar oxidação e contaminação. Em uma lupa binocular, os cristais de ortopiroxênio foram separados das inclusões de silicatos e, em seguida, os grãos separados foram inspecionados em um microscópio eletrônico de varredura (Jeol JSM 6490 LV, LABNANO - CBPF, Brasil) para verificação preliminar da composição química. Os princípios básicos da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) podem ser vistos no Apêndice A6.



Figura III.1 – Inclusões de silicatos na matriz metálica do meteorito São João Nepomuceno. O tamanho das inclusões varia de 1 – 5 mm.

III.2.2 Microssonda eletrônica

Algumas das lâminas finas extraídas do meteorito SJN foram preparadas para análise por microssonda eletrônica para a determinação da composição química dos cristais de ortopiroxênio. O processo de preparação consiste de uma etapa de lixamento (lixiva d'água com granulação 1200) seguida de polimento com suspensão diamantada (6 μm , 3 μm e 1 μm). As regiões analisadas foram selecionadas em um microscópio óptico.

A composição química foi obtida em uma microssonda eletrônica ARL-SEMQ (WDS) do *Instituto de Ciencias Astronómicas de la Tierra y del Espacio* (ICATE, San Juan, Argentina). Os principais parâmetros instrumentais utilizados foram: potencial de aceleração 15 kV, corrente 20 nA, tempo de contagem 20 s (pico) e 10 s (*background*). A precisão estimada das análises é $\sim 3\%$. Os princípios básicos da técnica de microssonda eletrônica podem ser vistos no Apêndice A6.

III.2.3 Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe

A espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe (EM - ^{57}Fe) foi utilizada para a determinação da distribuição dos cátions Fe^{2+} - Mg, daqui por diante referido somente como Fe-Mg, entre os sítios cristalográficos M1 e M2 do ortopiroxênio (vide Cap. I, §I.3.2). Os fundamentos teóricos da técnica podem ser vistos no Apêndice A1.

As medidas Mössbauer do ^{57}Fe foram realizadas em geometria de transmissão, utilizando uma fonte de $^{57}\text{Co/Rh}$ (25 mCi) em movimento sinusoidal e um espetrômetro de 512 canais. Os espectros foram medidos a temperatura ambiente ($\sim 300\text{ K}$) e na faixa de 25 K até 300 K ($\pm 1\text{ K}$), em alta ($\sim 12\text{ mm/s}$) e baixa velocidade ($\sim 6\text{ mm/s}$), respectivamente. O tempo de contagem para cada espectro foi de ~ 24 horas e a calibração foi feita a temperatura ambiente com uma lâmina de $\alpha\text{-Fe}$. O erro na velocidade do driver é $< 1\%$. O software Normos foi utilizado para as análises dos espectros (Brand, 1994).

As medidas Mössbauer foram realizadas no laboratório *Meteorítica, Mineralogia e Arqueometria* (MMA) do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF, Rio de Janeiro – Brasil).

A – Efeito de espessura nos absorvedores Mössbauer

O efeito de espessura (i.e. saturação dos picos de absorção no espectro Mössbauer) influencia a estimativa do teor de Fe nos sítios M1/M2 e, portanto, comprometendo a estimativa do grau de ordem do ortopiroxênio. Em trabalhos prévios (Abdu et al., 2009) envolvendo clinopiroxênios, os resultados da distribuição de cátions fornecidos pela espectroscopia Mössbauer com absorvedores de 3 mg Fe/cm² foram compatíveis com os fornecidos pela

difração de raios-X com monocrystal, sugerindo que os efeitos de espessura em absorvedores Mössbauer de 3 mg Fe/cm^2 , considerados “finos”, são desprezíveis.

Neste trabalho, na análise dos espectros considerou-se os efeitos de espessura desprezíveis, dado que os absorvedores Mössbauer de cristais de ortopiroxênio foram preparados com espessura de $1,8 \text{ mg Fe/cm}^2$ e, portanto, menor do que os absorvedores considerados “finos” utilizados em trabalhos anteriores.

III.3 Resultados

III.3.1 Microssonda eletrônica: fórmula química padrão

A composição química dos ortopiroxênios (média de 39 análises), expressa em termos de óxidos, e a proporção atômica dos cátions associados são mostrados na Tabela III.1. A conversão da porcentagem em massa de óxidos fornecida pela microssonda eletrônica para a proporção atômica dos cátions, necessária para a determinação da fórmula química do mineral, é realizada conforme o seguinte procedimento (Sial e McReath, 1984):

- (1) Cálculo das proporções moleculares dos óxidos: dividir as porcentagens em peso de cada óxido por seu peso molecular;
- (2) Cálculo das proporções atômica de cátions: multiplicar a proporção molecular de cada óxido, obtida em (1), pelo número de cátions presentes em cada óxido;
- (3) Cálculo das proporções atômicas do oxigênio: multiplicar as proporções moleculares derivadas no passo (1) pelo número de átomos de oxigênio em cada óxido;

- (4) Fator de normalização: Divide-se o número de oxigênios da fórmula padrão do ortopiroxênio (6 oxigênios) pelo somatório das proporções atômicas de oxigênio para cada óxido;
- (5) Cálculo da proporção atômica de cátions na base de 6 oxigênios: multiplicar o resultado do passo (2) pelo fator de normalização obtido em (4).

Tabela III.1 – Microssonda eletrônica: composição química média expressa em porcentagem em peso (%) e número de átomos por fórmula unitária para os ortopiroxênios do meteorito São João Nepomuceno (IVA)

Composição química média (%)		Átomos por fórmula unitária	
SiO ₂	56,45	Si	1,982
TiO ₂	0,05	^{IV} Al	0,012
Al ₂ O ₃	0,30	Σ	1,994
Cr ₂ O ₃	0,64		
FeO	9,29	Ti	0,001
MnO	0,53	Cr	0,018
MgO	32,07	Fe ²⁺	0,273
CaO	0,57	Mn	0,016
Total	99,9	Mg	1,678
		Ca	0,021
		Σ	2,007

A partir da proporção atômica de cátions mostrada na Tabela III.1 e da fórmula geral MT₂O₆, onde M e T correspondem aos sítios octaédricos (M1 e M2) e tetraédrico, respectivamente, associados aos seis átomos de oxigênio, a fórmula química do ortopiroxênio é determinada como segue (Morimoto, 1989):

- os cátions Si e Al são agrupados no sítio tetraédrico até que a soma das proporções atômicas seja ~ 2;

- caso existam cátions Si e Al em excesso, estes serão alocados juntamente com os demais cátions nos sítios octaédricos, até que a soma das proporções atômicas seja ~ 2 ;

Logo, para o ortopiroxênio do meteorito São João Nepomuceno tem-se:



Em geral, a composição dos piroxênios também pode ser expressa em termos dos membros extremos de sua série sólida: enstatita (En - $Mg_2Si_2O_6$), ferrosilita (Fs – $Fe_2Si_2O_6$) e wollastonita (Wo – $Ca_2Si_2O_6$). A partir da normalização das proporções atômicas dos átomos que compõem os extremos da série, Mg (1,678), Fe (0,273) e Ca (0,021) (Tabela III.1), obtém-se as porcentagens atômicas dos membros extremos:

$$En = 1,678/(1,678 + 0,273 + 0,021) * 100 = 85\%$$

$$Fs = 0,273/(1,678 + 0,273 + 0,021) * 100 = 14\%$$

$$Wo = 0,021/(1,678 + 0,273 + 0,021) * 100 = 1\%$$

Portanto, os opx do meteorito SJN podem ser descritos como En₈₅Fs₁₄Wo₁.

III.3.2 Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe

A – Temperatura ambiente (300 K)

O espectro Mössbauer a temperatura ambiente dos cristais de ortopiroxênio foi ajustado com dois dubletos quadrupolares (Figura III.2). O primeiro, descrito como $Fe^{2+}(M1)$, representa

o cátion Fe²⁺ no sítio simétrico M1 (deslocamento isomérico (IS) ~ 1,24 mm/s, desdobramento quadrupolar (QS) ~ 2,26 mm/s). Já o segundo, Fe²⁺(M2), representa o cátion Fe²⁺ no sítio distorcido M2 (IS ~ 1,14 mm/s, QS ~ 2,10 mm/s). O aumento da distorção no sítio octaédrico é acompanhado por um aumento da contribuição da rede (i.e dos átomos ligantes) no gradiente de campo elétrico (q_{rede}). Em geral, $q_{rede} < 0$, como resultado do aumento da concentração de cargas negativas ao longo do eixo Z do octaedro e, portanto, sítios mais distorcidos fornecem valores menores de desdobramento quadrupolar (Bancroft, 1973). A ausência de componentes associadas a dubletos de Fe³⁺ e a óxidos de Fe magneticamente ordenados indicam que os ortopiroxênios estudados não foram afetados por processos de intemperismo (Munayco et al. 2013) e, portanto, constituem uma amostra da mineralogia primária do material meteorítico.

Devido à superposição dos dubletos Fe²⁺(M1) e Fe²⁺(M2) nos espectros a TA, a acurácia na determinação dos parâmetros hiperfinos e das áreas relativas é drasticamente reduzida. De fato, Bancroft et al. (1967) mostraram que os desdobramentos quadrupolares a TA dos dubletos Fe²⁺(M1) e Fe²⁺(M2) tendem a valores similares em ortopiroxênios com baixo teor de Fe (< 23.1 mol%) e, portanto, os parâmetros hiperfinos medidos nestas amostras são menos precisos, principalmente as áreas relativas. A variação composicional do desdobramento quadrupolar em ortopiroxênios está relacionada ao aumento da distorção do poliedro de oxigênio com o aumento do teor de Fe, em particular, análises da estrutura cristalina de ortopiroxênios indicam que o sítio M2 se torna mais distorcido com o aumento do teor de Fe²⁺ (Ghose, 1965).

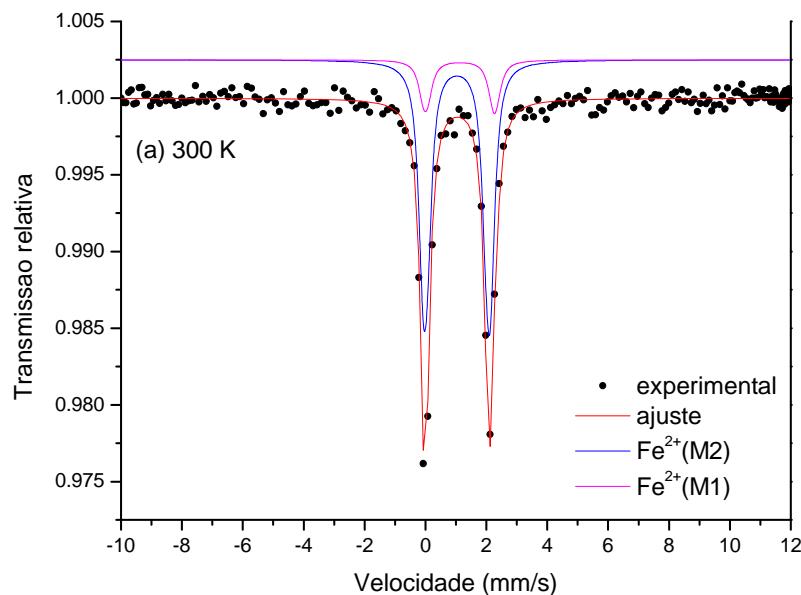


Figura III.2 – Espectro Mössbauer do ^{57}Fe , a temperatura ambiente, dos cristais de ortopiroxênio do meteorito metálico São João Nepomuceno (IVA)

B – Varredura em temperatura: 25 a 300 K

Os espectros Mössbauer no intervalo de temperaturas de 25 a 300 K também foram ajustados com os dois doubletos quadrupolares descritos como $\text{Fe}^{2+}(\text{M1})$ e $\text{Fe}^{2+}(\text{M2})$ (parâmetros hiperfinos - Tabela III.2). Devido à similaridade entre os espectros, as diferenças entre eles somente são observadas com o auxílio do programa de ajustes (NORMOS). Assim, somente os espectros representativos são mostrados na Figura III.3.

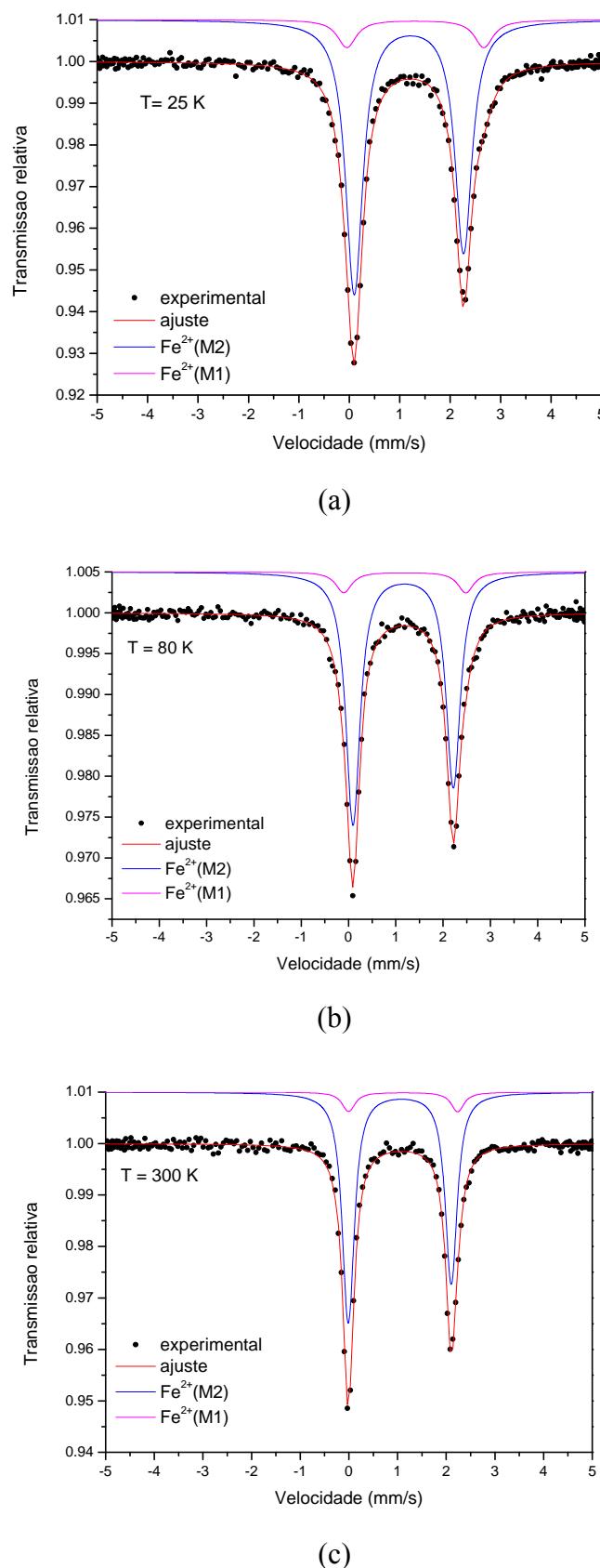


Figura III.3: Espectros Mössbauer do ^{57}Fe dos ortopiroxênios do meteorito metálico São João Nepomuceno (IVA) em diversas temperaturas: (a) 25 K, (b) 80 K e (c) 300 K.

Tabela III.2 - Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer (^{57}Fe) dos meteoritos metálico-rochosos medidos à temperatura ambiente. δ : deslocamento isomérico (± 0.01 mm/s), Δ : desdobramento quadrupolar (± 0.01 mm/s), Γ : largura de linha (± 0.05 mm/s), A: área relativa ($\pm 1\%$).

Temperatura (K)	Fe ²⁺ (M1)				Fe ²⁺ (M2)			
	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)
25	1,42	2,72	0,44	11	1,30	2,17	0,39	89
30	1,38	2,69	0,45	10	1,29	2,16	0,40	90
35	1,37	2,68	0,43	11	1,29	2,16	0,38	89
40	1,36	2,66	0,44	10	1,29	2,16	0,39	90
45	1,35	2,63	0,42	10	1,29	2,16	0,41	90
50	1,34	2,63	0,40	11	1,29	2,16	0,41	89
60	1,35	2,53	0,40	9	1,29	2,16	0,38	91
70	1,34	2,59	0,41	11	1,29	2,16	0,39	89
80	1,30	2,58	0,39	9	1,27	2,12	0,34	91
110	1,28	2,54	0,39	9	1,25	2,11	0,37	91
140	1,29	2,51	0,39	9	1,24	2,11	0,37	91
170	1,26	2,47	0,40	10	1,22	2,11	0,32	90
200	1,28	2,32	0,36	11	1,20	2,11	0,28	89
250	1,22	2,25	0,37	10	1,17	2,11	0,28	90
300	1,23	2,24	0,30	10	1,16	2,12	0,27	90

A dependência com a temperatura do deslocamento isomérico e do desdobramento quadrupolar do cátion Fe^{2+} nos sítios M1 e M2 é mostrada na Figura III.4. Em geral, a variação térmica do deslocamento isomérico é interpretada como sendo devida ao efeito Doppler de segunda ordem (Van Alboom et al., 1993; Eeckhout et al., 2000). Este efeito resulta da velocidade média quadrática (não-nula) do núcleo Mössbauer e, portanto, relacionado às vibrações da rede (Chen e Yang, 2007). No caso do desdobramento quadrupolar a dependência com a temperatura está associada à dependência do gradiente de campo elétrico com a ocupância dos orbitais d do Fe^{2+} ($3d^6, ^5D$). Em um campo cristalino octaédrico, o multipletô 5D se desdobra em dois estados: um dublete e um tripleto (de maior e menor energia, respectivamente). Por sua vez, estes estados/orbitais podem ter sua degenerescência removida devido a desvios na simetria octaédrica. A população/ocupância destes orbitais é descrita pela distribuição de Boltzmann ($\sim e^{-\frac{\Delta}{kT}}$) que relaciona o hiato de energia (Δ) entre os orbitais e a energia térmica kT . (Bancroft, 1973). Decorre que quanto maior o desvio da simetria octaédrica maior será Δ e, consequentemente, menos dependente da temperatura será o desdobramento quadrupolar. Contrariamente, pequenas distorções produzem fortes dependências com a temperatura. De fato, conforme mostrado na Figura III.4, o desdobramento quadrupolar do Fe^{2+} no sítio M1 (de menor distorção) apresenta maior dependência com a temperatura do que no sítio M2 (mais distorcido). Estas observações estão em concordância com trabalhos prévios sobre a dependência com a temperatura dos parâmetros hiperfinais em ortopiroxênios (Van Alboom et al., 1993; Srivastava, 1986).

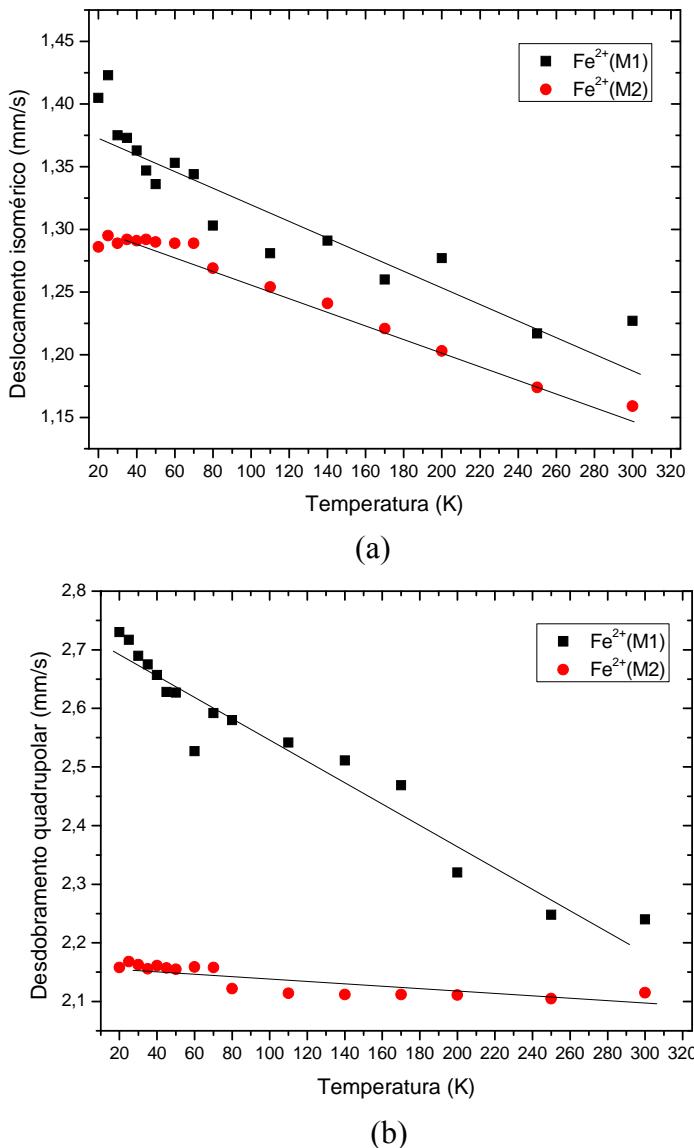


Figura III.4 – Parâmetros hiperfinos vs temperatura: (a) deslocamento isomérico, (b) desdobramento quadrupolar. A linha sólida é somente um guia para os olhos.

Na região de baixas temperaturas o grau de superposição dos doubletos $\text{Fe}^{2+}(\text{M1})$ e $\text{Fe}^{2+}(\text{M2})$ diminui, viabilizando a determinação acurada dos parâmetros hiperfinos e a correta atribuição das áreas relativas. A análise dos espectros indica que o cátion Fe^{2+} ocupa prioritariamente o sítio M2 (área relativa (A_{M2}) = 90%), enquanto que o sítio M1 apresenta $A_{\text{M1}} = 10\%$, com incertezas de $\pm 1\%$. A área relativa fornecida pelo espectro Mössbauer é proporcional ao número de átomos de Fe em uma determinada fase, sendo a constante de proporcionalidade o fator Lamb-Mössbauer (ou fator-f) (vide Apêndice A1). No caso dos

ortopiroxênios, a área relativa fornece a proporção de átomos de Fe distribuídos entre os sítios M1/M2. Em geral, na estimativa de tal proporção assume-se que a probabilidade de ocorrência do efeito Mössbauer para os átomos de Fe seja a mesma em ambos os sítios (i.e. assume-se a igualdade dos fatores-f). Caso a hipótese da igualdade dos fatores-f seja válida, espera-se que as áreas relativas A_{M1} e A_{M2} sejam independentes da temperatura (Wang et al., 2005). De fato, a Figura III.5 mostra que a área relativa dos sítios M1 e M2 é independente da temperatura.

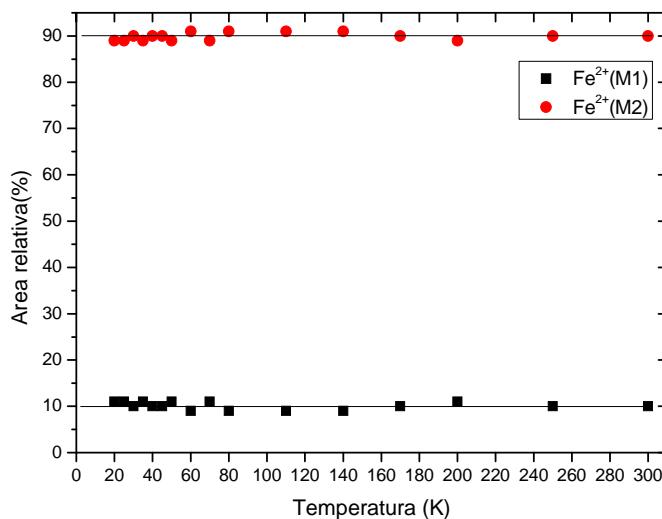


Figura III.5 – Área relativa (vs temperatura) dos dubletos de Fe^{2+} associados aos sítios octaédricos M1 e M2 dos cristais de ortopiroxênio do meteorito São João Nepomuceno. A linha sólida é somente um guia para os olhos.

Por último, dado que a espectroscopia Mössbauer somente sonda os níveis de energia do ^{57}Fe , um isótopo que ocorre em abundância natural de $\sim 2\%$, vale ressaltar que na avaliação das áreas relativas (A_{M1} e A_{M2}) implicitamente assume-se que não ocorre fracionamento isotópico entre os sítios M1/M2.

III.3.3 Distribuição de cátions em cristais de ortopiroxênio

Nesta seção, as áreas relativas dos doubletos $\text{Fe}^{2+}(\text{M1})$ e $\text{Fe}^{2+}(\text{M2})$ serão utilizadas para a alocação dos diferentes cátions na estrutura cristalina dos cristais de ortopiroxênio e, portanto, para a determinação da temperatura de equilíbrio associada à distribuição. Por fim, a taxa de resfriamento destes ortopiroxênios será estimada.

A – Distribuição de cátions e temperatura de equilíbrio

A análise dos espectros Mössbauer indica áreas relativas de 10% e 90% para o cátion Fe^{2+} nos sítios M1 e M2, respectivamente. A partir destas áreas e da fração atômica total de Fe^{2+} (0,273) fornecida pela análise química (Tabela III.1), obtém-se as seguintes frações atômicas de Fe^{2+} nos sítios M1 e M2:

$$X_{\text{Fe}(\text{M1})} = 0,10 * 0,273 = 0,027, \text{ para o sítio M1}$$

$$X_{\text{Fe}(\text{M2})} = 0,90 * 0,273 = 0,246, \text{ para o sítio M2}$$

Assumindo completo ordenamento dos cátions Cr/Ti no sítio M1 e Mn/Ca no sítio M2 (Stimpfl , 2005; Virgo e Hafner, 1969; Wang et al., 2005), o fracionamento do cátion Mg entre os sítios M1 e M2 é dada por:

$$X_{\text{Mg}(\text{M1})} = 1 - (X_{\text{Fe}^{2+}(\text{M1})} + N_{\text{Cr}} + N_{\text{Ti}}) = 0,954, \text{ para o sítio M1}$$

$$X_{\text{Mg}(\text{M2})} = N_{\text{Mg}} - X_{\text{Mg}(\text{M1})} = 0,724, \text{ para o sítio M2}$$

onde: N_{Cr} , N_{Ti} , N_{Mg} são as frações atômicas dos cátions Cr, Ti e Mg, respectivamente, fornecidos pela análise química (Tabela III.1).

A reação ordem-desordem Fe-Mg em opx pode ser descrita pelo coeficiente de distribuição k_D (vide Apêndice B), definido por:

$$k_D = \frac{X_{Fe(M1)}X_{Mg(M2)}}{X_{Fe(M2)}X_{Mg(M1)}} \quad (\text{eq. 1})$$

onde:

$X_{Fe(M1)}$ e $X_{Fe(M2)}$ = frações atômicas de Fe^{2+} nos sítios M1 e M2, respectivamente

$X_{Mg(M1)}$ e $X_{Mg(M2)}$ = frações atômicas de Mg nos sítios M1 e M2, respectivamente.

Portanto, para os ortopiroxênios do meteorito São João Nepomuceno tem-se coeficiente de distribuição $k_D = 0,08$. Este coeficiente mede o grau de ordem do mineral e reflete a temperatura de equilíbrio (T_{eq}) da reação ordem-desordem, i.e. a temperatura na qual cessa a reação de troca entre Fe-Mg nos sítios M1 e M2. Tal temperatura é determinada por meio de uma curva de calibração (equação geotermométrica) que relaciona a distribuição de equilíbrio¹ (e, portanto k_D) de uma amostra padrão em uma ampla faixa de temperatura. Para as amostras estudadas, a distribuição de cátions reflete uma temperatura de equilíbrio $T_{eq} \sim 497$ °C - determinada a partir da equação geotermométrica mais recente disponível na literatura, dada por (Wang et al., 2005):

$$T_{eq} = \frac{-2205}{\ln(k_D) - 0,391} \quad (\text{eq. 2})$$

onde T_{eq} : temperatura em K, k_D : coeficiente de distribuição. Levando-se em conta a incerteza associada às áreas relativas do espectro Mössbauer ($\pm 1\%$), a incerteza na determinação de T_{eq} é estimada em ± 32 °C, portanto, T_{eq} (497 °C) varia na faixa de 465 – 529 °C. A Tabela III.3 é

¹ Experimentalmente, a distribuição de equilíbrio (*quenching ordering state*) da curva de calibração representa a distribuição de cátions Fe^{2+} -Mg do cristal medida após tratamento térmico seguido de rápido resfriamento (*quenching*).

uma compilação dos principais resultados experimentais relacionados à reação ordem-desordem dos opx do meteorito SJN.

Tabela III.3 – Principais parâmetros relacionados à reação ordem-desordem nos ortopiroxênios do meteorito São João Nepomuceno. $X_{Fe(M1)}$, $X_{Fe(M2)}$, $X_{Mg(M1)}$, $X_{Mg(M2)}$ frações atômicas de Fe²⁺ e Mg nos sítios M1 e M2, respectivamente.

$X_{Fe(M1)}$	0,027
$X_{Mg(M1)}$	0,954
$X_{Fe(M2)}$	0,246
$X_{Mg(M2)}$	0,724
k_D	0,08
T_{eq}^*	497 ± 32 °C

*a partir da equação geotermométrica de Wang et al. (2005)

B – Temperatura de equilíbrio e taxas de resfriamento

Por meio da metodologia de Zhang (1994) é possível estimar as taxas de resfriamento de ortopiroxênios sem a necessidade de simulações numéricas sofisticadas. Nesta metodologia, a temperatura de equilíbrio (T_{eq}) que caracteriza a distribuição Fe-Mg nos sítios M1 e M2 do ortopiroxênio é relacionada à taxa de resfriamento (q) do mineral por meio da seguinte relação (equação de Zhang):

$$q \sim \frac{2RT_{eq}^2}{\tau_r E} \quad (\text{eq. 3})$$

onde R : constante universal dos gases, E e τ_r : energia de ativação e tempo de relaxação da reação ordem-desordem, respectivamente. No caso dos ortopiroxênios, o tempo de relaxação

está relacionado às constantes cinéticas da reação ordem-desordem e às frações atômicas de Fe e Mg nos sítios M1 e M2, por meio da seguinte relação (Zhang, 1994):

$$\tau_r = \frac{1}{k_f(X_{Fe(M2)}+X_{Mg(M1)})+k_b(X_{Fe(M1)}+X_{Mg(M2)})} \quad (\text{eq. 4})$$

onde k_f e k_b são as constantes cinéticas das reações de ordem e desordem, respectivamente. A partir da equação de Zhang, a taxa de resfriamento em T_{eq} pode ser estimada caso as constantes cinéticas que controlam a reação ordem-desordem do mineral sejam conhecidas. Os fundamentos teóricos do modelo utilizado neste trabalho para determinação das taxas de resfriamento, baseado na metodologia de Zhang, podem ser vistos no Apêndice B.

Ganguly e Stimpfl (2000) determinaram experimentalmente as constantes cinéticas da reação ordem-desordem a partir de experimentos de aquecimento em ortopiroxênios extraídos do meteorito metálico Steinbach (IVA). Nestes experimentos verificou-se que as constantes obedecem a equação de Arrhenius do tipo:

$$k_f = 7.6 \times 10^{12} e^{-39510/T}, \text{ em unidades de min}^{-1} \quad (\text{eq. 5})$$

$$k_b = 217 \times 10^{12} e^{-39510/T}, \text{ em unidades de min}^{-1} \quad (\text{eq. 6})$$

onde T : temperatura em K. As eq. 5 e 6 implicam em uma energia de ativação $E = 78506 \text{ cal/mol}$ ($\sim 328469 \text{ J/mol}$).

As constantes cinéticas para os cristais de ortopiroxênio do meteorito São João Nepomuceno (no regime de equilíbrio da distribuição de cátions) podem ser estimadas fazendo $T = T_{eq}$ nas eq. 5 e 6, onde tem-se: $k_f \sim 3,95 \times 10^{-10} \text{ min}^{-1}$ e $k_b \sim 4,68 \times 10^{-9} \text{ min}^{-1}$. A partir destes valores e das frações de Fe e Mg distribuídas nos sítios M1 e M2 (Tabela III.3), o tempo de

relaxação ($\tau_r = 2,51\text{E}08$ min) da reação ordem-desordem é estimado a partir da eq. 4. Por fim, sendo conhecidos os principais parâmetros relacionados a reação ordem-desordem, a equação de Zhang (eq. 3) fornece $q \sim 63000$ °C/Ma como taxa de resfriamento (válida em $T_{eq} \sim 497$ °C) dos cristais de ortopiroxênio do meteorito São João Nepomuceno. Para os extremos da faixa de variação de T_{eq} , 465 e 529 °C, as taxas de resfriamento estimadas são 6940 °C/Ma e 482000 °C/Ma, respectivamente. A Tabela III.4 resume as temperaturas de equilíbrio e as respectivas taxas de resfriamento dos ortopiroxênios do meteorito São João Nepomuceno.

Tabela III.4 – Temperaturas de equilíbrio (T_{eq}) e taxas de resfriamento (q) dos ortopiroxênios do meteorito São João Nepomuceno. k_D , T_{eq} e q :constante de equilíbrio, temperatura de equilíbrio e taxa de resfriamento, respectivamente. Δk_D , ΔT_{eq} e Δq : faixa de variação das grandezas k_D , T_{eq} e q , considerando a incerteza de 1% nas áreas Mössbauer.

k_D	Δk_D	T_{eq}	ΔT_{eq}	q	Δq
0,084	0,075 – 0,945	497 °C	465 – 529 °C	63000 °C/Ma	6940 - 482000 °C/Ma

Referências

- Abdu Y. A., Scorzelli R. B., Varela M. E., Kurat G., Azevedo I. S., Stewart S. J. e Hawthorne F. C. 2009. Druse clinopyroxene in D'Orbigny angritic meteorite studied by single – crystal X – ray diffraction, electron microprobe analysis, and Mössbauer spectroscopy. *Meteoritics and Planetary Science* 44: 581 – 587.
- Bancroft G. M., Maddock A. G., Burns R. G. 1967. Applications of the Mössbauer effect to silicate mineralogy – I. Iron silicates of known crystal structure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 31: 2219 – 2246.
- Bancroft G. M. 1973. Mössbauer spectroscopy: an introduction for inorganic chemist and geochemists. McGraw – Hill Book Company, England, UK.
- Brand, R.A. 1994. Normos-90: Mössbauer Fitting Package User's Guide. Universität Duisburg, Duisburg.
- Chen Y. e Yang De-Ping 2007. Mössbauer effect in lattice dynamics. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Germany.
- Dundon R. W. e Hafner S. S. 1971. Cation disorder in schocked orthopyroxene. *Science* 174: 581 – 583.
- Eeckhout S. G., De Grave E., McCammon C. A. e Vochten R. 2000. Temperature dependence of the hyperfine parameters of synthetic P2₁/c Mg-Fe clinopyroxenes along MgSiO₃-FeSiO₃ join. *American Mineralogist* 85: 943 – 952.
- Ganguly J. e Stimpfl M. 2000. Cation ordering in orthopyroxenes from two stony-iron meteorites: implications for cooling rates and metal-silicate mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64: 1291-1297.
- Ghose S. 1965. Mg²⁺-Fe²⁺ order in an orthopyroxene Mg_{0.93}Fe_{1.07}Si₂O₆. *Zeitschrift für Kristallographie* 122: 81 - 99.
- Morimoto, 1989. Nomenclature of Pyroxenes. *Mineralogy and Petrology* 39: 55 – 76.
- Munayco P., Munayco J., Avillez R. R., Valenzuela M., Rochette P., Gattacceca J. Scorzelli R. B. 2013. Weathering of ordinary chondrites from the Atacama Desert, Chile, by Mössbauer spectroscopy and synchrotron radiation X-ray diffraction. *Meteoritics and Planetary Science* 48: 457-473.

- Scott E. R. D., Haack H., McCoy T. J. 1996. Core crystallization and silicate-metal mixing in the parent body of the IVA iron and stony-iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1615 – 1631.
- Sial A. N. e McReath I. 1984. Petrologia ígnea vol 1. Salvador: SBG; CNPq; Bureau.
- Srivastava K. K. P. 1986. Electronic spin relaxation in Mössbauer spectra of Fe²⁺ in mineral hypersthene. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 19: 6407 - 6416.
- Stimpfl M., Ganguly J. e Molin G. 1999. Fe²⁺-Mg order-disorder in orthopyroxene: equilibrium fractionation between the octahedral sites and thermodynamic analysis. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 136: 297 – 309.
- Stimpfl M. 2005. The Mn, Mg-intracrystalline exchange reaction in donpeacorite ($Mn_{0.54}Ca_{0.03}Mg_{1.43}Si_2O_6$) and its relation to the fractionation behavior of Mn in Fe, Mg-orthopyroxene. *American Mineralogist* 90: 155 – 161.
- Van Alboom A., De Grave E. e Vandenberghe R. E. 1993. Study of the temperature dependence of the hyperfine parameters in two orthopyroxenes by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals* 20: 263 – 275.
- Virgo D. e Hafner S. S. 1969. Fe²⁺, Mg order-disorder in heated orthopyroxenes. *Mineral Soc. Amer. Spec. Pap* 2: 67 - 81.
- Wang L., Moon N., Zhang Y., Dunham W. R. e Essene E. J. 2005. Fe-Mg order-disorder in orthopyroxenes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69: 5777 – 5788.
- Zhang Y. 1994. Reaction kinetics, geospeedometry, and relaxation theory. *Earth and Planetary Science Letters* 122: 373 – 391.

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO

Capítulo IV – Discussão

As implicações dos resultados mostrados nos Cap. II e III na história térmica e de choque das amostras em estudo serão apresentadas. Em especial, a problemática relacionada aos meteoritos metálicos do grupo IVA será enfatizada. A cinética do processo de desordem da tetrataenita será utilizada como base para a validação da aplicação deste mineral como um indicador para a história térmica/choque de meteoritos. Adicionalmente, as implicações da cinética deste processo de desordem na determinação da temperatura de Curie aparente da tetrataenite será apresentada.

IV.1 História térmica e de choque de meteoritos metálicos e metálico-rochosos

A – Deslocamento quadrupolar da fase taenita, choque e taxas de resfriamento

Conforme mostrado nos espectros Mössbauer (Cap. II, §II.3.1), o deslocamento quadrupolar (ε) da fase taenita varia em função do seu grau de ordem, partindo de $\varepsilon \sim 0$ mm/s (taenita desordenada) até $\varepsilon \sim 0.25$ mm/s (fase ordenada – tetrataenita). Além disso, verifica-se que o campo hiperfino B_{hf} da fase taenita tende a aumentar com o decréscimo do grau de ordem (Figura IV.1), em concordância com as observações feitas por Albertsen et al. (1980a and 1980b) e Danon et al. (1982).

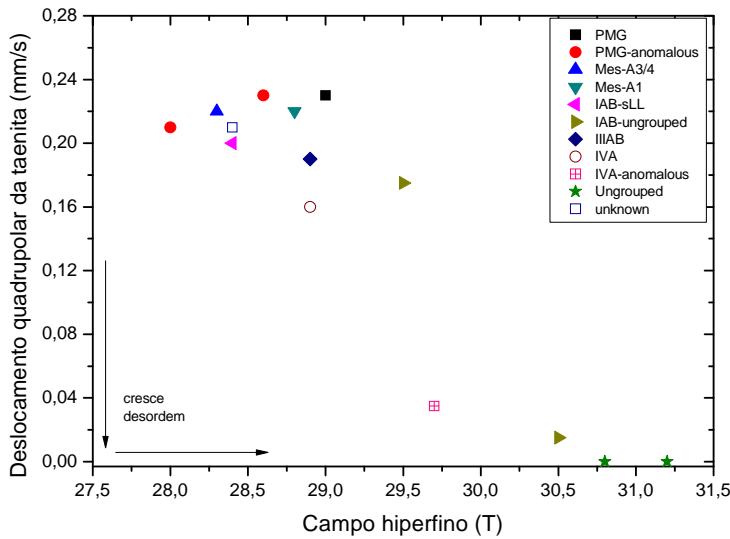


Figura IV.1 – Deslocamento quadrupolar da fase taenita *vs* campo hiperfino.

O ordenamento da taenita e, portanto, a formação da tetrataenita, ocorre durante lentos resfriamentos em temperaturas abaixo de 320 °C. Neste processo, os átomos Fe e Ni da fase fcc taenita são arranjados em planos alternados (002), produzindo uma distorção tetragonal na célula fcc e, assim, originando a estrutura tetragonal da fase ordenada. Tal estrutura cria uma distribuição anisotrópica de cargas na vizinhança de cada átomo de Fe, produzindo um gradiente de campo elétrico que dá origem ao deslocamento quadrupolar medido no espectro Mössbauer. Dado que o grau de ordem da taenita depende do resfriamento abaixo de 320 °C, o deslocamento quadrupolar pode ser usado para avaliar a história térmica do meteorito portador desta fase mineral. Entretanto, considerando que efeitos de choque podem produzir alterações nos deslocamentos quadrupolares, torna-se imprescindível avaliar a influência destes efeitos nas amostras em estudo.

Na Figura IV.2 são mostrados os deslocamentos quadrupolares da taenita *vs* pressão de choque de alguns dos meteoritos estudados (pressão de choque listadas em Cap. II, §II.2.1). Tanto os mesosideritos e palasitos quanto os meteoritos metálicos Santa Catharina e Toluca são descritos como amostras não-chocadas (< 4 – 5 GPa) e possuem taenita com deslocamento

quadrupolar (> 0.15 mm/s) relativamente alto e, portanto, associado a lentos resfriamentos abaixo de 320 °C. Conforme mostrado por Scorzelli et al. (1987), os efeitos de choque aumentam a proporção de taenita desordenada por meio da destruição da fase ordenada, também foi mostrado que pressões ~ 15 GPa não são suficientes para a completa destruição da fase ordenada. Assim, o deslocamento quadrupolar (~ 0.16 mm/s) da taenita do meteorito metálico Pará de Minas (submetido a níveis de choque ~ 13 GPa) e a ausência de taenita desordenada também podem ser interpretados como um resultado de lentes taxas de resfriamento abaixo de 320 °C. No caso do meteorito metálico Gebel Kamil, a taenita exibe $\epsilon \sim 0,08$ mm/s e, possivelmente, reflete os elevados níveis de choque (35 - 60 GPa) descritos para esta amostra. Vale ressaltar que pressões de choque $\sim 35 - 90$ GPa produzem aumento de temperatura na faixa de 350 - 1750 °C (Stöffler et al. 1991). Dado que este aumento é acima da temperatura de transição ordem/desordem (~ 320 °C) da tetrataenita, é possível que o principal fator no processo de desordem em amostras com elevado grau de choque seja o gradiente de temperatura pós-choque (ao invés do choque propriamente dito). Assim, o baixo valor de $\epsilon \sim 0,08$ mm/s para a taenita do Gebel Kamil pode ser interpretado como resultado de rápidas taxas de resfriamento (abaixo de 320 °C) após o evento térmico produzido por choque. A presença da fase antitaenita sem a tetrataenita associada confirma o evento de choque no meteorito Gebel Kamil. De fato, de acordo com Rancourt e Scorzelli (1995) a fase antitaenita deve formar um intercrescimento com a tetrataenita, portanto, a existência de antitaenita sem tetrataenita indica a ocorrência de processos (choque, por exemplo) que destruam a ordem da tetrataenita.

Baseado na discussão prévia, é possível supor os seguintes cenários para os níveis de choque dos meteoritos que foram submetidos a lentos resfriamentos abaixo de 320 °C: (1) se a tetrataenita está presente sem a taenita desordenada, a pressão máxima de choque é ~ 15 GPa, (2) se a taenita desordenada está presente sem a tetrataenita, a pressão de choque é (pelo menos) ~ 35 GPa. Dado que para algumas das amostras estudadas os níveis de choque não estão

disponíveis na literatura, os cenários (1) e (2) podem ser utilizados para a estimativa destes níveis. Portanto, levando em conta a presença da tetrataenita nos meteoritos Itutinga ($\epsilon \sim 0,19$ mm/s) e NWA 6259 ($\epsilon \sim 0,21$ mm/s), estima-se pressões de choque $\sim < 15$ GPa para estas amostras. Embora os níveis de choque não tenham sido definidos para os meteoritos metálicos Tucson e Lime Creek, diversos trabalhos indicam evidências de choque nestas amostras (Buchwald 1975; Kurat et al., 2010; Nehru et al., 1982). Assim, se antes do impacto havia tetrataenita, a ausência da fase ordenada nestes meteoritos sugere pressões de choque (de pelo menos) ~ 35 GPa.

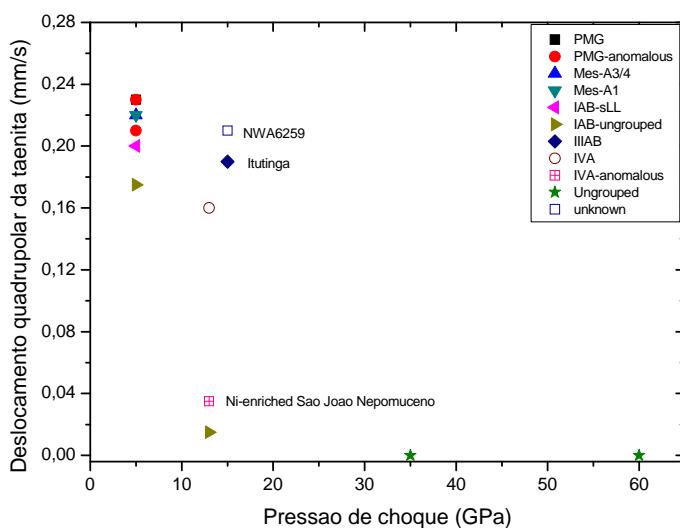


Figura IV.2 – Deslocamento quadrupolar da fase taenita vs pressão de choque.

Os resultados Mössbauer para o meteorito metálico São João Nepomuceno indicam a presença de taenita desordenada e antitaenita. Nenhuma tetrataenita foi detectada. Portanto, de maneira análoga ao meteorito Gebel Kamil, é possível supor que o São João Nepomuceno foi submetido a lentos resfriamentos abaixo de 320 °C e um evento de choque (ou térmico) converteu tetrataenita em taenita desordenada. Entretanto, embora a pressão de choque (< 13 GPa, vide Cap. II - Tabela II.1) descrita na literatura para o meteorito São João Nepomuceno

não seja suficiente para a completa desordem da tetrataenita, os resultados Mössbauer indicam que este meteorito sofreu choques acima de 13 GPa (provavelmente, $> 35\text{GPa}$), seguido de picos de temperatura acima de 320 °C (transição ordem/desordem da fase ordenada) e rápido resfriamento abaixo de 320 °C.

Para um nível de choque específico, a variação do deslocamento quadrupolar (vide Figura IV.2) está provavelmente relacionada a variações nas taxas de resfriamento abaixo de 320 °C. De forma geral, existe concordância entre esta observação e a variação do tamanho das ilhas de tetrataenita na microestrutura do metal meteorítico. Como pode ser visto na Tabela IV.1 juntamente com a Figura IV.2, a tetrataenita de meteoritos com menores taxas de resfriamento possui maior tamanho e maior grau de ordem. De fato, Yang et al. (1997b) propõem um indicador empírico para a taxa de resfriamento do metal meteorítico, baseado na evidência experimental da relação direta entre o decréscimo do tamanho das ilhas de tetrataenita e o aumento da taxa de resfriamento aplicável na faixa de 650 – 400 °C (faixa de temperatura de formação do padrão de Widmanstätten).

Tabela IV.1: Tamanho das ilhas de tetrataenita e taxas de resfriamento metalográfico, disponíveis na literatura, para meteoritos metálicos e metálico-rochosos.

Meteorito e classificação	Taxa de resfriamento (°C/Ma)	Tamanho da ilha de tetrataenita (nm)	Referências
Toluca (IAB-sLL)	~ 12 - 22	~ 86 - 116	Goldstein et al. (2013)
San Cristobal (IAB-ung)	~ 23	~ 84	Goldstein et al. (2013)
Para de Minas (IVA)	1260†	-	Rasmussen et al. (1995) Goldstein et al. (2008)
São João Nepomuceno	2670†	10	Rasmussen et al. (1995) Goldstein et al. (2008)
Estherville (Mes A3/4)	0.2	463	Hopfe e Goldstein (2001) Yang et al. (1997b)
Krasnojarsk (PMG-an)	-	145	Yang et al. (2010)
Imilac (PMG)	-	143	Yang et al. (2010)
Brenham (PMG-an)	6.2	123	Yang et al. (2010)

†: A partir da taxa determinada por Rasmussen et al. (1995) corrigida por um fator 3, conforme sugerido por Goldstein et al. (2008)

B - Taxas de resfriamento de meteoritos metálicos e metálico-rochosos

Levando em conta as taxas de resfriamento e características microestruturais (disponibilizadas na literatura) de alguns meteoritos (Tabela IV.1) assim como o deslocamento quadrupolar da fase taenita (Cap. II, Tabela II.1), pretende-se estabelecer um quadro geral para as taxas de resfriamento dos meteoritos estudados que são descritos como não-chocados (<4 – 5 GPa) ou fracamente chocados (<13 – 15 GPa).

Considerando a incerteza experimental associada aos parâmetros hiperfinos, a taenita dos meteoritos metálicos Toluca e Santa Catharina, ambos descritos como não-chocados, possui deslocamento quadrupolar similar ($0,20 \pm 0,01$ mm/s e $0,18 \pm 0,01$ mm/s, respectivamente). Esta observação sugere que ambos os meteoritos possuem a mesma taxa de resfriamento. Da Tabela IV.1, a taxa de resfriamento para o meteorito Toluca (IAB-sLL), determinada por

métodos metalográficos, está na faixa de 12 – 22 °C/Ma. Portanto, para o meteorito Santa Catharina (IAB-ung) tem-se 12 – 22 °C/Ma. Esta hipótese é consistente com a taxa de resfriamento (~ 23 °C /Myr, vide Tabela IV.1) determinada para o meteorito San Cristobal que, assim como o Santa Catharina, pertence ao grupo químico IAB-ung (i.e. são originados de um mesmo corpo parental) e, portanto, devem ter uma história térmica comum.

O deslocamento quadrupolar da tetrataenita do meteorito Brenham (palasito) é $\epsilon \sim 0,20$ mm/s, enquanto que para os palasitos Krasnojarsk e Imilac tem-se $\epsilon \sim 0,23$ mm/s (Cap. II, Tabela II.1). Portanto, a tetrataenita do meteorito Brenham apresenta menor grau de ordem. Já o tamanho das ilhas de tetrataenita é de ~ 123 nm para o Brenham e ~ 145 nm para Krasnojarsk e Imilac (Tabela IV.1). Assim, estes resultados implicam que as taxas de resfriamento para os meteoritos Krasnojarsk e Imilac devem ser menores que a taxa determinada para o meteorito Brenham, i. e. < 6.2 °C /Ma (Tabela IV.1).

De acordo com Yang et al. (1997b), os mesosideritos registram a menor taxa de resfriamento ($\sim 0,2$ °C /Ma) já observada em um meteorito, além de exibirem as maiores ilhas de tetrataenita (por exemplo, ~ 460 nm para Estherville). Conforme evidenciado pela espectroscopia Mössbauer (Figura IV.2), a tetrataenita dos mesosideritos é caracterizada por um alto grau de ordem ($\epsilon > 0,20$ mm/s). Embora a tetrataenita dos mesosideritos e palasitos possua deslocamento quadrupolar similar ($\epsilon \sim 0,22$ mm/s), conforme pode ser visto na Tabela IV.1, as ilhas de tetrataenita dos mesosideritos (~ 460 nm) são maiores que a dos palasitos (~ 123 – 145 nm). Estes resultados sugerem que apesar do crescimento contínuo das ilhas de tetrataenita, o grau de ordem da fase ordenada não aumenta indefinidamente e, portanto, um estado de equilíbrio é alcançado pela reação ordem/desordem. Este cenário é possível se considerarmos como valor máximo do deslocamento quadrupolar da tetrataenita o valor $\epsilon \sim 0,23$ mm/s, medido em uma liga ordenada sintética obtida por irradiação de elétrons/nêutrons (Gros and Pauleve, 1970).

Yang et al. (2008) revisaram as taxas de resfriamento de 16 meteoritos metálicos do grupo químico IVA e concluíram que as taxas determinadas previamente por Rasmussen et al. (1995) são ~ 3 vezes menores. Embora os meteoritos metálicos Para de Minas e São João Nepomuceno (ambos do grupo IVA) não tenham sido analisados por Yang et al. (2008), as taxas descritas na Tabela IV.1 são as determinadas por Rasmussen et al. (1995) e multiplicadas por um fator de 3. Portanto, para os meteoritos São João Nepomuceno e Para de Minas tem-se: $2670\text{ }^{\circ}\text{C/Ma}$ e $1260\text{ }^{\circ}\text{C/Ma}$, respectivamente. De fato, o deslocamento quadrupolar da taenita ($\varepsilon \sim 0.04\text{ mm/s}$) do São João Nepomuceno é consistente com taxas de resfriamento $\sim 2670\text{ }^{\circ}\text{C/Ma}$. Entretanto, levando em conta o moderado grau de ordem da tetrataenita ($\varepsilon \sim 0.16\text{ mm/s}$) do meteorito Para de Minas, a taxa de $\sim 1260\text{ }^{\circ}\text{C/Ma}$ não é coerente mas seria razoável aceitar a taxa de $\sim 420\text{ }^{\circ}\text{C/Ma}$ determinada por Rasmussen et al. (1995).

Para os meteoritos metálicos do grupo IIIAB, Yang e Goldstein (2006) estimaram uma taxa média de resfriamento $\sim 132\text{ }^{\circ}\text{C/Ma}$, podendo variar de $42 - 409\text{ }^{\circ}\text{C/Ma}$ considerando as incertezas associadas à medida. Este valor médio é consistente com o grau de ordem da tetrataenita ($\varepsilon \sim 0.19\text{ mm/s}$) do Itutinga (IIIAB), embora o limite inferior da faixa de variação ($\sim 42\text{ }^{\circ}\text{C/Ma}$) também seja possível. Conforme mostrado na Figura IV.2, os meteoritos Itutinga e NWA6259 possuem o mesmo nível de choque ($\sim 15\text{ GPa}$) embora a tetrataenita do NWA6259 possua maior grau de ordem. Isto sugere que a taxa de resfriamento do NWA6259 seja menor que a do Itutinga. Portanto, é razoável admitir que a taxa $\sim 42\text{ }^{\circ}\text{C/Ma}$ (limite inferior da taxa de resfriamento do Itutinga) seja o limite máximo para a taxa de resfriamento do meteorito NWA6259.

C - Histerese, choque e taxas de resfriamento

A Figura IV.2 relaciona a coercividade da remanência com a pressão de choque dos meteoritos metálicos. Para um dado nível de choque, a variação de B_{CR} pode ser interpretada como um reflexo das diferentes taxas de resfriamento do meteorito. Entretanto, diferenças entre B_{CR} da amostra total (*bulk*) e sua fração enriquecida em Ni evidenciam a influência da proporção relativa das diferentes fases Fe-Ni na medida das propriedades magnéticas. De fato, o valor de B_{CR} (~ 2.49 mT) do meteorito Toluca é menor que o medido em sua fração enriquecida em Ni ($B_{CR} \sim 295.80$ mT) devido à diluição do sinal da tetrataenita pela kamacita presente na amostra total.

De forma geral, existe concordância entre a história térmica e de choque inferida a partir das propriedades magnéticas e por espectroscopia Mössbauer. Os valores de B_{CR} (vide Figura IV.2) dos meteoritos metálicos Santa Catharina, San Cristobal e das lamelas de taenita extraídas do Toluca são atribuídos à tetrataenita e, portanto, estão em concordância com as lentas taxas de resfriamento inferidas para estas amostras. Por outro lado, a coercividade da remanência (~ 3 mT) das lamelas do meteorito São João Nepomuceno indicam que a tetrataenita não está presente e, portanto, consistente com as rápidas taxas de resfriamento estimadas para esta amostra. No caso dos meteoritos metálicos com alto grau de choque (Tucson, Gebel Kamil e Lime Creek), os baixos valores de B_{CR} (e portanto ausência da tetrataenita) refletem rápidos resfriamentos em decorrência dos picos de temperatura pós-choque.

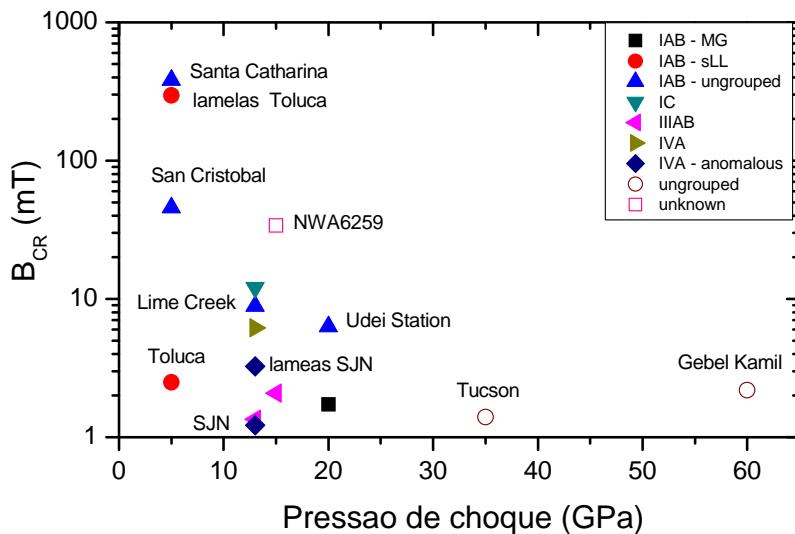


Figura IV.2: Coercividade da remanência (B_{CR}) vs. pressão de choque para os meteoritos metálicos.

De forma geral, os valores de B_{CR} (vide Tabela II.4, Cap. II) dos meteoritos metálico-rochosos indicam a presença de tetrataenita. Uehara et al. (2011) e Bryson et al. (2014) mostram que os valores de B_{CR} dependem além do seu teor de Ni, da microestrutura em que o mineral é encontrado (o que está relacionado à taxa de resfriamento). Assim, levando em conta que o metal de todos os mesosideritos possui a mesma taxa de resfriamento ($\sim 0,2\text{ }^{\circ}\text{C/Ma}$, conforme determinado por Hopfe e Goldstein, 2001) e mesmo teor de Ni, seria esperado encontrar valores similares de B_{CR} para os meteoritos deste grupo. Entretanto, os mesosideritos exibem uma ampla faixa de variação em B_{CR} que pode ser interpretada como um efeito dos diferentes graus de metamorfismo sofrido por estas amostras (Gattacceca et al., 2014).

O deslocamento quadrupolar da tetrataenita assim como a coercividade média ($B_{1/2}$) obtida das curvas de magnetização remanente isotérmica para os meteoritos metálicos e metálico-rochosos são mostrados na Figura IV.3. Embora a espectroscopia Mössbauer revele a presença de tetrataenita no meteorito Krasnojarsk, a coercividade desta amostra é abaixo dos valores esperados para tetrataenita, provavelmente, em decorrência dos efeitos de diluição kamacita/tetrataenita. Apesar deste problema, a medida de coercividade é um importante

indicador das diferenças microestruturais que são consequência das diferentes taxas de resfriamento dos meteoritos (Figura IV.3).

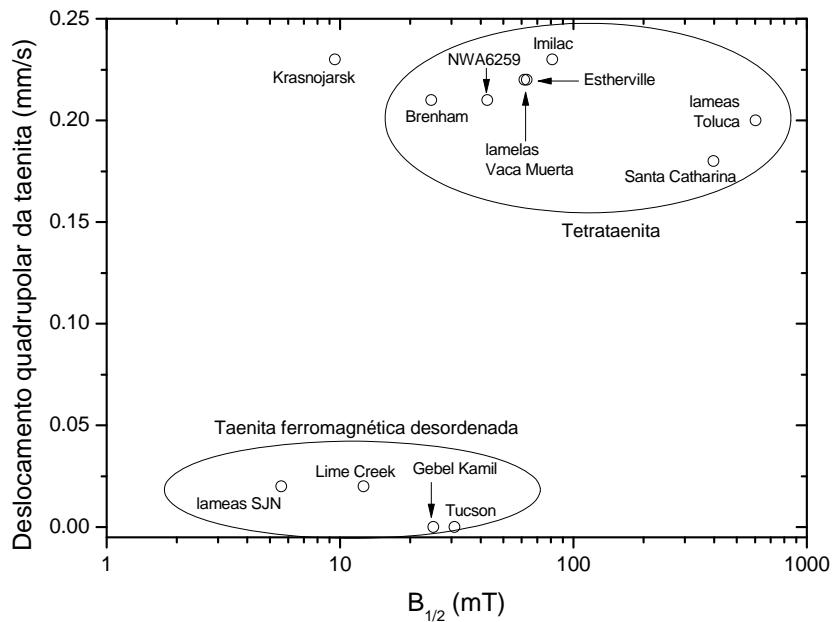


Figura IV.3: Deslocamento quadrupolar da taenita vs coercividade média ($B_{1/2}$, vide Cap. II, §II.3.3) para meteoritos metálicos e metálico-rochosos.

IV.2 - Estabilidade térmica das propriedades magnéticas da tetrataenita

Conforme mostrado nas seções anteriores, a tetrataenita e a taenita desordenada podem ser utilizadas como um indicador para a avaliação da história térmica de meteoritos. Entretanto, não existe na literatura nenhuma informação sobre a cinética do processo de desordem da fase ordenada e, portanto, da conversão da tetrataenita em taenita desordenada. A análise da estabilidade térmica das propriedades magnéticas da tetrataenita, que deve ser acompanhada de uma avaliação sobre sua temperatura de Curie, fornece informações relacionadas às escalas de tempo envolvidas no processo de desordem e validam a aplicação da tetrataenita como um indicador da história térmica de meteoritos.

Nagata et al. (1987) e Wasilewski (1988) mostraram que as curvas de magnetização de saturação (M_s) em função da temperatura (i.e. curvas termomagnéticas) para a tetrataenita são termicamente irreversíveis. Em uma faixa de temperaturas abaixo de 500 °C a magnetização de saturação da tetrataenita é essencialmente constante, até que em ~ 550 °C decresce drasticamente. Em resfriamentos a partir de ~ 550 °C, observa-se um aumento sistemático da magnetização de saturação e, portanto, a irreversibilidade das curvas termomagnéticas. A temperatura ~ 550 °C é definida como temperatura de Curie aparente (T_{CA}) (Wasilewski, 1988). Utilizando a técnica de calorimetria diferencial de varredura, Lewis et al. (2014) mostram que a tetrataenita do meteorito NWA6259 sofre uma transformação irreversível em ~ 530 °C correspondendo à conversão em taenita desordenada. Na temperatura crítica a anisotropia magnética da tetrataenita é destruída, ocorrendo o processo de desordem da liga ordenada e, portanto, conversão da tetrataenita (estrutura tetragonal) em taenita desordenada (estrutura fcc). Entretanto, nenhuma informação sobre a taxa de aquecimento ou dependência temporal do processo de desordem foi dada tanto nos experimentos de magnetização quanto nos de calorimetria. Dado que a temperatura de Curie aparente representa uma transformação estrutural, a temperatura de transição ordem/desordem (~ 320 °C) deve ser levada em conta na interpretação da estabilidade térmica das propriedades magnéticas da tetrataenita.

Em aquecimentos abaixo da temperatura de transição ordem-desordem (~ 320 °C) não são esperadas mudanças nas propriedades magnéticas da tetrataenita. De fato, os resultados mostram que B_{CR} permanece constante após duas semanas de aquecimentos em 300 °C (Figura IV.4a), indicando que a anisotropia magnetocrystalina responsável pela alta coercividade da tetrataenita permanece estável, mesmo após longos períodos de tratamento térmico nesta temperatura. Por outro lado, desordem ocorre em ~ 400 °C. Embora os trabalhos baseados em análises termomagnéticas relatem completa desordem em ~ 550 °C, na Figura IV.4a é mostrado que o processo de desordem pode ocorrer em temperaturas abaixo de 550 °C mas em diferentes

escalas de tempo. Este cenário é compatível com trabalhos prévios que utilizaram a espectroscopia Mössbauer em amostras tratadas termicamente dos meteoritos metálicos Santa Catharina e Cape York para mostrar que o processo de desordem pode ocorrer em temperaturas ~ 450 °C, em aproximadamente 10 horas (Albertsen et al. 1978b; Scorzelli and Danon, 1985). Assim, a falta de informação sobre a dependência temporal do processo de desordem indica que as análises termomagnéticas não são suficientes para descrever a reação de desordem da tetrataenita. Portanto, sugerimos que experimentos de aquecimento seguidos da medida de propriedades magnéticas, principalmente B_{CR} , são poderosas ferramentas para o monitoramento da reação de desordem da tetrataenita.

Os experimentos de aquecimento (500 °C) para os meteoritos Guidder e Santa Catharina são comparados na Figura IV.4b. Após ~ 200 min, quando a tetrataenita do Santa Catharina é completamente desordenada, a coercividade da remanência do meteorito Guidder se estabiliza em ~ 70 mT. Levando em conta que outras fases ferromagnéticas além da tetrataenita (em particular, kamacita) podem estar presentes no meteorito Guidder, não é esperado que sua coercividade da remanência alcance o mesmo valor limite do meteorito Santa Catharina (~ 17 mT) durante os experimentos de aquecimento. Portanto, como para o Santa Catharina, completa desordem da tetrataenita é estabelecida ~ 200 min (a 500 °C) para o meteorito Guidder. Isto sugere que a cinética de desordem da tetrataenite em ambos os meteoritos é praticamente a mesma. Entretanto, algumas diferenças de segunda ordem podem existir possivelmente em consequência das propriedades químicas e/ou físicas da tetrataenita, tais como: grau de ordem inicial, microestrutura e tamanho de grão, composição química, coeficiente de difusão do Ni etc. Scorzelli et al. (1987) mostraram por meio de experimentos de choque que a alteração no grau de ordem da tetrataenita depende do grau de ordem inicial.

Os experimentos de aquecimento mostram que a tetrataenita pode ser usada como uma sonda para detectar eventos térmicos/choque em meteoritos. Impactos pré-terrestres em

hipervelocidade produzem pressões da faixa de 35 – 90 GPa e aumento de temperatura de 350 – 1750 °C (Stöffler et al., 1991). Dado que este aumento é acima da temperatura de transição ordem/desordem da tetrataenita, desordem em amostras altamente chocadas refletem o evento térmico, ao invés do choque propriamente dito, se a escala de tempo para o resfriamento do meteorito é levada em conta.

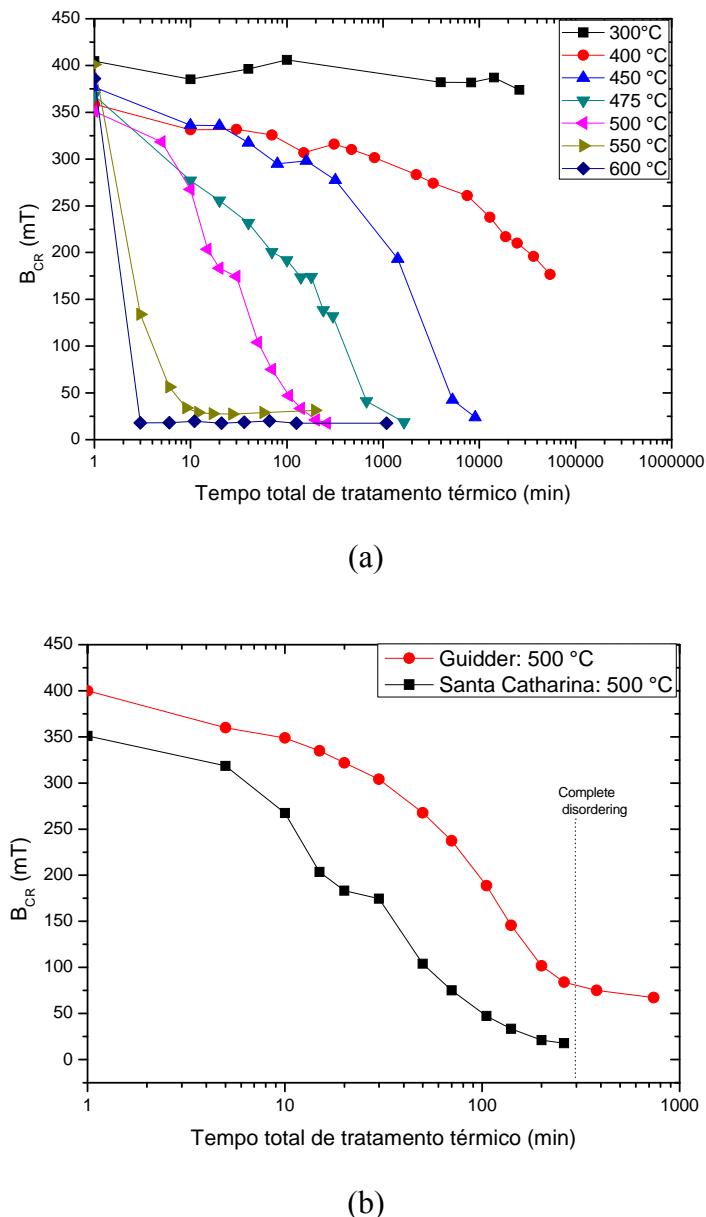


Figura IV.4: Coercividade da remanência (B_{CR}) vs duração cumulativa do tratamento térmico: (a) meteorito metálico Santa Catharina (entre 300 °C e 600 °C), (b) comparação entre Santa Catharina e o meteorito rochoso Guidder (500 °C).

IV.3 – História térmica do meteorito metálico IVA - São João Nepomuceno

Conforme mencionado no Cap. III, a composição química e taxas de resfriamento metalográfico dos meteoritos metálicos do grupo IVA são difíceis de conciliar considerando-se o modelo convencional de diferenciação (Scott et al. 1996). Apesar da baixa concentração de Ga, Ge e outros elementos siderófilos moderadamente voláteis, de modo geral, o grupo IVA possui composição química consistente com o modelo de cristalização fracionada de um núcleo metálico, o que implicaria taxas de resfriamento uniforme para os meteoritos deste grupo. Entretanto, o grupo IVA exibe uma ampla faixa de variação nas taxas de resfriamento e, portanto, inconsistente com a origem em um núcleo metálico encapsulado por um manto silicatado. Em particular, Rasmussen et al. (1995) sugerem que as taxas de resfriamento do grupo IVA dependem do teor de Ni do meteorito. De fato, anos mais tarde, Yang et al. (2007 e 2008) comprovaram que as taxas de resfriamento dos meteoritos do grupo IVA (no intervalo 650 – 500 °C) decrescem sistematicamente de 6600 – 100 °C/Ma com o aumento do teor de Ni.

Existem vários modelos que tentam explicar a origem física do grupo IVA, conciliando a informação trazida pela composição química e as taxas de resfriamento (Haack et al., 1996; Yang et al., 2007 e 2008). Nesta seção, as taxas de resfriamento do metal e dos silicatos do meteorito São João Nepomuceno (IVA), Cap. II e III, respectivamente, serão utilizados como base para avaliação dos principais modelos de formação do grupo químico IVA.

Haack et al. (1996) sugerem que as diversas taxas de resfriamento do metal dos meteoritos do grupo IVA podem ser explicados pelo modelo de fragmentação/reagregação (*breakup and reassembly model*) de um corpo parental diferenciado. Neste modelo, um corpo parental diferenciado é fragmentado por meio de uma grande colisão, em seguida, os fragmentos do núcleo (mais quente) são misturados aos fragmentos do manto e da crosta (mais frios) formando a “pilha de fragmentos” (*rubble pile*) – etapa de reagregação gravitacional

(Figura IV.5). De acordo com Haack et al. (1996), o equilíbrio térmico entre os fragmentos do núcleo e da crosta explicaria¹ as diferenças nas taxas de resfriamento do grupo IVA. Os fragmentos mais próximos da superfície da “pilha de fragmentos” registrariam as taxas mais rápidas. Já os fragmentos do interior registrariam taxas rápidas de resfriamento em altas temperaturas, até que o equilíbrio térmico se estabelecesse e, então, os lentos resfriamentos dominassem. Por fim, a “pilha de fragmentos” colapsa (possivelmente há 400 – 450 milhões de anos atrás) e alguns destes fragmentos eventualmente chegam à Terra na forma de meteoritos.

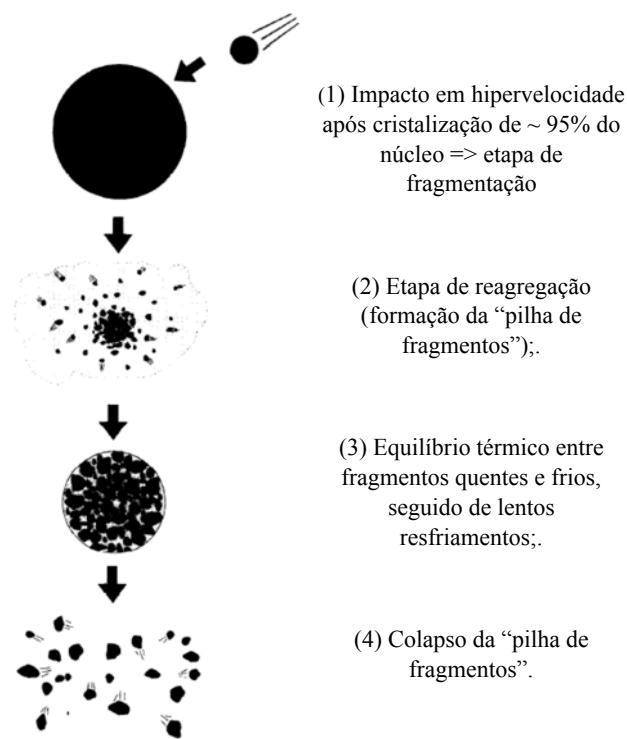


Figura IV.5: Representação esquemática do modelo de fragmentação/reagregação.
Fonte: Haack et al. (1996)

Diversos trabalhos apresentam evidências favoráveis ao modelo de fragmentação/reagregação. Ganguly e Stimpfl (2000) determinaram a distribuição de cátions em ortopiroxênios do meteorito São João Nepomuceno e Steinbach mostraram que estes

¹ Embora este modelo não explique a correlação com o teor de Ni observada por Yang et al. (2007 e 2008), Haack et al. (1996) defenderam a ideia de que tal correlação é um artefato experimental devido à amostragem. Já Wasson et al. (2006) interpreta tal correlação como uma falha na determinação das taxas de resfriamento metalográfico do grupo IVA.

minerais resfriaram a uma taxa de 400 °C/Ma em temperaturas de ~ 400 – 450 °C (temperatura de equilíbrio da distribuição). Considerando a ampla faixa de variação das taxas de resfriamento devido às incertezas experimentais associadas, Ganguly e Stimpfl (2000) sugerem que os silicatos e o metal destes meteoritos resfriaram a uma mesma taxa (400 °C/Ma) em temperaturas acima de ~ 400 °C, após a etapa de reagregação gravitacional. A partir deste resultado, Ganguly e Stimpfl (2000) concluem:

- (1) Meteoritos do grupo IVA com diferentes teores de Ni, como é o caso de São João Nepomuceno (~ 8%) e Steinbach (9,40%), foram submetidos às mesmas taxas de resfriamento, contradizendo as evidências de Rasmussen et al. (1995);
- (2) A similaridade entre as taxas de resfriamento do silicato e do metal indicam que o modelo de fragmentação/reagregação é o que melhor descreve a origem física do grupo IVA. Ganguly e Stimpfl (2000) afirmam que se o modelo de fragmentação é correto os silicatos e o metal deveriam registrar as mesmas taxas de resfriamento, dado que ambos resfriariam no mesmo ambiente.

Neste trabalho (vide Cap. III), a taxa de resfriamento dos ortopiroxênios do meteorito São João Nepomuceno foi estimada em 63000 °C/Ma. Esta taxa é ~ 24 vezes maior que a taxa de resfriamento do metal (2670 °C/Ma), entretanto, ela é lenta quando comparada a taxa de ~ 100 °C/h estimada para os silicatos em temperaturas de ~ 1200 °C (Haack et al., 1996). Portanto, dado que os ortopiroxênios e metal registram taxas de resfriamento distintas, estes resultados não estão em concordância com as estimativas de Ganguly e Stimpfl (2000) e não são favoráveis ao modelo de fragmentação/reagregação.

Ruzicka e Hutson (2006) e Yang et al. (2007 e 2008) propõem um modelo que tenta compatibilizar a composição química e as taxas de resfriamento do grupo IVA. Neste modelo

sugeriu-se que um impacto destruiu o manto/crosta de um corpo parental diferenciado (em estado de fusão parcial), deixando seu núcleo metálico praticamente exposto (ou com uma ínfima camada de silicato). O resfriamento deste núcleo seria responsável pelas diversas taxas de resfriamento observadas para o grupo IVA que são correlacionadas ao teor de Ni, considerando que o processo de cristalização ocorre no sentido superfície/interior de forma que os meteoritos com baixo teor de Ni são formados primeiro (Figura IV.6). Yang et al. (2007) mostram que um corpo metálico com um manto silicatado com espessura menor que 1 km pode gerar uma variação radial nas taxas de resfriamento que é compatível com as observadas para os meteoritos do grupo IVA.

Diversos trabalhos (Wasson et al., 2006; Ruzicka e Hutson, 2006; Ruzicka, 2014) sugerem que os silicatos (em estado de fusão) dos meteoritos do grupo IVA provavelmente foram incorporados em um núcleo metálico, substancialmente fundido, em decorrência de um grande impacto. Dado que os silicatos tendem a ser separados do metal devido às diferenças nas densidades, a presença de silicatos na matriz metálica dos meteoritos do grupo IVA sugere que as taxas de resfriamento no estágio inicial do processo de mistura metal-silicato foram rápidas o suficiente para evitar a separação.

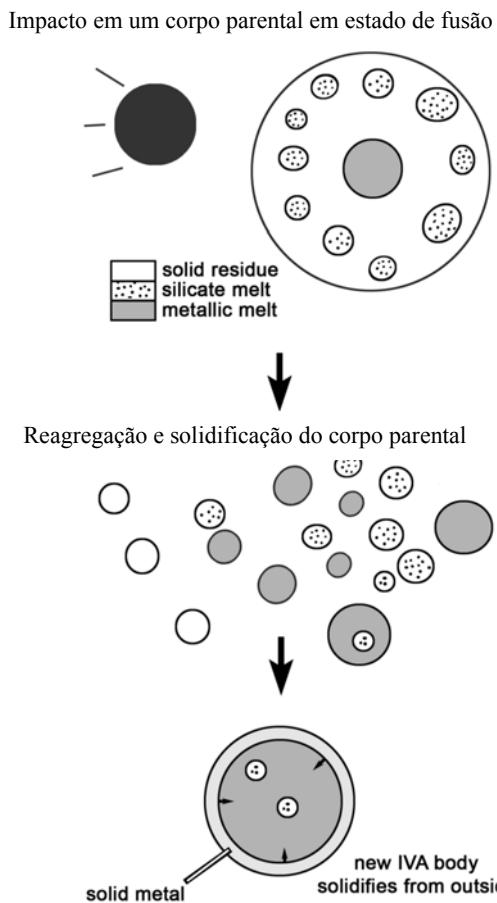


Figura IV.6: Representação esquemática do modelo de formação do grupo IVA, segundo Ruzicka e Hutson (2006) e Yang et al. (2007 e 2008).

Todavia, o modelo de Ruzicka e Hutson (2006) e Yang et al. (2007 e 2008) não explica a diferença entre as taxas de resfriamento registradas nos silicatos e no metal, descritas nesta tese. Para tentar explicar tal diferença, sugerimos o seguinte cenário: a taxa de resfriamento dos cristais de ortopiroxênio, possivelmente em estado de fusão parcial, reflete o período entre as etapas de fragmentação do corpo parental primário e formação do corpo parental secundário. Em seguida, em temperaturas abaixo da temperatura de equilíbrio da distribuição de cátions, os ortopiroxênios são incorporados ao corpo parental secundário. Este corpo secundário seria o mesmo do modelo de Yang et al. (2007 e 2008): um núcleo metálico praticamente exposto (ou com uma ínfima camada de silicato). E, portanto, o resfriamento deste núcleo seria responsável pelas diversas taxas de resfriamento observadas para o grupo IVA que são correlacionadas ao

teor de Ni, considerando que o processo de cristalização ocorre no sentido superfície/interior de forma que os meteoritos com baixo teor de Ni são formados primeiro.

Referências

- Albertsen J. F., Knudsen J. M. and Jensen G. B. 1978a. Structure of taenite in two iron meteorites. *Nature* 273: 453-454.
- Albertsen J. F., Aydin M. and Knudsen J. M. 1978b. Mössbauer effect studies of taenite lamellae of an iron meteorite Cape York (IIIA). *Physica Scripta* 17: 467-472.
- Albertsen J. F. 1980a. Tetrataenite and the cooling rates of meteorites. *Ph. D Thesis – University of Copenhagen*.
- Albertsen J. F., Roy-Poulsen N.O. and Vistisen L. 1980b. Ordered FeNi, tetrataenite, and the cooling rate of iron meteorites. *Meteoritics* 15: 258.
- Bryson J.F.J., Church N. S., Kasama, T. and Harrison R. J. (2014). Nanomagnetic intergrowths in Fe-Ni meteoritic metal: The potential for time-resolved records of planetesimal dynamo fields. *Earth and Planetary Science Letters* 388: 237-248.
- Buchwald V. F. 1975. Handbook of iron meteorites, vol 2. University of California Press, Berkeley, 1418 pp.
- Danon J., Souza Azevedo I. and Scorzelli R. B. 1982. Ordered FeNi, tetrataenite and shock effects in chondrites. *Meteoritics* 17: 202.
- Ganguly J. e Stimpfl M. 2000. Cation ordering in orthopyroxenes from two stony-iron meteorites: implications for cooling rates and metal-silicate mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64: 1291-1297.
- Gattacceca J., Suavet C., Rochette P., Weiss B. P., Winklhofer M., Uehara M. and Friedrich J. 2014. Metal phases in ordinary chondrites: magnetic hysteresis properties and implications for thermal history. *Meteoritics and Planetary Science* accepted.
- Goldstein J. I., Scott E. R. D., Winfield T. and Yang J. 2013. Thermal histories of group IAB and related iron meteorites and comparison with other groups of irons and stony iron meteorites. *44th Lunar and Planetary Science Conference*, abstract #1394.
- Gros Y. and Pauleve J. 1970. Etude par effect Mössbauer de l'ordre dans un alliage Fe-Ni 50-50 irradié par des neutrons ou des électrons. *Journal de Physique* 31: 459-467.

- Haack H., Scott E. R. D., Love S. G., Brearley A. J. e McCoy T. J. 1996. Thermal history of IVA stony-iron and iron meteorites: evidence for asteroid fragmentation and reaccretion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3103 – 3113.
- Hopfe W. D. and Goldstein J. I. 2001. The metallographic cooling rate method revised: Application to iron meteorites and mesosiderites. *Meteoritics and Planetary Science* 36: 135 - 154.
- Kurat G., Varela M. E., Zinner E., Brandstätter F. 2010. The Tucson ungrouped iron meteorite and its relationship to chondrites. *Meteoritics and Planetary Science* 45: 1982 – 2006.
- Lewis L. H., Mubarok A., Poirier E., Bordeaux N., Manchanda P., Kashyap A., Skomski R., Goldstein J., Pinkerton F. E., Mishra R. K., Kubic Jr R. C. and Bramak K. 2014. Inspired by nature: investigating tetrataenite for permanent magnet applications. *Journal of Physics: Condensed Matter* 26: 064213.
- Nagata T., Danon J. A. and Funaki M. 1987. Magnetic properties of Ni-rich iron meteorites. *Memoirs of National Institute of Polar Research, special issue* 46: 263-282.
- Nehru C. E., Prinz M. and Delaney J. S. 1982. The Tucson iron and its relationship to enstatite meteorites. *Journal of Geophysical Research* 87 (supplement): A365-A373.
- Rasmussen K. L., Ulff-Moller F. and Haack H. 1995. The thermal evolution of IVA iron meteorites: Evidence from metallographic cooling rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59: 3049-3059.
- Rancourt D. G. and Scorzelli R. B. 1995. Low-spin γ -Fe-Ni (γ_{LS}) proposed as a new mineral in Fe-Ni-bearing meteorites: epitaxial intergrowth of γ_{LS} and tetrataenite as a possible equilibrium state at $\sim 20 - 40$ at%Ni. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 150: 30 - 36.
- Ruzicka A. e Hutson M. 2006. Differentiation and evolution of the IVA meteorite parent body: Clues from pyroxene geochemistry in the Steinbach stony-iron meteorite. *Meteoritics and Planetary Science* 41: 1959-1987.
- Ruzicka A. 2014. Silicate-bearing iron meteorites and their implications for the evolution of asteroidal parent bodies. *Chemie der Erde Geochemistry* 74: 3-48.

- Scorzelli R. B. and Danon J. 1985. Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction studies of Fe-Ni order-disorder processes in a 35% Ni meteorite (Santa Catharina). *Physica Scripta* 32: 143-148.
- Scorzelli R. B., Souza Azevedo I., Danon J. and Meyers M. A. 1987. Mössbauer study of shock-induced effects in the ordered alloy Fe₅₀Ni₅₀ in meteorites. *Journal of Physics F: Metal Physics* 17: 1993-1997.
- Scott E. R. D., Haack H., McCoy T. J. 1996. Core crystallization and silicate-metal mixing in the parent body of the IVA iron and stony-iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1615 – 1631.
- Stöffler D., Keil K. and Scott E. R. D. 1991. Schock metamorphism of ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55:3845-3867.
- Uehara M., Gattacceca J., Leroux H., Jacob D. and van Der Beek C. J. 2011. Magnetic microstructure of metal grains in equilibrated ordinary chondrites and implications for paleomagnetism of meteorites. *Earth Planetary Science Letters* 306: 241 – 252.
- Wasilewski P. 1988. Magnetic characterization of the new magnetic mineral tetrataenite and its contrast with isochemical taenite. *Physics of Earth and Planetary Interiors* 52: 150 - 158.
- Wasson J. T., Matsunami T. e Rubin A. E. 2006. Silica and pyroxene in IVA irons: possible formation of the IVA magma by impact melting and reduction of L-LL-chondrite materials followed by crystallization and cooling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: 3149-3172.
- Yang C. W., Williams D. B. and Goldstein J. I. 1997a. Low-temperature phase decomposition in metal from iron, stony-iron, and stony meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 2943 – 2956.
- Yang C. W., Williams D. B. e Goldstein J. I. 1997b. A New cooling rate indicator for meteorites based on the size of the cloudy zone of the metallic phases. *Meteoritics and Planetary Science* 32: 423 – 429.
- Yang J. and Goldstein J. I. 2006. Metallographic cooling rates of the IIIAB iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: 3197-3215
- Yang J., Goldstein J. I. and Scott E.R.D. 2007. Iron meteorite evidence for early formation and catastrophic disruption of protoplanets. *Nature* 446: 888-891

Yang J. Goldstein J. I. and Scott E.R.D. 2008. Metallographic cooling rates and origin of IVA iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 3043 – 3061

Yang J., Goldstein J. I. and Scott E.R.D. 2010. Main-group pallasites: Thermal history, relationship to IIIAB irons, and origin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 4471 – 4492.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Capítulo V – Conclusões

As principais conclusões deste trabalho podem ser divididas em três pilares. No primeiro (A), evidencia-se a importância da caracterização da mineralogia magnética por espectroscopia Mössbauer e medidas magnéticas na avaliação da história térmica e de choque dos meteoritos metálicos e metálico-rochosos. Em (B), a utilização da tetrataenita como uma sonda para a detecção de eventos térmicos e de choque é validada, dando base para a avaliação descrita em (A). Além disso, os experimentos de aquecimento são apresentados como ferramentas fundamentais na determinação da temperatura de Curie aparente da tetrataenita. Por fim, em (C) a aplicação da determinação de cátions nas taxas de resfriamento de silicatos ferromagnesianos é apresentada como forma fundamental para avaliação dos principais modelos de formação dos meteoritos metálicos com inclusões de silicato, em particular, o caso do grupo IVA é apresentado.

A – Mineralogia magnética e história térmica/choque de meteoritos

A espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe e as curvas de histerese são ferramentas fundamentais para a caracterização da mineralogia magnética de meteoritos metálicos e metálico-rochosos. A discriminação das componentes de coercividade das curvas de magnetização remanente isotérmica estão em concordância com a identificação das fases por espectroscopia Mössbauer. Os dados de histerese indicam que a kamacita controla as propriedades magnéticas induzidas em todas as amostras estudadas, enquanto que a tetrataenita controla a remanência. A ampla faixa de variação da coercividade da remanência entre os mesosideritos sugere que efeitos de metamorfismo são importantes e devem ser avaliados. Além disso, apesar das diferenças nos tamanhos das ilhas da tetrataenita entre os mesosideritos,

a fase ordenada apresenta o mesmo grau de ordem (i.e. desdobramento quadrupolar) e, portanto, sugere que um estado de equilíbrio é alcançado pela reação ordem/desordem apesar do constante crescimento das ilhas. Esta observação indica que a cinética de ordem da tetrataenita ainda necessita ser investigada.

De forma geral, as taxas de resfriamento metalográfico disponíveis para alguns dos meteoritos estudados são consistentes com os dados Mössbauer e propriedades de histerese. A taxa de resfriamento do meteorito São João Nepomuceno (IVA), $\sim 2670 \text{ }^{\circ}\text{C /Ma}$, está em concordância com a conclusão de Yang et al. (2008) de que a taxa determinada por Rasmussen et al. (1995) é cerca de três vezes menor. Entretanto, esta conclusão não é aplicável ao Para de Minas (IVA) e, possivelmente, a taxa determinada por Rasmussen et al. (1995) seria mais razoável ($\sim 420 \text{ }^{\circ}\text{C /Ma}$). Para o meteorito Itutinga (IIIAB), a taxa média $\sim 132 \text{ }^{\circ}\text{C /Ma}$ determinada para o núcleo do corpo parental IIIAB é plausível. Por fim, para o NWA6259 sugeriu-se como limite máximo a taxa de resfriamento $\sim 42 \text{ }^{\circ}\text{C/Ma}$.

Embora a espectroscopia Mössbauer e as medidas de histerese não sejam capazes de fornecer as taxas de resfriamento da mesma maneira que os métodos metalográficos, foi possível mostrar que a combinação do grau de ordem da fase tetrataenita medido pela espectroscopia Mössbauer e as propriedades de histerese são úteis para uma avaliação da história térmica e de choque dos meteoritos. Em particular, grandes choques e eventos térmicos associados que resultam na desordem da tetrataenite podem ser facilmente identificados.

B – Tetrataenita: cinética de desordem

Este trabalho apresenta os primeiros dados até hoje obtidos sobre a dependência temporal do processo de desordem da tetrataenita.

Os experimentos de aquecimento mostram que o processo de desordem não é instantâneo, mas é uma reação cineticamente limitada. Além disso, comprovou-se que tal desordem pode ocorrer em qualquer temperatura acima da transição ordem/desordem da liga ordenada quando a escala de tempo apropriada é considerada. Desordem completa ocorre em poucos segundos a 600 °C, em 10 min a 550 °C, 3 horas a 500 °C e 6 dias a 450 °C. A 400 °C, 30 dias são necessários para que um estado “semidesordenado” seja alcançado, de forma que o tempo para completa desordem seja provavelmente 1 ano.

A comparação entre o comportamento da estabilidade térmica da tetrataenita em diferentes meteoritos sugere que a cinética do processo de desordem depende de propriedades químicas e/ou físicas, tais como: grau de ordem inicial, microestrutura e tamanho de grão, composição química, coeficiente de difusão do Ni etc. Mais experimentos precisam ser realizados para acessar tal dependência.

Finalmente, este estudo cinético indica que a temperatura de Curie aparente da tetrataenita não é uma propriedade absoluta no sentido de que qualquer estimativa deste parâmetro deve ser referida a uma escala de tempo. Assim, torna-se evidente que as temperaturas de Curie estimadas em trabalhos prévios não fornecem um quadro real sobre o processo de desordem da tetrataenita.

C – Distribuição de cátions e história térmica/choque dos meteoritos do grupo IVA

Mostrou-se que a distribuição de cátions é uma importante ferramenta na descrição das condições de formação (temperatura) dos ortopiroxênios. Baseado na diferença entre a taxa de resfriamento registrada nos cristais de ortopiroxênio e no metal do meteorito São João Nepomuceno, verifica-se que o modelo de fragmentação/reagregação (Haack et al., 1996) não é o que melhor descreve a origem dos meteoritos do grupo químico IVA. Assim, baseado no

modelo de Yang et al. (2007 e 2008), foi proposto que a taxa de resfriamento dos cristais de ortopiroxênio reflete o período entre as etapas de fragmentação do corpo parental primário e formação do corpo parental secundário. E, que tais cristais foram incorporados ao corpo parental secundário que consiste de um núcleo metálico praticamente exposto. E, portanto, o resfriamento deste núcleo seria responsável pelas diversas taxas de resfriamento observadas para o grupo IVA que são correlacionadas ao teor de Ni, considerando que o processo de cristalização ocorre no sentido superfície/interior de forma que os meteoritos com baixo teor de Ni são formados primeiro.

Referências

- Haack H., Scott E. R. D., Love S. G., Brearley A. J. e McCoy T. J. 1996. Thermal history of IVA stony-iron and iron meteorites: evidence for asteroid fragmentation and reaccretion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3103 – 3113.
- Rasmussen K. L., Ulff-Moller F. and Haack H. 1995. The thermal evolution of IVA iron meteorites: Evidence from metallographic cooling rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59: 3049-3059.
- Yang J., Goldstein J. I. and Scott E.R.D. 2007. Iron meteorite evidence for early formation and catastrophic disruption of protoplanets. *Nature* 446: 888-891
- Yang J. Goldstein J. I. and Scott E.R.D. 2008. Metallographic cooling rates and origin of IVA iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 3043 – 3061

**PERSPECTIVA
DE
TRABALHOS FUTUROS**

Perspectiva de trabalhos futuros

- 1) Paleomagnetismo:** Identificar e caracterizar os possíveis portadores de magnetização remanente em meteoritos metálico-rochosos. Verificar a dependência das propriedades magnéticas de certas fases Fe-Ni com sua localização na microestrutura do metal meteorítico. Em particular, pretende-se investigar as propriedades magnéticas das diminutas inclusões de Fe-Ni metálico encontradas nos silicatos dos palasitos e dos mesosideritos.
- 2) Mesosideritos:** Tendo como base as medidas de magnetização previamente descritas, pretende-se avaliar a influência do grau de metamorfismo térmico nas propriedades magnéticas dos mesosideritos. Adicionalmente, pretende-se verificar o atual esquema de classificação que define o grau de metamorfismo dos meteoritos deste grupo.
- 3) Palasitos:** Investigar as propriedades termodinâmicas da reação ordem-desordem em olivinas. Determinar a distribuição de cátions, a temperatura de equilíbrio e taxa de resfriamento associadas. Verificar a compatibilidade entre a história térmica registrada no silicato e no metal destes meteoritos, assim como as implicações relacionadas à origem e formação do corpo parental.

GLOSSÁRIO

Glossário

Brechas polimíticas: rocha formada por fragmentos angulosos unidos através de um cimento natural. O termo polimítico se refere à uma rocha brechosa formada por dois ou mais tipos de rocha.

Câmara magmática: grande reservatório subterrâneo de magma.

Clastos: fragmentos de rochas.

Cromita: óxido de ferro e cromo (FeCr_2O_4), contendo ~ 32% de FeO e ~ 68% de Cr_2O_3 .

Elementos traço: qualquer elemento que possua concentração média menor que 100 partes por milhão (ppm).

Fosfatos: categoria de minerais que contém o íon PO_4^{3-} . Exemplo: Whitlockita – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Fotosfera solar: superfície visível do Sol. É a camada mais interna da atmosfera solar.

Lava basáltica: lava é o nome dado ao material geológico em fusão, proveniente de atividades vulcânicas, composto principalmente de olivinas e piroxênios.

Nebulosa solar: grande nuvem interestelar que deu origem ao sistema solar. A versão moderna da teoria propõe que uma grande nuvem de gás interestelar, em rotação, colapsou para dar origem ao Sol e aos planetas. À medida que a nuvem colapsava, a rotação da nuvem aumentava por conservação do momento angular e, com o passar do tempo, a massa de gás em rotação assumiria uma forma discoidal, com uma concentração central que deu origem ao Sol. Os planetas teriam se formado a partir do material do disco.

Olivina: silicato ferromagnesiano com fórmula $(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+})_2\text{SiO}_4$, cujo teor de Fe e Mg varia entre dois extremos de uma solução sólida: forsterita (extremo rico em Mg, Mg_2SiO_4) e faialita (extremo rico em Fe, Fe_2SiO_4).

Plagioclásio: este termo não se refere a um mineral com composição específica, mas a uma série sólida que varia entre dois extremos: albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).

Rocha ígnea (ou magmática): rochas que se originam a partir do resfriamento e solidificação de um magma. Este fenômeno pode ocorrer em profundidade (no interior de um corpo parental), dando origem a rochas plutônicas ou intrusivas. Caso ocorra na superfície, formam-se rochas vulcânicas ou extrusivas. Quando este processo ocorre em profundidade, o resfriamento é lento. Pelo contrário, à superfície (ou perto dela) o resfriamento é rápido.

Estas diferenças induzem a formação de rochas ígneas com diferentes tamanhos de grão (i.e. diferentes texturas).

Schreibersita: mineral de composição química $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{P}$ (fosfeto), somente encontrado em meteoritos.

Textura: textura refere-se a parâmetros que dizem respeito às características das partículas que formam as rochas, tais como: tamanho, esfericidade, cor e etc.

Textura ígnea: tipo de textura que ocorre em rochas ígneas (*vide* Textura, Rocha ígnea).

Troilita: mineral de composição química FeS (sulfeto), somente encontrado em meteoritos. O análogo terrestre deste mineral é conhecido como pirita.

Referências

CPRM Serviço Geológico do Brasil: Glossário geológico

http://www.cprm.gov.br/Aparados/glossario_geologico.htm

Acessado em: 15/07/2014

Encyclopediæ Britannica

<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/632130/volcano/253606/Subduction-volcanoes?anchor=ref388912>

Acessado em: 15/07/2014

Glossário de Astronomia

<http://www.if.ufrgs.br/~fatima/glossario.html>

Acessado em: 15/07/2014

Glossário Ilustrado de Termos Geológicos

<http://www.dct.uminho.pt/pnpg/gloss/glossa.html>

Acessado em: 24/07/2014

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC): The Gold Book

<http://goldbook.iupac.org/T06421.html>

Acessado em: 24/07/2014

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Produção bibliográfica

Abaixo estão listadas as publicações relacionadas à tese (e áreas correlatas), compreendendo o período entre 2010-2014. Os artigos publicados podem ser vistos no Apêndice C.

A - Artigos publicados em revistas com arbitragem:

A.1 – Relacionados diretamente à tese

1) *Kinetics of Tetrataenite Disordering*

Dos Santos E., Gattacceca J., Rochette P., Fillion G., Scorzelli R. B.

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 375: 234-241 (2015).

2) *Magnetic Hysteresis Properties and 57Fe Mössbauer Spectroscopy of Iron and Stony-Iron Meteorites: Implications for Mineralogy and Thermal History*

Dos Santos E., Gattacceca J., Rochette P., Fillion G., Scorzelli R. B.

Physics of the Earth and Planetary Interiors [DOI: 10.1016/j.pepi.2015.01.004]

3) *Fe²⁺-Mg Order-Disorder Study in Orthopyroxenes from São João Nepomuceno (IVA) Iron Meteorite.*

Dos Santos E., Scorzelli R. B., Varela M. E. e Munayco P.

Hyperfine Interactions 224: 251-256 (2013).

4) *Lavras do Sul: A New Equilibrated Ordinary L5 Chondrite from Rio Grande do Sul, Brazil.*

Zucolotto M. E., Antonello L. L., Varela M. E., Scorzelli R. B., Ludka I. P., Munayco P., **Dos Santos E.**

Earth, Moon, and Planets 108: 139-150 (2012).

5) *Varre-Sai: The Recent Brazilian Fall*

Zucolotto M. E., Antonello L. L., Varela M. E., Scorzelli R. B., Munayco P., **Dos Santos E.**, Ludka I. P.

Earth, Moon, and Planets 109: 43-53 (2012).

A.2 – Em áreas correlatas

1) *Characterization of Kaolin from the Capim River Region — Brazil*

Dos Santos E., Scorzelli R. B., Bertolino L. C., Alves O. C., Munayco, P.

Applied Clay Science 55: 164-167 (2011).

B - Resumos de congresso publicados em proceedings com arbitragem

1) *Kinetics of Tetrataenite Disordering*

Dos Santos E., Gattaccea J., Rochette P., Fillion G., Scorzelli R. B.

Meteoritics and Planetary Science (aceito)

2) *Gebel Kamil Iron Meteorite: 57Fe Mössbauer Spectroscopy and Magnetic Properties Data*

Dos Santos E., Munayco P., Gattaccea J., Rochette P., Scorzelli R. B., Folco L.

Meteoritics and Planetary Science (aceito)

3) Mössbauer Study of Fe- Ni Phases in Mesosiderites

Dos Santos E., Scorzelli, R. B., Varela, M. E.

Meteoritics and Planetary Science 46 (Special Issue): A60 (2011)

4) *Varre-Sai (L5) - A Recent Meteorite Fall from Brazil* Zucolotto, M. E.; Antonello, L. L.;

Scorzelli, R. B., Varela, M. E., Magnelli, D. E., Munayco, P., **Dos Santos E.**, Ludka, I. P.

Meteoritics and Planetary Science 46 (Special Issue): A263 (2011)

5) Petrography and Mineralogy of Lavras do Sul Meteorite

Zucolotto M. E., Antonello L. L., Scorzelli R. B., Munayco P., **Dos Santos E.**, Varela M. E., Roisemberg A.

Meteoritics and Planetary Science 45 (Special Issue): A227 (2010)

C – Palestra convidada

1) Espectroscopia Mössbauer do Sistema Fe-Ni de Mesosideritos

I Encontro Internacional de Meteoritos e Vulcões

Local: Museu Nacional – Universidade Federal do Rio de Janeiro

Data: 08 e 09 de outubro de 2010.

2) Ortopiroxênios do meteorito São João Nepomuceno

II Encontro Internacional de Meteoritos e Vulcões

Local: Museu Nacional – Universidade Federal do Rio de Janeiro

Data: 27 - 30 de outubro de 2011.

APÊNDICE A

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Apêndice A1 – Espectroscopia Mössbauer.....	146
Apêndice A2 – Difração de raios-X e refinamento Rietveld.....	158
Apêndice A3 – Magnetômetro de amostra vibrante.....	163
Apêndice A4 – Microscopia de Imagem Magneto-Óptica.....	165
Apêndice A5 – Microscopia de Força Magnética.....	169
Apêndice A6 – Microssonda Eletrônica.....	173

Apêndice A1

Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma espectroscopia nuclear que possui resolução em energia suficiente para resolver a estrutura hiperfina dos níveis nucleares de energia. Dado que tal estrutura é resultante das perturbações destes níveis, causadas pelas interações hiperfinas, esta espectroscopia pode fornecer informações importantes acerca da estrutura eletrônica e simetria local dos nuclídeos Mössbauer. O surgimento desta técnica somente foi possível graças ao efeito Mössbauer, descoberto por Rudolph Mössbauer em 1957, que é o fenômeno de emissão/absorção de radiação gama sem perda de energia devido ao recuo nuclear (Greenwood e Gibb, 1971; Rancourt, 1998).

A1.1 Emissão e absorção de radiação gama por núcleos em átomos isolados

Seja um átomo isolado de massa M , em estado gasoso, com velocidade \mathbf{V} (momento $M\mathbf{V}$) cujo núcleo está em um estado excitado com energia E_0 que, por meio da emissão de radiação gama ($r-\gamma$), pode decair para seu estado fundamental. Supondo que ocorra tal emissão, considerada na direção x, deverá ocorrer uma variação na velocidade inicial \mathbf{V} , devido ao recuo do núcleo, de forma que o momento linear do sistema seja conservado. Assim,

$$MV_x = E/c + M(V_x + v)$$

$$MV_y = MV_y \quad (\text{A1.1})$$

$$MV_z = MV_z$$

Decorre de (A1.1) que a velocidade de recuo, v , é igual a $-E/(Mc)$ e é independente da velocidade inicial do átomo, sendo E/c o momento do raio gama emitido.

Antes da emissão de $r\gamma$, o núcleo está em um estado excitado com energia E_0 e energia cinética $\frac{1}{2}M[(V_x)^2 + (V_y)^2 + (V_z)^2]$. Após a emissão há um raio gama de energia E , e um núcleo com energia cinética $\frac{1}{2}M[(V_x + v)^2 + (V_y)^2 + (V_z)^2]$. Assim, da conservação de energia, temos:

$$\begin{aligned} E_0 + \frac{1}{2}M[(V_x)^2 + (V_y)^2 + (V_z)^2] &= E + \frac{1}{2}M[(V_x + v)^2 + (V_y)^2 + (V_z)^2] \\ E_0 - E &= + \frac{1}{2}M v^2 + MvV_x \\ \delta E &= E_R - EV_x/c \end{aligned} \quad (\text{A1.2})$$

onde:

$$\begin{aligned} \delta E &= E_0 - E \\ E_R &= \frac{1}{2}M v^2 = E^2/(2Mc^2) \end{aligned} \quad (\text{A1.3})$$

A diferença δE entre a energia E_0 da transição nuclear e a do raio gama (E) consiste da energia de recuo do átomo livre (E_R) mais um termo linear em velocidade que é devido ao efeito Doppler.

No processo de emissão de $r\gamma$ por um átomo livre, o fóton emitido tem E_R menos energia que o necessário para garantir a transição nuclear. Em contrapartida, supondo que o recuo do átomo emissor não ocorra, para que a ressonância seja observada é necessário que o fóton emitido tenha E_R mais energia, pois a radiação gama emitida é responsável por prover tanto a energia necessária para promover tal transição quanto a energia gasta no recuo do átomo absorvedor. Então, conclui-se que existe uma deficiência de energia igual a $2E_R$ no fóton gama envolvido no processo de emissão e absorção. Entretanto, para que ocorra ressonância é necessária a superposição entre as curvas que representam a distribuição de energia de emissão e absorção da radiação gama (Gütlich, 1975). Na Figura A1.1 são apresentadas tais

distribuições para o caso de um fóton gama de energia $E = 10^4$ eV emitido por um átomo com massa $M = 100$ unidades de massa atômica (u.m.a). A área sombreada ilustra a região de ressonância, todavia, representa uma fração extremamente pequena. Inúmeros métodos foram utilizados para aumentar esta superposição e, assim, possibilitar a observação de ressonância. Um destes métodos consiste em utilizar altas temperaturas para aumentar o alargamento térmico ($2\bar{E}_D$) das distribuições de emissão e absorção – um resultado do efeito Doppler devido ao movimento aleatório dos átomos envolvidos no processo (Greenwood e Gibb, 1971).

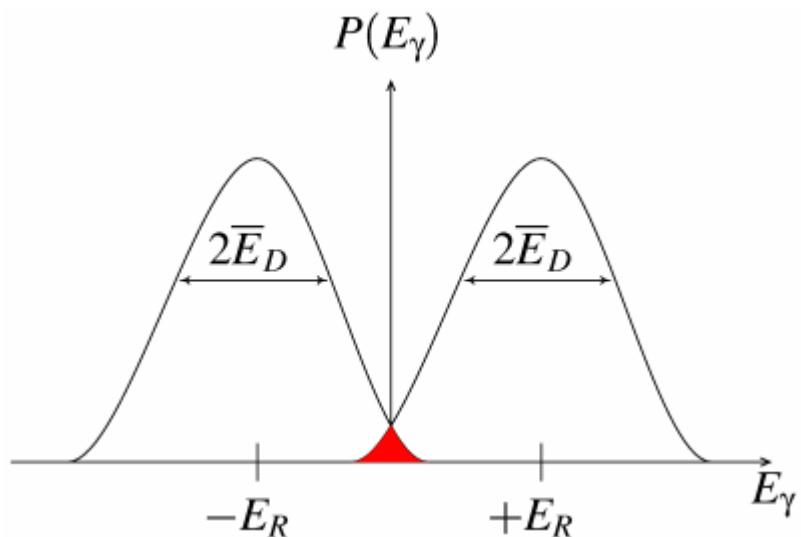


Figura A1.1: Superposição das distribuições de energia de emissão e absorção de radiação gama de 10^4 eV de um átomo livre de massa $M = 100$ unidades de massa atômica (u.m.a).

Fonte: Royal Society of Chemistry

É importante destacar que no efeito Mössbauer a energia de recuo é eliminada e, assim, para que o fenômeno de ressonância ocorra, nenhuma compensação para a energia da γ -radiação é exigida.

A1.2 Emissão e absorção de radiação gama por núcleos em átomos ligados: o efeito Mössbauer

Em um sólido, a energia de ligação é da ordem de 1 – 10 eV, sendo consideravelmente maior que a energia de recuo do átomo livre. Se após o processo de emissão de $r\gamma$ o átomo em um sólido for incapaz de recuar livremente devido às ligações químicas, a massa na equação (A1.3) pode ser considerada a massa de todo o cristal ao invés da massa de um único átomo emissor; nestas circunstâncias o recuo é desprezível. Na verdade, o núcleo não está rigidamente preso ao cristal, mas é livre para vibrar. Todavia, ainda é válido que o momento devido ao recuo é transferido para o cristal como um todo, dado que o deslocamento médio do átomo vibrante é essencialmente nulo durante o tempo de decaimento nuclear e, portanto, o único movimento translacional envolve o cristal como um todo (Greenwood e Gibb, 1971).

A energia de recuo, além de ser transferida para o cristal como um todo, pode aumentar a energia vibracional do cristal. Tais níveis de energia vibracionais são quantizados: somente certos incrementos de energia são permitidos e a menos que a energia de recuo corresponda rigorosamente a um dos incrementos permitidos tal energia vibracional não pode ser modificada. Assim, caso não ocorra modificação em sua energia vibracional, o cristal como um todo deve recuar e, dado que tal recuo é desprezível, o fenômeno de absorção ressonante de radiação gama pode ser observado (Greenwood e Gibb, 1971; Wertheim, 1964).

Em suma, o efeito Mössbauer é o fenômeno de emissão e absorção de radiação gama sem perda de energia devido ao recuo ou, em outras palavras, sem a excitação de fônons. Existe uma probabilidade finita f , para que a emissão (ou absorção) da radiação gama ocorra sem a geração de fônons. A expressão geral para tal probabilidade é dada por (Lipkin, 1973):

$$f = \exp(-k \cdot \langle x^2 \rangle) \quad (\text{A1.4})$$

onde:

k = vetor de onda do raio gama emitido;

$\langle x^2 \rangle$ = deslocamento quadrático médio do núcleo emissor (absorvedor) na direção do raio gama.

Para cada modelo de rede do sólido (A1.4) assume uma expressão particular. Assim, considerando o modelo de Debye, a expressão para f torna-se (Greenwood e Gibb, 1971; Oliveira e Jesus, 2005):

$$f = \exp \left[\frac{-6E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right\} \right] \quad (\text{A1.5})$$

A partir de (A1.4) pode ser visto que os maiores valores de f ocorrem à baixas temperaturas, para as transições entre os níveis de energia mais baixos, em sólidos com alta temperatura de Debye.

A1.3 Interações hiperfinas

As interações hiperfinas são aquelas que envolvem a interação entre multipolos elétricos e magnéticos nucleares e campos elétricos e magnéticos gerados dentro da matéria ou por fontes externas. As principais interações hiperfinas são: monopolar elétrica, quadrupolar elétrica e dipolar magnética (Oliveira e Guimarães, 2000).

A1.3.1 Interação monopolar elétrica

A interação monopolar elétrica surge em decorrência da interação entre os elétrons s e a carga nuclear, dado que tais elétrons possuem probabilidade não-nula de penetrar o volume finito ocupado pelo núcleo. Como resultado desta interação, os níveis de energia nucleares são deslocados por uma pequena quantidade δE , dada por (Gütlich, 1975):

$$\delta E = \frac{2\pi}{5} Ze^2 R^2 |\Psi(0)|^2 \quad (\text{A1.6})$$

onde:

Z = número atômico;

e = carga elementar;

R = raio nuclear;

$|\Psi(0)|^2$ = densidade de probabilidade dos elétrons s no núcleo;

Em geral, como o volume nuclear em cada estado de excitação é diferente, δE será diferente em cada estado nuclear. Assim, em uma transição nuclear entre o estado fundamental e um estado excitado, a variação da energia de um raio gama devido a este efeito de volume será dada por:

$$\Delta E = (\delta E)_e - (\delta E)_g = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\Psi(0)|^2 (R_e^2 - R_g^2) \quad (\text{A1.7})$$

Os subscritos “ e ” e “ g ” significam estados excitado e fundamental, respectivamente.

Em um experimento Mössbauer, onde uma velocidade Doppler apropriada é aplicada à fonte (S) para que a energia da radiação gama emitida coincida com a energia necessária para

a absorção ressonante, observa-se a diferença do desvio eletrostático entre a fonte e o absorvedor. Se um absorvedor (A) é quimicamente e/ou fisicamente diferente da fonte S, a densidade eletrônica no núcleo tanto da fonte quanto do absorvedor terá valor diferente. Assim, a partir de (A1.7) a diferença no desvio eletrostático entre fonte e absorvedor será dada por:

$$\delta = (\Delta E)_A - (\Delta E)_S = \frac{2\pi}{5} Ze^2 (R_e^2 - R_g^2) \left[|\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_S^2 \right] \quad (\text{A1.8})$$

Os subscritos “e”, “g”, “A” e “S” significam estados excitado e fundamental, absorvedor e fonte, respectivamente. (A1.8) é a expressão não-relativística para o deslocamento isomérico (δ). Este parâmetro é sensível ao estado de oxidação e coordenação dos nuclídeos Mössbauer (Hawthorne, 1995).

Na Figura A1.2, podem ser vistos o efeito desta interação nos níveis de energia nucleares e o espectro Mössbauer resultante.

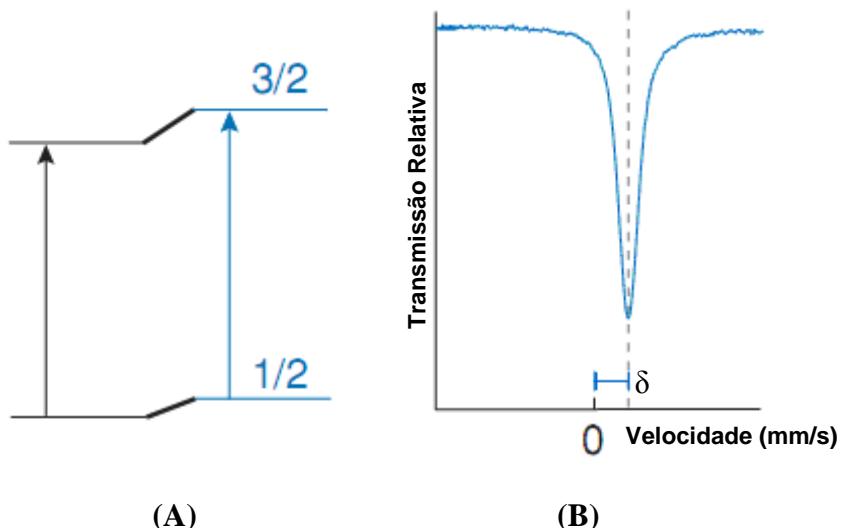


Figura A1.2: (A) Deslocamento dos níveis de energia nucleares devido à interação monopolar elétrica, (B) espectro Mössbauer resultante. Fonte: Dyar *et al.*, 2006.

A1.3.2 Interação quadrupolar elétrica

A interação quadrupolar elétrica envolve a interação entre o momento de quadrupolo elétrico nuclear e um gradiente de campo elétrico (GCE) na região do núcleo. Vale destacar que somente núcleos com spin $I > \frac{1}{2}$ possuem momento de quadrupolo elétrico não-nulo (Gütlich, 1975; Wertheim, 1964).

O hamiltoniano que descreve a interação quadrupolar no referencial onde o tensor gradiente de campo elétrico é diagonal, assim como os autovalores associados são dados por (Guimarães, 2009; Gütlich, 1975):

$$H = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{l}_z^2 - \hat{l}^2 + \eta \left(\frac{\hat{l}_+^2 + \hat{l}_-^2}{2} \right) \right] \quad (\text{A1.9})$$

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3m_I^2 - I(I+1) \right] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (\text{A1.10})$$

onde:

e = carga elementar;

Q = momento de quadrupolo elétrico;

V_{zz} = componente z do gradiente de campo elétrico (GCE);

\hat{l}_z = componente z do operador de spin nuclear;

\hat{l} = operador de spin nuclear;

\hat{l}_+ e \hat{l}_- = operadores escada;

$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ = parâmetro de assimetria do GCE;

m_I = número quântico magnético de spin nuclear;

I = número quântico de spin nuclear;

Como exemplo, o efeito da interação quadrupolar em um núcleo Mössbauer com $I = 3/2$ no estado excitado e $I = 1/2$ no estado fundamental é mostrado na Figura A1.3 - o deslocamento isomérico também é mostrado dado que a interação elétrica monopolar esta sempre presente. O estado fundamental nuclear ($I = 1/2$) não é desdobrado porque $Q = 0$. Já o estado excitado ($I = 3/2$) é desdobrado em dois estados duplamente degenerados $\pm 3/2$ e $\pm 1/2$. A distância Δ entre as duas linhas corresponde exatamente ao desdobramento de energia devido à interação quadrupolar, tal distância é chamada de desdobramento quadrupolar. Este desdobramento é sensível à distorções na simetria local do nuclídeo Mössbauer.

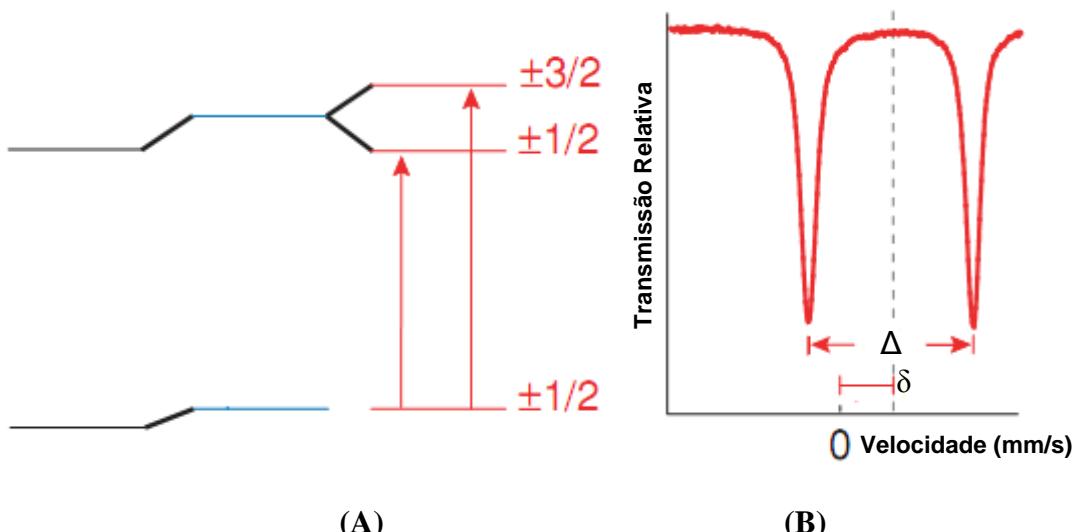


Figura A1.3: (A) Efeito das interações monopolar e quadrupolar nos níveis de energia nucleares, (B) espetro Mössbauer resultante. Fonte: Dyar *et al.*, 2006.

A1.3.3 Interação hiperfina magnética

Um núcleo com spin $I > 0$ possui um momento de dipolo magnético μ que pode interagir com um campo magnético H na região nuclear. Tal campo pode ser gerado no interior da matéria e/ou aplicado por fontes externas e, portanto, é fundamental no estudo das propriedades magnéticas de um material (Hawthorne, 1995).

O hamiltoniano desta interação magnética, assim como os autovalores associados são dados por:

$$H = -\bar{\mu} \cdot \vec{H} = -g_N \beta_N \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (\text{A1.11})$$

$$E_m = -g_N \beta_N H m_I \quad (\text{A1.12})$$

onde:

g_N = fator g nuclear;

β_N = magneton nuclear;

\vec{I} = spin nuclear;

\vec{H} = campo magnético na região nuclear;

m_I = número quântico magnético de spin nuclear;

A partir de (A1.12) observa-se que a interação magnética remove a degenerescência dos níveis de energia para formar $(2I + 1)$ níveis (efeito Zeeman), sendo caracterizados pelo número quântico magnético de spin nuclear.

Na Figura A1.4 é mostrado o efeito da interação magnética em um núcleo com $I = 3/2$ (estado excitado) e $I = 1/2$ (estado fundamental).

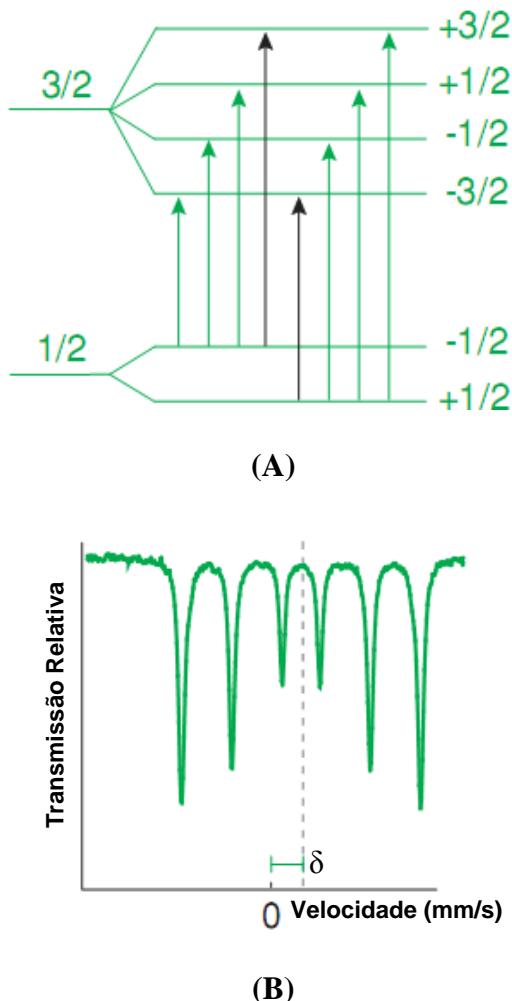


Figura A1.4: (A) Efeito do campo magnético e da interação monopolar nos níveis de energia nucleares, (B) espectro Mössbauer resultante. Fonte: Dyar *et al.*, 2006.

Referências

- Dyar M. D., Agresti D. G., Schaefer M. W., Grant C. A. e Sklute E. C. 2006. Mössbauer spectroscopy of earth and planetary materials. *Annual Review of Earth and Planetary Science* 34: 83-125.
- Guimarães A. P. 2009. Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo.
- Gütlich P. 1975. Mössbauer Spectroscopy in Chemistry. In: *Topics in Applied Physics vol. 5*. U. Gonser (Ed). New York, Springer-Verlag: 54 - 96.

- Greenwood N. N. e Gibb T. C. 1971. Mössbauer spectroscopy. Londres: Champman and Hall Ltd.
- Hawthorne F. C. 1995. Nuclear Gamma Resonance (Mössbauer) Spectroscopy. In: *Methods and Instrumentation: Results and Recent Developments vol. 2*. A. S. Marfunin (Ed). New York, Springer-Verlag: 273 - 279.
- Lipkin H. J. 1973. Quantum Mechanics: New Approaches to Selected Topics. Holanda: Elsevier Science Publishers.
- Oliveira I. S. e De Jesus V. L. B. 2005. Introdução à Física do Estado Sólido. São Paulo: Editora Livraria da Física.
- Oliveira I. S. e Guimarães A. P. 2000. Interações hiperfinas. *Revista Brasileira de Ensino de Física* 22: 353 - 359.
- Rancourt D. G. 1998. Mössbauer spectroscopy in clay Science. *Hyperfine Interactions* 117: 3-38.

WERTHEIM, G. K. 1964. Mössbauer Effect: Principles and Applications. Londres: Academic Press.

Sites

Royal Society of Chemistry:
<http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/MossbauerSpect/part2.asp>
Acessado em: 15/07/2013.

Apêndice A2

Difração de raios-X e refinamento Rietveld

A2.1 Lei de Bragg

W. L. Bragg, em 1913, apresentou uma explicação simples para a difração de raios-X por cristais. Bragg supôs que ondas incidentes eram refletidas espacialmente por planos atômicos paralelos em um cristal. Cada plano refletia apenas uma pequena fração desta radiação e a difração ocorria quando tais reflexões interferiam construtivamente (Kittel, 2005).

Considere um conjunto de planos separados por uma distância d , sobre o qual incide uma onda eletromagnética (Figura A2.1).

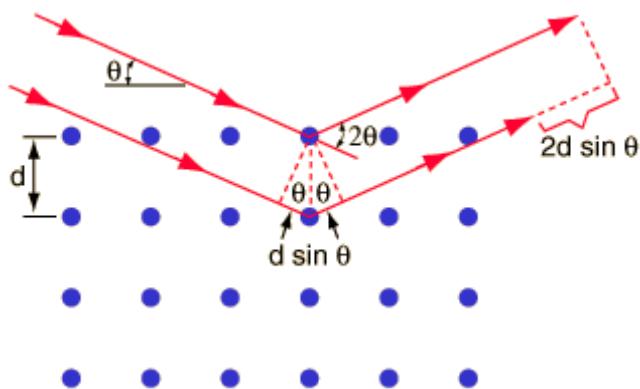


Figura A2.1 – Difração de ondas por um cristal. Fonte: HyperPhysics

A partir da Figura A2.1, observa-se que a diferença de caminho para os raios refletidos em planos adjacentes é $2d\sin\theta$, com θ medido a partir do plano. Quando tal diferença de fase é igual a um número inteiro n de comprimentos de onda, ocorre interferência construtiva. Matematicamente, temos:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (\text{A2.1})$$

A eq. (A2.1) é conhecida como lei de Bragg para a difração de ondas em um cristal, que somente pode ser satisfeita quando $\lambda \leq 2d$. Deve-se ressaltar que este resultado não depende da composição química associada ao plano atômico, sendo apenas uma consequência da periodicidade da rede.

A2.2 Difratômetro

Utilizaremos a geometria Bragg-Brentano para descrever o funcionamento de um difratômetro. As características essenciais de um difratômetro na geometria de Bragg-Brentano são mostradas na Figura A2.2. Um material **C**, em forma de uma placa plana, está apoiado em um suporte **H**, que pode girar em torno de um eixo **O**, perpendicular ao plano da figura. Os raios-X divergem da fonte **S** e são difratados pela amostra. Este feixe difratado converge, sendo focalizado na fenda **F** e, então, entra no contador **G**. Na saída do tubo e na entrada do contador são colocadas fendas especiais (**A** e **B**) que tem a função de definir e colimar os feixes incidentes e difratados. Em geral, para minimizar os efeitos da radiação de fundo (*background*) e tornar o feixe monocromático, um filtro é posicionado na direção do feixe difratado. Os suportes **E** e **H** são mecânicamente acoplados de forma que uma rotação no contador de $2x$ graus é automaticamente acompanhada por uma rotação do espécime de x graus. Este arranjo assegura que os ângulos de incidência e reflexão na amostra plana sejam sempre iguais e, por sua vez, iguais à metade do ângulo total de difração – uma condição necessária para preservar as condições de foco.

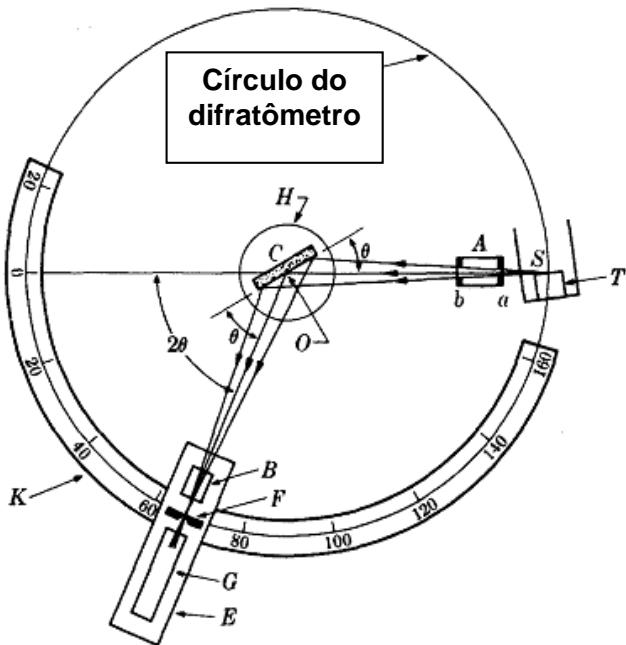


Figura A2.2: Difratômetro de raios-X na geometria de Bragg-Brentano.
Fonte: Cullity, 1977.

A2.3 O método de Rietveld

O método de Rietveld é uma técnica originalmente criada para refinamento estrutural de dados obtidos por difração de nêutrons em amostras policristalinas. Posteriormente, esta técnica foi adaptada para a difração de raios-X e atualmente, além do refinamento estrutural, o método tem sido aplicado em análises quantitativas de mistura de fases e microestruturais (Rietveld, 2001).

O método de Rietveld é baseado no ajuste por mínimos quadrados, sendo a aproximação entre o padrão de difração experimental e o calculado feito a partir da seguinte função fenomenológica (Rietveld, 1969; Young, 1995):

$$y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (\text{A2.2})$$

onde:

s é o fator de escala;

k representa os índices de Miller, h, k, l , para uma reflexão de Bragg;

L_k contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade;

$\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ função que representa o perfil de reflexão;

P_k função de orientação preferencial;

A fator de absorção;

F_k fator de estrutura para a K-ésima reflexão de Bragg;

y_{bi} intensidade do *background* no i-ésimo passo.

Existem vários indicadores da qualidade do refinamento e, dentre eles, o mais significativo é o R_{wp} , dado por (Young, 1995):

$$R_{wp} = \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \quad (\text{A2.3})$$

Este indicador é o que melhor reflete o progresso do processo de refinamento uma vez que o numerador da equação (A2.3) é a própria função a ser minimizada. Os valores típicos reportados para este índice encontram-se na faixa de 15 a 30%.

Embora os indicadores numéricos sejam importantes, eles podem ser afetados por fatores que não provêm do modelo estrutural, como por exemplo, o *background*. Assim, uma análise segura da qualidade do ajuste deve estar associada à inspeção visual dos gráficos dos perfis observado e calculado e também da diferença entre estes.

É importante destacar que o método de Rietveld não é uma ferramenta para a determinação de estruturas cristalinas, assim, um modelo estrutural prévio do material em análise é necessário para o início do refinamento.

Referências

- Cullity B. D. 1977. Elements of X-Ray Diffraction. EUA: Addison-Wesley Publishing Company.
- Rietveld H. M. 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* 2: 65-71.
- Rietveld H. M. 2001. Rietveld refinement from powder diffraction data. Commission for Powder Diffraction (CPD) Newsletter.
- Young R. A. (Ed) 1995. Introduction to the Rietveld method. In: The Rietveld Method.
- Kittel C. 2005. Introduction to Solid State Physics. 8^a ed. EUA: John Wiley & Sons.

Sites:

HyperPhysics: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/bragg.html>

Acessado em: 05/01/2014.

Apêndice A3

Magnetômetro de amostra vibrante

O princípio de funcionamento do magnetômetro de amostra vibrante (MAV) é baseado na lei de indução de Faraday, a qual estabelece que um fluxo magnético variável induz uma força eletromotriz em um condutor situado próximo (Takeuchi, 2010). Em um MAV, uma amostra magnetizada por um campo uniforme está sujeita a uma vibração mecânica com amplitude constante em relação às bobinas captadoras, mantidas estacionárias (Figura A3.1). O campo pode ser aplicado tanto na direção transversal quanto na longitudinal à direção de vibração. Entretanto, a geometria transversal é mais utilizada quando o campo magnético é aplicado por meio de eletromagnétos (Takeuchi, 2010).

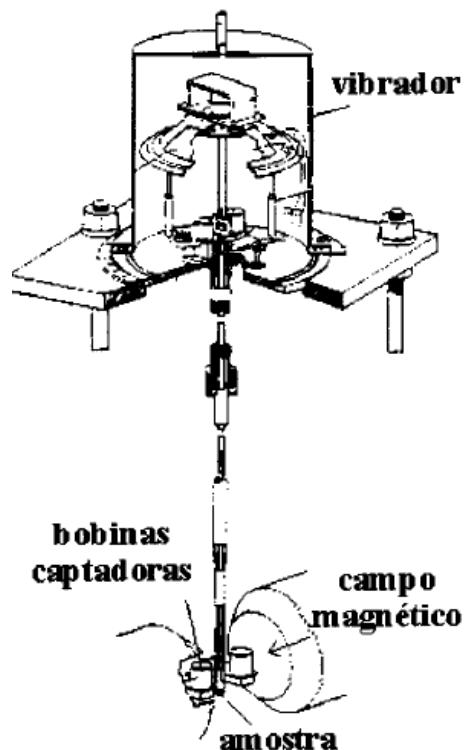


Figura A3.1: Magnetômetro de amostra vibrante (em geometria transversal).
Fonte: Sampaio et al. 2000.

Neste processo, como a amostra se move, sua magnetização altera o fluxo magnético através das bobinas de captação, e isto produz uma voltagem alternada diretamente proporcional à magnetização, que pode ser amplificada e detectada. Tal voltagem é dada por (Sampaio et al., 2000):

$$E = \sigma G A 2\pi f \cos(2\pi f t) \quad (\text{A3.1})$$

onde: σ é momento magnético da amostra, G é função da geometria das bobinas de detecção e A é a amplitude de vibração.

Referências

- Takeuchi A. Y. 2010. Técnicas de medidas magnéticas. São Paulo: Editora Livraria da Física.
- Sampaio L. C., Garcia F., Cernicchiaro G. R. C. e Takeuchi A. Y. 2000. Técnicas de magnetometria. *Revista Brasileira de Ensino de Física* 22: 406-410.

Apêndice A4

Microscopia de imagem magneto-óptica

A microscopia de imagem magneto-óptica (IMO) é baseada no efeito Faraday de um filme magneto-óptico (MO). Tal efeito é caracterizado pela rotação da direção de polarização de um feixe linearmente polarizado que se propaga paralelamente à direção ao longo do campo magnético a que está submetido o filme MO.

A4.1 Princípio de funcionamento

A Figura A4.1 ilustra o princípio de funcionamento da técnica, conforme descrito por Uehara et al., 2010. Um feixe de luz linearmente polarizado incide sobre o substrato (espessura 0,5 mm) e o filme MO (espessura 0,5 μm), que é colocado sobre a superfície polida em estudo. A luz é refletida em uma camada de alumínio (Al) com espessura de 100 nm e, portanto, atravessa o filme MO duas vezes. A presença de um campo magnético não-nulo, por exemplo, devido à presença de grãos magnetizados na amostra em estudo, provoca a rotação da magnetização do filme MO para fora do plano. A componente da magnetização paralela à direção de propagação da luz produz uma rotação (rotação Faraday) da direção de polarização da luz dada por (Uehara et al., 2010):

$$\alpha_F = 2dVM_S \operatorname{arctg} \left(\frac{B_\perp}{B_\parallel + B_k} \right) \quad (\text{A4.1})$$

onde:

α_F : ângulo de rotação Faraday;

M_S , V , e d : magnetização de saturação, constante de Verdet e espessura do filme MO, respectivamente;

B_k : campo de anisotropia do filme MO;

B_{\perp} , B_{\parallel} : componentes do campo magnético perpendicular e paralelo ao filme MO. Decorre da eq. (A4.1) que se $B_{\parallel} \ll B_k$, α_F representa uma medida de B_{\perp} .

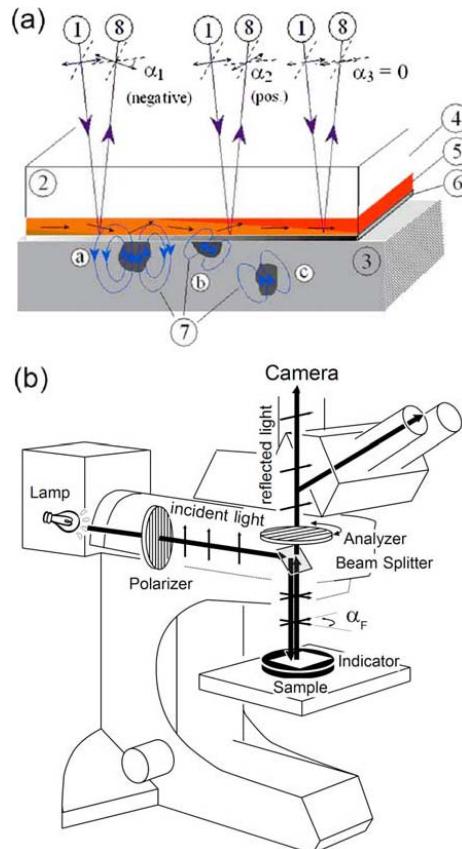


Figura A4.1: (a) Representação esquemática da técnica de imagem magneto-óptica. Luz linearmente polarizada (1) incide no indicador (2), que é colocado sobre a amostra em estudo (3). A luz atravessa o substrato (4) e o filme magneto-óptico (MO) (5), em seguida, é refletida em (6). A presença de grãos magnetizados (indicados por a, b e c) na amostra, resulta em campo magnético local não-nulo atravessando o filme MO (indicados pelas linhas de campo, em 7). Como consequência, a magnetização do filme MO, indicada por setas aproximadamente horizontais no plano do filme, é girada para fora do plano. Tal rotação, provoca a rotação da direção de polarização da luz (rotação Faraday), que pode ser medida com o analisador do microscópio óptico (8). (b) Representação esquemática do sistema de imagem magneto-óptico baseado em um microscópio de luz refletida. Fonte: Uehara et al., 2010.

A Figura A4.1b ilustra o sistema MOI baseado em um microscópio óptico de luz refletida, desenvolvido no *Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géoscience de l'Environnement* (Aix-en-Provence, França). O sistema de aquisição é controlado por um software desenvolvido em ambiente LabView. Uma câmera CCD de 12 bit, colorida (CFW-1312C Scion Corporation) ou preto/branco (Hamamatsu Photonics 4748 Orca II), é utilizada para aquisição de imagens. Para a redução de ruídos ou outros artefatos (poeira na superfície do indicador, estrutura de domínios do indicador e etc) presentes nas imagens, toma-se a média de três imagens capturadas em diferentes orientações espaciais do indicador com relação à amostra. Dado que o padrão de domínios da amostra é independente da posição do indicador, qualquer elemento na imagem que se move junto com o indicador pode ser cancelado por meio de técnicas numéricas de redução de ruído.

A utilização de um analisador orientado em um ângulo ($90^\circ - \theta$)¹ com relação à direção de polarização incidente para a observação da luz refletida no conjunto amostra/filme MO, permite a visualização direta da distribuição espacial dos ângulos da rotação Faraday. A intensidade da luz refletida (I_{MOI}) pode ser aproximada por (Uehara et al., 2010):

$$I_{MOI} \approx 2\alpha_F \theta I_0 (T_\perp - T_\parallel) + I_0 T_\perp \quad (\text{A4.2})$$

onde:

α_F e θ : ângulo de rotação Faraday e ângulo entre as direções de polarização do analisador e polarizador;

I_0 : intensidade da luz incidente;

T_\perp e T_\parallel : fatores de transmissão nas direções perpendicular e paralela ao plano de polarização do analisador, respectivamente.

¹ $\theta \ll 90^\circ$ corresponde à configuração aproximadamente perpendicular entre polarizador e analisador.

Portanto, na condição $B_{\parallel} \ll B_k$, um mapeamento da intensidade I_{MOI} ao longo da superfície da amostra em estudo corresponde à B_{\perp} . A eq. (A4.2) mostra que o ângulo θ funciona como um fator de amplificação. Assim, existe um ângulo ótimo que maximiza o contraste, que neste estudo é $\sim 3 - 5^\circ$ (Uehara et., 2010). Finalmente, da eq. A4.2 temos que o uso de um polarizador eficiente (i.e. com $T_{\perp} \ll T_{\parallel}$) é essencial para a redução do termo $I_0 T_{\perp}$, que pode ser entendido como uma contribuição ao ruído de fundo e, portanto, prejudicial ao contraste na formação da imagem.

Referências

Uehara M., Van der Beek C. J., Gattacceca J., Skidanov V. A. e Quesnel Y. 2010. Advances in magneto-optical imaging applied to rock magnetism. *Geochemistry, Geophysics and Geosystems* 11: 1 – 11.

Apêndice A5

Microscopia de força magnética

O microscópio de força magnética (MFM) é uma variante do microscópio de força atômica (AFM, do inglês *atomic force microscope*). O princípio de operação de um AFM é baseado na medida das deflexões de um braço ou suporte (*cantilever*) em cuja extremidade livre está montada a sonda (ou ponteira). Estas deflexões são causadas pelas forças que agem entre a ponteira e a amostra e que dependem de diversos fatores: por exemplo, distância ponteira-amostra, geometria da ponteira e de qualquer tipo de contaminação que houver sobre a superfície da amostra (Zanette, 2010). A principal diferença entre o MFM e o AFM reside na ponteira, no MFM esta é construída de (ou recoberta com) um material ferromagnético e, portanto, sensível aos campos magnéticos microscópicos que emanam da amostra.

A5.1 Princípio de operação de um MFM

O diagrama esquemático de um MFM é mostrado na Figura A5.1. No processo de obtenção de imagens magnéticas no MFM, é necessário separar o sinal magnético de outros tipos de interação entre ponteira e amostra. Um método para a separação destes sinais consiste em obter as imagens em duas etapas (Digital Instruments Support Notes, 1996): (1) *TappingMode* e (2) *LiftMode* (Figura A5.2). Na primeira, a ponta varre uma linha sobre a superfície da amostra para obter informações topográficas. Em geral, tais informações são obtidas no modo de força constante, onde um sistema de realimentação atua afastando ou aproximando a amostra da ponteira (ajuste da posição z) de forma que a deflexão do suporte seja mantida constante, o que equivale a manter a força resultante entre ponteira e amostra constante. Então, o ajuste da posição z fornece a informação topográfica. Já na etapa *LiftMode*,

a ponta é levantada a uma distância constante h predefinida pelo usuário (em geral, 10 – 100 nm) e, então, varre a mesma linha de tal forma que uma separação constante seja mantida entre a ponta e a topografia local (*LiftMode*). Neste modo, o suporte oscila em uma frequência próxima à sua frequência de ressonância, entretanto, a presença de um gradiente de forças modifica a frequência de ressonância do suporte. A luz emitida por um laser é refletida pelo suporte e detectada por um detector (foto-diodo), permitindo a medida do movimento da ponteira. Então, o sistema eletrônico usa o sinal do detector para determinar a variação na frequência de ressonância, que por sua vez é utilizada para formar um mapa da interação ponteira-amostra.

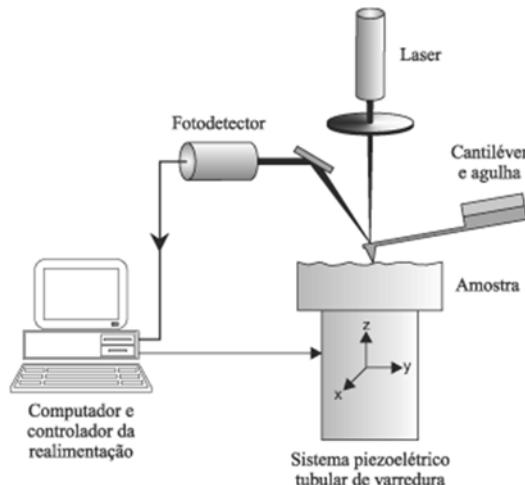


Figura A5.1: Diagrama esquemático de um microscópio de força magnética. Fonte: Herrmann et al., 1997.

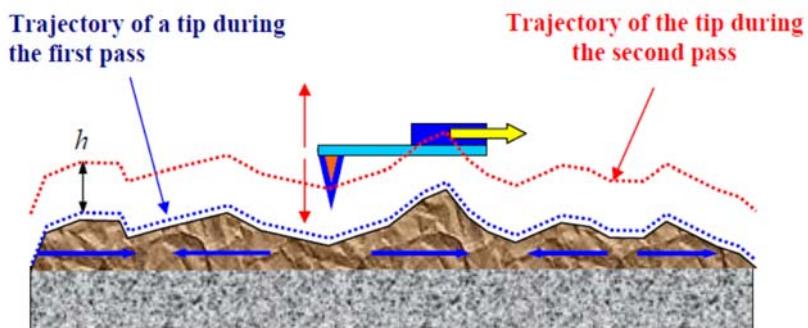


Figura A5.2: Ilustração do modo de operação Tapping/LiftMode. Fonte: Mironov, 2004.

Embora uma descrição completa da interação ponteira-campo magnético seja complexa, na aproximação de dipolo pontual, o gradiente de força detectado pela ponteira, que oscila ao longo da direção z , pode ser escrito como (Moskowitz, 2008):

$$F'_z = m_x \frac{\partial^2 B_x}{\partial z^2} + m_y \frac{\partial^2 B_y}{\partial z^2} + m_z \frac{\partial^2 B_z}{\partial z^2} \quad (\text{A5.1})$$

onde: F'_z : gradiente de força ao longo da direção z ; m_x (m_y e m_z) momento magnético da ponteira ao longo das direções x, y e z; B_x (B_y e B_z): campo magnético da amostra. Assim, observa-se que o sinal do MFM é proporcional à derivada segunda de B . Levando-se em conta o tamanho e o formato da ponteira, o gradiente de força é descrito por uma integral (ao longo do volume magneticamente ativo da ponteira) que descreve a interação entre a magnetização da ponteira (\vec{M}) e o campo (\vec{B}) da amostra (Mironov, 2004; Porthun et al., 1998):

$$F'_z = \int_{V'} \left(\vec{M}(\vec{r}') \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial z^2} (\vec{r} + \vec{r}') \right) dV' \quad (\text{A5.2})$$

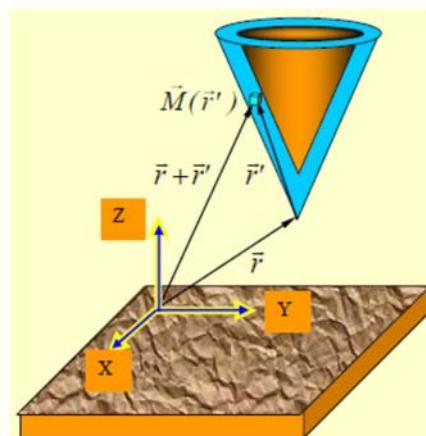


Figura A5.3: Distâncias envolvidas na interação ponteira-campo magnético da amostra.
Fonte: Mironov, 2004.

Por sua vez, este gradiente de força está relacionado à variação da amplitude (ou fase) de oscilação da ponteira por meio das seguintes relações (Moskowitz, 2008; Porthun et al., 1998):

$$\Delta A \approx \left(\frac{2A_0 Q}{3\sqrt{3}k} \right) F'_z \quad \text{e} \quad \Delta\phi \approx \frac{Q}{k} F'_z \quad (\text{A5.3})$$

onde: ΔA : variação da amplitude, A_0 : amplitude de oscilação da haste na frequência de ressonância, Q : fator de qualidade do suporte, k : constante de mola (do suporte), F'_z : gradiente de força.

Referências

- Digital Instruments 1996. Magnetic force microscopy. *Digital Instruments Support Notes* 229, Rev B: 1-17.
- Herrmann P. S. P., Da Silva M. A. P., Bernardes Filho R., Job A. E., Colnago L. A., Frommer J. E., Mattoso L. H. C. 1997. Microscopia de varredura por força: uma ferramenta ponderosa no estudo de polímeros. *Polímeros* 7: 51-61.
- Moskowitz B. 2008. Magnetic force microscopy: Techniques and applications. In: International Conference on Rock Magnetism and its Earth Science Applications. Institut d'Études Scientifiques de Cargèse, France.
- Mironov N. 2004. Fundamentals of scanning probe microscopy. Russia: The Russian Academy of Sciences Institute of Physics of Microstructures.
- Porthun S., Abelmann L. e Ladd C. 1998. Magnetic force microscopy of thin film media for high density magnetic recording. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 182: 238-273.
- Zanette S I. 2010. Introdução à microscopia de força atômica. São Paulo: Editora Livraria da Física.

Apêndice A6

Microssonda eletrônica

A microssonda eletrônica é uma técnica para análises químicas que utiliza os raios-X característicos emitidos por uma amostra sólida, produzidos como resultado da interação com um feixe de elétrons. Em suma, a microssonda eletrônica combina as facilidades de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com as do espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDS, do inglês *wave dispersive x-ray spectrometer*). Desta forma, optou-se por descrever separadamente os princípios básicos de operação do MEV e do WDS.

A6.1 Microscópio eletrônico de varredura

Os elementos que compõem o MEV são: canhão de elétrons, sistema de lentes (condensadoras e objetiva) e sistema de formação de imagens. O canhão de elétrons gera o feixe que varre a superfície da amostra em análise. Enquanto os elétrons penetram esta superfície uma série de interações ocorre, resultando em emissões de fôtons e/ou elétrons. Os sinais gerados nesta interação podem ser coletados por detectores apropriados e utilizados para modular o brilho de um tubo de raios catódicos (CRT, do inglês *Cathode Ray Tube*) (Figura A6.1). O CRT é varrido em sincronia com o feixe de elétrons, de forma que cada ponto onde o feixe atinge o espécime é mapeado diretamente a um ponto correspondente na tela do CRT. O sistema de lentes tem a função de diminuir o diâmetro do feixe de elétrons, focar o feixe sobre a amostra e corrigir problemas na formação da imagem (aberrações). O controle do diâmetro do feixe é fundamental para a obtenção de imagens; um diâmetro muito grande gera a sobreposição das áreas varridas e como resultado, uma imagem fora de foco. Por outro lado,

com um diâmetro muito pequeno, além da redução do brilho da imagem, certas áreas podem não ser varridas pelo feixe de elétrons.

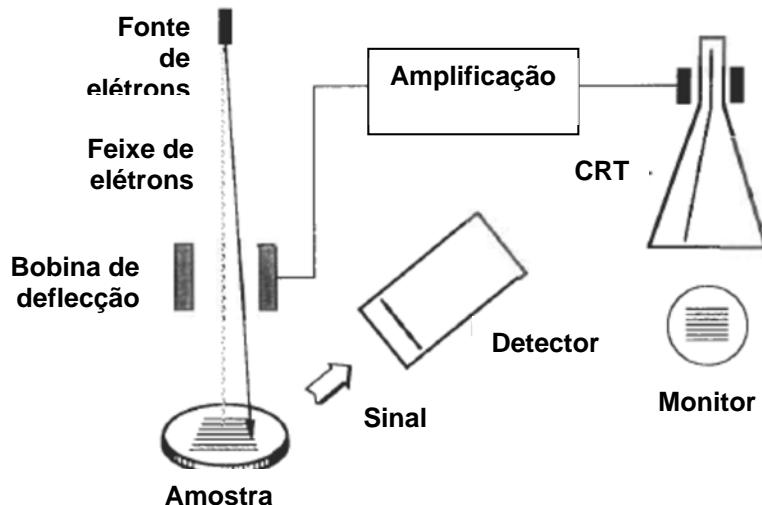


Figura A6.1: Representação esquemática do microscópio eletrônico de varredura.
Fonte: Richard Brundle *et al.* 1992.

As imagens produzidas no MEV podem ser geradas por elétrons secundários, retroespelhados ou por raios-X. Elétrons secundários e retroespelhados são convencionalmente separados de acordo com suas energias e são produzidos por diferentes mecanismos (Richard Brundle *et al.* 1992). Quando o feixe de elétrons primários interage com o material, ele é submetido tanto ao espalhamento inelástico com os elétrons atômicos quanto ao elástico com os núcleos atômicos. Na colisão inelástica, uma parte da energia é transferida para um elétron do material e, caso esta transferência exceda sua função trabalho, tal elétron pode ser emitido. Quando a energia do elétron emitido é ≤ 50 eV, por convenção, diz-se que este elétron é secundário. A maior parte dos elétrons secundários é produzida em uma faixa de alguns nm da superfície do material; em profundidade maior, eles sofrem colisões inelásticas adicionais que diminuem sua energia, impedindo o escape do interior do sólido.

A intensidade dos elétrons secundários varia com a inclinação da amostra em relação ao feixe incidente. Quanto maior o ângulo, maior o número de elétrons secundários produzidos. Por esta razão, principalmente, o MEV proporciona um excelente contraste topográfico.

Os elétrons retroespalhados são aqueles elétrons que escapam do material com energia > 50 eV, incluindo elétrons Auger. Quanto maior o número atômico de um material, maior a probabilidade de ocorrência de retroespalhamento. Assim, quando um feixe passa de uma região de baixo número atômico (Z) para alto Z , o sinal devido ao retroespalhamento aumenta e, consequentemente, o brilho da imagem aumentará. Portanto, diferenças na composição elementar do material fornecem um contraste nas imagens produzidas pelo MEV.

Como resultado da interação elétron-amostra, raios-X característicos (vide seção A6.2) podem ser emitidos. Por meio da detecção e análise destes raios-X é possível obter informações qualitativas e quantitativas sobre a composição elementar do espécime estudado.

A6.2 Fluorescência de raios-X

A base da aplicação da FRX na elucidação da composição química de materiais foi estabelecida por H. G. J. Moseley, em 1913, quando demonstrou a relação entre o número atômico de um determinado elemento químico e o seu espectro de raios-X característico (Bertin, 1970). As transições eletrônicas que originam este espectro são produzidas quando um material é irradiado com raios-X ou bombardeado com partículas, tais como elétrons, com energia suficiente provocar a ejeção dos elétrons localizados nos níveis de energia mais internos dos elementos constituintes da amostra. As vacâncias originadas nestes níveis são preenchidas por elétrons provenientes de níveis mais externos. Então, para que o estado fundamental seja alcançado, são emitidos fótons com energia igual à diferença entre os níveis de energia

envolvidos no processo. Esta realocação eletrônica dá origem ao fenômeno de fluorescência de raios-X.

A6.2.1 Espectrômetro de FRX por dispersão de comprimento de onda

O sistema convencional utilizado em uma espectrometria de FRX por dispersão de comprimento de onda consiste de um tubo de raios-X, colimadores, cristal analisador e sistema de detecção (Figura A6.2).

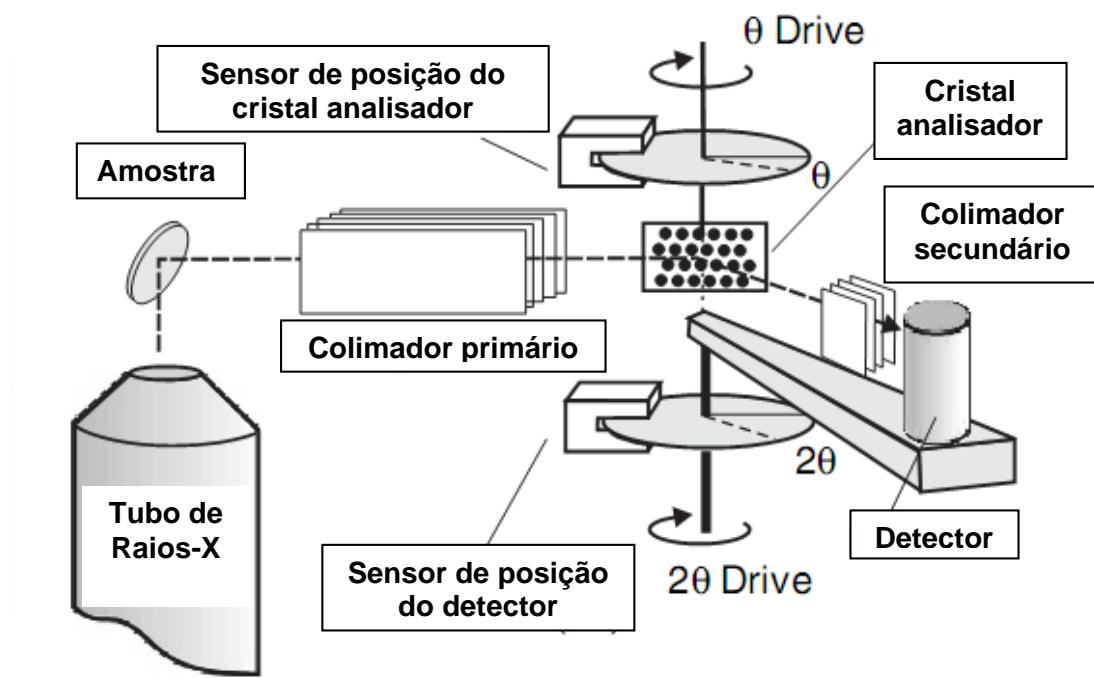


Figura A6.2: Representação esquemática de um espectrômetro de FRX sequêncial por dispersão de comprimento de onda. Fonte: Verma, 2007.

O tubo de raios-X é posicionado o mais próximo possível da amostra, de forma que as intensidades da radiação incidente sobre o material em análise e da radiação fluorescente emitida por ele sejam maximizadas. No caso da microssonda eletrônica, o feixe de elétrons emitido pelo canhão do MEV provoca a emissão da radiação fluorescente ao invés do tubo de

raios-X mostrado na Figura A6.2. Esta radiação fluorescente é emitida em diversas direções e, portanto, faz-se necessária a colimação do feixe antes que ele incida sobre o cristal analisador, permitindo que a condição de Bragg (Apêndice A2) exista. Assim, quando feixes paralelos emergem do colimador primário e incidem sobre o cristal, parte da radiação é difratada e antes de chegar ao detector (contador proporcional e/ou cintiladores) é colimada novamente. O colimador secundário tem a função de eliminar a radiação difratada não paralela à posição do detector. O cristal analisador e o detector estão acoplados de tal forma que quando o cristal está em um ângulo de Bragg θ , o detector é automaticamente posicionado em 2θ . Neste tipo de arranjo o espectrômetro é dito sequencial. Então, varrendo-se uma faixa angular determinada e registrando-se as posições e as intensidades dos picos de difração, o espectro de FRX é formado.

Referências

- Bertin E. P. 1970. Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis. New York: Plenum Press.
- Richard Brundle C., Evans C. A. e Wilson S. 1992. Encyclopedia of Material Characterization. EUA: Butterworth-Heinemann.
- Verma H. R. 2007. Atomic and Nuclear Analytical Methods. New York, Springer-Verlag.

APÊNDICE B

TERMODINÂMICA DA DISTRIBUIÇÃO DE CÁTIONS EM ORTOPIROXÊNIOS E TAXAS DE RESFRIAMENTO

Apêndice B1 - Coeficiente de equilíbrio (K_D)pág.178

Apêndice B2 – Taxas de resfriamento: equação de Zhang.....pág. 182

Apêndice B1

Coefficiente de equilíbrio (K_D)

Nesta seção alguns aspectos da termodinâmica serão utilizados na descrição da reação de troca que define a distribuição intracristalina de cátions em ortopiroxênios.

B1 – Distribuição intracristalina de cátions

Tendo como base a distribuição de Boltzmann da mecânica estatística, Bragg e Williams, em 1934, formularam uma teoria estatística (do equilíbrio) que descreve a distribuição de um par de átomos i e j entre dois sítios não-equivalentes α e β em uma liga binária em função da temperatura (vide Nix e Shockley, 1938). O estado de desordem¹, que cresce com o aumento da temperatura, envolve a troca de um átomo i em um sítio α por um átomo j em β , culminando em uma distribuição completamente aleatória de i e j entre α e β , em altas temperaturas. Anos depois, Dienes modifica a teoria de Bragg e Williams e considera o processo de ordem-desordem como sendo descrito por uma reação de troca do tipo (Ganguly, 1982):



Tal reação é similar àquela que descreve a distribuição de duas espécies i e j entre duas fases coexistentes α e β . A energia de Gibbs (ΔG_E) associada à reação (B1.1) é dada por:

¹ Além deste tipo de ordenamento, que é conhecido como *ordem de longo alcance*, existe a *ordem de curto alcance*, que depende de como (em média) cada átomo é rodeado em sua vizinhança imediata.

$$\Delta G_E = \Delta G_E^0 + RT \ln \left(\frac{a_{i(\beta)} a_{j(\alpha)}}{a_{i(\alpha)} a_{j(\beta)}} \right) \quad (\text{B1.1})$$

onde:

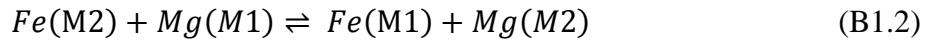
ΔG_E^0 : energia livre padrão a temperatura T ;

R : constante universal dos gases;

$a_{i(\alpha)}$ e $a_{i(\beta)}$: atividades do componente i nos sítios α e β , respectivamente;

$a_{j(\alpha)}$ e $a_{j(\beta)}$: atividades do componente j nos sítios α e β , respectivamente.

A distribuição de cátions Fe-Mg entre os sítios octaédricos M1 e M2 do ortopiroxênio pode ser descrita por uma reação de troca similar à (B1.1). Neste caso, i e j correspondem aos cátions Fe e Mg, enquanto que α e β correspondem aos sítios M2 e M1, respectivamente (Ghose e Hafner, 1967; Virgo e Hafner, 1969):



Analogamente, para a energia de Gibbs associada tem-se

$$\Delta G_E = \Delta G_E^0 + RT \ln \left(\frac{a_{Fe(M1)} a_{Mg(M2)}}{a_{Fe(M2)} a_{Mg(M1)}} \right) \quad (\text{B1.3})$$

Neste caso,

$a_{Fe(M2)}$ e $a_{Fe(M1)}$: atividades do cátion Fe nos sítios $M2$ e $M1$, respectivamente;

$a_{Mg(M2)}$ e $a_{Mg(M1)}$: atividades do cátion Mg nos sítios $M2$ e $M1$, respectivamente.

No limite em que a reação (B1.2) é considerada uma solução ideal, as atividades ($a_{Fe(M2)}$, $a_{Fe(M1)}$, $a_{Mg(M2)}$ e $a_{Mg(M1)}$) representam uma medida da concentração (fração molar) dos cátions Fe e Mg nos sítios M1 e M2 (Bancroft, 1973; Mueller, 1967). A constante de equilíbrio (K_D) associada à reação (B1.2) representa a razão entre as concentrações de Fe e Mg nos sítios M1 e M2 na condição de equilíbrio. Portanto, fazendo $\Delta G_E = 0$ (condição de equilíbrio), na expressão (B1.3), tem-se:

$$K_D = \frac{X_{Fe(M1)} X_{Mg(M2)}}{X_{Fe(M2)} X_{Mg(M1)}} = e^{-\frac{\Delta G_E^0}{RT}} \quad (B1.3)$$

onde:

T : temperatura de equilíbrio da distribuição;

$X_{Fe(M1)}$ e $X_{Fe(M2)}$: fração molar do cátion Fe nos sítios M1 e M2, respectivamente;

$X_{Mg(M1)}$ e $X_{Mg(M2)}$: fração molar do cátion Mg nos sítios M1 e M2, respectivamente.

Vê-se portanto que é possível construir uma curva de calibração (equação geotermométrica) para K_D , a partir de uma série de experimentos em diferentes temperaturas seguidos da medida da fração molar de Fe e Mg distribuídos nos sítios M1 e M2 de uma amostra padrão. Assim, determinando-se a distribuição de cátions Fe-Mg em uma amostra desconhecida é possível inferir a temperatura de equilíbrio associada a partir da curva geotermométrica.

Referência

- Ganguly J. 1982. Mg-Fe order-disorder in ferromagnesian silicates: II. Thermodynamics, kinetics and geological applications. *Advances in physical geochemistry* 2: 58-99.
- Ghose S. e Hafner S. S. 1967. Mg^{2+} - Fe^{2+} distribution in metamorphic and volcanic orthopyroxenes. *Zeitschrift für Kristallographie* 125: 157-162.
- Mueller R. F. 1967. Model for order-disorder kinetics in certain quasi-binary crystals of continuously variable composition. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 28: 2239-2243.
- Virgo D. e Hafner S. S. 1969. Fe^{2+} , Mg order-disorder in heated orthopyroxenes. *Mineral Soc. Amer. Spec. Pap* 2: 67 - 81.

Apêndice B2

Taxas de resfriamento: equação de Zhang

Somente alguns aspectos gerais da equação de Zhang serão abordados nesta seção, pois apesar da aparente simplicidade da equação a análise quantitativa desta relação requer a utilização de métodos numéricos. Embora o desenvolvimento apresentado seja baseado em um exemplo simples (reação do tipo A=>B), os princípios discutidos aqui também são válidos para a reação de troca descrita no Apêndice B1.

B2.1 - Cinética de reação à temperatura constante

Considere a reação homogênea elementar entre duas espécies químicas *A* e *B*, dada por:



A lei que descreve a taxa de reação (evolução temporal) para (B2.1) é dada por (Zhang, 1994 e 2008):

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = k_f([A]_0 - \varepsilon) + k_b([B]_0 - \varepsilon) = -(k_f + k_b)\varepsilon + k_f[A]_0 - k_b[B]_0 \quad (\text{B2.2})$$

que é uma equação diferencial ordinária de primeira ordem cuja solução é dada por:

$$\varepsilon(t) = \frac{k_f[A]_0 - k_b[B]_0}{(k_f + k_b)} \left\{ 1 - \exp[-(k_f + k_b)t] \right\} \quad (\text{B2.3})$$

onde: $[A]_0$ e $[B]_0$: concentrações iniciais das espécies químicas A e B, respectivamente; ε : parâmetro de progresso da reação; k_f e k_b : coeficientes da taxa de reação nos sentidos $A \Rightarrow B$ e $B \Rightarrow A$, respectivamente.

No equilíbrio ($t = \infty$), a equação (B2.3) se reduz a

$$\varepsilon_\infty = \frac{k_f[A]_0 - k_b[B]_0}{(k_f + k_b)} \quad (\text{B2.3})$$

É importante definir um tempo característico para a reação. Lembrando que relaxação é o processo de aproximação ao estado de equilíbrio, o tempo de relaxação (τ_r) a uma temperatura T para uma reação é definido como (Zhang, 1994 e 2008):

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -\frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{\tau_r} \quad (\text{B2.4})$$

Relacionando (B2.2), (B2.2) e (B2.4), temos:

$$\tau_r = \frac{1}{k_f + k_b} \quad (\text{B2.5})$$

Portanto, a partir de (B2.3) e (B2.5) a evolução temporal (a temperatura constante) da reação (B2.1) fica totalmente determinada.

B2.2 - Cinética de reação durante o resfriamento

Os coeficientes k_f e k_b da taxa de reação não são constantes, mas dependem da temperatura (T) de acordo com (Zhang, 1994 e 2008):

$$k_f = A_f e^{-\frac{E_f}{RT}} \quad \text{e} \quad k_b = A_b e^{-\frac{E_b}{RT}} \quad (\text{B2.6})$$

onde: A_f e A_b : fatores pre-exponenciais de k_f e k_b , respectivamente; E_f e E_b : energias de ativação para a reação $A \Rightarrow B$ e $B \Rightarrow A$, respectivamente; R : constante universal dos gases.

De maneira análoga a (B2.4), um tempo característico τ_{k_f} (τ_{k_b}) associado ao decréscimo de k_f (k_b) durante o resfriamento pode ser definido como (Zhang, 1994 e 2008):

$$\frac{dk_f}{dt} = -\frac{k_f - k_{f\infty}}{\tau_{k_f}} \quad \text{e} \quad \frac{dk_b}{dt} = -\frac{k_b - k_{b\infty}}{\tau_{k_b}} \quad (\text{B2.7})$$

onde $k_{f\infty}$ e $k_{b\infty}$: são os coeficientes k_f e k_b no equilíbrio. Relacionando (B2.6) e (B2.7), é possível obter uma expressão que descreve a dependência de τ_{k_f} (τ_{k_b}) com a taxa de resfriamento (dT/dt) em uma temperatura específica. Tal expressão é dada por:

$$\tau_{k_f} = \frac{RT^2}{E_f(dT/dt)} \quad \text{e} \quad \tau_{k_b} = \frac{RT^2}{E_b(dT/dt)} \quad (\text{B2.8})$$

Zhang (1994 e 2008) mostra que na temperatura de equilíbrio, o tempo de relaxação τ_r está relacionado à τ_{k_f} (τ_{k_b}) por meio da seguinte expressão:

$$\tau_r|_{T_{eq}} = 2\tau_{k_f} = \tau_{k_b} \quad (\text{B2.9})$$

onde: $\tau_r|_{T_{eq}}$: tempo de relaxação avaliado na temperatura de equilíbrio T_{eq}

Portanto, de (B2.8) e (B2.9) tem-se:

$$q = \frac{2RT_{eq}^2}{E_f\tau_r|_{T_{eq}}} = \frac{RT_{eq}^2}{E_b\tau_r|_{T_{eq}}}, \text{ onde } q = \frac{dT}{dt}|_{T_{eq}} \quad (\text{B.10})$$

A expressão (B.10) é conhecida como equação de Zhang e permite a determinação da taxa de resfriamento (q) em $T = T_{eq}$.

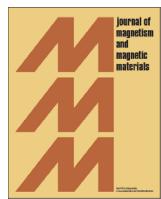
Referências

Zhang Y. 1994. Reaction kinetics, geospeedometry, and relaxation theory. *Earth and Planetary Science Letters* 122: 373 – 391.

Zhang Y. 2008. Geochemical Kinetics. United Kingdom: Princeton University Press.

APÊNDICE C

ARTIGOS PUBLICADOS



Kinetics of tetrataenite disordering

E. Dos Santos ^{a,*}, J. Gattacceca ^b, P. Rochette ^b, G. Fillion ^c, R.B. Scorzelli ^a

^a Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, Brazil

^b Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement, UM34, CNRS/Aix-Marseille University, Aix-en-Provence, France

^c Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI), CNRS, UJF, 38042 Grenoble, France



ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 July 2014

Received in revised form

6 September 2014

Available online 1 October 2014

Keywords:

Tetrataenite

Meteorite

Disordering kinetics

Apparent Curie temperature

ABSTRACT

Tetrataenite is a chemically ordered L₁₀-type Fe₅₀Ni₅₀ alloy detected for the first time in 1977 by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy studies in iron meteorites. The thermal history of meteorites, in particular short thermal events like those associated to hypervelocity impacts, can be constrained by tracing the presence of tetrataenite or its disordering into taenite. The knowledge of the disordering kinetics of tetrataenite, that is associated with changes in its magnetic properties, is still very fragmentary so that the time-temperature history of these meteorites cannot be constrained in details. Furthermore, knowledge of disordering kinetics is important due to potential technological application of tetrataenite as a rare-earth free strong magnet. Thus, this work provides the first time-temperature data for disordering reaction of tetrataenite. We have shown that disordering is not an instantaneous process but is a kinetic limited reaction. It was shown that disordering may take place at any temperature above the order-disorder transition for L₁₀ superstructure phase (~320 °C) when the appropriate time-scale is considered. This result means that the apparent Curie point for tetrataenite is not an absolute property in the sense that any estimate of this parameter should be referred to a given time-scale.

© Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Tetrataenite is a chemically ordered L₁₀-type Fe₅₀Ni₅₀ alloy detected for the first time in 1977 by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy in taenite lamellae extracted from Cape York and Toluca iron meteorites [1,2]. Soon after, also by Mössbauer spectroscopy, this ordered phase was detected in metal particles of chondrites and in the Santa Catharina iron meteorite [3,4]. It was recognized as a new mineral only in 1980 [5]. In nature, tetrataenite is found only in iron–nickel metals in meteorites that experienced slow cooling. It is noteworthy that tetrataenite is the natural analog of synthetic ordered FeNi_x superstructure L₁₀, which has been produced in 1962 by neutron irradiation of Fe₅₀Ni₅₀ alloys [6,7].

Because tetrataenite has peculiar magnetic properties (in particular very high coercivity) compared to other FeNi metallic minerals found in meteorites (kamacite, taenite, etc.), and because it disorders at high temperature, its presence has been recently shown to be a sensitive proxy for the thermal history of meteorites [8]. In particular, short thermal event like those associated to hypervelocity impacts can be detected by evidencing tetrataenite disordering into taenite. However, the knowledge of the disordering kinetics of tetrataenite, that is

associated with changes in its magnetic properties, is still very fragmentary so that the time-temperature history of these meteorites cannot be constrained in details. Furthermore, knowledge of disordering kinetics is important due to potential technological application of tetrataenite. In the last years tetrataenite has received increased attention due to its applicability as a possible rare-earth free strong magnet, with a theoretical magnetic energy product exceeding 335 kJ m⁻³, and therefore becoming a promising material for next-generation magnetic devices [9,10].

In this paper, we present time-temperature data concerning tetrataenite disordering and the implications for the interpretation of thermal history of meteorites. In addition, these data will be the background for a discussion related to the current apparent Curie temperature attributed to tetrataenite.

2. Tetrataenite: order-disorder reaction and magnetic properties

Tetrataenite forms through chemical ordering reaction from disordered taenite¹ phase, from now on referred only as taenite,

* Corresponding author.

E-mail address: edisanfi@cbpf.br (E. Dos Santos).

¹ γ-Face centered cubic (γ-fcc) Fe–Ni alloy that may contain 20–50 wt% Ni. This phase is ferromagnetic at room temperature for Ni > 30 wt%.

with 50 wt% Ni during slow cooling below 320 °C—the order-disorder transition temperature for L₁₀ superstructure phase [5,6]. In this process, Fe and Ni atoms in the fcc taenite are rearranged on alternate (002) planes, producing a tetragonal distortion of fcc cell, and thus originating the tetragonal L₁₀ structure. Due to its low order-disorder transition temperature, the ordered phase cannot be obtained artificially by annealing. Indeed, at temperatures below 320 °C, the diffusion rate of the Fe–Ni system is so low that it would take well over 10⁴ years for ordering [11]. Essentially, as cooling occurs the diffusion coefficient of Ni decreases from $1.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at 600 °C to $1 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at 500 °C. Nevertheless, the chemical ordering reaction takes place in meteorites due to the extremely slow cooling experienced on their parent bodies, thus leading to the formation of tetrataenite. Tetrataenite has been detected in meteorites with cooling rates up to a few thousands °C/Myr in the 650–400 °C range [12]. It is worth mentioning that a synthetic analog of tetrataenite can be prepared by a number of non-conventional methods (e.g., mechanical alloying, neutron/electron irradiation) which are known to enhance diffusion, thus allowing equilibrium to be reached in short times [9,11]. Nevertheless, comparison between the meteoritic tetrataenite and its synthetic analog produced by electron irradiation showed that in spite of similar composition, the ordering degree is much higher in meteoritic tetrataenite [13].

The tetragonal L₁₀ structure of tetrataenite provides a uniaxial magnetic character and an associated magnetocrystalline anisotropy that leads to high coercivity [9,14]. Nagata et al. [14] report coercivities in the range of 110–400 mT for tetrataenite from a wide variety of meteorites, but no correlation between these values and the meteoritic microstructure was established. Since coercivity depends closely on the magnetic domain state, and therefore depends on mineral size, it is useful to know the microstructure in which tetrataenite is found in meteorites. For instance, tetrataenite grains within plessite² have lower coercivity than the smaller tetrataenite grains in the cloudy zone [16,17]. The cloudy zone is a microstructure found in meteoritic FeNi metals with submicron-sized tetrataenite precipitates within low-Ni martensite matrix [18]. Nowadays, this microstructure is being the subject of ongoing debates, e.g. Bryson et al. [17] claim that the matrix in CZ is the magnetically soft ordered Fe₃Ni phase rather than low-Ni martensite [19]. In addition to magnetocrystalline anisotropy, the tetragonal distortion creates an anisotropic charge distribution around each Fe atom in tetrataenite, producing an electric-field gradient that creates the quadrupole shift in the Mössbauer spectrum, and therefore making the identification of this phase by Mössbauer spectroscopy easy in various types of meteorites [20].

Several works show that saturation magnetization (M_s) vs. temperature (T) plots, i.e. thermomagnetic curves, for tetrataenite are essentially flat in a temperature range below 500 °C, and drop sharply at ~550 °C (the apparent Curie point). Such curves exhibit a typical square-shape and are characteristic of tetrataenite [14,21]. The heating to apparent Curie point destroys the magnetic anisotropy of tetrataenite, i.e. complete disordering takes place and the ordered phase tetrataenite is transformed into taenite. Upon cooling from apparent Curie point to room temperature, the thermomagnetic curve is no longer square-shaped but is convex and characteristic of taenite. Thus, thermomagnetic experiments for tetrataenite are thermally irreversible. Unfortunately, in all these previous thermomagnetic experiments there was no information about heating rate. Furthermore, even works dealing with techniques other than thermomagnetic measurements report tetrataenite disordering at ~530 °C but without any explicit

information about time-dependence of disordering. For instance, Lewis et al. [9] using the differential scanning calorimetry technique have shown that tetrataenite extracted from NWA 6259 iron meteorite undergoes an irreversible transition starting at 530 °C corresponding to conversion of tetrataenite into taenite.

3. Materials and methods

3.1. Samples

In the absence of synthetic tetrataenite, we selected two meteorites (Santa Catharina and Guidder) whose magnetic properties are dominated by tetrataenite.

Santa Catharina is an iron meteorite with bulk Ni content (~35 wt%) typical of the Invar alloys. Danon et al. [4] using ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy were the first to observe tetrataenite in Santa Catharina meteorite, along with a Ni-poor Fe–Ni phase. Rancourt and Scorzelli [22] proposed that the Ni-poor phase is an antiferromagnetic low-spin γ-fcc Fe–Ni phase (25–30 at% Ni) with low saturation hyperfine field at low temperatures and high stability against martensitic transformation, as a consequence of its low-spin structure. This phase has been proposed as a new meteoritic mineral, called antitaenite, that is never observed alone but always in close microstructural association with tetrataenite, forming a typical intergrowth (tetrataenite/antitaenite–TT/AT) indicative of low-temperature equilibrium state in the Fe–Ni system at compositions ~20–40 at% Ni. For Santa Catharina, Mössbauer data indicate that tetrataenite and antitaenite have equal relative areas (50%) [4]. Although these areas represent the atomic fractions of Fe (at%) for each phase, taking into account the molecular formula for tetrataenite (Fe₅₀Ni₅₀) and antitaenite (Fe_{100-x}Ni_x, x=25–30), the relative weight fraction for these phases can be estimated as ~60 wt% and ~40 wt%, respectively. It is worth mentioning that the intergrowth tetrataenite/antitaenite has also been observed by Mössbauer spectroscopy in a wide variety of meteorites [22].

As shown in previous papers [4,23,24], tetrataenite is the main ferromagnetic phase in the non-oxidized samples from Santa Catharina ataxite. As a result, chemical treatment is not needed for tetrataenite extraction and, therefore we used the non-oxidized bulk sample to characterize the magnetic behavior of tetrataenite. In some cases, when the meteorite bulk is dominated by ferromagnetic kamacite (α-phase, bcc structure, ~< 5 wt% Ni), chemical treatments are needed. For instance, as pointed out by Kotsugi et al. [25], in order to perform magnetic and structural characterization of tetrataenite from Toluca meteorite (whose bulk mineralogy is mainly kamacite), chemical etching in a 5% aqueous HCl solution is needed to preferentially dissolve kamacite and to obtain tetrataenite rich fractions.

Detailed investigations of the microstructural features of the metal in Santa Catharina meteorite have been carried out by several authors [23,26,27] using a variety of electron optical techniques. Therefore, only a brief summary will be given here. The metallic regions of Santa Catharina have a microstructure described as islands of ordered phase (tetrataenite) in a honeycomb matrix phase attributed to antitaenite. The islands are typically 20–40 nm in diameter, 29 ± 2 nm average, whereas the intervening antitaenite walls are typically only 5 nm wide or less [28,29]. According to Nagata et al. [14] and Scorzelli et al. [23], tetrataenite has nominal composition close to Fe₅₀Ni₅₀, in the non-oxidized samples of Santa Catharina meteorite.

In addition, we selected Guidder, a stony meteorite fallen in Cameroon in 1949 and classified as an LL5 ordinary chondrite. Since a general description of this meteorite, including microscopic examinations of thin sections and chemical analyses can be

² Plessite is a mixture of kamacite, taenite and/or tetrataenite [15].

Table 1

Annealing experiments and hysteresis parameters for Santa Catharina and Guidder meteorites. B_c : coercivity, B_{CR} : coercivity of remanence, M_s : saturation magnetization, and M_{RS} : saturation remanent magnetization.

Sample	Annealing time (min)	Cumulative annealing time (min)	B_c (mT)	B_{CR} (mT)	M_s (Am ² /kg)	M_{RS} (Am ² /kg)	B_{CR}/B_c	M_{RS}/M_s
Santa Catharina 1, 300 °C	–	–	309	405	78.3	47.2	1.31	0.603
	10	10	271	385	80.6	40.6	1.42	0.504
	30	40	311	396	64.6	39.6	1.27	0.613
	60	100	329	406	75.2	47.7	1.23	0.634
	3880	3980	280	382	77.1	40.0	1.36	0.520
	4270	8250	283	382	81.4	43.1	1.35	0.530
	5940	14190	297	387	80.9	47.3	1.30	0.585
	11880	26070	305	374	80.9	48.5	1.23	0.600
Santa Catharina 2, 375 °C	–	–	307	371	89.9	58.0	1.21	0.645
	10	10	289	352	88.5	60.0	1.22	0.679
	103	113	278	343	88.1	58.6	1.23	0.665
	994	1107	273	327	84.2	56.1	1.20	0.666
	5809	6916	259	314	90.0	59.5	1.21	0.661
	15660	22576	232	296	87.9	55.4	1.27	0.630
Santa Catharina 3, 400 °C	–	–	293	359	85.7	52.6	1.22	0.613
	10	10	251	331	83.5	47.9	1.32	0.574
	20	30	262	332	79.9	50.1	1.27	0.630
	40	70	259	326	81.7	50.2	1.26	0.615
	80	150	223	307	79.3	43.1	1.38	0.544
	160	310	237	316	82.7	48.3	1.33	0.584
	160	470	254	310	82.9	53.4	1.22	0.645
	345	815	226	302	86.1	48.1	1.34	0.559
	1395	2210	219	283	85.8	49.1	1.30	0.572
	1105	3315	182	274	83.1	39.7	1.50	0.478
	4175	7490	197	261	86.9	48.4	1.32	0.557
	5400	12890	170	238	87.0	45.7	1.40	0.525
	5940	18830	142	217	90.8	42.5	1.53	0.468
	5940	24771	134	210	84.5	44.8	1.57	0.530
	11880	36651	134	196	88.2	44.1	1.46	0.500
	17820	54471	113	177	86.8	39.1	1.57	0.450
Santa Catharina 4, 450 °C	–	–	297	377	69.9	40.4	1.27	0.578
	10	10	254	336	68.9	39.2	1.33	0.570
	10	20	259	336	58.4	33.9	1.30	0.580
	20	40	223	318	70.1	36.8	1.43	0.525
	40	80	181	295	64.3	27.6	1.63	0.430
	80	160	175	298	64.2	27.1	1.71	0.421
	160	320	173	277	76.9	34.6	1.60	0.450
	1105	1425	94	193	78.9	25.6	2.06	0.325
	3840	5265	11	43	79.7	5.60	3.80	0.070
	3815	9080	4	24	80.0	2.35	6.03	0.030
Santa Catharina 5, 475 °C	–	–	282	368	83.9	47.9	1.31	0.570
	10	10	178	277	85.2	42.3	1.56	0.496
	10	20	164	256	80.0	36.9	1.56	0.461
	20	40	144	232	80.5	38.2	1.61	0.474
	30	70	109	201	80.9	32.4	1.85	0.400
	30	100	107	192	84.3	33.8	1.79	0.401
	40	140	93	174	89.5	35.2	1.86	0.393
	40	180	92	174	84.6	27.6	1.90	0.326
	60	240	72	139	81.1	29.3	1.94	0.362
	60	300	60	132	82.9	23.1	2.20	0.280
	375	675	15	41	81.5	10.9	2.72	0.133
	975	1650	4.0	19	94.7	3.56	4.65	0.038
Santa Catharina 6, 500 °C	–	–	283	351	83.1	48.7	1.24	0.586
	5	5	182	318	79.7	34.5	1.75	0.433
	5	10	167	268	77.9	36.4	1.60	0.470
	5	15	125	204	80.3	34.9	1.63	0.434
	5	20	122	183	81.6	38.4	1.50	0.471
	10	30	114	175	81.9	38.1	1.53	0.465
	20	50	58	104	81.8	30.9	1.80	0.378
	20	70	36	75	82.0	23.6	2.09	0.288
	35	105	18	47	82.2	15.5	2.57	0.188
	35	140	10	33	85.1	10.3	3.21	0.121
	60	200	5.1	21	85.3	5.51	4.16	0.065
	60	260	3.9	18	83.9	3.80	4.53	0.050
Santa Catharina 7, 550 °C	–	–	320	401	87.3	55.1	1.25	0.632
	3	3	54	134	89.9	19.1	2.46	0.213
	3	6	14	56	89.1	6.24	4.05	0.070
	3	9	5.8	34	91.0	3.48	5.85	0.038
	3	12	4.4	29	90.3	2.55	6.54	0.028
	5	17	4.1	28	92.4	2.34	6.66	0.025

Table 1 (continued)

Sample	Annealing time (min)	Cumulative annealing time (min)	B_C (mT)	B_{CR} (mT)	M_S (Am ² /kg)	M_{RS} (Am ² /kg)	B_{CR}/B_C	M_{RS}/M_S
Santa Catharina 8, 600 °C	10	27	4.0	27	88.1	2.22	6.89	0.025
	30	57	3.4	29	94.9	1.80	8.43	0.019
	140	197	2.4	31	97.6	1.15	13.1	0.012
Guidder, 500 °C	–	–	297	386	78.8	45.0	1.30	0.571
	3	3	4.3	18	86.5	4.16	4.18	0.048
	3	6	3.4	18	83.3	2.65	5.41	0.032
	5	11	2.8	20	84.2	2.34	6.99	0.028
	10	21	2.0	18	86.9	1.68	8.63	0.019
	15	36	1.8	19	91.1	1.11	10.6	0.012
	30	66	1.1	20	93.0	0.900	18.5	0.010
	60	126	0.9	18	92.9	0.750	19.8	0.008
	960	1086	0.6	18	96.3	0.550	28.1	0.006
–	–	–	119	400	2.12	0.490	3.35	0.231
–	5	5	98	360	2.16	0.450	3.69	0.208
–	5	10	88	349	1.97	0.380	3.98	0.193
–	5	15	79	335	2.11	0.380	4.23	0.180
–	5	20	72	322	2.14	0.370	4.46	0.173
–	10	30	62	304	2.10	0.320	4.93	0.153
–	20	50	48	268	2.40	0.300	5.63	0.128
–	20	70	38	237	2.22	0.240	6.26	0.108
–	35	105	27	189	2.34	0.200	6.94	0.085
–	35	140	19	146	2.50	0.160	7.56	0.065
–	60	200	13	102	2.50	0.120	7.67	0.050
–	60	260	10	84	2.53	0.099	8.28	0.040
–	120	380	8.5	75	2.63	0.086	8.82	0.033
–	360	740	6.8	67	2.64	0.072	9.83	0.027
–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–

found in Jeremie and Sandrea [30], only a brief summary will be given here. Guidder contains mainly paramagnetic silicates (olivine and orthopyroxene) in modal abundance of ~80%, and metal phases present as troilite and Fe–Ni alloys, with relative abundance of 3.48% and 5.30%, respectively. When occurring as isolated crystals, troilite grain size ranges from 20–60 µm while Fe–Ni rarely reaches 100 µm. Bulk chemical analyses carried out in the Fe–Ni metal indicate Ni content ~17 wt%, as a result, the Fe–Ni alloys were assigned to taenite. Although the stoichiometric composition Fe₅₀Ni₅₀ characteristic of tetrataenite was not reported in Jeremie and Sandrea [30], the magnetic properties of Guidder meteorite suggest that tetrataenite occurs in large proportions. Indeed, as shown by Gattacceca et al. [8] with hysteresis properties and first-order reversal curves (FORC), among the 91 studied ordinary chondrite falls, Guidder is the meteorite in which tetrataenite magnetic properties are best expressed. Thus, we also used the bulk sample to characterize the magnetic behavior of tetrataenite.

3.2. Annealing and magnetic measurements

Hysteresis properties are sensitive proxies to characterize the magnetic mineralogy of meteorites. In particular, coercivity of remanence and remanent saturation magnetization are very sensitive for identification of tetrataenite, so that these properties can be used to monitor the disordering of tetrataenite [8,31].

For this work we selected 8 samples from Santa Catharina meteorite, with masses ranging from 2.5 mg to 6.4 mg. All samples were annealed in air, at temperatures starting from 300 °C to 600 °C, by means of a muffle furnace (WiseTherm®). Annealings

were carried out in several cycles, as described in Table 1, followed by rapid cooling (in air) to room temperature. The temperature stability was better than 2 °C over each annealing cycle. Magnetic properties of our samples were measured before and after each annealing cycle.

Hysteresis loops were measured at CEREGE (Aix-en-Provence, France) using a Princeton Micromag vibrating sample magnetometer (VSM) with a noise level of about 1 nAm² and a maximum applied field of 1 T. The following properties were derived from the hysteresis loops: coercivity (B_C), saturation magnetization (M_S) and saturation remanent magnetization (M_{RS}). In addition, coercivity of remanence (B_{CR}) was evaluated through DC back-field demagnetization of the saturation remanence. The magnetic measurements were performed at room temperature, for all samples before and after the heat treatment. In order to minimize shape anisotropy, and thus the effect of demagnetizing field, hysteresis properties and B_{CR} were measured with samples oriented along their longest axis. Since tetrataenite is not saturated at 1 T, as a result of its highly anisotropic magnetic character, some high field experiments were carried out in order to better evaluate its real saturation magnetization: hysteresis of Santa Catharina was measured up to 10 T, at Néel Institute (Grenoble, France).

Despite the low sample masses used in these experiments, the small range of B_{CR}/B_C (1.18–1.23) and M_{RS}/M_S (0.68–0.72) measured before annealing for the pristine samples of Santa Catharina meteorite indicates the homogeneity of its magnetic properties at the scale of the studied samples (hysteresis parameters in Table 1).

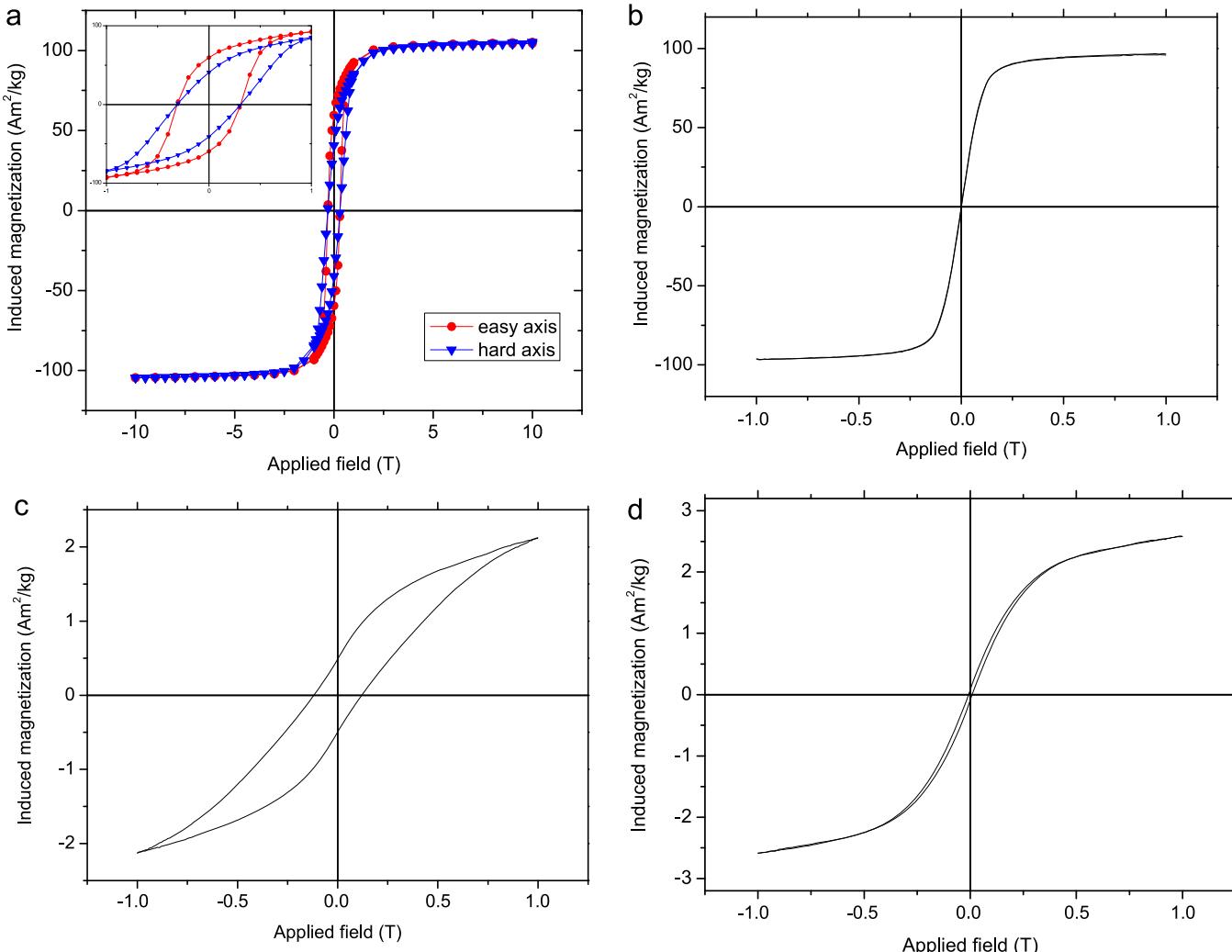


Fig. 1. Hysteresis loops at room temperature (a) Santa Catharina “not-annealed”, measured up to 10 T along the hard and easy axes. The insert shows a zoom between −1 and 1 T. (b) Santa Catharina annealed to 600 °C for ∼18 h. (c) Guidder “not-annealed” and (d) Guidder annealed to 500 °C for ∼12 h. (b), (c) and (d) loops measured up to 1 T.

4. Results

Hysteresis parameters of the untreated Santa Catharina and Guidder samples indicate that tetrataenite is the main magnetic phase (Fig. 1, Table 1), in accordance with the description given in Section 3.1. Therefore, any change in the hysteresis parameters of the annealed samples will be interpreted as a change in the magnetic properties of tetrataenite.

High field experiments show that tetrataenite is far from being saturated at 1 T (Fig. 1a). Indeed, M_S at 1 T is underestimated by ∼21% and ∼43% along the easy and hard axis, respectively, when compared to M_S determined with the hysteresis loop at 10 T ($M_S = 102 \text{ Am}^2/\text{kg}$). Thus, on average M_S determined with a hysteresis loop at 1 T is underestimated by about 32%. In contrast, during annealing tetrataenite is converted into disordered taenite (Fig. 1b and d), whose saturation is readily achieved at 1 T field [21] and, consequently, M_S for annealed samples is estimated adequately using hysteresis loops at 1 T. This should lead to an apparent increase of M_S by about 32% (21–43% range) during the annealing experiments. Indeed, this picture is in good agreement with the average apparent increase of M_S that is observed during our annealing experiments: $26 \pm 13\%$, computed as an average of the difference between the starting M_S value and the M_S value measured after complete disordering at the end of each annealing cycles (not including annealing experiments below 450 °C in

which complete disordering was not achieved). It suggests that M_S is nearly constant, but there is an experimental bias (non-saturation of tetrataenite, ∼32% underestimated) that leads to an apparent increase. Furthermore, despite the experimental bias, M_S values indicate that oxides are not produced during annealing. The formation of oxides would decrease M_S strongly, since oxides have lower saturation magnetization than Fe–Ni metal. Indeed, magnetite has $M_S \sim 92 \text{ Am}^2/\text{kg}$ while taenite has $M_S \sim 150 \text{ Am}^2/\text{kg}$ [32,33]. In addition, taking into account $M_S = 102 \text{ Am}^2/\text{kg}$ from hysteresis loop at 10 T along with the weight fraction of tetrataenite (∼60 wt%) for Santa Catharina meteorite (see Section 3.1), the saturation magnetization of tetrataenite (M_S^{TT}) is estimated at ∼170 Am²/kg, in close agreement with the Néel value of 160 Am²/kg [34].

Coercivity (B_{CR} and B_C) as well as saturation remanent magnetization (M_{RS}) vs. cumulative annealing time for Santa Catharina iron meteorite are shown in Fig. 2 (hysteresis parameters are shown in Table 1). At 300 °C, B_{CR} and B_C values are nearly stable (Fig. 2a and b). In contrast, at temperatures above 300 °C, B_{CR} and B_C values decrease progressively, at an increasing speed with higher temperatures (see Fig. 2). For instance at 400 °C 30 days are necessary to decrease B_{CR} and B_C by about 50%, whereas annealing at 550 °C and 600 °C for ∼10 min and ∼3 min, respectively, decreases B_{CR} and B_C by more than 90%. The decrease in coercivity at temperatures above 300 °C is accompanied by a

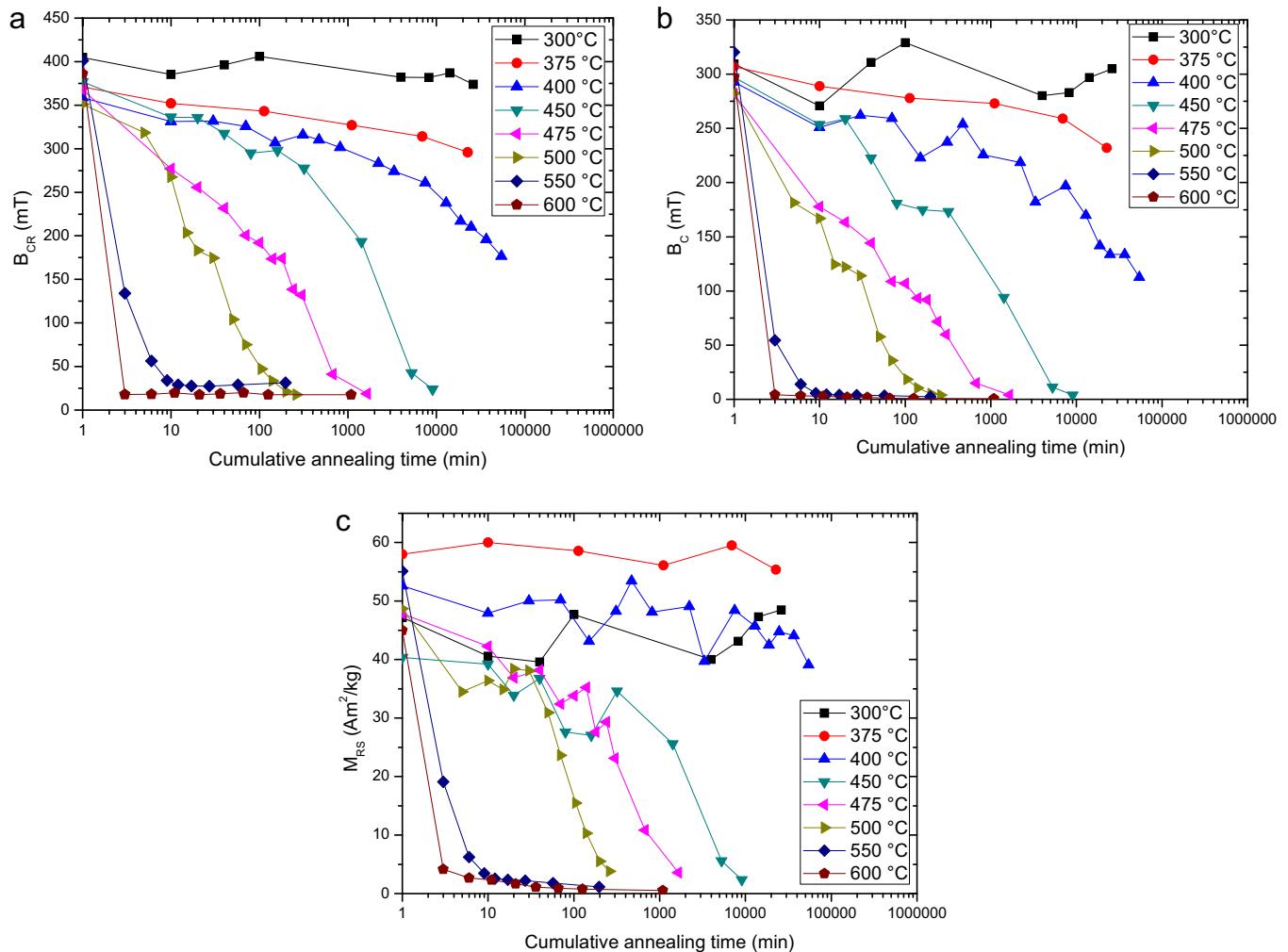


Fig. 2. Hysteresis properties vs. cumulative annealing time at temperatures ranging from 300 °C to 600 °C for Santa Catharina meteorite: (a) Coercivity of remanence (B_{CR}), (b) Coercivity (B_C) and (c) Saturation remanent magnetization (M_{RS}). Initial values (“not annealed”) for B_{CR} , B_C and M_{RS} at t (min)=1 (arbitrary).

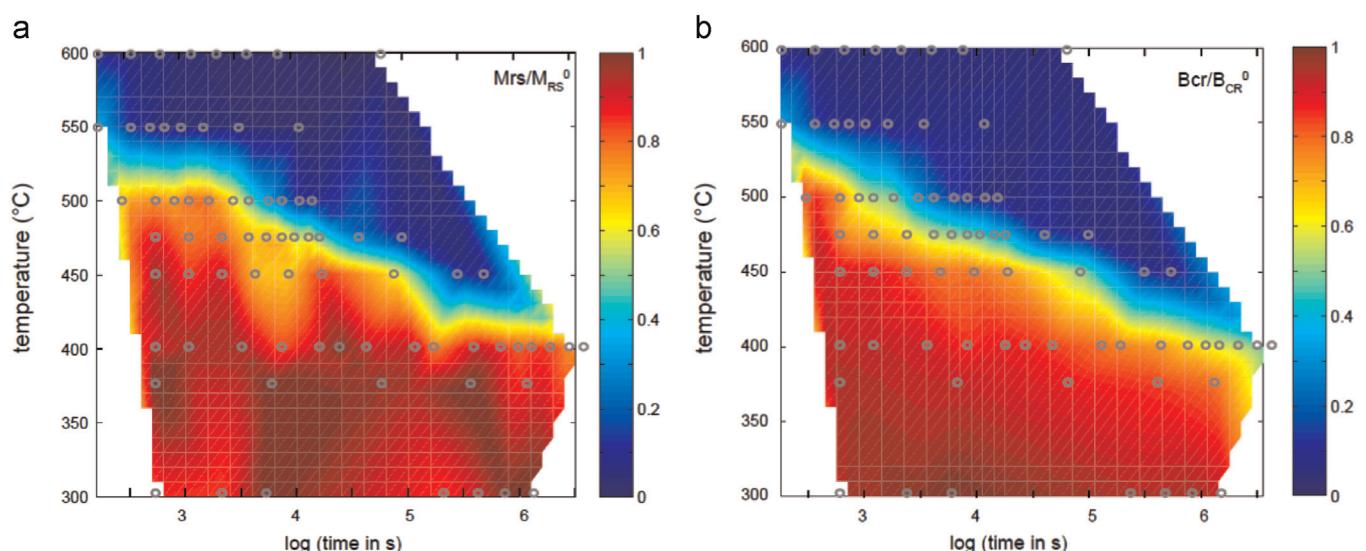


Fig. 3. Mapping of the temperature–time evolution of (a) M_{RS}/M_{RS}^0 and (b) B_{CR}/B_{CR}^0 ratios for Santa Catharina meteorite. M_{RS} and M_{RS}^0 : saturation remanent magnetization and initial saturation remanent magnetization, respectively. B_{CR} and B_{CR}^0 : coercivity of remanence and initial coercivity of remanence, respectively. Both parameters M_{RS}^0 and B_{CR}^0 are for not annealed samples. The gray dots are the actual measurements.

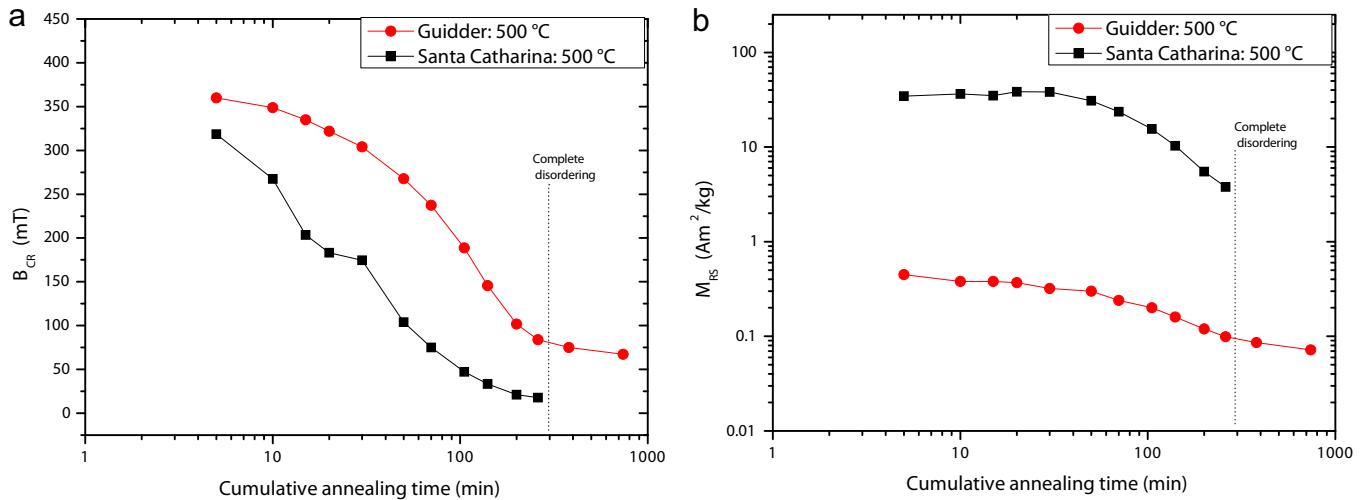


Fig. 4. Comparison between hysteresis properties vs. cumulative annealing time (at 500 °C) for Santa Catharina and Guidder meteorites: (a) Coercivity of remanence (B_{CR}) and (b) Saturation remanent magnetization (M_{RS}). Dotted line: time when complete disordering takes place. Initial values (“not annealed”) for B_{CR} and M_{RS} at t (min)=1 (arbitrary).

decrease of M_{RS} (Fig. 2c). These results are summarized in the maps (Fig. 3) that show the temperature–time evolution of B_{CR} and M_{RS} , normalized to their respective initial values (i.e. before annealing) B_{CR}^0 and M_{RS}^0 , for Santa Catharina meteorite.

We carried out annealing experiments at 500 °C for Guidder meteorite in order to verify if tetrataenite from different meteorites has the same disordering kinetics upon annealing. From Fig. 4a, it should be noted that at the time when tetrataenite from Santa Catharina meteorite is completely disordered (~200 min, at 500 °C), the B_{CR} of Guidder becomes nearly stable, indicating complete disordering of the tetrataenite in this meteorite.

5. Discussion

Upon disordering tetrataenite is converted into taenite but without changes in chemical composition, i.e. L_{10} tetragonal structure is converted into fcc (see Section 2), and therefore the apparent Curie temperature of tetrataenite represents a structural change rather than a real Curie temperature. This should be considered for interpretation of the high temperature (> 320 °C) data on tetrataenite.

At annealing temperatures below the chemical order-disorder transition (~320 °C), no changes in magnetic properties of tetrataenite are expected. Indeed, our results show that B_{CR} remains constant after annealing experiments at 300 °C for over two weeks (Fig. 2a), indicating that magnetocrystalline anisotropy responsible for the high coercivity of tetrataenite is stable, even for long annealing times at this temperature. In contrast disordering takes place at annealing temperatures as low as 400 °C. Although many works based on thermomagnetic analysis report complete disordering at ~550 °C, our results suggest that disordering happens well below 550 °C but over a different time scale. This picture is compatible with previous Mössbauer works on annealed samples of Santa Catharina and Cape York iron meteorites, where it was shown that disordering process at ~450 °C takes place on a time scale of the order of 10 h [23,35]. Thus, the lack of information about time-dependence of disordering indicates that thermomagnetic analyses are not enough to describe the disordering reaction of tetrataenite. Therefore, we suggest that annealing experiments followed by hysteresis properties measurements, mainly B_{CR} that is mass independent and also independent of the absolute

calibration of the magnetometer, are powerful proxies for monitoring tetrataenite disordering.

Comparison between annealing experiments for Guidder and Santa Catharina meteorites are shown in Fig. 4. After ~200 min annealing at 500 °C, when complete disorder in Santa Catharina takes place, B_{CR} for Guidder also becomes stable around 70 mT (Fig. 4a). Since Guidder contains other ferromagnetic minerals than tetrataenite (in particular kamacite), it is not expected that its B_{CR} reaches the same lower limit as in Santa Catharina (around 17 mT) during the annealing experiments. Thus, like Santa Catharina, it seems ~200 min (at 500 °C) are needed for complete disordering for tetrataenite in Guidder sample. It suggests that in both samples disordering kinetics for tetrataenite is broadly the same. Some second order differences may exist, possibly due to intrinsic chemical/physical properties of tetrataenite such as initial ordering degree, microstructure, grain size, chemical composition and its relationship with the Ni diffusion coefficient. Indeed, Scorzelli et al. [24] have shown by means of shock experiments that the alteration in the ordered state of tetrataenite may depend on the initial degree of ordering of the alloy. But these second order effects cannot be resolved in details here.

This work shows that tetrataenite can be used as a probe to detect thermal/shock events recorded in meteorites. For instance, pre-terrestrial hypervelocity impacts produces shock pressures ranging from 35 to 90 GPa whose associate post-shock temperature increase ranges from 350 to 1750 °C [36]. Since such increase is above the ordering temperature (~320 °C) of tetrataenite, disordering in highly shocked samples may reflect the thermal event rather than the shock itself if we take into account the time-scale for cooling of meteorites.

6. Conclusion

This work provides the first time–temperature data for disordering reaction of tetrataenite. We have shown that disordering is not an instantaneous process but is a kinetically limited reaction. We show that tetrataenite disordering may take place at any temperature above the order–disorder transition for L_{10} superstructure phase (~320 °C) when the appropriate time-scale is considered. Complete disordering of tetrataenite takes place in a few seconds at 600 °C, 10 min at 550 °C, 3 h at 500 °C, 6 days at 450 °C. At 400 °C it takes already one month to have a “semi-

disordering" so that the disordering time is probably over one year. Disordering kinetics may also depend marginally on intrinsic chemical/physical properties of tetrataenite, such as initial ordering degree and microstructure, but more work is needed to assess this dependence.

Therefore, our disordering kinetics study indicates that the apparent Curie point for tetrataenite is not an absolute property in the sense that any estimate of this parameter should be referred to a given time-scale. Thus, we argue that the apparent Curie point estimated in previous works does not give a complete picture of tetrataenite disordering.

Our results allow quantifying in the time/temperature space the thermal events recorded by tetrataenite disordering in meteorites (see [8]).

Acknowledgments

E. dos Santos is indebted to CAPES (PROEX funding) for granting his Ph.D. fellowship at CBPF and FAPERJ (no. E-26/101.347/2013) for granting his visit to CEREGE. R.B. Scorzelli acknowledges financial support from FAPERJ and CNPq (no. 300940/2013-0). Jérôme Gattacceca acknowledges funding from Agence Nationale de la Recherche (project ANR-09-BLAN-0042), and Marie Curie People Programme (FP7/2077-2013, REA Grant agreement no. 29835).

References

- [1] J.F. Albertsen, J.M. Knudsen, G.B. Jensen, Structure of taenite in two iron meteorites, *Nature* 273 (1978) 453–454.
- [2] J.F. Petersen, M. Aydin, J.M. Knudsen, Mössbauer spectroscopy of an ordered phase (superstructure) of FeNi in an iron meteorite, *Phys. Lett.* 62 (1977) 192–194.
- [3] J. Danon, R.B. Scorzelli, I. Souza Azevedo, M.C. Michel-Levy, Iron-nickel superstructure in metal particles of chondrites, *Nature* 281 (1979) 469–471.
- [4] J. Danon, R.B. Scorzelli, I. Souza Azevedo, J. Laugier, A. Chamberod, Santa Catharina meteorite and phase composition of irradiated Fe-Ni invar alloys, *Nature* 284 (1980) 537–538.
- [5] R.S. Clarke, E.R.D. Scott, Tetrataenite—ordered FeNi, a new mineral in meteorites, *Am. Mineral.* 65 (1980) 624–630.
- [6] J. Paulevé, D. Dautreppe, J. Laugier, L. Néel, Une nouvelle transition ordre-désordre dans Fe-Ni (50–50), *J. Phys. Radium* 23 (1962) 841–843.
- [7] Y. Gros, J. Paulevé, Etude par effet Mössbauer de l'ordre dans un alliage Fe-Ni 50–50 irradié par des neutrons ou des électrons, *J. Phys. (Paris)* 31 (1970) 459–467.
- [8] J. Gattacceca, C. Suavet, P. Rochette, B.P. Weiss, M. Winklhofer, M. Uehara, J. Friedrich, Metal phases in ordinary chondrites: magnetic hysteresis properties and implications for thermal history, *Meteorit. Planet. Sci.* 49 (2014) 652–676.
- [9] L.H. Lewis, A. Mubarok, E. Poirier, N. Bordeaux, P. Manchanda, A. Kashyap, R. Skomski, J. Goldstein, F.E. Pinkerton, R.K. Mishra, R.C. Kubic Jr., K. Bramak, Inspired by nature: investigating tetrataenite for permanent magnet applications, *J. Phys.: Condens. Matter* 26 (2014) 064213.
- [10] M. Kotsugi, C. Mitsumata, H. Maruyama, T. Wakita, T. Taniuchi, K. Ono, M. Suzuki, N. Kawamura, N. Ishimatsu, M. Oshima, Y. Watanabe, M. Taniguchi, Novel magnetic domain structure in iron meteorite induced by the presence of L10-FeNi, *Appl. Phys. Express* 3 (2010) 013001–013003.
- [11] R.B. Scorzelli, A study of phase stability in invar Fe-Ni alloys obtained by non-conventional methods, *Hyperfine Interact.* 110 (1997) 143–150.
- [12] J.I. Goldstein, J. Yang, P.G. Kotula, J.R. Michael, E.R.D. Scott, Thermal history of IVA iron meteorites from transmission electron microscopy of the cloudy zone microstructure, *Meteorit. Planet. Sci.* 44 (2009) 343–358.
- [13] R.B. Scorzelli, Meteorites: messenger from the outer space, *J. Braz. Chem. Soc.* 19 (2008) 226–231.
- [14] T. Nagata, J.A. Danon, M. Funaki, Magnetic properties of Ni-rich iron meteorites, *Mem. Natl. Inst. Polar Res.* (46) (1987) 263–282.
- [15] J.I. Goldstein, J.R. Michael, The formation of plessite in meteoritic metal, *Meteorit. Planet. Sci.* 41 (2006) 553–570.
- [16] M. Uehara, J. Gattacceca, H. Leroux, D. Jacob, C.J. van Der Beek, Magnetic microstructure of metal grains in equilibrated ordinary chondrites and implications for paleomagnetism of meteorites, *Earth Planet. Sci. Lett.* 306 (2011) 241–252.
- [17] J.F. Bryson, N.S. Church, T. Kasama, R.J. Harrison, Nanomagnetic intergrowths in Fe-Ni meteoritic metal: the potential for time-resolved records of planetesimal dynamo fields, *Earth Planet. Sci. Lett.* 388 (2014) 237–248.
- [18] C.W. Yang, D.B. Williams, J.I. Goldstein, Low-temperature phase decomposition in metal from iron, stony-iron, and stony meteorites, *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (1997) 2943–2956.
- [19] C.W. Yang, D.B. Williams, J.I. Goldstein, A new, cooling rate indicator for meteorites based on the size of the cloudy zone of the metallic phases, *Meteorit. Planet. Sci.* 32 (1997) 423–429.
- [20] R.B. Scorzelli, Applications of the Mössbauer effect to the study of meteorites—a review, *Hyperfine Interact.* 66 (1991) 249–258.
- [21] P. Wasilewski, Magnetic characterization of the new magnetic mineral tetrataenite and its contrast with isochemical taenite, *Phys. Earth Planet. Int.* 52 (1988) 150–158.
- [22] D.G. Rancourt, R.B. Scorzelli, Low-spin γ -Fe-Ni (γ LS) proposed as a new mineral in Fe-Ni-bearing meteorites: epitaxial intergrowth of γ LS and tetrataenite as a possible equilibrium state at ~20–40 at% Ni, *J. Magn. Magn. Mater.* 150 (1995) 30–36.
- [23] R.B. Scorzelli, J. Danon, Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction studies of Fe-Ni order-disorder processes in a 35% Ni meteorite (Santa Catharina), *Phys. Scr.* 32 (1985) 143–148.
- [24] R.B. Scorzelli, I. Souza Azevedo, J. Danon, M.A. Meyers, Mössbauer study of shock-induced effects in the ordered alloy Fe50Ni50 in meteorites, *J. Phys. F* 17 (1987) 1993–1997.
- [25] M. Kotsugi, H. Maruyama, N. Ishimatsu, N. Kawamura, M. Suzuki, K. Osaka, T. Matsumoto, T. Ohkochi, T. Ohtsuki, Structural, magnetic and electronic state characterization of L10-type ordered FeNi alloy extracted from natural meteorite, *J. Phys.: Condens. Matter* 26 (2014) 064206.
- [26] C.W. Yang, J.I. Goldstein, Phase decomposition of Invar alloy—information from the study of meteorites, in: J. Wittenaer (Ed.), *The Invar Effect: A Centennial Symposium*, The Minerals, Metals & Materials Society, 1997, pp. 137–149.
- [27] J. Zhang, D.B. Williams, J.I. Goldstein, R.S. Clarke Jr, Electron microscopy study of the iron meteorite Santa Catharina, *Meteoritics* 25 (1990) 167–175.
- [28] J.I. Goldstein, R.J. Reisener, D.G. Rancourt, K. Lagarec, R.B. Scorzelli, The Santa Catharina meteorite: a cloudy zone microstructure consisting of a fine intergrowth of tetrataenite and antitaenite, *Meteorit. Planet. Sci.* 33 (1998) A59.
- [29] D.G. Rancourt, K. Lagarec, A. Densmore, R.A. Dunlap, J.I. Goldstein, R.J. Reisener, R.B. Scorzelli, Experimental proof of the distinct electronic structure of a new meteoritic Fe-Ni alloy phase, *J. Magn. Magn. Mater.* 191 (1999) L255–L260.
- [30] E. Jeremine, A. Sandrea, Sur la météorite de Guidde, *Geochim. Cosmochim. Acta* 4 (1953) 83–88.
- [31] M. Funaki, Temperature dependence of coercivity for chondrites Allende, Allan Hills-769, and Nuevo Mercurio, *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites* 6 (1993) 391–400.
- [32] M. Funaki, T. Nagata, J.A. Danon, Magnetic properties of lamellar tetrataenite in Toluca iron meteorite, *Mem. Natl. Inst. Polar Res.* (41) (1986) 382–393.
- [33] C.P. Hunt, B.M. Moskowitz, S.K. Banerjee, Magnetic properties of rocks and minerals, in: T.J. Ahrens (Ed.), *Rock Physics and Phase Relations—A Handbook of Physical Constants*, American Geophysical Union, Washington, 1995, pp. 189–204.
- [34] L. Néel, J. Paulevé, R. Pauthenet, J. Laugier, D. Dautreppe, Magnetic properties of an iron-nickel single crystal ordered by neutron bombardment, *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 873–876.
- [35] J.F. Albertsen, M. Aydin, J.M. Knudsen, Mössbauer effect studies of taenite lamellae of an iron meteorite Cape York (IIIA), *Phys. Scr.* 17 (1978) 467–472.
- [36] D. Stöffler, K. Keil, E.R.D. Scott, Shock metamorphism of ordinary chondrites, *Geochim. Cosmochim. Acta* 55 (1991) 3845–3867.

Accepted Manuscript

Magnetic hysteresis properties and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy of iron and stony-iron meteorites: implications for mineralogy and thermal history

E. Dos Santos, J. Gattacceca, P. Rochette, R.B. Scorzelli, G. Fillion

PII: S0031-9201(15)00021-7

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pepi.2015.01.004>

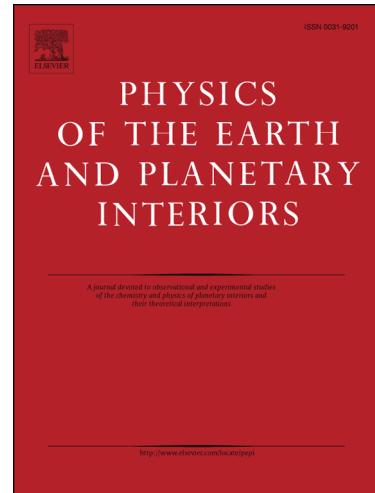
Reference: PEPI 5815

To appear in: *Physics of the Earth and Planetary Interiors*

Received Date: 4 August 2014

Revised Date: 9 January 2015

Accepted Date: 19 January 2015



Please cite this article as: Dos Santos, E., Gattacceca, J., Rochette, P., Scorzelli, R.B., Fillion, G., Magnetic hysteresis properties and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy of iron and stony-iron meteorites: implications for mineralogy and thermal history, *Physics of the Earth and Planetary Interiors* (2015), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pepi.2015.01.004>

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.

Magnetic hysteresis properties and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy of iron and stony-iron meteorites: implications for mineralogy and thermal history

E. Dos Santos^{a,*}, J. Gattaccea^b, P. Rochette^b, R. B. Scorzelli^a and G. Fillion^c.

^aCentro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, Brazil.

^bCentre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement, UM34, CNRS/Aix-Marseille University, Aix-en-Provence, France.

^cLaboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI), CNRS, UJF, 38042 Grenoble, France.

*Corresponding author: Email: edisanfi@cbpf.br Phone:+55 21 2141-7306

Abstract: Since the solid matter in our solar system began to assemble 4.57 billion years ago, meteorites have recorded a large range of processes, including metamorphism, melting, irradiation and hypervelocity impacts. These processes as well as solar system magnetic fields can be accessed through the investigation of magnetic properties of meteorites. In this work, we present magnetic hysteresis properties, isothermal remanent magnetization acquisition curves and ^{57}Fe Mössbauer spectra for nineteen iron and eleven stony-iron meteorites. These data will be the background for a discussion about the thermal and shock history of these meteorites. Although Mössbauer spectroscopy and hysteresis measurements are not able to provide cooling rates like the conventional metallographic method does, we show that the combination of the ordering degree of taenite phase measured by Mössbauer spectroscopy and hysteresis properties are useful for constraining the thermal and shock history of meteorites. In particular, strong shock and the associated thermal event that result in disordering of tetrataenite can be easily identified.

Keywords: meteorites; magnetism; tetrataenite; thermal/shock history

1. Introduction

Since the solid matter in our solar system began to assemble 4.57 billion years ago, meteorites have recorded a large range of processes, including metamorphism, melting, irradiation and hypervelocity impacts. These processes as well as solar system magnetic fields can be accessed through the investigation of magnetic properties of meteorites (Rochette et al. 2009, Weiss et al. 2010). The overwhelming majority of systematic investigations about magnetic properties (susceptibility, magnetic anisotropy, hysteresis properties, thermomagnetic behavior, etc) in meteorites were focused on stony meteorites (e.g., Funaki et al., 1981; Gattacceca et al. 2008, 2014; Rochette et al., 2003) while iron meteorites received less attention. Lovering and Parry (1962) analyzed the thermomagnetic behavior of fifteen iron meteorites and correlated the results with the Fe-Ni phase diagram available at that time, without the ordered phase tetrataenite (Clarke and Scott, 1980), and therefore lacking the portion below 400 °C determined years later by Reuter et al. (1989) and revisited by Yang et al. (1996). Nagata et al. (1987) performed hysteresis and thermomagnetic measurements in six Ni-rich ataxites and taenite lamellae extracted from two octahedrites, and evidenced the peculiar properties of tetrataenite. Terho et al. (1993) reported susceptibility and natural remanent magnetization data for 368 different meteorites but hysteresis data were focused on stony meteorites (only two stony-irons and three irons were studied).

In this work, we present magnetic hysteresis properties, isothermal remanent magnetization (IRM) acquisition curves and ^{57}Fe Mössbauer spectra for nineteen iron and eleven stony-iron meteorites. These data will be the background for a discussion about the thermal and shock history of these meteorites.

2. Materials and methods

2.1 Samples

Iron meteorites are classified according to their chemical composition (see Hutchison, 2004). For this work, we selected iron meteorites representative of several chemical groups, having Ni content ranging from 6 to 42 wt% and spanning a variety of shock levels (up to 60 GPa) (Table 1). Such shock levels are assigned according to the presence or absence of some features in kamacite. For instance, if shock-hatched kamacite is present, shock level is above 13 GPa (Jain and Lipschutz 1970; Jain et al., 1972).

Unshocked to very weakly shocked stony-iron with Ni contents up to ~ 11 wt%, comprising mesosiderites and pallasites, were also selected for study (Table 1). The mesosiderite samples represent petrologic classes A or B and metamorphic grade 1 (less metamorphosed), 3, 3/4 or 4 (highly metamorphosed). The shock stage for mesosiderites (Table 1) is based on classification scheme for ordinary chondrites (OC). Haack et al. (1996) have studied shock metamorphic effects in the silicates of mesosiderites and classified their shock stage using the scheme that Stöffler et al. (1991) proposed for OC, that takes into account the shock effects in olivine (e.g. optical extinction, planar fractures, moisaicism). In some cases where there were insufficient olivine grains, Haack et al. (1996) assigned the shock stage based on pyroxenes since shock effects in olivine and pyroxene appear to be well correlated (Schmitt et al., 1994).

The samples “Ni-enriched lamellae Toluca”, “Ni-enriched lamellae São João Nepomuceno” and “Ni-enriched lamellae Vaca Muerta” were obtained after chemical treatment of Toluca, São João Nepomuceno and Vaca Muerta, respectively. Now from on these samples will be referred as “Ni-enriched Toluca”, “Ni-enriched São João Nepomuceno” and “Ni enriched Vaca Muerta”. Such chemical treatment was carried out with HCl (0.5N) at

room temperature for a period of up to three months. Since HCl dissolves preferentially low Ni phases, this procedure provides Ni-enriched metal by preferential dissolution of kamacite. The main goal of obtaining Ni-enriched fractions is the analysis by ^{57}Fe -MS (see §2.3). In addition, these fractions were also submitted to magnetic measurements, allowing discrimination of tetrataenite signal from the bulk sample. Although comparison between hysteresis properties of heated bulk samples to unheated ones also constitute a good proxy for identification of tetrataenite signal, heating experiments will not be performed here. For complete description on heating experiments as well as the behavior of tetrataenite upon heating, see Dos Santos et al. (2015).

2.1.1 Mineralogy: Fe-Ni phases in meteorites

The most common magnetic minerals in meteorites are Fe-Ni alloys. These alloys are mainly kamacite (α -bcc, $\sim <5$ wt% Ni) and taenite (γ -fcc, 20 to 50 wt% Ni, ferromagnetic at room temperature for Ni > 30 wt%). As a result of slow cooling of meteorites in their parent bodies at temperature below 400 °C, several phase transformations take place in taenite producing complex microstructures, e.g. the cloudy zone (CZ) - an area with submicron-sized tetrataenite precipitates within low-Ni martensite matrix (Uehara et al., 2011; Yang et al., 1997a and 1997b). Nowadays, this microstructure is being the subject of ongoing debates, e.g. Bryson et al. (2014a) claim that the matrix in CZ is the magnetically soft ordered Fe_3Ni phase instead of low-Ni martensite.

Tetrataenite and antitaenite, products of the phase transformation that take place in taenite below 400 °C, are found only in meteorites. Tetrataenite (ordered taenite, $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$, crystal structure L₁₀) was detected for the first time by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy studies in taenite lamellae extracted from Cape York and Toluca iron meteorites (Albertsen et al., 1978; Petersen et al. 1977), but it was recognized as a new meteoritic mineral only in 1980

(Clarke and Scott, 1980). Antitaenite is an antiferromagnetic low-spin γ -fcc Fe-Ni phase (< 30 wt% Ni) with low saturation hyperfine field at low temperature and high stability against martensitic transformation, as a consequence of its low-spin structure. This phase has been proposed by Rancourt and Scorzelli (1995) as a new meteoritic mineral that is never observed alone but always in close microstructural association with tetrataenite, forming a typical intergrowth tetrataenite/antitaenite (TT/AT) indicative of low-temperature equilibrium state in the Fe-Ni system at compositions ~ 20 to 40 at% Ni. The occurrence of TT/AT intergrowth and its relationship with the microstructure of the meteoritic metal is controversial. According to Rancourt and Scorzelli (1995) proposal, in slowly cooled meteorites, the low Ni precipitates (assumed to be antitaenite) in the outer taenite rim (OTR) tetrataenite resemble a two-phase intergrowth that could be associated to TT/AT intergrowth. However, Yang et al. (1997a) have shown that such precipitates have a bcc structure and Ni content lower than the one estimated for antitaenite. Furthermore, Rancourt et al. (1999) argue that the matrix phase in the cloudy zone is antitaenite occurring in a fine epitaxial intergrowth with the island phase tetrataenite. Although antitaenite and tetrataenite are considered to have similar lattice parameters, and therefore making its detection by conventional X-ray diffraction methods difficult, both phases have different electronic structure. As a result, antitaenite has been proposed based on Mössbauer evidence. However, the great difficulty in detecting this phase by a diffraction method remained until recently when synchrotron X-ray diffraction investigation of Santa Catharina iron meteorite, carried out at the *Laboratório Nacional de Luz Sincrotron* (Campinas, Brazil), confirmed for the first time by a diffraction method the presence of a disordered face centered cubic phase (FCC), space group Fm-3m, with stoichiometry $\text{Fe}_{0.6665}\text{Ni}_{0.3335}$ and lattice parameter of 0.3588 nm (Scorzelli et al. 2007). This phase agrees with the previously proposed *antitaenite*. As a result, the existence of a low-spin variety of γ -fcc structure has been suggested as possible equilibrium state in the low

temperature (< 400 °C) portion of Fe-Ni phase diagram (Cacciamani et al., 2010). The proposal of antitaenite is a concept that resolves several outstanding problems in the interpretation of Mössbauer spectra not only of meteoritic Fe-Ni phases but also of synthetic irradiated Fe-Ni alloys (see Rancourt and Scorzelli, 1995).

2.2 Magnetic measurements

A Princeton Micromag vibrating sample magnetometer (VSM) with a noise level of about 1 nAm² and a maximum applied field of 1 T was used at CEREGE (Aix-en-Provence, France) to obtain hysteresis loops, isothermal remanent magnetization (IRM) acquisition curves and DC back-field demagnetization of the saturation remanence (BF-IRM). In addition, some samples were selected for hysteresis experiments at higher fields, up to 1.7 T at IPGP (Paris, France) and up to 10 T at Institut Néel (Grenoble, France).

Hysteresis loops allow the determination of coercivity (B_C), saturation magnetization (M_S) and saturation remanent magnetization (M_{RS}). Coercivity of remanence (B_{CR}) was evaluated through BF-IRM experiments. Usually, a linear fit of the reversible part of the hysteresis loop (generally in the 0.8-1 T or 0.9-1 T interval to take into account the non-saturation of FeNi multidomain grains below ~ 0.7 T) is used for computation of saturation magnetization. However, in the reversible part of hysteresis loop, the magnetization M does not increase strictly linearly with applied field B , and thus it is better expressed as $M(B) = M_S + \chi B + \alpha B^\beta$, where χ is the susceptibility of all diamagnetic and paramagnetic components and the last term represents an empiric approach to saturation law (Fabian, 2006). Both, α and β must be negative to ensure that the approach is from below and vanishes for $B \rightarrow \infty$. In a previous study about magnetic hysteresis properties of metal phases in ordinary chondrites, Gattaceca et al. (2014) have shown that the approach to saturation provides a more reliable estimate for M_S than the linear fit. In this work, we used the

approach to saturation for estimation of M_S and χ . These calculations were implemented through the “Ferret software” provided by the Institute for Rock Magnetism (IRM).

In order to minimize shape anisotropy, and thus the effect of demagnetizing field, hysteresis curves were measured with samples oriented along the longest axis. The spatial homogeneity of hysteresis properties was tested by measuring 10 samples of Canyon Diablo, with masses ranging from 9.2 to 40 mg, and two samples of the following iron meteorites: Toluca (25.2 and 5.0 mg), Crathéus (17.6 and 22.2 mg) and Pará de Minas (2.5 and 6.6 mg). The average values for each meteorite was computed as follows: M_{RS} and M_S were mass-weighted, B_C was M_S -weighted and B_{CR} were M_{RS} -weighted (see §3.2, Table 4). This approach ensures that the mean values are equal to those that would have been measured if different samples had been combined for a single measurement.

Analysis of IRM and/or BF-IRM curves allow discrimination of coercivity components of the magnetic mineral assemblage found in the samples. Robertson and France (1994) demonstrated that, provided no magnetic interaction occur within a sample, IRM curves of natural mineral assemblages could be fitted using a linear combination of cumulative log-Gaussian (CLG) functions of the magnetizing field. Such functions can be described by three parameters: (1) $B_{1/2}$: the applied field at which the mineral phase acquires half of its saturation IRM, corresponding to a measure of the mean coercivity of that population, (2) M_{ri} : the magnitude of the phase distribution, and (3) DP : the dispersion parameter, expressing the coercivity distribution of a mineral phase. In general, discrimination of coercivity components is performed through fitting of first derivative IRM (or BF-IRM) acquisition curve with respect to the \log_{10} of applied field. Thus, it is possible to fit a number of normal probability density functions to the curve, with each function corresponding to a single mineral phase (e.g. Heslop et al., 2002; Kruiver et al., 2001; McIntosh et al., 1996). Since the CLG model requires applied field (B) and remanence to be

non-negative, BF-IRM curves should be reversed and inverted, i. e. back-field curves should be converted into pseudo-acquisition IRM curves. Thus, in order to accomplish discrimination of coercivity components, the pseudo-acquisition IRM curves are plotted as $\frac{(M'_{RS}-M')}{2}$ versus $|B|$, where M'_{RS} , M' and $|B|$, are the remanent magnetization, magnetization and modulus of applied field, all these parameters are measured in DC back-field demagnetization of the saturation remanence.

Heslop et al. (2004) have shown that when magnetic interactions cannot be neglected in the analysis of IRM and/or BF-IRM curves, the coercivity distributions are shifted and skewed, and thus introducing *spurious coercivity components* into the data. Since in our samples the effect of magnetic interactions cannot be neglected, we added *spurious components* to properly fit the IRM and/or BF-IRM curves (see §3.3).

2.3 ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy

^{57}Fe Mössbauer spectroscopy (^{57}Fe -MS) has played an important role in the study of Fe-bearing phases. Due to its ability of probing the nuclear environment of ^{57}Fe isotope, it is possible to determine oxidation state, site coordination and presence/absence of magnetic ordering. In meteorites, ^{57}Fe -MS allows identification and quantification of Fe-bearing species including the different Fe-Ni phases present in the microstrucuture of the meteoritic metal (Scorzelli 1991). Furthermore, it is a very sensitive technique for probing the ordering degree of tetrataenite (see §3.1 and §4.1).

^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, in standard transmission geometry using a 25 mCi $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ radioactive source in sinusoidal mode, was performed at room temperature (RT) at CBPF (Rio de Janiero, Brazil). Spectra were recorded for 24 h in a 512 channels spectrometer and the calibration was taken at RT with α -Fe foil. The error in source velocity is less than 1

%. The NORMOS code was used for Mössbauer spectra analyses (Brand, 1994). All isomer shifts reported in this work are given relative to α -Fe at RT. Exceptionally, due to lack of material for conventional transmission Mössbauer experiments, room temperature ^{57}Fe -MS in scattering geometry (CEMS – Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy) was carried out for San Cristobal iron meteorite at CDTN (Minas Gerais, Brazil). For such experiment a 100 mCi $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ radioactive source was used in sinusoidal mode, calibration was also taken at RT with α -Fe foil and the NORMOS code was also used for analyses. The CEMS technique uses the conversion electrons emitted from the sample, in consequence of the Mössbauer absorption, for probing surface regions down to depths up to 300 nm (Dyar et al., 2006).

Thin slices from metallic regions of all pallasites, three mesosiderites (Vaca Muerta, Estherville and Lowicz) and all iron meteorites were cut with a low-speed diamond saw, using alcohol as lubricant to avoid oxidation. These slices were polished to thickness \sim 100 μm and used as Mössbauer absorbers. Bulk powder (\sim 300 mg) of all other mesosiderites, Ni-enriched fractions from Vaca Muerta (mesosiderite) as well as two mosaics with Ni-enriched fractions from Toluca and São João Nepomuceno (iron meteorites) were also used as absorbers. Each mosaic consists of an acrylic disc (\sim 5 mm in diameter) with double-sided tape where Ni-enriched fractions are carefully organized (with the aid of a binocular microscope), so that no free-space is left. It has already been demonstrated that the study of Ni-enriched samples allow accurate determination of relative proportion of TT/AT and better evaluation of ordering degree of tetrataenite (e.g. Scorzelli et al., 2002).

3. Results

3.1 ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy

3.1.1 Mössbauer data for iron meteorites

The Mössbauer spectra and hyperfine parameters for iron meteorites are shown in Fig. 1 and Table 2, respectively. The spectra for samples with Ni content < 9 wt% exhibit only one component: a magnetic sextet attributed to kamacite. However, for Bocaiuva sample two Fe²⁺ quadrupole doublets associated to small amount (~ 6%) of ferromagnesian silicate inclusions (pyroxene and olivine) were also detected. Ni-enriched fractions from São João Nepomuceno meteorite as well as San Cristobal, Lime Creek, Tucson and Gebel Kamil exhibit a spectrum arising from the overlapping of three phases: antitaenite (a singlet near zero velocity), and two magnetic sextets identified as kamacite¹ and disordered ferromagnetic taenite². Conversely, Ni-enriched fractions from Toluca meteorite and the Ni-rich sample Santa Catharina contain only the intergrowth tetrataenite/antitaenite (TT/AT). Tetrataenite was not detected in the Mössbauer spectrum of our San Cristobal sample (Fig. 1e) although previous works have already reported small amount (~ 8%) of this phase for this meteorite (e.g. Danon and Scorzelli, 1985; Scorzelli et al., 1994). Probably, due to compositional/mineralogical heterogeneities within San Cristobal meteorite, the amount of tetrataenite in the thin slice studied in this work is within the detection limit of the technique. The Ni-richest sample of our data set (NWA 6259) shows a spectrum composed of the intergrowth TT/AT and one magnetic sextet with quadrupole shift (ϵ) ~ 0 mm/s and hyperfine field (B_{hf}) ~ 31 T, attributed to disordered taenite (Fig. 1h).

Due to difficulties in specimen preparation, we do not present Mössbauer results for Canyon Diablo, Udei Station, Bendegó, Agoudal and Nova Petrópolis. Nevertheless, from the available literature it is known that Canyon Diablo, Bendegó and Nova Petrópolis do not contain tetrataenite (e.g. Souza Azevedo et al. 1987; Carvalho et al., 2011; Funaki and Danon, 1998; Lafleur et al., 1968).

¹The presence of kamacite in Ni-enriched fractions from São João Nepomuceno iron meteorite indicates that duration of chemical treatment was not enough for complete dissolution of this phase.

²Disordered ferromagnetic taenite, now from on referred only as disordered taenite, means a ferromagnetic taenite with quadrupole shift (ϵ) ~ 0 mm/s.

3.1.2 Mössbauer data for stony-iron meteorites

The Mössbauer patterns for metal-rich areas of Lowicz and Estherville mesosiderites indicate kamacite as main component (Fig. 1, hyperfine parameters for stony-iron meteorites are shown in Table 3). However, metal areas of Vaca Muerta (mesosiderite) and pallasites (Brenham, Imilac and Krasnojarsk) exhibit small amounts (up to $\sim 8\%$) of the intergrowth TT/AT, in addition to kamacite. Ni-enriched fractions from Vaca Muerta yields a spectrum dominated by the intergrowth TT/AT (Fig. 1k). Although Estherville was not subjected to chemical treatment, in a previous work Scorzelli and Souza Azevedo (2001 and 2002) detected the intergrowth TT/AT in Ni-enriched fractions of this meteorite, where tetrataenite was described as well ordered (quadrupole shift, $\varepsilon \sim 0.22$ mm/s). The Mössbauer spectra for bulk samples Hainholz, Mincy, Crab Orchard, ALHA77219 and A882023 are described as complex mixtures of several components: a magnetic sextet due to kamacite, two Fe^{2+} doublets associated to pyroxene and olivine, and a third doublet attributed to paramagnetic and/or superparamagnetic Fe^{3+} oxides/hydroxides (representative spectrum for bulk samples shown in Fig. 1i). Furthermore, with exception of Mincy and A882023, a magnetic sextet associated to troilite was detected in bulk samples. Only Crab Orchard showed a component related to iron oxide magnetically ordered at room temperature (RT), identified as hematite. Due to lack of material, taenite fractions from Lowicz, Hainholz, Mincy, Crab Orchard, ALHA77219 and A882023 mesosiderites were not extracted, making difficult the identification of the ordered phase by Mössbauer spectroscopy. Nevertheless, Clark and Scott (1980) using reflected-light microscopy identified tetrataenite in these samples, with exception of A882023 (not included in their work). Unfortunately, optical microscopy do not provide information related to the ordering degree of tetrataenite, since this parameter is a measure of the tetragonal distortion of tetrataenite cell (see §4.1).

3.2 Hysteresis parameters

3.2.1 Hysteresis properties in iron meteorites

Taking into account M_{RS}/M_S ratios, the hysteresis properties of iron meteorites (Table 4) can be grouped as follows: “Group 1” with $M_{RS}/M_S < 0.05$ and B_{CR}/B_C in the range ~ 2.5 to 28 , “Group 2” with $M_{RS}/M_S > 0.05$ and B_{CR}/B_C in the range ~ 1.0 to 6.5 (Fig. 2 and representative cycles provided in Fig. 3). The “Group 1” comprises low Ni (≤ 9.4 wt%) samples. It has magnetic behavior typical of soft multidomain kamacite. Although the theoretical boundaries for multidomain (MD) behavior are controversial, it should be pointed out that Dunlop (2002) suggests $M_{RS}/M_S < 0.02$ and $B_{CR}/B_C > 5$ for MD region while Day et al. (1977) suggest $M_{RS}/M_S < 0.05$. Furthermore, “Group 2”, comprising high Ni (> 9.4 wt%) samples and Ni-enriched fractions of Toluca and São João Nepomuceno meteorites, has magnetic properties with considerable contributions of disordered taenite or ordered taenite (tetrataenite). For San Cristobal, NWA6259, Santa Catharina and Ni-enriched samples of Toluca (all samples from “Group 2”), the high M_{RS}/M_S and low B_{CR}/B_C ratios along with the “wasp-waisted” shape of the hysteresis loops are related to increasingly contribution of tetrataenite to hysteresis properties (see Fig. 3). However, for Lime Creek and Ni-enriched São João Nepomuceno (both “Group 2” samples), the low M_s (~ 180 Am 2 /kg) value associated with Mössbauer data suggest that disordered taenite dominates magnetic properties.

Considering the theoretical value $M_S(\alpha) = 224$ Am 2 /kg for saturation magnetization of multidomain kamacite (Crangle and Hallam, 1963), the contribution of this phase in the induced magnetic properties of our samples can be evaluated by the ratio of $M_S/M_S(\alpha)$ (see Table 4), where M_S : saturation magnetization of the sample. For “Group 1” samples, $M_S/M_S(\alpha) \sim 1$ indicates that kamacite is the main ferromagnetic phase. Deviations from this

relation are indicative of additional phases, as pointed out by Nagata (1982). Therefore, as expected, Udei Station and Landes (both low Ni samples with silicate inclusions) have $M_S/M_S(\alpha) < 0.80$. In contrast, “Group 2” shows $M_S/M_S(\alpha) < 0.80$ due to increasingly contributions of disordered taenite or tetrataenite, as previously pointed out. However, it is noteworthy that Gebel Kamil meteorite, even with 20 wt% Ni, shows magnetic behavior typical of kamacite ($M_S/M_S(\alpha) \sim 1$).

Taking into account the experimental value of $M_{RS}(\alpha)/M_S(\alpha) \sim 4 \times 10^{-3}$, measured by Bezaeva et al. (2010) for a synthetic sample made of dispersed 10 μm pure iron grains, the saturation remanent magnetization of kamacite can be approximated as $M_{RS}(\alpha) = M_S(\alpha) \times (4 \times 10^{-3})$, where $M_S(\alpha)$ and $M_{RS}(\alpha)$ are saturation and saturation remanent magnetization of multidomain kamacite, respectively. Furthermore, the saturation magnetization of kamacite in our sample is given by $M_S(\alpha) = f \times M_S$, where f represents the contribution of kamacite in the saturation magnetization of the sample (M_S). Using these expressions, the contribution of kamacite to remanent magnetization of the studied samples can be approximated as follows:

$$\frac{M_{RS}(\alpha)}{M_{RS}} (\%) = \frac{f \times (4 \times 10^{-3})}{M_{RS}/M_S} \times 100,$$

where M_{RS} is the saturation remanent magnetization of the sample. Then, for the iron meteorite samples (with exception of Canyon Diablo and Agoudal) we infer that such contribution ranges from 0% (for Santa Catharina meteorite, where $f = 0$) up to 40% (for low Ni samples, where $f \sim 1$), and thus it suggests that disordered ferromagnetic taenite and/or tetrataenite controls remanent behavior. In contrast, the M_{RS}/M_S ratios 2.98×10^{-3} and 1.25×10^{-3} , for Canyon Diablo and Agoudal, respectively, suggest that kamacite may controls remanent behavior. Although the value of $M_{RS}(\alpha)/M_S(\alpha) \sim 4 \times 10^{-3}$ used for estimation of kamacite contribution to remanent magnetization is shape dependent, our results are in general agreement with the trends observed for M_{RS}/M_S and B_{CR}/B_C vs. Ni content for iron meteorites. The increase of M_{RS} as well as the decrease of B_{CR}/B_C ratio with

Ni content suggest increasingly contents of disordered taenite and/or tetrataenite controlling the magnetic properties (Fig. 4).

Magnetic properties results for iron meteorites are in close agreement with Mössbauer data. For low Ni samples, Mössbauer spectra show that kamacite is the main ferromagnetic phase, however, small amount of disordered taenite or tetrataenite are present, as shown with Ni-enriched fractions from São João Nepomuceno and Toluca. Conversely, high Ni samples have increasingly content of disordered ferromagnetic taenite and/or tetrataenite (see §3.1).

Finally, hysteresis experiments at 1.7 T for “Ni-enriched Toluca” and “Ni-enriched Vaca Muerta” show that M_S increase $\sim 12\%$ and $\sim 31\%$, respectively, when compared with measurements performed at 1 T. For Santa Catharina sample, M_S at 10 T ($\sim 102 \text{ Am}^2/\text{kg}$) is $\sim 13\%$ larger than M_S at 1T. Moreover, from Fig. 3f is clear that it is needed ~ 5 T to reach saturation in Santa Catharina sample. These results reflect the hard magnetic behavior of tetrataenite. For NWA6259 the differences between hysteresis properties at 10 T ($B_{CR} \sim 654 \text{ mT}$, $M_S \sim 114 \text{ Am}^2/\text{kg}$) and at 1 T ($B_{CR} \sim 34 \text{ mT}$, $M_S \sim 148 \text{ Am}^2/\text{kg}$) may be attributed to differences in the microstructure of the samples used in these measurements. In fact, Lewis et al. 2014 have shown that highly defective/polycrystalline regions from NWA6259 exhibit hysteresis loops typical of soft magnetic materials, in contrast, highly uniform regions exhibit high coercivity typical of hard magnetic materials.

3.2.2 Hysteresis properties in stony-iron meteorites

The hysteresis properties of stony-iron meteorites, with $M_{RS}/M_S < 0.02$ and $B_{CR}/B_C > 10$, also indicate multidomain behavior (representative cycles provided in Fig. 3, hysteresis parameters in Table 4). The M_{RS}/M_S values for stony-iron, with exception of Ni-enriched fractions from Vaca Muerta, are similar to low Ni (< 9 wt%) iron meteorites ($M_{RS}/M_S < 0.05$). Metal rich areas (mean $M_S \sim 213 \pm 4 \text{ Am}^2/\text{kg}$) of stony-iron meteorites have $M_S/M_S(\alpha) \sim 1$

(see Table 4), and thus similarly to the iron meteorites induced magnetization is also controlled by kamacite. Bulk samples (mean $M_S \sim 98 \pm 26 \text{ Am}^2/\text{kg}$) have $M_{RS}/M_S(\alpha) < 0.70$ because of dilution of the magnetic signal of metal by the paramagnetic silicates. It is noteworthy that stony-iron and low Ni iron meteorites have the same range for M_{RS}/M_S while high Ni iron meteorites have higher M_{RS}/M_S ratios (Fig. 5a). Since the proportion of taenite is related to the Ni content of the sample, the increase of M_{RS}/M_S with Ni confirms that disordered taenite and/or tetrataenite controls remanent properties. In spite of similar ranges for M_{RS}/M_S , due to the presence of tetrataenite the B_{CR} values for stony-iron (~ 6 to 69 mT) are higher than for low-Ni iron meteorites (Fig. 5b). For instance, Ni-enriched fractions of Vaca Muerta mesosiderite have $M_{RS}/M_S \sim 0.21$ and $B_{CR}/B_C \sim 1.56$, values that are outside the theoretical region for multidomain behavior (see § 3.2.1) and, as for Santa Catharina, NWA6259 and “Ni-enriched Toluca”, this is attributed to tetrataenite, as revealed by the “wasp-waisted” shape of their hysteresis loops (Fig. 3) and Mössbauer data (see §3.1). Therefore, the low M_{RS}/M_S values of stony-iron samples (see Table 4) is probably a result of the dilution of tetrataenite signal by kamacite in the bulk sample.

Mössbauer data for mesosiderite bulk samples Mincy, Hainholz, ALHA77219, A882023 and Crab Orchard show up to $\sim 30\%$ oxidation, due to oxi/hydroxides (super)paramagnetic at RT. Only Crab Orchard show $\sim 5\%$ oxidation attributed to magnetically ordered oxide (see §3.1). Nevertheless, the low M_{RS}/M_S ratios for these samples suggest that terrestrial weathering does not overprint the pristine extraterrestrial signal of the primary phases. These ideas are supported by previous observations about magnetic properties of ordinary chondrites finds, where it was demonstrated that hysteresis properties are not significantly affected below weathering grade W3 (i. e., $> 60\%$ oxidation of metal) (Uehara et al., 2012). For instance, for H chondrite weathering grade W0, $M_{RS}/M_S \sim 0.02$, while for W3, $M_{RS}/M_S \sim 0.23$.

For interpretation of magnetic data of mesosiderites, mass normalized magnetic properties (e.g. M_S and M_{RS}) are biased by nugget effects because of the small size of the studied samples. Therefore, it is not possible to provide a detailed discussion of these properties and only mass independent magnetic properties (e.g. B_C , B_{CR} and M_{RS}/M_S) will be used in the discussion presented in §4.

3.3 IRM and DC-experiments: discrimination of coercivity components

Fig. 6 plots IRM and/or BF-IRM curves (and first derivative) for iron and stony-iron meteorites. Up to three components were used to properly fit the data (fitting parameters in Table 5). For most samples, an additional component (not shown) was used for taking account the skewness of coercivity distribution and does not represent an additional magnetic phase. Heslop et al. (2004) have shown that magnetic interactions influence the form of IRM curve, causing shift and skewness of coercivity distribution that may introduce spurious additional coercivity components into the fitted curve.

It is possible identify three distinct population of coercivities peaking at $\sim < 5$ mT (Component 1), $5 - 130$ mT (Component 2) and > 130 mT (Component 3). The lowest coercivity peak can be attributed to multidomain kamacite while the highest one (> 130 mT) can be associated to tetrataenite (Bryson et al., 2014b; Gattaccea et al., 2014; Uehara et al. 2011). It is worth mentioning that in many samples the identification of kamacite is hampered by the skewness of coercivity distribution that extends up to low fields. Finally, the component $> 5 - 130$ mT may represent disordered taenite and/or tetrataenite. The wide range in coercivity reflects the grain size distribution, and therefore the domain state of these ferromagnetic minerals. In general, the domain state observed in micron-sized tetrataenite (in rims or contained within plessite) is multidomain, whereas submicron-sized

tetrataenite in cloudy zone exhibits single domain (Uehara et al., 2011). It is worth mentioning that such grain size effect is even more critical for samples with silicates. For instance, Tarduno et al. (2012) have shown that olivines in pallasites may contain Fe-Ni inclusions, visible to naked eye, with multidomain behavior, while olivines lacking visible inclusions have single-domain magnetic hysteresis behavior.

Although Mössbauer spectroscopy is more sensitive for identification of the different Fe-Ni phases (see §4.3), there is a general agreement between the phases identified by means of coercivity component analysis and Mössbauer spectroscopy.

4. Implications for thermal history

4.1 Ordering, disordering, shock and cooling rate

Taenite phase in Mössbauer spectra exhibit a wide range of quadrupole shift (ϵ), changing from $\epsilon \sim 0.25$ mm/s for ordered FeNi phase (tetrataenite) to $\epsilon \sim 0$ mm/s for disordered ferromagnetic taenite (Table 2 and Table 3). Furthermore, in agreement with Albertsen et al. (1980a and 1980b) and Danon et al. (1982), B_{hf} tend to increase with increasing disordering (Fig. 7, data for Itutinga and Para de Minas lamellae are from Albertsen et al. 1980a).

Ordering of tetrataenite is achieved during cooling below 320 °C. In this process, Fe and Ni atoms in the fcc taenite are rearranged on alternate (002) plans, producing a tetragonal distortion of fcc cell, and thus originating the tetragonal structure of the ordered phase. Such structure creates an anisotropic charge distribution around each Fe atom, producing an electric-field gradient that creates the quadrupole shift in the Mössbauer spectrum. Since different taenite quadrupole shift reflects different cooling rates below 320 °C, ϵ is useful for constraining the low temperature thermal history of the host meteorite.

A complication comes from the possible successive disordering of tetrataenite into taenite either by shock (Scorzelli et al., 1987) or by heating (Dos Santos et al., 2015). As a result, before discussing the initial thermal history of a meteorite it is necessary to analyze the effects of possible later shock and heating events on the ordering of tetrataenite. The kinetics of tetrataenite disordering upon heating above 320°C are now rather well constrained (Dos Santos et al., 2015), but the effect of shock in the measured taenite quadrupole shift needs more discussion. Fig. 8 plots taenite quadrupole shift vs. shock pressure for the analyzed samples (see Table 1 for shock stages). All mesosiderites, pallasites, as well as Santa Catharina and Toluca iron meteorites are described as unshocked samples (< 4 – 5 GPa), therefore, their relatively high taenite quadrupole shift (> 0.15 mm/s) may be attributed to low cooling rates below 320 °C. In a previous work, Scorzelli et al. (1987) have shown that shock increases the proportion of disordered taenite by destruction of the ordered phase; also, it was shown that pressures ~ 15 GPa are not enough for complete destruction of the ordered phase. Thus, the high ε (~ 0.16 mm/s) value for taenite in Pará de Minas iron meteorite (shocked to less than 13 GPa) and the absence of disordered taenite is interpreted as a result of low cooling rate below 320 °C. The taenite quadrupole shift for Gebel Kamil iron meteorite (ε ~ 0.08 mm/s) reflects the high impact shock pressures (35 to 60 GPa) experienced by this sample. It is worth mentioning that for shock pressures ranging from 35 to 90 GPa the post shock temperature increasing ranges from 350 to 1750 °C (Stöffler et al. 1991). Since such increasing is above the ordering temperature (~ 320 °C) of tetrataenite, disordering in highly shocked samples reflects the thermal event rather than the shock itself. Thus, the low taenite quadrupole shift (ε ~ 0.08 mm/s) of Gebel Kamil reflects fast cooling rates after shock reheating. Based on the previous discussion, we have the following scenarios for the samples that are known to be shocked although no shock pressure is assigned: (1) if only tetrataenite is identified, the maximum shock pressure is ~ 15 GPa, (2) if

only disordered taenite is identified the shock pressure is (at least) ~ 35 GPa. Therefore, taking into account the taenite quadrupole shift for Itutinga ($\varepsilon \sim 0.19$ mm/s) and NWA6259 ($\varepsilon \sim 0.21$ mm/s) iron meteorites, indicative of the presence of tetrataenite, we infer shock pressures $\sim < 15$ GPa for these samples. Although no shock stage has been reported for Tucson and Lime Creek iron meteorites, these samples have evidences of pre-terrestrial impact (Buchwald 1975; Kurat et al., 2010; Nehru et al., 1982). Thus, if there was tetrataenite before impact event, the absence of ordered phase in these meteorites suggests shock pressures (at least) ~ 35 GPa. From previous works with electron microscopy (Goldstein et al. 2009), it is known that shock can destroy and disrupt the CZ and the interface CZ/OTR. In addition, the shock produces diffusion across the kamacite/taenite interface, resulting in decreasing of the Ni content at the outer taenite region. Thus, if the intergrowth TT/AT occurs at CZ, as suggested by Rancourt et al. (1999), it is expected that such shock affect the intergrowth itself. Indeed, Mössbauer data for the metal particles extracted from Saint Séverin meteorite show that the relative proportion of the TT/AT intergrowth decreases 50% after shock at 53 GPa (Souza Azevedo, 1985).

Mössbauer results for São João Nepomuceno iron meteorite reveal the presence of antitaenite phase and disordered taenite although no tetrataenite is detected. Since antitaenite is always associated with tetrataenite, forming a typical intergrowth during slow cooling below 320 °C (see § 2.1.1), it seems São João Nepomuceno meteorite experienced initial slow cooling below 320 °C and a later thermal event that converted tetrataenite into disordered taenite. Although the shock pressure (<13 GPa, see Table 1) reported for São João Nepomuceno is not enough to produce complete disorder of tetrataenite, the Mössbauer results suggest that this meteorite may have experienced shock pressures higher than 13 GPa and successive fast cooling below 320 °C.

For a given shock pressure, the observed scatter for taenite quadrupole shift shown in Fig. 8 is probably related to variable cooling rate below 320 °C. There is a general agreement between this idea and the size variation of high-Ni fcc FeNi islands (tetrataenite) in cloudy zone microstructure. As can be seen from Table 6 along with Fig. 8, highest ordering degree and largest island size are common characteristic of slow cooled samples. Yang et al. (1997b) proposed an empirical cooling rate indicator for meteoritic metal based on the size of the high-Ni islands in cloudy zone. This was supported by the experimental evidence for the direct relation between decreasing island phase size and increasing cooling rate applicable at 650 – 400 °C (temperature range where Widmanstätten pattern forms).

4.2 Cooling rates of iron and stony-iron meteorites

Based on ideas mentioned in §4.1 and taking into account the most recent cooling rates estimates (Table 6) as well as taenite quadrupole shift, boundaries for cooling rates will be suggested for the unshocked (<4 – 5 GPa) and low-shocked (< 13 - 15 GPa) samples.

Considering the experimental uncertainty in the Mössbauer data, the unshocked samples Toluca and Santa Catharina iron meteorites have similar taenite quadrupole shift (0.20 ± 0.01 mm/s and 0.18 ± 0.01 mm/s, respectively). Thus, we suggest that Santa Catharina (IAB-ung) has cooling rate similar to Toluca (IAB-sLL $\sim 10 - 20$ °C /Myr). This is consistent with the latest cooling rate (~ 23 °C /Myr) determined for San Cristobal iron meteorite, also classified as IAB-ung (Table 6). The ordering degree and size of high-Ni islands in Brenham are smaller than in the other pallasites implying that Krasnojarsk and Imilac have lower cooling rates than Brenham, i. e. < 6.2 °C /Myr (Table 6). The mesosiderites have the lowest cooling rate (~ 0.2 °C /Myr) among all meteorites; they have the largest high-Ni island size (e.g. ~ 460 nm for Estherville sample) and also highly ordered tetrataenite. It is worth mentioning that mesosiderites and pallasites have indistinguishable taenite quadrupole shift (0.22 mm/s and 0.23 mm/s, respectively), although mesosiderites

have larger high-Ni islands than pallasites (~ 460 nm for Estherville mesosiderite and $\sim 123 - 145$ nm for pallasites). It seems that an equilibrium state is reached for the ordering reaction regardless the high-Ni island growth. This scenario is plausible if we consider as the maximum quadrupole shift for the ordered phase the experimental value $\varepsilon \sim 0.23$ mm/s, measured for synthetic samples of pure tetrataenite obtained by irradiation of the disordered alloy with neutrons/electrons (Gros and Pauleve, 1970).

Yang et al. (2008) reviewed the cooling rates data for sixteen IVA iron meteorites and concluded that the cooling rates determined by Rasmussen et al. (1995) are about three times lower. Although Yang et al. (2008) did not report data for Para de Minas (IVA) and São João Nepomuceno meteorite (IVA-an), the cooling rate data for these samples reported in Table 6 are the ones measured by Rasmussen et al. (1995) and multiplied by a factor of three. The taenite quadrupole shift for São João Nepomuceno ($\varepsilon \sim 0.04$ mm/s), i. e. the experimental evidence of disordered taenite, is consistent with cooling rate in the order of ~ 2670 °C /Myr. However, the cooling rate ~ 1260 °C /Myr for Para de Minas is not plausible if we consider the moderate ordering of taenite in this sample ($\varepsilon \sim 0.16$ mm/s) - it seems the previous cooling rate (~ 420 °C /Myr) determined by Rasmussen et al. (1995) would be more reliable. For IIIAB core, Yang and Goldstein (2006) estimated an average cooling rate of ~ 132 °C /Myr that varies from $42 - 409$ °C /Myr, considering the 2σ uncertainty factor associated. This average for IIIAB core is consistent with the ordering degree of taenite ($\varepsilon \sim 0.19$ mm/s) in Itutinga (IIIAB) iron meteorite, although the lower limit (~ 42 °C /Myr) of the uncertainty range would also be plausible. Finally, from the samples whose shock pressure is assigned as ~ 15 GPa in Fig. 8, NWA6259 have the highest ordering degree ($\varepsilon \sim 0.21$ mm/s), since Itutinga has similar shock stage and lower taenite quadrupole shift, it is reasonable to assume that NWA6259 has slower cooling rate than Itutinga. Therefore, we infer ~ 42 °C /Myr as upper limit for cooling rate of NWA6259.

4.3 Hysteresis properties, shock and cooling rates

For a given shock pressure, any variation in B_{CR} and M_{RS}/M_S may reflect different thermal histories of the host meteorite. However, the differences of B_{CR} and M_{RS}/M_S ratios between the bulk meteorite and its Ni-enriched fraction highlight that hysteresis properties are bulk measurements and depend on the relative amount of the different phases (Fig. 9). For instance, the low B_{CR} (~ 2.49 mT) of Toluca iron meteorite, when compared to its Ni-enriched fraction ($B_{CR} \sim 295.80$ mT), results from the dilution of tetrataenite signal by kamacite. Despite this caveat there is a general agreement between the thermal history constrained from Mössbauer data and hysteresis properties (B_{CR} and M_{RS}/M_S). It should be pointed out that B_C is an induced property and it is affected by the presence of kamacite, as a result, B_{CR} is more reliable than B_C to discuss the presence of tetrataenite and it is a very sensitive proxy of the thermal history below 400 °C (Gattacceca et al., 2014). The high B_{CR} values for Santa Catharina, Ni-enriched fractions from Toluca and San Cristobal are attributed to tetrataenite, and thus reflect the slow cooling rate experienced by these samples (see §4.2). It is noteworthy that Santa Catharina and Ni-enriched fraction from Toluca have similar cooling rates and their B_{CR} values are of the same order of magnitude, ~ 380 and ~ 300 mT, respectively (Fig. 9). Finally, as shown in Fig. 9, São João Nepomuceno has lower B_{CR} than NWA6259, suggesting high cooling rate for São João Nepomuceno - in agreement with the absence of the magnetically hard phase tetrataenite for this sample, as shown by Mössbauer spectroscopy.

The B_{CR} values (Table 4) of stony-iron meteorites reveal the presence of tetrataenite. As pointed out by Uehara et al. (2011) and Bryson et al. (2014a), B_{CR} values depend closely on the magnetic domain state and hence the microstructure in which the minerals are found, in addition to bulk Ni content (see Fig. 5). Thus, since metal in all mesosiderites has same

cooling rate (~ 0.2 °C/Ma, as determined by Hopfe and Goldstein 2001) and bulk Ni content, similar B_{CR} values would be expected. Nevertheless, mesosiderites exhibit a wide B_{CR} range (Table 4), and this may be attributed to the different degrees of metamorphism experienced by these samples. In fact, Gattacceca et al. (2014) have shown for ordinary chondrites that increasing thermal metamorphism is accompanied by increasing formation of tetrataenite, and thus increasing B_{CR} values.

Although hysteresis and IRM measurements are not as discriminant as ^{57}Fe -Mössbauer spectroscopy for characterization of mixed Fe-Ni phases, they provide complementary information for description of the thermal history of meteorites. Even in bulk samples Mössbauer data is able to distinguish tetrataenite and taenite. In contrast, due to dilution by kamacite, the mean coercivity component (see §3.3) taken from IRM analysis for bulk samples may provide low coercivity values (typical of disordered taenite) even when tetrataenite is present, as illustrated in Fig. 10. For instance, although IRM analysis for Krasnojarsk bulk sample reveals only one coercivity population (assigned as “Component 2”) with mean coercivity (~ 10 mT) lower than the one attributed to the ordered phase (see §3.3), Mössbauer data indicates the presence of tetrataenite in this sample (Fig. 10). Nevertheless, the coercivity data taken from the IRM analysis allow the detection of differences in microstructure that influence coercivity, and are probably consequence of different cooling rates of the host meteorite, as can be seen from the large coercivity range shown by tetrataenite in Fig. 10.

5. Conclusions

^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and hysteresis properties are sensitive proxies to the magnetic mineralogy of iron and stony-iron meteorites. Discrimination of coercivity components from IRM curves are in good agreement with phase identification by Mössbauer

spectroscopy. Our hysteresis data show that kamacite controls the induced magnetic properties in all iron and stony-iron meteorites while tetrataenite dominates remanence properties. Furthermore, the large B_{CR} variations among mesosiderites suggest that metamorphism may affect their tetrataenite content. Concerning the formation of tetrataenite, the similarity of tetrataenite quadrupole shift among stony-iron meteorites with varying size of high-Ni island suggests that an equilibrium state is reached for the ordering reaction regardless the growth of such islands. Moreover, it seems that such equilibrium state and island growth behavior is not only a particular feature of the stony-iron meteorites but also occurs in other meteorite groups. Despite the high ordering degree of tetrataenite from the ordinary chondrite Saint Séverin (LL6) and from mesosiderites ($\varepsilon \sim 0.20$ mm/s), the cooling rate measured for Saint Séverin (3.0 °C/My) is nearly fifteen times faster than the one for mesosiderites (Danon et al. 1979; Hopfe and Goldstein, 2001; Yang et al., 1997b). In addition, the tetrataenite island size for Saint Séverin (~ 48 nm) is nearly ten times smaller when compared to mesosiderites (Yang et al., 1997b). These observations indicate that the ordering kinetics of tetrataenite still needs to be investigated.

As a general view, the metallographic cooling rate available for some of the studied samples are consistent with the Mössbauer and hysteresis data. The cooling rate for São João Nepomuceno (IVA), ~ 2670 °C /Myr, is in agreement with the conclusion of Yang et al. (2008) that the cooling rates determined by Rasmussen et al. (1995) are about three times lower. Nevertheless, this is not applicable for Pará de Minas (IVA) and the previous cooling rate determined by Rasmussen et al. (1995) would be more reliable (~ 420 °C /Myr). For Itutinga (IIIAB) iron meteorite, it seems that the average cooling rate of ~ 132 °C /Myr for IIIAB core is reliable, although the lower limit (~ 42 °C /Myr) of the uncertainty range suggested by Yang and Goldstein (2006) would also be applicable. Finally, we suggest ~ 42 °C /Myr as upper limit for cooling rate of NWA6259.

Although Mössbauer spectroscopy and hysteresis measurements are not able to provide cooling rates like the conventional metallographic method does, we show that the combination of the ordering degree of taenite phase measured by Mössbauer spectroscopy and hysteresis properties are useful for constraining the thermal and shock history of meteorites. In particular, strong shock and the associated thermal event that result in disordering of tetrataenite can be easily identified.

Acknowledgements

E. dos Santos is indebted to CAPES for granting his Ph.D fellowship at CBPF and FAPERJ for granting his visit to CEREGE. R. B. Scorzelli acknowledges financial support from FAPERJ and CNPq. Jérôme Gattacceca acknowledges funding from Agence Nationale de la Recherche (project ANR-09-BLAN-0042), and Marie Curie People Programme (FP7/2007-2013, REA grant agreement no. 29835). This study benefited from constructive reviews provided by Richard Harrison and Tomas Kohout.

References

- Agosto W. N., Hewins R. H. and Clarke Jr R. S. 1980. Allan Hills A77219, the first Antarctic mesosiderites. *Proceedings Lunar and Planetary Science Conference 11th* : 1027 – 1045.
- Albertsen J. F., Knudsen J. M. and Jensen G. B. 1978. Structure of taenite in two iron meteorites. *Nature* 273: 453-454.
- Albertsen J. F. 1980a. Tetrataenite and the cooling rates of meteorites. *Ph. D Thesis – University of Copenhagen*.
- Albertsen J. F., Roy-Poulsen N.O. and Vistisen L. 1980b. Ordered FeNi, tetrataenite, and the cooling rate of iron meteorites. *Meteoritics* 15: 258.

Bezaeva N. S., Gattaccea J., Rochette P., Sadykov R. A. and Trukhin I. 2010. Demagnetization of terrestrial and extraterrestrial rocks under hydrostatic pressure up to 1.2 GPa. *Phys. Earth Planet. Inter.* 179:7 – 20.

Benedix G. K., McCoy T. J., Keil K. and Love S. G. 2000. A petrologic study of the IAB iron meteorites: Constraints on the formation of the IAB-Winonaite parent body. *Meteorit. Planet. Sci.* 35: 1127-1141.

Brand, R.A.: Normos-90: Mössbauer Fitting Package User's Guide. Universität Duisburg, Duisburg (1994).

Bryson J.F.J., Church N. S., Kasama, T. and Harrison R. J. (2014a). Nanomagnetic intergrowths in Fe-Ni meteoritic metal: The potential for time-resolved records of planetesimal dynamo fields. *Earth Planet. Sci. Lett.* 388: 237-248.

Bryson J.F.J., Herrero-Albillos J., Kronast F., Ghidini M., Redfern S. A. T., Van der Laan G., and Harrison R. J. (2014b). Nanopaleomagnetism of meteoritic Fe-Ni studied using X-ray photoemission electron microscopy. *Earth Planet. Sci. Lett.* 396: 125-133.

Buchwald V. F. 1975. Handbook of iron meteorites, vol 2. University of California Press, Berkeley, 1418 pp.

Cacciamani G., Dinsdale A., Palumbo M. and Pasturel A. 2010. The Fe-Ni system: Thermodynamic modelling assisted by atomistic calculations. *Intermetallics* 18: 1148-1162.

Clarke R. S. and Scott E. R. D. 1980. Tetrataenite – ordered FeNi, a new mineral in meteorites. *American Mineralogist* 65: 624-630.

Crangle J. and Hallam G. C. 1963. The magnetization of face-centered cubic and body-centered cubic iron + nickel alloys reviewed. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 272:119-132.

Danon J., Scorzelli R. B., Souza Azevedo I. and M. Christophe-Michel-Lévy 1979. Iron-nickel superstructure in metal particles of chondrites. *Nature* 281: 469-471.

Danon J., Souza Azevedo I. and Scorzelli R. B. 1982. Ordered FeNi, tetrataenite and shock effects in chondrites. *Meteoritics* 17: 202.

Danon J. and Scorzelli R. B. 1985. Fe-Ni alloy phases in iron meteorites of high Ni content. *Meteoritics* 20: 631.

Day R., Fuller R and Schmidt V.A. 1977. Hysteresis properties of titanomagnetites: Grain size and composition dependence. *Phys. Earth Planet. Inter.* 13: 260 - 267.

D'Orazio M., Folco L., Zeoli A. and Cordier C. 2011. Gebel Kamil: The iron meteorite that formed the Kamil crater (Egypt). *Meteorit. Planet. Sci.* 46: 1179-1196.

Dos Santos E., Gattacceca J., Rochette R., Fillion G. and Scorzelli R. B. 2015. Kinetics of tetrataenite disordering. *J. Magn. Magn. Mater.* 375, 234-241.

Dunlop D.J. 2002. Theory and application of the Day plot (M_{rs}/M_s versus H_{cr}/H_c) 1. Theoretical curves and tests using titanomagnetite data. *J. Geophys. Res.* 107: 1 – 22.

Dyar M. D., Agresti D. G., Schaefer M. W., Grant C. A. and Sklute E. C. 2006. Mössbauer spectroscopy of earth and planetary materials. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 34:83-125.

Fabian K. 2006. Approach to saturation analysis of hysteresis measurements in rock magnetism and evidence for stress dominated magnetic anisotropy in young mid-ocean ridge basalt. *Phys. Earth Planet. Int.* 154:299-307.

Funaki M., Nagata T. and Momose K. 1981. Natural remanent magnetizations of chondrules, metallic grains and matrix of an Antarctic chondrite, ALH-769. *Mem. Natl Inst. Polar Res., special issue* 20: 300-315.

Funaki M. and Danon J. 1998. Characteristics of natural remanent magnetizations of Nova Petrópolis iron meteorite (II). *Antarct. Meteor. Res.* 11: 189-201.

Gattacceca J., Rochette P., Gounelle M. and van Ginneken, M. 2008. Magnetic anisotropy of HED and Martian meteorites and implications for the crust of Vesta and Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.* 270:280-289.

Gattacceca J., Suavet C., Rochette P., Weiss B. P., Winklhofer M., Uehara M. and Friedrich J. 2014. Metal phases in ordinary chondrites: magnetic hysteresis properties and implications for thermal history. *Meteorit. Planet. Sci.* 49: 652-676.

Goldstein J. I., Yang J., Kotula P.G., Michael J.R. and Scott E.R.D. 2009. Thermal histories of IVA iron meteorites from transmission electron microscopy of the cloudy zone microstructure. *Meteorit. Planet. Sci.* 44: 343-358.

Goldstein J. I., Scott E. R. D., Winfield T. and Yang J. 2013. Thermal histories of group IAB and related iron meteorites and comparison with other groups of irons and stony iron meteorites. *44th Lunar and Planetary Science Conference*, abstract #1394.

Gros Y. and Pauleve J. 1970. Etude par effect Mössbauer de l'ordre dans un alliage Fe-Ni 50-50 irradié par des neutrons ou des électrons. *J. Phys.* 31: 459-467.

Guimarães A. P. 2009. Principles of Nanomagnetism. Springer, Berlin, 184 pp.

Haack H., Scott E. R. D. and Rasmussen K. L. 1996. Thermal and shock history of mesosiderites and their large parent asteroid. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60:2069-2619.

Hassanzadeh J., Rubin A. E. and Wasson J. T. 1990. Compositions of large metal nodules in mesosiderites: Links to iron meteorite group IIIAB and the origin of mesosiderite subgroups. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54: 3197-3208.

Heslop D., Dekkers M. J., Kruiver P. P. and van Oorschot I. H. 2002. Analysis of isothermal remanent magnetization acquisition curves using the expectation-maximization algorithm. *Geophys. J. Int.* 148:58-64.

Heslop D., McIntosh G. and Dekkers M. J. 2004. Using time- and temperature-dependent Preisach models to investigate the limitations of modelling isothermal remanent magnetization acquisition curves with cumulative log Gaussian functions. *Geophys. J. Int.* 157:55-63.

Hopfe W. D. and Goldstein J. I. 2001. The metallographic cooling rate method revised: Application to iron meteorites and mesosiderites. *Meteorit. Planet. Sci.* 36: 135 - 154.

Hutchison R. 2004. Meteorites: a petrologic, chemical and isotopic synthesis. Cambridge University Press, Cambridge, 506 pp.

Jain A. V. and Lipschutz M. E. 1969. Shock histories of hexahedrites and Ga-Ge group III octahedrites. *Meteorite Research*, ed. P.M.Millman, D.Reidel, Dordrecht-Holland, 1969, p.780.

Jain A. V. and Lipschutz M. E. 1970. On preferred disorder and the shock history of chemical group IVA meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34: 883 – 892.

Jain A. V., Gordon R. B. and Lipschutz M. E. 1972. Hardness of kamacite and shock histories of 119 meteorites. *J. Geophy. Res.* 77: 6940 – 6954.

Jain A.V. and Lipschutz M.E. 1973. Shock history of mesosiderites. *Nature Physical Science*, 242, p.26.

Just J., Dekkers M. J., von Dobeneck T., van Hoesel A. and Bickert T. 2012. Signatures and significance of Aeolian, fluvial, bacterial and diagenetic magnetic mineral fractions in Late Quaternary marine sediments off Gambia, NW Africa. *Geochem. Geophys. Geosy.* 13 (1): Q0AO02.

Kracher A. et al. (1980). Chemical classification of iron meteorites: IX. A new group (IIF), revision of IAB and IIICD, and data on 57 additional irons. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44: 773-787.

Kruiver P. P., Dekkers M. J., Heslop D. 2001. Quantification of magnetic coercivity components by the analysis of acquisition curves of isothermal remanent magnetisation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 189: 269-276.

Kurat G., Varela M. E., Zinner E., Brandstätter F. 2010. The Tucson ungrouped iron meteorite and its relationship to chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* 45: 1982 – 2006.

Lovering J. F. and Parry L. G. 1962. Thermomagnetic analysis of co-existing nickel iron metal phases in iron meteorites and the thermal histories of the meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 26: 361 – 382.

Lafleur L. D., Goodman C. D. and King E. A. 1968. Mössbauer investigation of shocked and unshocked iron meteorites and fayalite. *Science* 162: 1268-1270.

Lewis L. H., Mubarok A., Poirier E., Bordeaux N., Manchanda P., Kashyap A., Skomski R., Goldstein J., Pinkerton F. E., Mishra R. K., Kubic Jr R. C. and Bramak K. 2014. Inspired by nature: investigating tetrataenite for permanent magnet applications. *J. Phys.: Condens. Matter* 26: 064213.

Malvin D. J., Wang D. and Wasson J. T. 1984. Chemical classification of iron meteorites: X. Multielement studies of 43 irons, resolution of group IIIIE from IIIAB, and evaluation of Cu as a taxonomic parameter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48: 785-804.

McIntosh G., Rolph T. C., Shaw J. and Dagley P. 1996. A detailed record of normal-reversed-polarity transition obtained from a thick loess sequence at Jiuzhoutai, near Lanzhou, China. *Geophys. J. Int.* 127: 651-664.

Nagata T. 1982. Magnetic classification of meteorites. *Mem. Natl Inst. Polar Res., special issue* 25: 216-221.

Nagata T., Danon J. A. and Funaki M. 1987. Magnetic properties of Ni-rich iron meteorites. *Mem. Natl Inst. Polar Res., special issue* 46: 263-282.

Nehru C. E., Prinz M. and Delaney J. S. 1982. The Tucson iron and its relationship to enstatite meteorites. *J. Geophys. Res.* 87 (supplement): A365-A373.

Petersen J. F., Aydin M. and Knudsen J. M. 1977. Mössbauer spectroscopy of an ordered phase (superstructure) of FeNi in an iron meteorite. *Phys. Lett.* 62: 192-194.

Rancourt D. G. and Scorzelli R. B. 1995. Low-spin γ -Fe-Ni (γ_{LS}) proposed as a new mineral in Fe-Ni-bearing meteorites: epitaxial intergrowth of γ_{LS} and tetrataenite as a possible equilibrium state at $\sim 20 - 40$ at%Ni. *J. Magn. Magn. Mater.* 150: 30 - 36.

Rancourt D. G., Lagarec K., Densmore A., Dunlap R.A., Goldstein J.I., Reisener R.I. and Scorzelli R. B. 1999. Experimental proof of the distinct electronic structure of a new meteoritic Fe-Ni alloy phase. *J. Magn. Magn. Mater.* 191: L255 – L260.

Rasmussen K. L., Ulff-Møller F. and Haack H. 1995. The thermal evolution of IVA iron meteorites: Evidence from metallographic cooling rates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59: 3049-3059.

Reuter K. B., Williams D. B. and Goldstein J. I. 1989. Determination of the Fe-Ni phase diagram below 400 °C. *Metall. Trans. A* 20: 719 – 725.

Robertson D. J. and France D. E. 1994. Discrimination of remanence-carrying minerals in mixtures, using isothermal remanent magnetization acquisition curves. *Phys. Earth Planet. Int.* 82:223-234.

Rochette P., Sagnotti L., Bourot-Denise M., Consolmagno G., Folco L., Gattacceca J., Osete, M. L. and Pesonen L. 2003. Magnetic classification of stony meteorites: 1. Ordinary chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* 38:251-258.

Rochette P., Weiss B. and Gattaccea J. 2009. Magnetism of extraterrestrial materials. *Elements* 5: 223-228.

Schmitt R. T., Deutsch A. and Stöffler D. 1994. Schock recovery experiments with H6 chondrite Kernouvé at preshock temperatures of 293 and 920 K. *Meteoritics* 29: 529-530.

Scorzelli R. B., Souza Azevedo I., Danon J. and Meyers M. A. 1987. Mössbauer study of shock-induced effects in the ordered alloy Fe₅₀Ni₅₀ in meteorites. *Journal of Physics F: Metal Physics* 17: 1993-1997.

Scorzelli R. B. 1991. Applications of the Mössbauer effect to the study of meteorites – a review. *Hyperfine Interact.* 66: 249-258.

Scorzelli R. B., Pereira R. A., Perez C. A. C. and Fernandes A. A. R. 1994. Fe-Ni alloys in a unique antartic meteorite: Yamato-791694. *Proceedings of the National Institute for Polar Research, Symp. Antarct. Meteorites* 7: 293-298.

Scorzelli R. B. and Souza Azevedo I. 2001. Mössbauer spectroscopic studies on mesosiderites. *Meteorit. Planet. Sci.*, supplement 36: A185.

Scorzelli R. B. and Souza Azevedo I. 2002. The intergrowth tetrataenite/antitaenite in mesosiderites. *Meteorit. Planet. Sci.*, supplement 37: A128.

Scorzelli R. B., Avillez, R. R., Duttine M. and Munayco P. 2007. Characterization of Fe-Ni bearing meteorites by synchrotron X-ray diffraction. *Meteorit. Planet. Sci.*, supplement 42: A5033.

Scott E. R. D. and Wasson J. T. 1976. Chemical classification of iron meteorites: VIII. Groups IC, IIE, IIIF and 97 other irons. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40:103-115.

Scott E. R. D. 1978. Iron meteorites with low Ga and Ge concentrations - composition, structure and genetic relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42: 1243-1251.

Souza Azevedo I. 1985. Etude par spectroscopie Mössbauer de la phase ordonnée Fe-Ni 50-50 (tetrataenite) dans le chondrites. Doctorat d'État Thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6.

Souza Azevedo I., Scorzelli R. B., Danon J. and Zucolotto M. E. 1987. Mössbauer spectroscopy study of the Nova Petropolis meteorite and its corrosion mechanism Fe-Ni alloy phases in iron meteorites of high Ni content. *Meteoritics* 22: 320.

Stöffler D., Keil K. and Scott E. R. D. 1991. Schock metamorphism of ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55:3845-3867.

Terho M., Pesonen L. J. and Kukkonen I. T. 1993. Petrophysical classification of meteorites: New results. *Open File Report. Q29.1/91/1, Department of Geophysics Geological Survey of Finland*, 40 p.

Tarduno J. A., Cottrell R. D., Nimmo F., Hopkins J., Voronov J., Erickson A., Blackman E., Scott E. R. D. and McKinley R. 2012. Evidence for a dynamo in the main group pallasite parente body. *Sciene* 338: 939.

Uehara M., Gattaccea J., Leroux H., Jacob D. and van Der Beek C. J. 2011. Magnetic microstructure of metal grains in equilibrated ordinary chondrites and implications for paleomagnetism of meteorites. *Earth Planetary Science Letters* 306: 241 – 252.

Uehara M., Gattaccea J., Rochette P., Demory F., Valenzuela E. M. 2012. Magnetic study of meteorites recovered in the Atacama Desert (Chile): Implications for meteorite paleomagnetism and the stability of hot desert surfaces. *Phys. Earth Planet. Int.* 200-201: 113 – 123.

Wasson J. T. 1970. Ni, Ga, Ge and Ir in the metal of iron-meteorites-with-silicate-inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34: 957-964.

Wasson J. T., Schaudy R., Bild R. W. and Chou C. 1974. Mesosiderites I. Compositions of their metallic portions and possible relationship to other metal-rich meteorite groups. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38: 135-149.

Wasson J. T. and Richardson J. W. 2001. Fractionation trends among IVA iron meteorites: contrasts with IIIAB trends. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65: 951-970.

Wasson J. T. and Kallemeyn G. W. 2002. The IAB iron-meteorite complex: A group, five subgroups, numerous grouplets, closely related, mainly formed by crystal segregation in rapidly cooling melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66: 2445-2473.

Wasson J. T. and Choi B. 2003. Main-group pallasites: Chemical composition relationship to IIIAB irons, and origin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74: 4471-4492.

Weiss B. P., Gattacceca J., Stanley S., Rochette P. and Christensen U. R. 2010. Paleomagnetic records of meteorites and early planetesimal differentiation. *Space Sci. Rev.* 152: 341-390.

Yanay K. 1993. The Asuka-87 and Asuka-88 collections of Antarctic meteorites: preliminary examination with brief descriptions of some typical and unique-unusual specimens. *Proceedings of the National Institute for Polar Research, Symp. Antarct. Meteorites Proc.* 6: 148-170

Yang C. W., Williams D. B. and Goldstein J. I. 1996. A revision of the Fe-Ni phase diagram at low temepratures (< 400 °C). *J. Phase Equilibria* 17: 522-531

Yang C. W., Williams D. B. and Goldstein J. I. 1997a. Low-temperature phase decomposition in metal from iron, stony-iron, and stony meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61: 2943 – 2956.

Yang C. W., Williams D. B. and Goldstein J. I. 1997b. A New cooling rate indicator for meteorites based on the size of the cloudy zone of the metallic phases. *Meteorit. Planet. Sci.* 32: 423 – 429.

Yang J. and Goldstein J. I. 2006. Metallographic cooling rates of the IIIAB iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70: 3197-3215

Yang J., Goldstein J. I. and Scott E.R.D. 2007. Iron meteorite evidence for early formation and catastrophic disruption of protoplanets. *Nature* 446: 888-891

Yang J. Goldstein J. I. and Scott E.R.D. 2008. Metallographic cooling rates and origin of IVA iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72: 3043 – 3061

Yang J., Goldstein J. I. and Scott E.R.D. 2010. Main-group pallasites: Thermal history, relationship to IIIAB irons, and origin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74: 4471 – 4492.

Figure captions

Fig. 1: Room temperature ^{57}Fe Mössbauer spectra of iron (a – h) and stony-iron (i – l) meteorites.

Fig. 2: Magnetic hysteresis properties of iron meteorites. M_{RS} : saturation remanent magnetization, M_S : saturation magnetization, B_{CR} : coercivity of remanence, B_C : coercivity.

Fig. 3: Representative hysteresis loops of iron and stony-iron meteorites.

Fig.4: Hysteresis properties vs metal Ni content for iron meteorites (a) M_{RS}/M_S vs. Ni, (b) B_{CR}/B_C vs. Ni. M_{RS} : saturation remanent magnetization, M_S : saturation magnetization, B_{CR} : coercivity of remanence, B_C : coercivity.

Fig.5: Hysteresis properties vs metal Ni content for iron and stony-iron meteorites (a) M_{RS}/M_S vs. Ni, (b) B_{CR}/B_C vs. Ni. M_{RS} : saturation remanent magnetization, M_S : saturation magnetization, B_{CR} : coercivity of remanence, B_C : coercivity.

Fig. 6: Isothermal remanent magnetization curve analysis for iron and stony-iron meteorites.

Fig. 7: Quadrupole shift (ε) vs. hyperfine field (B_{hf}) for taenite phase from iron and stony-iron meteorites.

Fig. 8: Taenite quadrupole shift (ε) vs. shock pressure.

Fig. 9: Coercivity of remanence (B_{CR}) vs. shock pressure for iron meteorites.

Fig. 10: Taenite quadrupole shift vs mean coercivity component ($B_{1/2}$, see § 3.3) for some iron and stony-iron meteorites.

Table captions

Table 1: Iron and stony-iron meteorites analyzed in this work.

Table 2: Room temperature ^{57}Fe Mössbauer hyperfine parameters for iron meteorites. δ : isomer shift (± 0.01 mm/s), ε : quadrupole shift (± 0.01 mm/s), B_{hf} : hyperfine field (± 0.05 T), Γ : linewidth (± 0.05 mm/s)

Table 3: Room temperature ^{57}Fe Mössbauer hyperfine parameters for stony-iron meteorites. δ : isomer shift (± 0.01 mm/s), ε : quadrupole shift (± 0.01 mm/s), B_{hf} : hyperfine field (± 0.05 T), Γ : linewidth (± 0.05 mm/s).

Table 4: Magnetic hysteresis properties of iron and stony-iron meteorites. M_{RS} : saturation remanent magnetization, M_S : saturation magnetization, B_{CR} : coercivity of remanence, B_C : coercivity, $M_S/M_S(\alpha)$: ratio between M_S and theoretical saturation magnetization for multidomain kamacite (~ 224 Am 2 /kg).

Table 5: Coercivity component analysis of iron and stony-iron meteorites.

Table 6: Size of high-Ni island phase (tetrataenite) in the cloudy zone, tetrataenite width and metallographic cooling rate data for iron and stony-iron meteorites.

Fig. 1

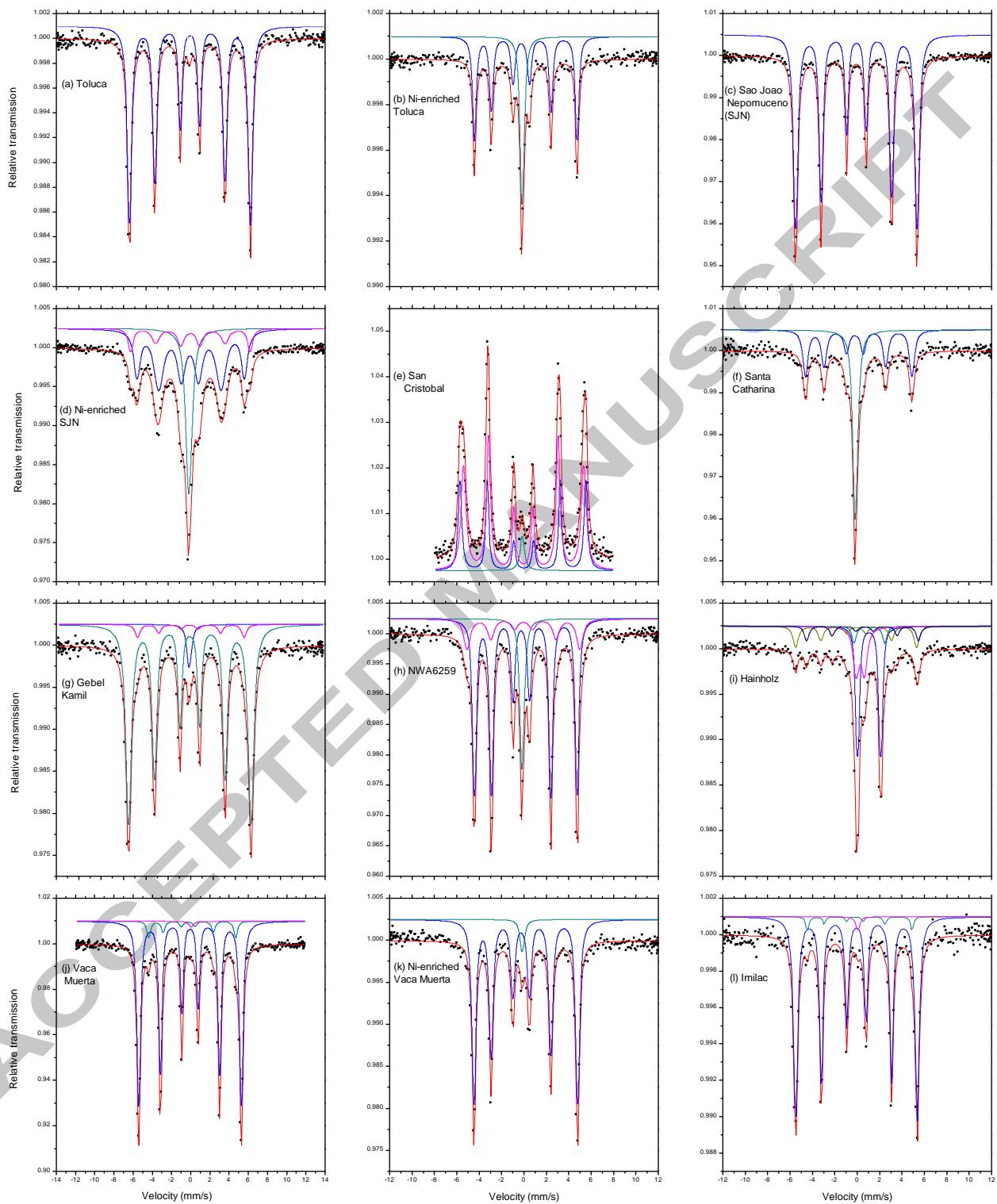


Fig. 2

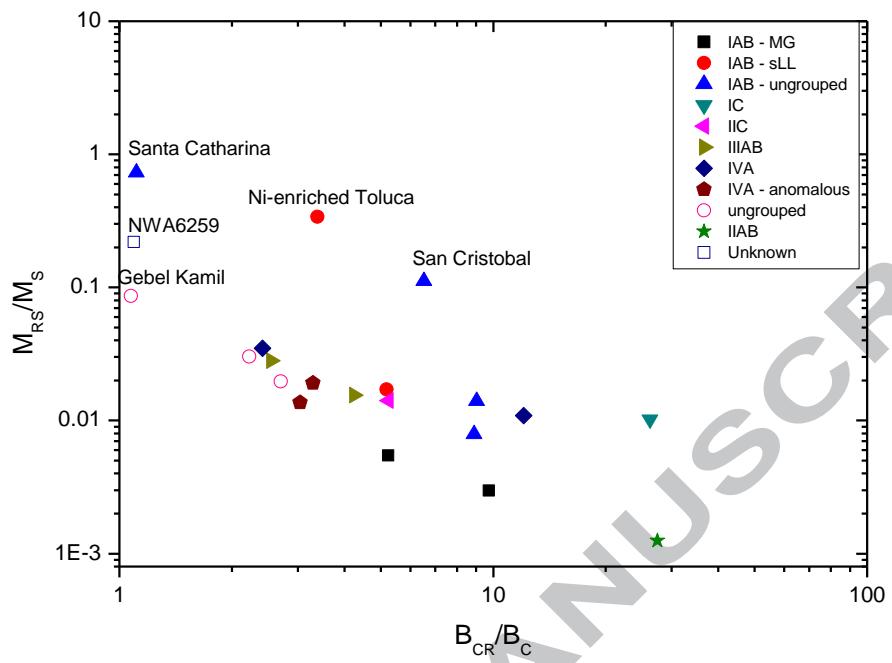


Fig. 3

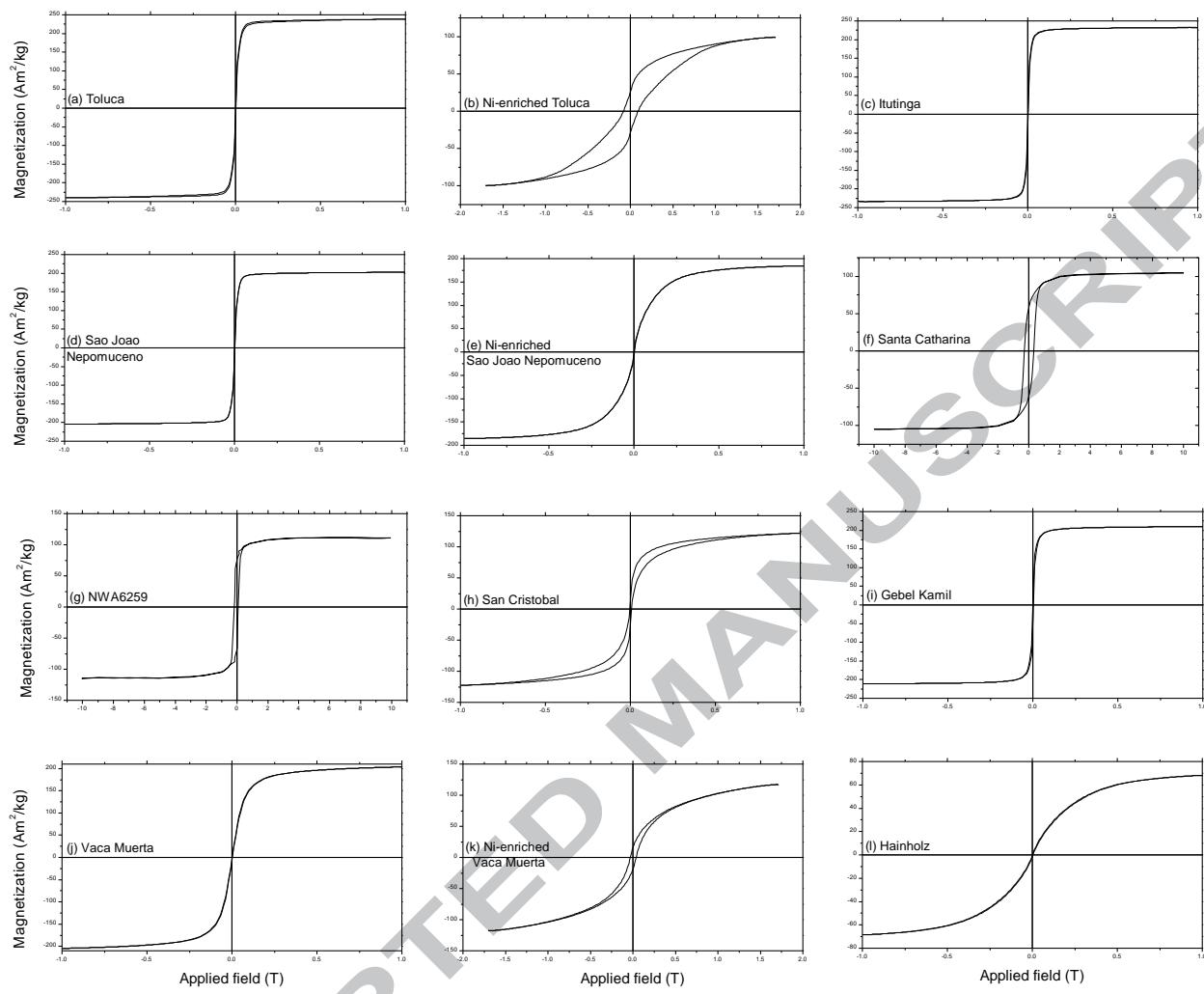


Fig. 4

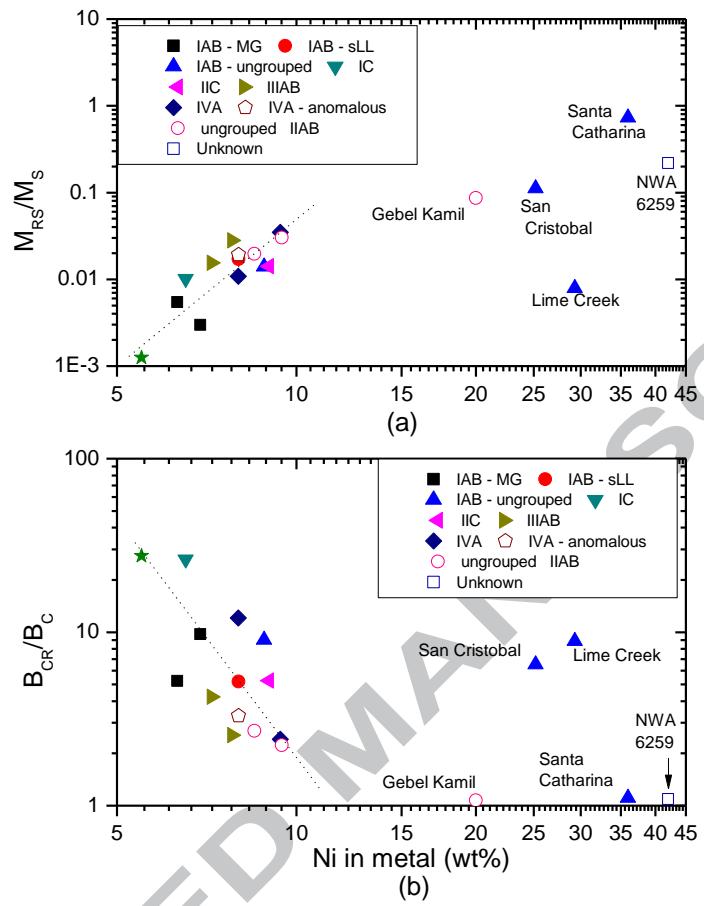


Fig. 5

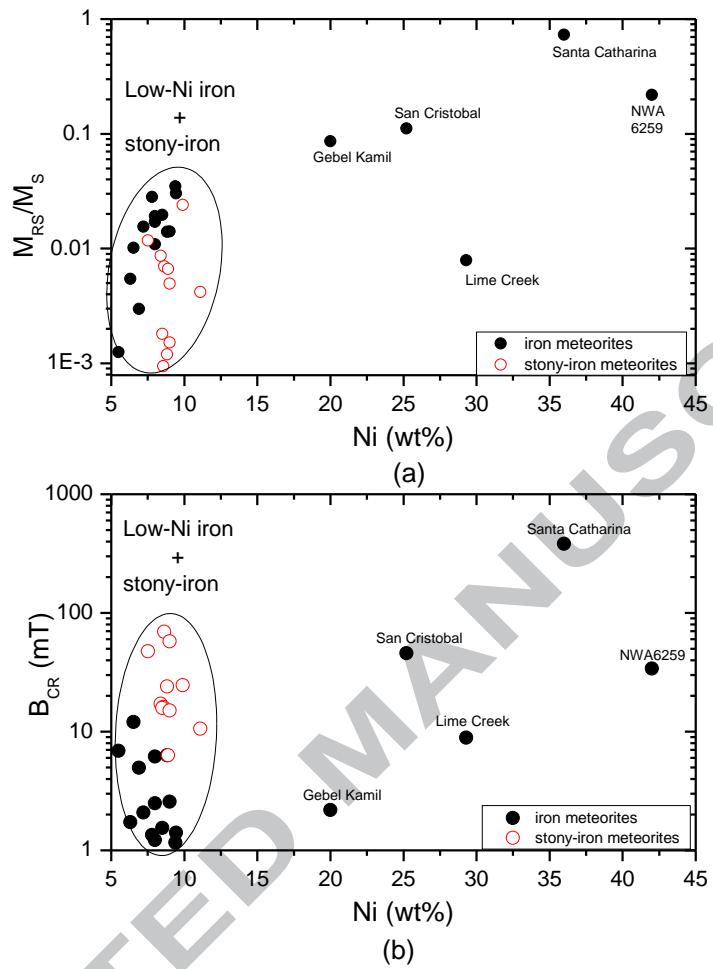


Fig. 6

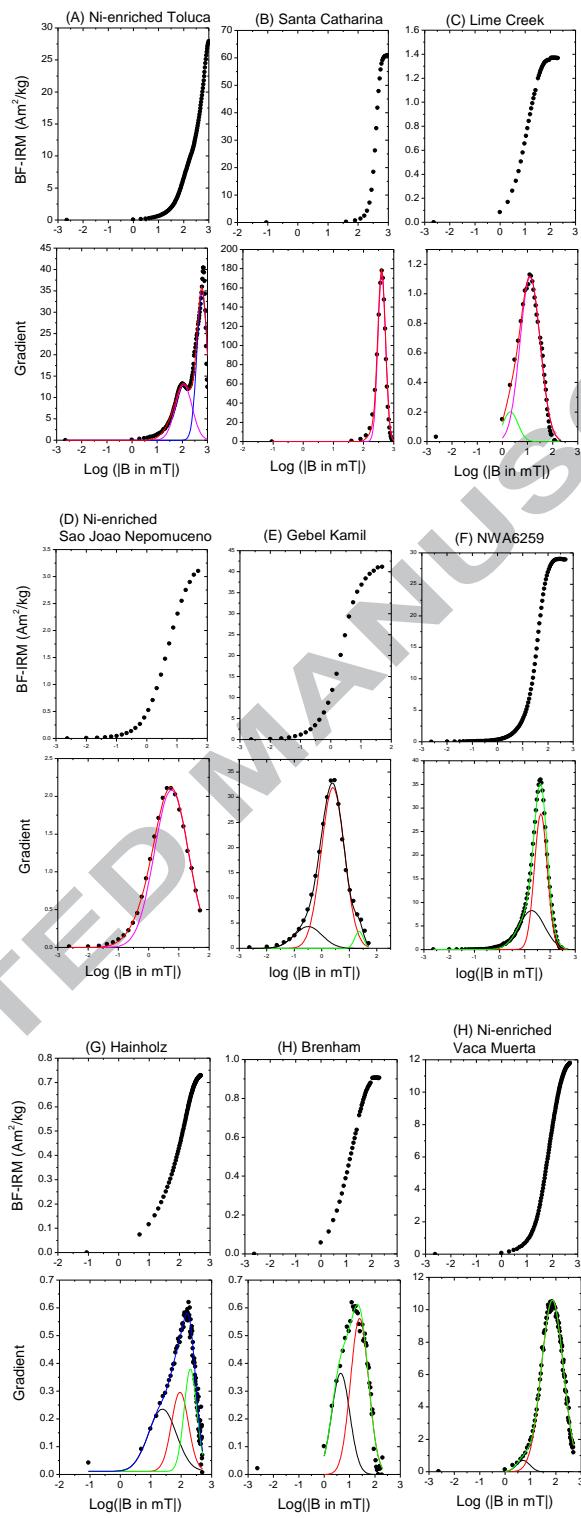


Fig. 7

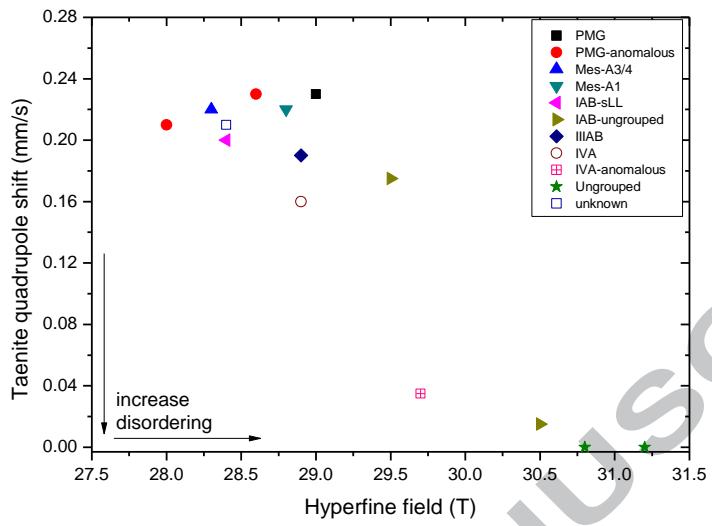


Fig. 8

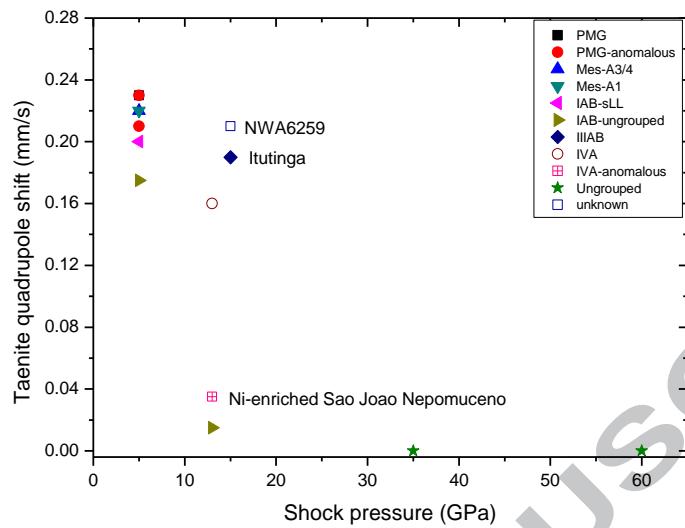


Fig. 9

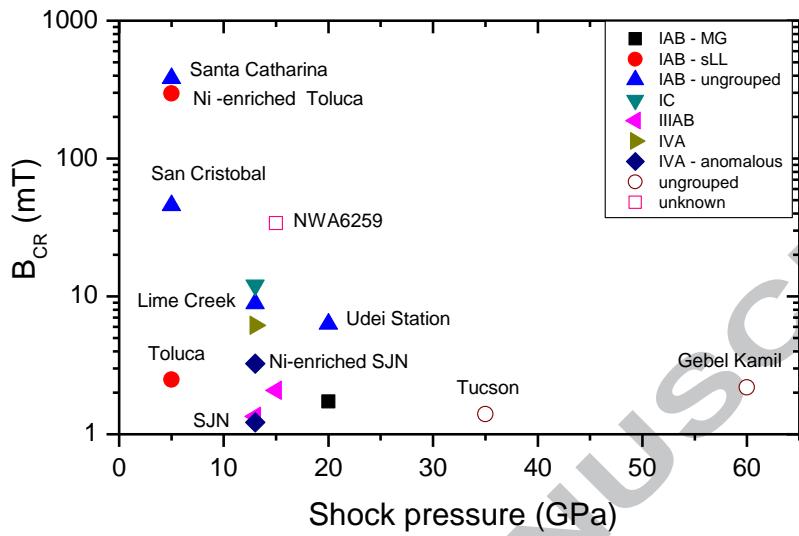


Fig. 10

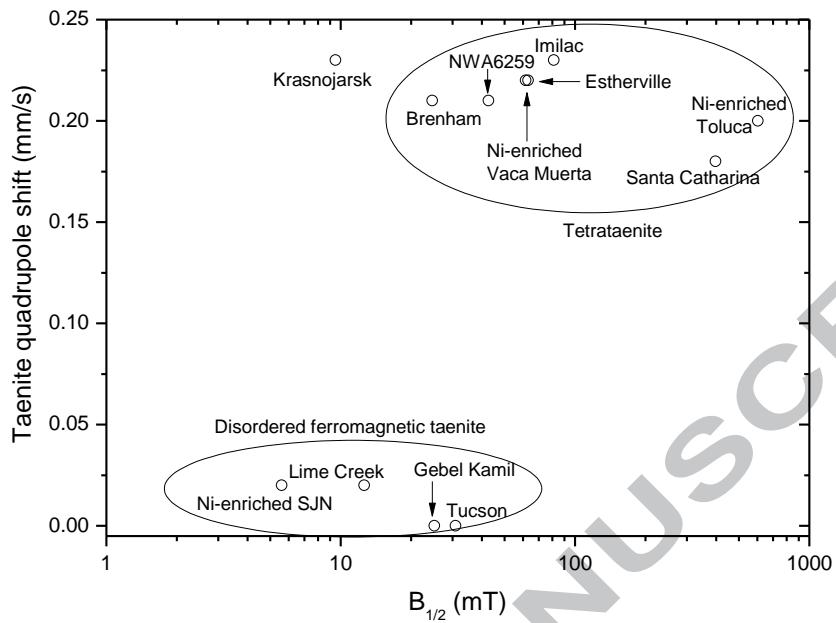


Table 1

	Samples	Class	Ni in metal (wt%)	Shock stage and/or shock pressure	References		Samples	Class	Ni in metal (wt%)	Shock stage and/or shock pressure	References
IRON METEORITES	Landes	IAB-MG	6.47	S3 (15- 20 Gpa)	Wasson and Kallemeyn (2002)		Bocaiuva	ungrouped	8.65	-	Wasson and Kallemeyn (2002)
	Canyon Diablo	IAB-MG	6.93	> 100 Gpa	Wasson and Kallemeyn (2002) Jain and Lipschutz (1969)		Tucson	ungrouped	9.45	> 35 Gpa [†]	Scott (1978)
	Toluca	IAB-sLL	8.02	unshocked (<4 - 5 Gpa)	Wasson and Kallemeyn (2002) Benedix et al. (2000)		Gebel Kamil	ungrouped	19.8	35 - 60 Gpa	Meteoritical Bulletin Database D'Orazio et al. (2011)
	Ni-enriched Toluca		ND				NWA6259	unknown	42.0	< 13 GPa [†]	Meteoritical Bulletin Database
	Udei Station	IAB-ung	8.83	S2-3 (5 - 20 Gpa)	Wasson (1970) and Lipschutz (1973)	Jain	Hainholz	Mes-A4	8.12	S1 (< 4- 5 Gpa) or S2 (5 - 10 Gpa)	Haack et al. (1996) et al (1974)
	San Cristobal	IAB-ung	25.2	unshocked (<4 - 5 Gpa)	Wasson and Kallemeyn (2002) Scorzelli et al. (1994)		Mincy	Mes-B4	8.35	S1 (< 4- 5 Gpa)	Haack. et al. (1996) Hassanzadeh et al. (1990)
	Lime Creek	IAB-ung	29.29	> 35 Gpa [†]	Wasson and Kallemeyn (2002) Buchwald (1975)		Crab Orchard	Mes-A1	8.64	S1 (< 4- 5 Gpa)	Hassanzadeh et al. (1990) Powell, B. N. (1971)
	Santa Catharina	IAB-ung	35.88	unshocked (<4 - 5 Gpa)	Wasson and Kallemeyn (2002) Scorzelli et al. (1994)		Estherville	Mes-A3/4	9.17	S1 (< 4- 5 Gpa)	Haack. et. al. (1996) Hassanzadeh et al. (1990)
	Bendegó	IC	6.39	< 13 GPa	Scorzelli et al. (1994) Kracher A. et al. (1980)		Lowicz	Mes-A3	7.69	S1 (< 4- 5 Gpa)	Wasson et al. (1974) Powell, B. N. (1971)
	Agoudal	IIAB	5.5	-	Meteoritical Bulletin Database		Vaca Muerta		10.54		
	Cratheus	IIC	9.0	-	Scott and Wasson (1976)		Ni - enriched Vaca Muerta	Mes-A1		S1 (< 4- 5 Gpa)	Haack. et. al. (1996) Hassanzadeh et al. (1990)
	Itutinga	IIIAB	7.2	< 13 Gpa [†]	Kracher et al. (1980).		ALHA77219	Mes-B1	9.0	S1 (< 4- 5 Gpa)	Agosto et al. (1980)
	Nova Petropolis	IIIAB	7.83	< 13 GPa	Malvin et al. (1984) Funaki and Danon (1998)		A 882023	Mes	9.0	S1 (< 4- 5 Gpa)	Yanay (1993)
	Pará de Minas	IVA	7.99	< 13 GPa	Wasson and Richardson (2001) Jain and Lipschutz (1970)		Krasnojarsk	PMG-an	8.30	S1 (< 4- 5 Gpa)	Wasson and Choi (2003) Yang et al. (2010)
	São João Nepomuceno (SJN)	IVA-an	8.02	< 13GPa	Wasson and Richardson (2001) Yang et al. (2007)		Imilac	PMG	8.28	S1 (< 4- 5 Gpa)	Wasson and Choi (2003)
	Ni-enriched SJN		ND				Brenham	PMG-an	10.76	S1 (< 4- 5 Gpa)	Wasson and Choi (2003)
	Vitória da Conquista	IVA	9.4	-	Meteoritical Bulletin Database						

Table 2

Samples	Phases																	
	Kamacite					Disordered taenite					Tetraenite (ordered taenite)					Antitaenite		
	δ (mm/s)	ε (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	A (%)	δ (mm/s)	ε (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	A (%)	δ (mm/s)	ε (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	A (%)	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)
Landes	0.02	0.00	33.3	0.36	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Toluca	0.02	0.00	33.5	0.33	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni-enriched Toluca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.04	0.2	28.4	0.35	72	-0.07	0.35	28
San Cristobal	0.03	0.00	34.9	0.34	34	0.04	0.02	33.3	0.35	62	-	-	-	-	-	-0.06	0.45	4
Lime Creek	0.02	0.00	33.5	0.37	40	0.02	0.02	30.5	0.41	44	-	-	-	-	-	0.02	0.60	16
Santa Catharina	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.04	0.18	29.5	0.49	54	-0.08	0.45	46
Cratheus	0.02	0.00	33.5	0.35	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Itutinga	0.02	0.00	33.4	0.29	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pará de Minas	0.02	0.00	33.6	0.34	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
São João Nepomuceno (SJN)	0.02	0.00	33.7	0.30	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni-enriched SJN	0.05	0.00	33.1	0.65	16	0.04	0.02	29.7	0.84	60	-	-	-	-	-	-0.07	0.60	24
Vitória da Conquista	0.02	0.00	33.6	0.30	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bocaiuva [†]	0.02	0.00	33.8	0.30	94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tucson	0.02	0.00	33.5	0.30	80	0.04	0.00	31.2	0.40	18	-	-	-	-	-	-0.03	0.50	2
Gebel Kamil	0.02	0.00	33.9	0.35	85	0.04	0.00	30.8	0.55	12	-	-	-	-	-	-0.05	0.35	3
NWA6259	-	-	-	-	-	0.03	0.00	30.9	0.49	12	0.04	0.21	28.5	0.35	74	-0.08	0.35	14

[†]: with 6% ferromagnesian silicates

Table 3

	Samples	Phases																													
		Olivine				Pyroxene				Troilite				Kamacite				Tetraetaenite				Antitaenite									
		δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	B _{hf} (T)	Γ (mm/s)	A (%)	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	B _{hf} (T)	Γ (mm/s)	A (%)	IS (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)					
MESOSIDERITES	Hainholz	1.17	2.72	0.38	6	1.15	2.07	0.30	41	0.65	-0.19	30.9	0.40	11	0.01	0.00	33.5	0.48	19	-	-	-	-	-	-	0.38	0.73	0.56	23		
	Mincy	1.04	2.90	0.50	4	1.13	2.11	0.35	52	-	-	-	-	-	0.01	0.00	33.6	0.39	30	-	-	-	-	-	-	0.52	0.55	0.50	14		
	Crab Orchard [†]	1.12	2.90	0.50	6	1.17	2.12	0.38	34	0.57	0.23	31.7	0.45	5	0.01	0.00	34.1	0.45	29	-	-	-	-	-	-	0.38	0.68	0.55	21		
	Estherville ^{††}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02	0.00	33.8	0.38	97	0.02	0.21	28.3	0.45	1	0.07	0.45	2	-	-	-	-
	Lowicz ^{††}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02	0.00	33.7	0.34	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Vaca Muerta ^{††}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02	0.00	33.2	0.29	92	0.03	0.21	28.1	0.45	7	0.13	0.47	1	-	-	-	-
	Ni-enriched Vaca Muerta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	0.22	28.8	0.37	96	-0.07	0.37	4	-	-	-	-
	ALHA 77219.86	1.16	2.89	0.50	4	1.15	2.08	0.30	42	0.75	-0.14	31.3	0.40	4	0.01	0	33.5	0.5	19	-	-	-	-	-	-	0.37	0.69	0.56	31		
PALLASITES	A 882023.75	1.16	2.75	0.35	3	1.17	2.10	0.35	37	-	-	-	-	-	0.01	0	34.05	0.4	46	-	-	-	-	-	-	0.40	0.69	0.35	14		
	Krasnojarsk ^{††}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02	0.00	33.7	0.35	94	0.04	0.23	28.6	0.30	4	-0.05	0.35	2	-	-	-	-
	Imilac ^{††}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02	0.00	33.7	0.37	95	0.04	0.23	28.6	0.30	4	0.14	0.38	1	-	-	-	-
	Brenham ^{††}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02	0.00	33.7	0.33	97	0.02	0.21	28.0	0.34	1	-0.07	0.30	2	-	-	-	-

†: contain ~5% oxides magnetically ordered at room temperature, identified as hematite (B_{hf}~50 T, 2 ϵ ~-0.21 mm/s)

††: metal rich areas

Table 4

	Meteorito	Class	Ni in metal (Wt%)	B _c (mT)	B _{CR} (mT)	M _S (Am ² /Kg)	M _{RS} (Am ² /Kg)	B _{CR/B_C}	M _{RS/M_S}	M _S / M _{S(a)}	γ _{HF} (m ³ /Kg)
IRON METEORITES	Landes	IAB - MG	6.31	0.334	1.73	176	0.962	5.18	0.005	0.786	3.34E-06
	Canyon Diablo	IAB - MG	6.9	0.511	4.97	225	0.674	9.73	0.003	1.00	3.56E-06
	Toluca	IAB - sLL	8.0	0.482	2.49	215	3.68	5.17	0.017	0.961	2.87E-06
	Ni-enriched Toluca [†]		ND	88.3	296	99.9	27.2	3.35	0.272	0.446	7.19E-06
	Udei Station	IAB-ung	8.83	0.701	6.32	168	2.36	9.02	0.014	0.750	3.85E-06
	San Cristobal	IAB-ung	25.2	7.03	45.8	124	13.8	6.52	0.112	0.553	5.37E-06
	Lime Creek	IAB-ung	29.3	1.00	8.88	181	1.43	8.88	0.008	0.807	2.55E-06
	Santa Catharina ^{††}	IAB-ung	36.0	305	610	102	59.2	2.00	0.579	0.457	-
	Bendegó	IC	6.52	0.463	12.1	200	2.04	26.1	0.010	0.895	5.49E-06
	Agoudal	IIAB	5.5	0.254	6.87	224	0.280	27.0	0.001	0.999	3.51E-06
	Crathéus	IIC	9.0	0.494	2.57	214	3.02	5.20	0.014	0.957	1.95E-06
	Itutinga	IIIAB	7.2	0.491	2.08	207	3.20	4.24	0.015	0.922	3.10E-06
	Nova Petrópolis	IIIB	7.8	0.531	1.35	216	6.08	2.54	0.028	0.963	4.21E-06
	Pará de Minas	IVA	7.99	0.513	6.15	223	2.42	12.0	0.011	0.994	3.77E-06
	São João Nepomaceno (SJN)	IVA-an	8.0	0.370	1.22	205	3.93	3.30	0.019	0.916	2.63E-06
	Ni-enriched SJN		ND	1.07	3.26	185	2.52	3.05	0.014	0.824	3.89E-06
	Vitória da Conquista	IVA	9.4	0.482	1.16	212	7.39	2.41	0.035	0.945	3.21E-06
	Bocaiúva	ungrouped	8.5	0.570	1.54	201	3.95	2.70	0.020	0.897	3.96E-06
	Tucson	ungrouped	9.45	0.630	1.40	224	6.78	2.23	0.030	1.00	1.20E-06
	Gebel Kamil	ungrouped	20.0	2.03	2.18	217	18.7	1.07	0.086	0.969	3.95E-06
	NWA 6259 ^{††}	"unknown"	42.0	120	654	114	63.4	5.45	0.556	0.510	-
STONY-IRON METEORITES	Hainholz	Mes - A4	8.63	1.34	69.2	80.3	0.562	51.6	0.007	0.358	3.07E-06
	Mincy	Mes - B4	8.40	0.830	17.2	121	1.05	20.7	0.009	0.541	2.62E-06
	Crab Orchard	Mes - A1	8.83	0.560	24.0	134	0.161	42.9	0.001	0.598	4.07E-06
	Estherville	Mes - A3/4	8.57	0.326	16.1	212	0.200	49.5	0.001	0.946	4.11E-06
	Lowicz	Mes - A3	7.52	2.70	47.4	87.3	1.03	17.6	0.012	0.390	1.69E-06
	Vaca Muerta	Mes - A1	8.50	0.389	15.9	210	0.383	40.8	0.002	0.937	1.66E-06
	Ni - enriched Vaca Muerta [†]		ND	34.2	53.4	118	17.4	1.56	0.147	0.526	1.09E-05
	ALHA 77219.86	Mes - B1	9.0	0.937	57.5	56.7	0.280	61.4	0.005	0.253	1.95E-06
	A 882023.75	Mes	9.0	0.293	15.1	106	0.160	51.4	0.002	0.472	8.67E-06
	Krasnojarsk	PMG-an	8.9	0.278	6.32	209	1.39	22.7	0.007	0.933	2.64E-06
MESOSIDERITES	Imilac	PMG	9.90	1.04	24.6	215	5.18	23.6	0.024	0.961	2.68E-06
	Brenham	PMG-an	11.10	0.595	10.6	219	0.920	17.7	0.004	0.980	5.72E-06
PALLASITES											

† measured at 1.7 T

†† measured at 10 T

ND: not determined

^{††} measured at 10 T

†† measured at 10 l

Table 5

Samples	Class	Component 1			Component 2			Component 3			Samples	Class	Component 1			Component 2			
		B _{1/2} (mT)	DP (mT)	B _{1/2} (mT)	DP (mT)	B _{1/2} (mT)	DP (mT)	B _{1/2} (mT)	DP (mT)	B _{1/2} (mT)	DP (mT)		B _{1/2} (mT)	DP (mT)	B _{1/2} (mT)	DP (mT)	B _{1/2} (mT)	DP (mT)	
Landes	IAB-MG	4.5	2.9	33.9	1.5	-	-					Gebel Kamil	ungrouped	-	-	25.1	1.5	-	-
Ni-enriched Toluca	IAB-sLL	-	-	112.2	2.2	602.6	1.6					NWA6259	"unknown"	-	-	42.7	1.8	-	-
San Cristobal	IAB-ung	-	-	125.9	3.1	-	-					Hainholz	Mes-A4	-	-	60.3	2.5	182.0	1.9
Lime Creek	IAB-ung	-	-	12.6	2.5	-	-					Crab Orchard	Mes-A1	-	-	70.8	1.8	158.5	1.5
Santa Catharina	IAB-ung	-	-	-	-	398.1	1.3					Estherville	Mes-A3/4	-	-	61.7	2.2	-	-
Cratheus	IIC	4.5	3.0	-	-	-	-					Lowicz	Mes-A3	-	-	69.2	3.5	-	-
Itutinga	IIIAB	3.6	3.2	-	-	-	-					Vaca Muerta	Mes-A1	-	-	97.7	1.7	-	-
Nova Petropolis	IIIAB	2.0	3.1	31.6	1.3	-	-					Ni-enriched Vaca Muerta		-	-	63.1	2.7	-	-
São João Nepomuceno (SJN)	IVA-an	1.8	2.7	30.9	1.4	-	-					ALHA77219	Mes-B1	-	-	33.9	2.0	147.9	2.0
Ni-enriched SJN		-	-	5.6	3.7	-	-					Imilac	PMG-an	-	-	81.3	2.4	-	-
Vitória da Conquista	IVA	1.4	3.0	30.2	1.3	-	-					Brenham	PMG	-	-	24.6	2.3	-	-
Tucson	ungrouped	2.0	2.3	30.9	1.3	-	-					Krasnojarsk	PMG-an	-	-	9.5	2.7	-	-

Table 6

Meteorite and/or chemical group	Cooling rate (°C/Myr)	High-Ni particle size (nm)	Tetrataenite width (nm)	References
IAB-sLL	~ 12 - 22	~ 86 - 116	-	Goldstein et al. (2013)
San Cristobal (IAB-ung)	~ 23	~ 84	-	Goldstein et al. (2013)
Pará de Minas (IVA)	1260†	-	-	Rasmussen et al. (1995) Yang et al. (2008)
São João Nepomuceno	2670†	10	44	Rasmussen et al. (1995) Yang et al. (2008)
Estherville (Mes A3/4)	0.2	463	-	Hopfe and Goldstein (2001) Yang et al. (1997b)
Krasnojarsk (PMG-an)	-	145	1870	Yang et al. (2010)
Imilac (PMG)	-	143	1980	Yang et al. (2010)
Brenham (PMG-an)	6.2	123	1550	Yang et al. (2010)

†: Cooling rates were taken from Rasmussen et al. (1995) and multiplied by a factor of three as suggested by Yang et al. (2008) (see § 4)

HIGHLIGHTS

- The ordering degree of tetrataenite and hysteresis properties are useful for constraining the thermal and shock history of meteorites;
- ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and hysteresis properties are sensitive proxies to the magnetic mineralogy of meteorites;

ACCEPTED MANUSCRIPT

Fe²⁺-Mg order-disorder study in orthopyroxenes from São João Nepomuceno (IVA) iron meteorite

E. dos Santos · R. B. Scorzelli · M. E. Varela ·
P. Munayco

Published online: 26 March 2013
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2013

Abstract São João Nepomuceno (SJN) is an iron meteorite belonging to IVA chemical group. It consists of Fe-Ni metal matrix and silicate inclusions made of a coarse-grained mixture of tridymite, orthopyroxene and clinopyroxene. In spite of the extensive work performed on the IVA group there is still no consensus about their origin and its thermal history is subject of ongoing debates. In this work, we report preliminary results on Fe²⁺ distribution in the non-equivalent octahedral sites in orthopyroxene crystals extracted from São João Nepomuceno in order to infer on the thermal history of this meteorite and therefore acquire more information related to the origin of the IVA iron meteorite group.

Keywords Meteorite · São João Nepomuceno · Orthopyroxene · Fe²⁺-Mg order-disorder · ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy

1 Introduction

São João Nepomuceno (SJN) is an iron meteorite belonging to the IVA chemical group. It consists of Fe-Ni metal matrix and silicate inclusions made of a coarse-grained mixture of tridymite, orthopyroxene and clinopyroxene. In spite of the extensive work performed on the IVA irons there is still no consensus about their origin and thermal history. Their particular chemistry and range in metallographic

Proceedings of the Thirteenth Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (LACAME 2012), Medellín, Colombia, 11–16 November 2012.

E. dos Santos (✉) · R. B. Scorzelli · P. Munayco
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rua Dr. Xavier Sigaud, 150,
22290-180 Rio de Janeiro, Brazil
e-mail: edisanfi@cbpf.br

M. E. Varela
CONICET – ICATE, Av España 1512 Sur, J5402DSP, San Juan, Argentina

cooling rate are difficult to explain under conventional models [1]. The IVA irons are extremely depleted in volatile elements (e.g., Ga, Ge) with respect to other meteorite groups. Their large spread of metallographic cooling rates—too large for an asteroidal core enclosed by silicate mantle—argues against an origin in a mantled asteroidal core. If this would be the case, uniform cooling rates should to be expected. Nonetheless, metal-silicate mixing of the IVA group remains a complex issue.

Depending on the temperature and pressure history of the host rock, Fe^{2+} and Mg in orthopyroxene crystals fractionate between two nonequivalent octahedral sites, M1 and M2. In slowly cooled crystals, the Fe^{2+} ions populate essentially the M2 position while Mg ions occupy, predominantly, the M1 position. However, in crystals that have been rapidly cooled, a more disorder Mg, Fe distribution over M1 and M2 sites is observed [2]. Hence, the intracrystalline Fe^{2+} -Mg distribution determination is very useful in tracing the thermal history of the host rock. To accomplish this task, ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy has played a major role in obtaining site populations in orthopyroxenes through the relative areas of the Fe^{2+} doublets in M1 and M2 sites [2].

In this work, we report preliminary results on Fe^{2+} distribution in the non-equivalent octahedral sites in orthopyroxene crystals extracted from SJN in order to infer on the thermal history of the coarse-grained silicate fraction of the host meteorite and, as a consequence, acquire more information related to the origin of IVA iron meteorite group.

2 Materials and methods

All samples used in this study belong to the Museu Nacional/UFRJ in Rio de Janeiro.

The separation of silicate inclusions of the SJN meteorite from its metallic matrix was done in several thin slides. The cutting process was performed by means of a diamond saw using alcohol as lubricant, to avoid oxidation and contamination. Under a binocular microscope, orthopyroxene crystals were subsequently separated from silicate inclusions. The separate grains were inspected under an electron microscope (Jeol JSM 6490 LV, CBPF, Brazil) to verify their chemical composition. This material was used for preparing the Mössbauer powder absorber with a thickness of 1.8 mg Fe/cm^2 . The thickness effect, i.e. the saturation of absorption peaks, is a well-known feature in Mössbauer spectroscopy [3]. As was already shown, such effect in orthopyroxene results in an underestimate of the ordering degree. For instance, an absorber thickness of 5 mg Fe/cm^2 causes an overestimation of Fe at M1 site by 2 % [4]. Thus, a thin Mössbauer absorber is fundamental for an accurate site occupancy determination. In general, absorber thicknesses of $2\text{--}5 \text{ mg Fe/cm}^2$ are assumed as thin absorbers. It is worth mention that in our previous work involving clinopyroxene, an absorber thickness of 3 mg Fe/cm^2 yielded Mössbauer results compatible with single-crystal X-ray diffraction experiment, suggesting negligible thickness effect [5]. In this study, the Mössbauer powder absorber thickness (1.8 mg Fe/cm^2) is even thinner than those assumed as thin absorbers in previous works; therefore, we expect negligible thickness effect.

^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, in standard transmission geometry using a 25 mCi $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ radioactive source in sinusoidal mode, was performed at different temperatures as follow: room temperature (RT), 80 K and 4.2 K, with uncertainties of $\pm 1 \text{ K}$.

Spectra were recorded for 24 h in a 512 channels spectrometer and the calibration was taken at RT with α -Fe foil. The error in source velocity is less than 1 %. The NORMOS code [6] was used for the analyses of the Mössbauer spectra. The isomer shifts are given relative to α -Fe.

Two polished thick sections from São João Nepomuceno were prepared for chemical analysis. Objects were selected using an optical microscope and the major element chemical compositions were obtained using an ARL-SEMQ (WDS) electron microprobe (Icate, Argentina). Electron microprobe analysis were performed at 15 kV acceleration potential, 20 nA sample current and peak and background count times of: 20 s; and 10 s, respectively. Estimated precision for major and minor elements is better than 3 % and for Na about 10 %. Natural and synthetic standards were used for calibration and an online ZAF correction was applied to the data.

3 Results

The orthopyroxene (opx) average chemical composition (mean of 39 individual analyses) is listed in Table 1. In terms of the end-members of pyroxene solid-solution (En: enstatite), (Fs: ferrosilite) and (Wo: wollastonite) opx corresponds to: En₈₅Fs₁₄Wo₁. The derived opx unit formula calculated on the basis of six oxygen atoms is given by: (Fe²⁺_{0.273}Mg_{1.678}Mn_{0.016}Ca_{0.021}Ti_{0.001}Cr_{0.018}) (Si_{1.982},Al_{0.012})O₆ (Table 1).

The RT ⁵⁷Fe Mössbauer spectrum of opx from SJN (Fig. 1a) is characterized by an asymmetry that arises from two overlapping doublets attributed to Fe²⁺ at two nonequivalent sites. The first doublet, identified as Fe²⁺(M1), corresponds to Fe²⁺ ions in the less distorted site M1 (isomer shift (IS) = 1.24 mm/s, quadrupole splitting (QS) = 2.26 mm/s) while the second one, Fe²⁺(M2), is attributed to Fe²⁺ in the more distorted site M2 (IS = 1.14 mm/s, QS = 2.10 mm/s) (hyperfine parameters are shown in Table 2). The absence of any Fe³⁺ doublets and magnetic components assigned to Fe oxides indicate that terrestrial weathering did not take place in these samples [7], thus Fe site occupancies determination will not be hampered by secondary phases. Previous works [8, 9] on natural opx show that RT splitting of Fe²⁺(M1) and Fe²⁺(M2) doublets approach a similar value for low iron content (<23.1 mol%) and the hyperfine parameters measured in these samples, especially the relative areas, become less precise. However, for samples with iron concentration close to 86 mol%, the doublets are well resolvable even at RT. Hence, our RT results suggest low iron content for opx samples from SJN meteorite, in accordance with chemical composition results for these crystals.

At a given iron concentration, as a result of the differential dependence of the quadrupole splitting on temperature, the resolution of the Fe²⁺(M1) and Fe²⁺(M2) doublets increase with decreasing temperature [10]. Aiming to improve the accuracy of the measured hyperfine parameters, especially the relative areas that play important role in Fe site occupancy determination, low velocity ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy at 80 K was carried out in our opx samples (Fig. 1b). This spectrum was fitted with the same components as RT spectrum and indicates that Fe²⁺ mainly populate M2 site ($A = 86\%$) (see hyperfine parameters in Table 2).

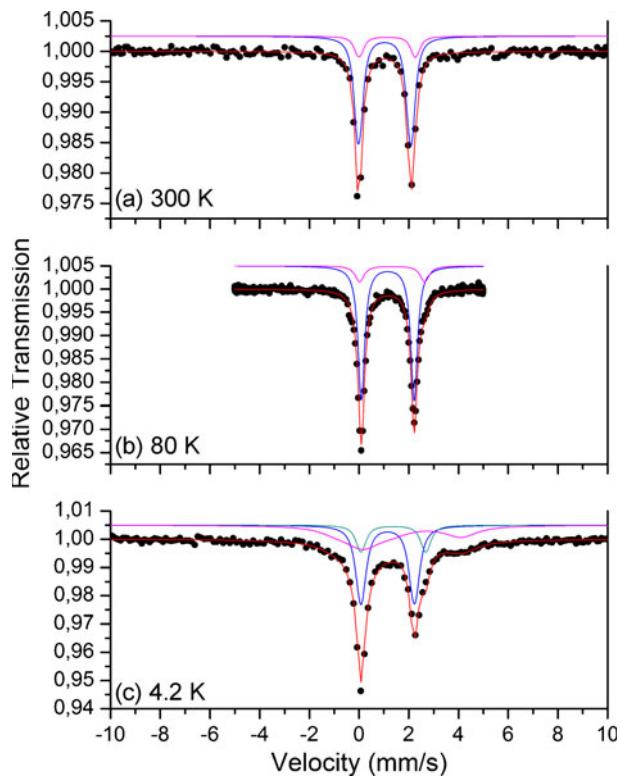
The normalized Mössbauer relative areas at 80 K (Table 2) show that Fe²⁺ fractions at M1 and M2 sites are 0.14 and 0.86, respectively. The occupancies

Table 1 Electron microprobe average chemical composition (wt%) and unit formula (*apfu*) for orthopyroxenes from São João Nepomuceno (IVA) meteorite

SiO ₂	56.45	Si	1.982
TiO ₂	0.05	^{IV} Al	0.012
Al ₂ O ₃	0.30	Σ	1.994
Cr ₂ O ₃	0.64		
FeO	9.29	Ti	0.001
MnO	0.53	Cr	0.018
MgO	32.07	Fe ²⁺	0.273
CaO	0.57	Mn	0.016
Total	99.90	Mg	1.678
		Ca	0.021
		Σ	2.007

apfu atoms per formula unit

Fig. 1 ^{57}Fe Mössbauer spectra of the orthopyroxene samples from São João Nepomuceno (IVA) meteorite recorded at: **a** room temperature (300 K), **b** 80 K and **c** 4.2 K



of Fe²⁺ at M1 and M2 sites, $X_{\text{Fe}}^{2+}(\text{M1})$ and $X_{\text{Fe}}^{2+}(\text{M2})$, respectively, are obtained by multiplying the above mentioned Fe²⁺ fractions by the total amount of Fe²⁺ given by electron microprobe results. Thus, $X_{\text{Fe}}^{2+}(\text{M1}) = 0.14 * 0.273 = 0.038$ and $X_{\text{Fe}}^{2+}(\text{M2}) = 0.86 * 0.273 = 0.235$. Assuming complete order of Cr and Ti atoms at M1 site and Mn and Ca atoms at M2 site, Mg distribution over M1 and M2 sites can be calculated as follow: $X_{\text{Mg}(\text{M1})} = 1 - (X_{\text{Fe}}^{2+}(\text{M1}) + N_{\text{Cr}} + N_{\text{Ti}}) = 0.943$ and $X_{\text{Mg}(\text{M2})} = N_{\text{Mg}} - X_{\text{Mg}(\text{M1})} = 0.735$, where N_{Cr} , N_{Ti} , N_{Mg} are the numbers of Cr, Ti and Mg atoms per formula unit (Table 1). The Fe²⁺-Mg order-disorder reaction in opx can be described by means of the distribution coefficient (K_D) between

Table 2 Mössbauer hyperfine parameters of the orthopyroxenes from São João Nepomuceno (IVA) meteorite obtained at room temperature (300 K), 80 K and 4.2 K

Temperature (±1 K)	Sites	IS (±0.03 mm/s)	QS (±0.03 mm/s)	W (±0.02 mm/s)	A (±2 %)	ω (MHz)	B _{hf} (±1 T)
300 K	Fe ²⁺ (M1)	1.24	2.26	0.36	18	—	—
	Fe ²⁺ (M2)	1.14	2.10	0.33	82	—	—
80 K	Fe ²⁺ (M1)	1.44	2.62	0.43	14	—	—
	Fe ²⁺ (M2)	1.26	2.13	0.31	86	—	—
4.2 K	Fe ²⁺ (M1)	1.49	2.61	0.42	15	—	—
	Fe ²⁺ (M2)	1.26	2.15	0.42	45	—	—
	Fe ²⁺ (M2)— magnetic	1.29	1.88	1.10	40	2.6	12.3

IS isomer shift relative to alpha iron, QS quadrupole splitting, A relative area, ω relaxation rate, B_{hf} hyperfine field

M1 and M2 sites defined as: $K_D = [X_{Fe}^{2+}(M1)X_{Mg(M2)}]/[X_{Fe}^{2+}(M2)X_{Mg(M1)}]$. In this work we obtain a $K_D \sim 0.126 \sim 0.13$. To estimate the equilibrium temperature (or closure temperature) of the intracrystalline distribution of Fe²⁺ and Mg between M1 and M2 sites, we can use the geothermometric equation of Wang et al. (2005) [11]. In that equation, the distribution coefficients K_D taken from Mössbauer data are independent of opx composition and they can be related to the equilibrium temperature by: $T = -2205/[\ln K_D - 0.391]$, where T is temperature in K. According to our data, we found $T \sim 634$ °C.

Measurement at 4.2 K clearly exhibits relaxation effects (Fig. 1c). This feature was previously observed in natural opx and it has been attributed to spin-spin relaxation of Fe²⁺ ions [10]. The 4.2 K spectrum was fitted with the doublets identified at RT and to take into account relaxation effects it was included a component assigned as Fe²⁺(M2)-magnetic. The decreasing in the relative area of Fe²⁺(M2) doublet at 4.2 K indicates that Fe²⁺ ions at M2 site mainly contributes for magnetic ordering (probably Fe²⁺ at M1 sites order at lower temperatures). These results are in agreement with previous works where low temperature Mössbauer measurements were carried out in natural and synthetic low iron opx samples with Fe²⁺ ions primarily populating M2 sites [10, 12]. It is important to highlight that even at 4.2 K it was not detected any magnetic component due to terrestrial weathering processes.

4 Discussion

These preliminary results show that, in the studied samples, we have not identified secondary phases related to oxidation processes (e.g., presence of Fe³⁺). Consequently, the minerals in SJN represent a non-altered assemblage, at least from the latest thermal event that could have affected this meteorite. The resolution of the doublets at RT suggest that these crystals have low iron content and that Fe²⁺ mainly populate M2 site (high order degree). Both 80 K and 4.2 K measurements argue in favor of high order degree for these samples. Mössbauer spectrum at 4.2 K indicates that magnetic interaction is mainly provided by Fe²⁺ at M2 site, in accordance with Mössbauer measurements carried out in natural and synthetic low iron opx samples with Fe²⁺ ions primarily populating M2 sites [10, 12].

Variable temperature Mössbauer and single-crystal diffractions experiments are in progress to evaluate the accuracy of the site populations and to obtain additional information regarding the thermal/pressure history of these samples.

Acknowledgements The authors are grateful to Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF/MCTI) for work support and M. E. Zucolotto (Museu Nacional/UFRJ) for providing São João Nepomuceno samples. E. dos Santos is indebted to CAPES for granting his Ph.D. fellowship at CBPF. R. B. Scorzelli acknowledges financial support from FAPERJ and CNPq. M. E. Varela acknowledges financial support from PIP 1645 (CONICET) and CNPQ during scientific visits to CBPF. P. Munayco is indebted to FAPERJ for granting his Postdoc fellowship at CBPF.

References

1. Scott, E.R.D., Haack, H., McCoy, T.J.: Core crystallization and silicate-metal mixing in the parent body of the IVA iron and stony-iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1615–1631 (1996)
2. Dundon, R.W., e Hafner, S.S.: Cation disorder in shocked orthopyroxene. *Science* **174**, 581–582 (1971)
3. Greenwood, N.N., Gibb, T.C.: Mössbauer Spectroscopy. Chapman and Hall Ltd, Londres (1971)
4. Skogby, H., Annersten, H., Domeneghetti, M.C., Molin, G.M., Tazzoli, V.: Iron distribution in orthopyroxene: a comparison of Mössbauer spectroscopy and X-ray refinement results. *Eur. J. Mineral.* **4**, 441–452 (1992)
5. Abdu, Y.A., Scorzelli, R.B., Varela, M.E., Kurat, G., Azevedo, I.S., Stewart, S.J., Hawthorne, F.C.: Druse clinopyroxene in D'Orbigny angritic meteorite studied by single-crystal X-ray diffraction, electron microprobe analysis, and Mössbauer spectroscopy. *Meteorit. Planet. Sci.* **44**, 581–587 (2009)
6. Brand, R.A.: Normos-90: Mössbauer Fitting Package User's Guide. Universität Duisburg, Duisburg (1994)
7. Valenzuela, M., Munayco, P., Abdu, Y.A., Scorzelli, R.B., Dos Santos, E., Morata, D.: Fe-bearing minerals in weathered ordinary chondrites from the Atacama desert. *Meteorit. Planet. Sci.* **42**, A152 (2007)
8. Bancroft, G.M., Maddock, A.G., Burns, R.G.: Applications of the Mössbauer effect to silicate mineralogy—I. Iron silicates of known crystal structure. *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**, 2219–2246 (1967)
9. Bancroft, G.M., Burns, R.G., Howie, R.A.: Determination of the cation distribution in the orthopyroxene series by the Mössbauer effect. *Nature* **25**, 1221–1223 (1967)
10. Srivastava, K.K.P.: Electronic spin relaxation in Mössbauer spectra of Fe^{2+} in mineral hypersphene. *J. Phys C: Solid State Phys.* **19**(6407), 6416 (1986)
11. Wang, L., Moon, N., Zhang, Y., Dunham, W.R., Essene, E.J.: Fe-Mg order-disorder in orthopyroxenes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 5777–5788 (2005)
12. Pasternack, M.P., Taylor, R.D., Jeanloz, R., Bohlen, S.R.: Magnetic ordering transition in $\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{SiO}_3$ orthopyroxene. *Am. Mineral.* **77**, 901–903 (1992)

Lavras do Sul: A New Equilibrated Ordinary L5 Chondrite from Rio Grande do Sul, Brazil

M. E. Zucolotto · L. L. Antonello · M. E. Varela · R. B. Scorzelli ·
Isabel P. Ludka · P. Munayco · E. dos Santos

Received: 4 August 2011/Accepted: 7 December 2011/Published online: 9 February 2012
© Springer Science+Business Media B.V. 2012

Abstract The new Brazilian chondrite, Lavras do Sul, was found in 1985 at Lavras do Sul, Rio Grande do Sul State-Brazil ($33^{\circ}30'48''S$; $53^{\circ}54'65''W$). It consists of a single mass weighing about 1 kg, covered by a black fusion crust with grayish interior. Four polished thin sections were prepared from a slice weighing 67 g on deposit at the Museu Nacional/UFRJ. It consists mostly of chondrules and chondrule fragments dispersed in a recrystallized matrix. Most chondrules are poorly defined and range in size from 300 to 2,000 μm , although some of them show distinct outlines, particularly when viewed under cross-polarized transmitted and reflected light. The texture of chondrules varies from non-porphyritic (e.g., barred-olivine, radial-pyroxene) to porphyritic ones (e.g., granular olivine as well as olivine-pyroxene). The meteorite contains mainly olivine (Fa_{24.9}), low-Ca pyroxene (Fs_{22.6}) and metal phases, with minor amounts of plagioclase, chromite and magnetite. Mössbauer Spectroscopy studies indicate that the metal phase is kamacite, tetrataenite and antitaenite. Veins of secondary iddingsite crosscut the thin section and some ferromagnesian silicates. The chemical composition indicates that Lavras do Sul is a member of the low iron L chondrite group. The poorly delineated chondritic texture with few well-defined chondrules, the occurrence of rare clinopyroxene and plagioclase (and maskelynite) with apparent diameters ranging from 5 to 123 μm led us to classify Lavras do Sul as an equilibrated petrologic type 5. The shock features of some minerals suggest a shock stage S3, and the presence of a small amount of secondary minerals such as iddingsite and goethite, a degree of weathering W₁. The meteorite name was approved by

M. E. Zucolotto
Museu Nacional/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

L. L. Antonello · R. B. Scorzelli (✉) · P. Munayco · E. dos Santos
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF/MCT), Rio de Janeiro, RJ, Brazil
e-mail: scorza@cbpf.br

M. E. Varela
ICATE-CONICET, San Juan, Argentina

I. P. Ludka
Instituto de Geociências, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

the Nomenclature Committee (Nom Com) of the Meteoritical Society (Meteoritic Bulletin N°99).

Keywords Brazilian meteorite · Chondrite · Electron microprobe · Mössbauer spectroscopy

1 Introduction

The Lavras do Sul meteorite was found in 1985 by Professor Picada from the Geosciences Institute/UFRGS, in a stream pebble field bed in the vicinity of Lavras do Sul, Rio Grande do Sul State, Brazil. It is a single stone of about 1 kg, with mean dimensions of $10 \times 5 \times 6$ cm, and covered by a black fusion crust. A mass of 67 g was donated to Museu Nacional/UFRJ and is housed at the Department of Geology and Paleontology (Inventory number 142 MT). In hand specimen, it shows a grayish interior with some slightly reddish-brown spots due to weathering, also visible in thin-section. Metal shows very few weathering suggesting that the recovery was done shortly after the fall (Fig. 1). In this paper a detailed petrographic, chemical and Mössbauer spectroscopy study of this new meteorite is reported.

2 Materials and Methods

Four polished thin-sections were etched with 2% nital to reveal the metallographic microstructures and studied using optical, scanning electron microscopy (SEM) electron microprobe and Mössbauer spectroscopy. Optical microscopy was performed by transmitted and reflected light, using a Petrographic Microscope Carl Zeiss, with Axionvision Release 4.7 software. The electron microscopy was performed by back-scattering electron imaging (BSEi) on a Digital Scanning Microscope, (DSM 940A Zeiss), equipped with a system for energy-dispersive X-ray micro-analysis (LINK/Oxford-exLII).

Major element chemical compositions were obtained by an ARL-SEMQ (WDS) electron microprobe with analyses acquired at conditions of 15 kV acceleration potential and 15 nA sample currents. Estimated precision for major and minor elements is better than 3%

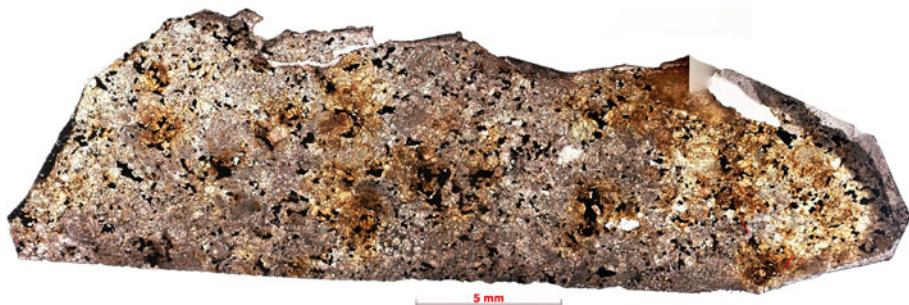


Fig. 1 Panoramic photomicrograph in plane transmitted light of the whole thin-section, showing the distribution of objects

and for Na about 10%. Natural and synthetic standards were used for calibration and an online ZAF correction was applied to the data.

The ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy (^{57}Fe -MS) experiments were performed at room temperature in standard transmission geometry, using a 25 mCi $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ radioactive source in sinusoidal mode. The NORMOS code was used for the spectrum analysis.

2.1 Petrography

2.1.1 Texture

Under optical inspection, Lavras do Sul shows a texture that is similar to other equilibrated ordinary chondrites. Both matrix and chondrules have undergone considerable recrystallization.

The chondrules are embedded in a recrystallized and clastic matrix with most grains ranging in size between 50 and 150 μm and down to the limits of microscopic resolution. There are patchy areas with different colors and veins of secondary minerals (mainly iddingsite) that crosscut the matrix. Some chondrules show a poorly defined interface between the chondrules and matrix, in particular some radial and barred chondrules with irregular boundaries. Metal grains and troilite are scattered through the matrix as well as in the chondrules.

2.1.2 The Chondrules

The chondrules in Lavras do Sul are mainly poorly defined, although some show distinct outlines, particularly when viewed under crossed polarized transmitted and reflected light (Fig. 2). The chondrules are more or less rounded in outline, irregular or fragmented. Chondrules range in apparent diameter between 200 and 2,000 μm , with three average population sizes: small ($\sim 300 \mu\text{m}$), medium ($\sim 700 \mu\text{m}$) and large ($\sim 1,700 \mu\text{m}$). Here, the size frequency and apparent dimensions of chondrules measured in thin-sections were determined by a combination of measurement techniques (Eisenhour 1996; King and King 1978). Chondrules with non-porphyritic and porphyritic textures are observed, including: Barred Olivine (BO), Radial Pyroxene (RP), Granular olivine-pyroxene (GOP), Porphyritic olivine-pyroxene (POP), Microcrystalline chondrule and a Chromite-rich chondrule.

Barred olivine (BO) chondrules range in size between 500 and 1,200 μm in apparent diameter. In most of them the olivine bars as well as the rims occur in parallel orientation (e.g., showing simultaneous extinction under cross-polarized transmitted light) suggestive of a single crystal. Some of these objects are bounded by a rim of olivine. The bars of the defined chondrules vary widely in size from 18 to 20 μm up to 80 to 120 μm (the latter measured in a fragment of a BO). The skeletal crystals of olivine commonly are associated with interstitial aggregates of orthopyroxene. The mesostasis is most glassy, with incipient recrystallization with microcrystalline thin pyroxene bars (Fig. 2b)

Radial Pyroxene (RP) chondrules are less common than those of the Barred Olivine type, having sizes varying from 500 to 900 μm with a sub-rounded shape. They have thin lamellae of pyroxene with a radiating fan distribution as a result of an eccentric nucleation point near the surface. The main mineral is orthopyroxene, with fine lamellae of clinopyroxene. In some of these objects euhedral skeletal olivine grains were observed.

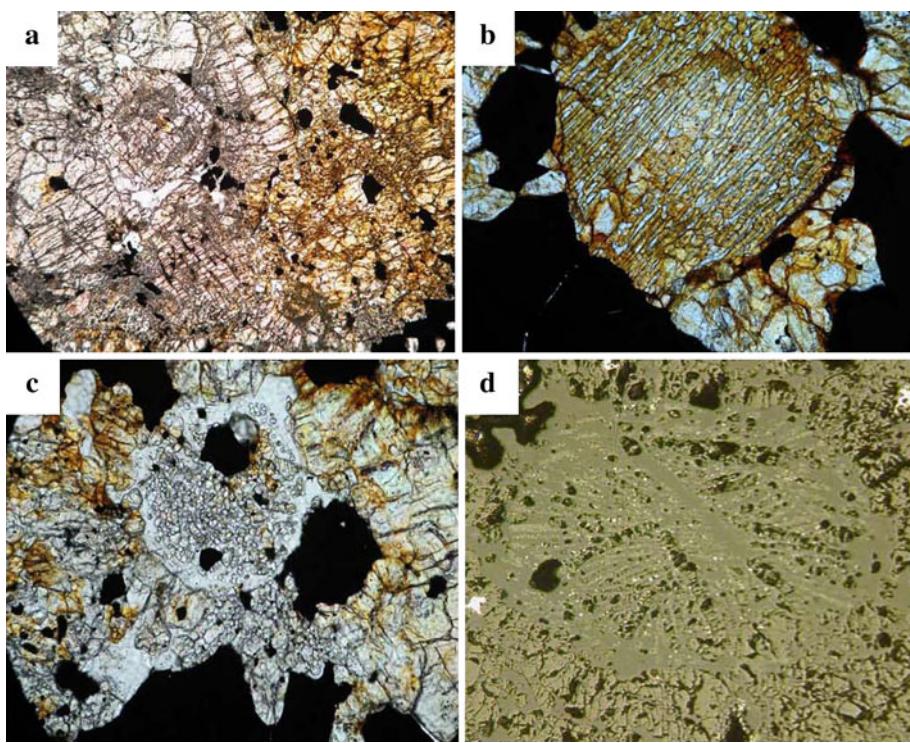


Fig. 2 **a** Photomicrograph of Lavras do Sul meteorite in plane polarized transmitted light showing the chondritic texture with chondrules poorly defined. Length of the field: 5.2 mm. **b** Plane transmitted light photomicrographs showing a barred olivine chondrule with their unmistakable texture composed of one set of elongated parallel bars of olivine with a glassy mesostasis between *bars*. Length of the field: 1.3 mm. **c** Plane polarized transmitted light photomicrographs of microcrystalline chondrule showing anhedrals small crystals of olivine and pyroxene in a glassy mesostasis. **d** Photomicrographs in reflected light showing a chromite-rich chondrule (600 μm in apparent diameter), composed of large olivine bars and glass. Immersed in the Na-rich glassy mesostasis there are small euhedral olivine crystals and euhedral chromite crystals

Granular olivine-pyroxene chondrules (GOP) have sizes varying from 500 to 600 μm . The anhedral crystals of olivine and pyroxene have sizes around 25 μm in a recrystallized mesostasis.

Porphyritic olivine-pyroxene chondrules (POP) are the largest objects, with a size range from 700 to 1,900 μm . They are composed of large euhedral to subhedral olivine or pyroxene crystals with interstitial aggregates of pyroxene and sometime plagioclase. They have sizes up to 1,800 μm and are immersed in a slightly devitrified glassy mesostasis sometimes are surrounded by large opaque minerals. Crystals show undulatory extinction, planar structure and numerous cracks sometimes filled with iddingsite.

Microcrystalline chondrules have sizes around 700 μm with anhedral small crystals of olivine and pyroxene in a recrystallized mesostasis.

Among the different types of chondrules described above, one particular object has called attention. It is a chromite-rich chondrule (600 μm in apparent diameter) composed of large olivine bars and glass (Fig. 2d). Immersed in the Na-rich glass there are small euhedral olivine crystals and euhedral chromite crystals that contribute to the dark aspect of the object in transmitted light.

2.2 Mineral Chemistry

2.2.1 Major Element Phase Compositions

Representative and averaged electron microprobe analyses (EMPA) of the phases are given in Tables 1, 2, 3, 4, 5, 6 and 7. Olivine ($\text{Fa}_{24.9}$) typically has FeO contents between 22.1 and 23.4 wt% (Table 1). The MnO and CaO contents vary between (0.65–0.77 wt%) and (0.02–to 0.07 wt%), respectively. Pyroxenes are low-Ca pyroxene ($\text{Fs}_{22.6}$) with FeO contents varying from 13.8 to 14.5 wt% (Table 2), TiO_2 and CaO in the range of 0.11–0.27 wt% and 0.70–0.97 wt%, respectively, with Cr_2O_3 from 0.07 to 0.13 wt%. Na and K are mostly below the detection limit of the electron microprobe. In the chromite-rich chondrule, the composition of the large and small euhedral olivine crystals show no significant variation in their major elements. Small euhedral chromites in the mesostasis have TiO_2 , Al_2O_3 and MgO contents around 4.3, 6.0 and 3.7 wt%, respectively. The glassy mesostasis is rich in Na_2O and K_2O (~2 and 1 wt%, respectively). Representative analyses of the different phases are shown in Table 3.

2.2.2 Accessory Minerals

In order of decreasing abundance the accessory minerals are: troilite, kamacite, taenite, plagioclase, chromite and magnetite.

Plagioclase occurs as tiny anhedral crystals, occasionally showing twinning. However, most of them are transformed into maskelynite, ranging in size from 5 to 123 μm (the majority of the grains are <50 μm) (Table 4).

Table 1 Representative EMP analysis of olivine (wt%)

SiO_2	38.4	38.2	38.4	37.7	38.5	38.0	38.6	39.2
TiO_2	0.05		0.04	0.05	0.05	0.05		0.02
FeO	22.7	22.7	22.9	23.4	22.4	22.1	22.7	22.5
MnO	0.68	0.65	0.74	0.74	0.77	0.68	0.71	0.65
MgO	38.4	37.7	38.6	37.7	38.2	39.0	37.9	38.0
CaO		0.02	0.06	0.06	0.05	0.04	0.07	
Total	100.2	99.2	100.8	99.7	100.0	99.9	100.0	100.3

Table 2 Representative EMP analysis of pyroxene (wt%)

SiO_2	55.4	54.8	54.8	55.2	56.0	55.6	55.3	55.6
TiO_2	0.19	0.11	0.23	0.22	0.22	0.27	0.23	0.27
Al_2O_3	0.19	0.15						
Cr_2O_3	0.11	0.09	0.04	0.11	0.13	0.07	0.13	0.09
FeO	14.1	13.9	14.5	14.3	14.2	14.5	14.0	13.8
MnO	0.67	0.79	0.55	0.74	0.76	0.74	0.67	0.74
MgO	28.5	28.3	28.6	29.0	28.7	28.7	28.6	28.6
CaO	0.82	0.97	0.79	0.99	0.80	0.74	0.93	0.70
Total	100.0	99.1	99.5	100.6	100.8	100.6	99.9	99.8

Table 3 EMP analysis of the olivine-chromite-rich chondrule (wt%)

	Ol (B)	Ol (B)	Ol (euh)	Ol (euh)	Chromite	Chromite	Chromite	Glass	Glass
SiO ₂	36.4	39.4	39.7	39.8	0.50	0.53	0.64	68.5	68.1
TiO ₂	0.07	0.07	0.00	0.00	4.47	4.29	4.24	0.00	0.07
Al ₂ O ₃	0.42	0.06	0.25	0.14	5.99	5.97	6.13	25.3	25.2
Cr ₂ O ₃	0.50	0.46	0.31	0.46	53.7	53.6	53.3	0.33	0.00
FeO	29.8	22.6	21.8	22.0	30.7	30.9	31.8	0.37	0.52
MnO	0.34	0.38	0.51	0.47	0.48	0.60	0.64	0.04	0.04
MgO	32.2	36.9	35.3	35.8	3.61	3.81	3.56	0.02	0.02
CaO	0.11	0.02	0.05	0.02	0.07		0.05	2.40	2.13
Na ₂ O								2.21	2.70
K ₂ O								1.03	1.07
Total	99.8	99.8	98.0	98.7	99.4	99.7	100.3	100.2	99.9

Note Ol (B), large olivine bar; Ol (euh), small euhedral olivines present in the glass

Table 4 Representative EMP analysis of plagioclase (wt%)

SiO ₂	67.0	67.9	65.9	65.8	67.5
TiO ₂	0.07	0.04	0.05	0.04	0.00
Al ₂ O ₃	22.1	21.7	21.3	21.7	22.1
Cr ₂ O ₃			0.03		0.07
FeO	0.45	0.58	0.36	0.36	0.75
CaO	2.09	2.12	2.15	2.14	2.12
Na ₂ O	7.84	6.82	8.02	7.52	6.90
K ₂ O	0.90	1.35	1.32	1.20	1.11
Total	100.5	100.6	99.2	98.8	100.5
Ab	81.8	76.8	79.6	79.2	78.4
An	12	13.2	11.8	12.5	13.3
Or	6.2	10	8.6	8.3	8.3

Table 5 Representative analysis of Troilite (wt%)

Fe	61.6	61.2	62.0	62.8	62.8
Ni	2.86	1.10	0.05	0.09	0.44
S	36.5	37.6	38.4	37.8	37.7
Total	100.9	100.1	100.5	100.7	100.9

Troilite is very abundant, comprising about 60% of the opaque minerals. It is commonly observed surrounding large chondrules, but can also occur isolated or associated with metal. Several large troilite crystals exhibit well developed polycrystalline grains with 120° intersections (triple junctions). Representative analyses are given in Table 5.

Metal grains are typically irregular in shape; some are elongated, others subhedral (Fig. 3). They are less abundant than troilite and some grains are composed of kamacite and taenite. In etched samples the taenite shows a cloudy core and a tetrataenite rim that can reach 1–3 µm thick (Fig. 3b). Under optical microscopy the cloudy core is seen to be composed of tetrataenite and sometimes martensite. A compositional profile (P1, Fig. 3a)

Table 6 Representative analysis in metal (P1) (wt%)

	T			T			T		
Fe	93.6	93.6	93.5	92.9	51.9	80.4	80.2	81.3	80.5
Ni	6.4	6.4	6.0	6.5	44.7	19.5	17.8	19.0	50.1
Co	0.62	0.60	0.58	0.63	0.08	0.55	0.51	0.62	0.53
Total	100.7	100.7	100.1	100.1	96.8	100.5	100.3	99.8	100.1

T=Tetraenite regions

Table 7 Representative analysis in metal vein (P2) (wt%)

Fe	93.1	93.1	93.3	93.3	93.2
Ni	6.8	6.6	6.5	6.6	6.8
Co	0.93	0.94	0.92	0.90	0.90
Total	100.9	100.6	100.7	100.9	100.9

performed near the edge of a large metal grain included in troilite shows the high variation in Ni contents in kamacite, tetrataenite and cloudy taenite (Table 6, Fig. 4). Kamacite (α nickel–iron, b.c.c) grains are polycrystalline and exhibits Neumann lines, shock-produced twin lamellae, and sometimes displays Widmanstätten-like patterns. Individual kamacite appears commonly with irregular shapes either isolated or associated with troilite. Kamacite can also form large veins (~ 7 mm \times 1 mm), that are observed crosscutting a thin-section (Fig. 3c). The kamacite crystals show irregular borders towards the silicates. A step profile, performed across the vein, indicates that the chemical composition (e.g., Ni content) is quite constant (P2, Fig. 3c, Table 7). Metal can also develop zoneless plessite texture as pearlitic plessite (Sears and Axon 1975), composed of roughly equal parts of kamacite and taenite (Table 8, Fig. 3d–f).

Small FeNi metal spherical within silicate melt pockets and veins (Sears and Dodd 1998) are also observed. Magnetite appears associated with troilite and is poikilitic in the silicate phases. Occasionally silicate minerals (e.g., olivine, pyroxenes, plagioclase) occur as inclusions in metal. Chromite occurs as subhedral to euhedral unzoned crystals, associated with silicate phases.

The Mössbauer analysis of the Lavras do Sul bulk sample showed a spectrum composed of overlapping paramagnetic and magnetic phases. The spectra at room temperature exhibit two Fe^{2+} doublets attributed to olivine and pyroxene, and additionally two magnetic phases associated to Fe–Ni phases (kamacite and taenite) and troilite. The Mössbauer spectrum of the metal particles extracted from the bulk sample (Fig. 5), free of silicates and troilite, exhibits only kamacite and small amounts of the intergrowth tetrataenite/antitaenite (Rancourt and Scorzelli 1995).

2.2.3 Secondary Minerals

The products of terrestrial weathering are iron oxide hematite (Fe_2O_3) and hydrated iron oxide minerals as iddingsite, goethite, lepidocrocite and others. These products are generally fine-grained and intimately mixed. In Lavras do Sul, iddingsite fills fractures and veins and tarnishes the silicate minerals with reddish and yellowish colors. Metal, however, is relatively fresh with only few weathering features, suggesting a recovery shortly after the fall.

3 Discussions and Conclusions

Lavras do Sul consists of chemically homogeneous major (and minor) phases (e.g., Tables 1, 2), with plagioclase showing a uniform composition (Table 4). The progressive stages of shock metamorphism in ordinary chondrites (Stöffler et al. 1991) are mainly based on shock effects in olivine and plagioclase. The presence of deformation features such as planar fractures and undulatory extinction in plagioclase and olivine, with fractures in most silicate grains, determine the shock stage as S3.

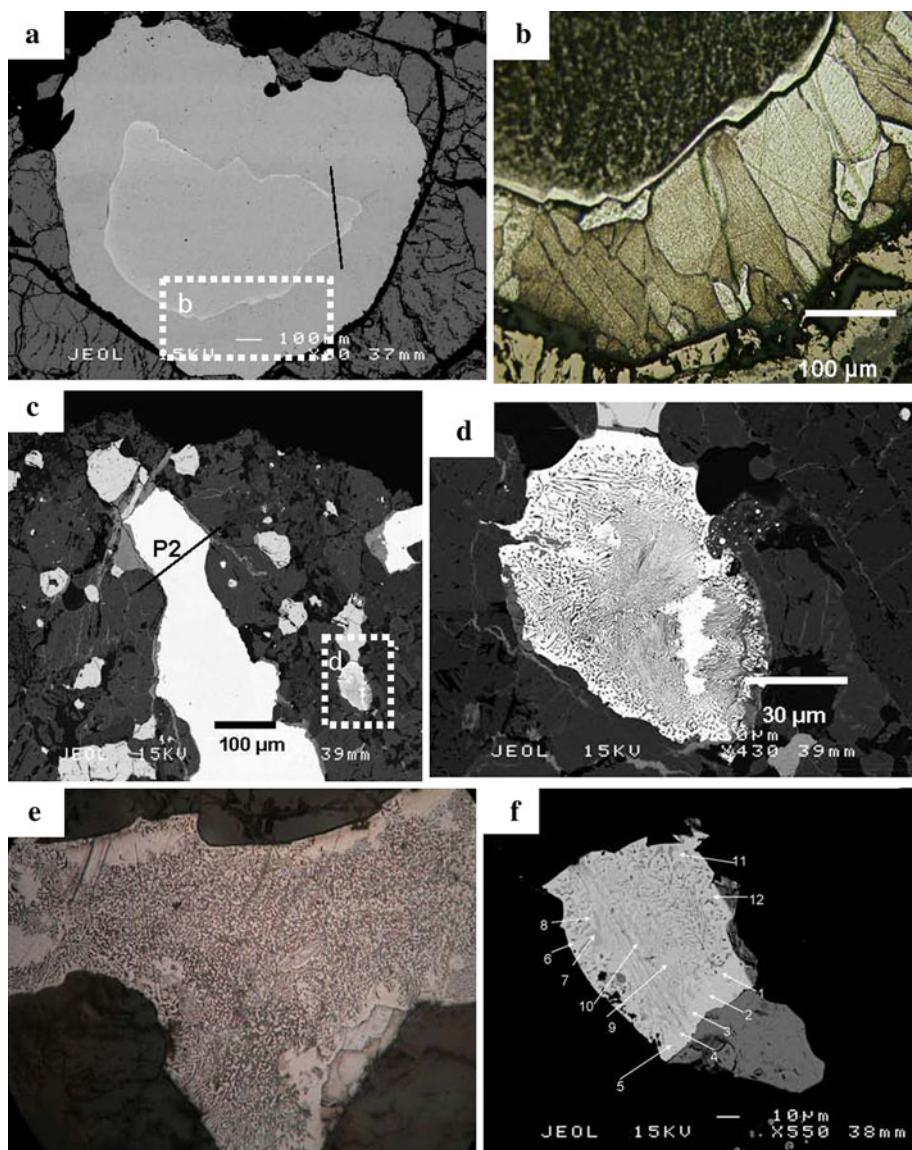


Fig. 3 **a** BSE image of kamacite with cloudy taenite inside bordered by tetrataenite. Dark line indicates location of the profile P1 (Table 6). The white rectangle in dotted line shows the location of **b**. **b** Reflected light photomicrograph showing the aspect of phases after being etched by nital 2%. The cloudy taenite (black) is bordered by tetrataenite (*bright silver*) and surrounding by polycrystalline kamacite. **c** Reflected light photomicrograph showing a metal vein. Black line indicates profile P2 (Table 7). The white rectangle in dotted line shows the location of **d**. **d** BSE image of metal with plessitic texture composed of roughly equal parts of kamacite and taenite. **e** Reflected light photomicrograph showing metal with plessitic texture. Length of the field 2.6 mm. **f** BSE image of metal. Numbers indicate location of the EMP analysis (Table 8)

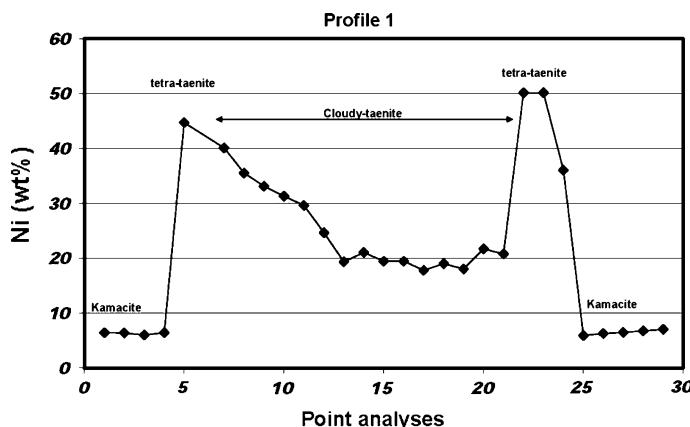


Fig. 4 Point step profile showing the classical M shape in the Ni contents of P1 (see Fig. 3a)

Table 8 EMP analysis of a metal grain with plessitic texture

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fe	46.9	47.3	50.1	48.2	48.0	67.1	92.1	68.8	69.0	69.6	92.5	69.7
Ni	53.0	52.7	50.5	51.2	52.2	31.2	5.4	30.5	29.3	29.7	5.6	29.7
Co	0.05	0.16	0.12	0.08	0.04	0.37	0.61	0.27	0.25	0.26	0.49	0.34
Total	100.1	100.3	100.7	99.6	100.3	98.8	98.3	99.7	98.6	99.5	98.6	99.8

Homogenous plagioclase—such as those observed in Lavras do Sul—should, however, be expected in unshocked ordinary chondrites. But, because of the slow diffusion rates of NaSi-CaAl substitutions (Hart 1981), uniform compositions can also be expected in highly shocked chondrites.

The presence of ambiguous features indicating different shock stages in the same chondrite is not uncommon, and could point towards shock and subsequent post-shock annealing, that could preserve features normally associated with high degrees of shock metamorphism. Shock metamorphic effects can be partially removed by annealing resulting in a shock classification that could be lower than the maximum stage experienced by the chondrite.

Troilite appears to be a sensitive indicator of shock (Bennett and McSween 1996); it becomes polycrystalline with 120° triple junctions with shock loading between 35 and 60 GPa. This corresponds to a peak pressure much higher (e.g., S4: 20–35 GPA, S5: 35–55 GPA) than those estimated based in shock effects in olivine and plagioclase (S3).

Zoneless plessite is common in type 5 and 6 low shock chondrites (S1–S2) (Bennett and McSween 1996). Also pearlitic plessite is only observed in L chondrites of low shock stage below S4 (Sears and Axon 1975). However, Stöffler et al. (1991) suggest that the presence of coarse-grained pearlitic plessite could be interpreted as having been formed by a post-shock annealing after the chondrite was affected by a high shock stage above S4.

Metal is a phase that should be easier to equilibrate than all other phases, but is commonly not equilibrated. The presence of melt pockets indicates temperatures >800°C (e.g., partial or *in situ* melting above 950°C (Sears and Axon 1975) and this should have homogenized all metal grains. In such a scenario kamacite and taenite might produce

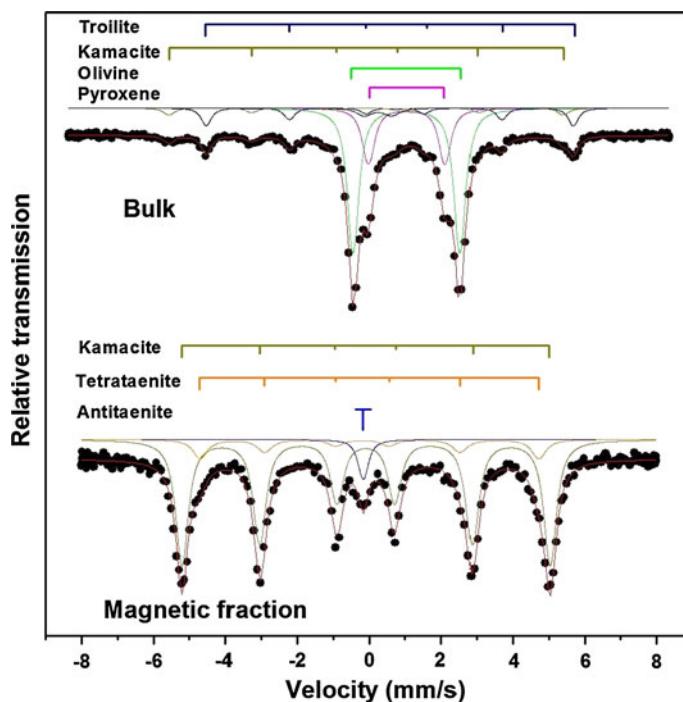


Fig. 5 The ^{57}Fe Mössbauer spectra performed at room temperature, the bulk sample shows kamacite, troilite, olivine and pyroxene; after magnetic separation it shows kamacite, tetrataenite and antitaenite

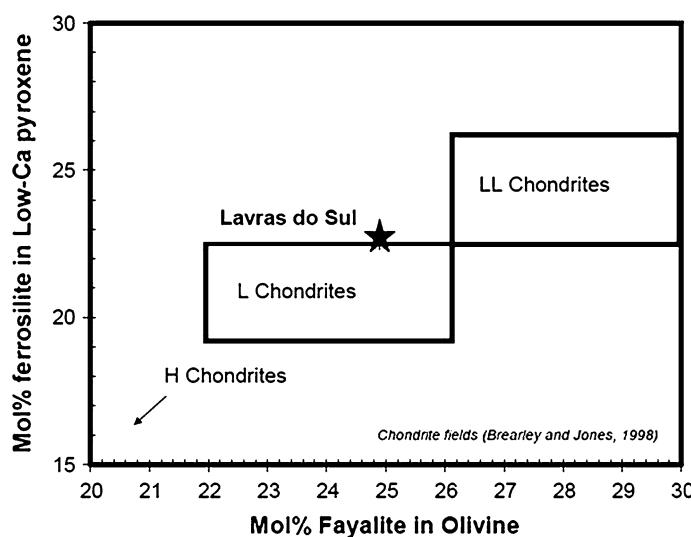


Fig. 6 Classification of Lavras do Sul considering the average of Low-Ca pyroxene and olivine. Chondrites fields from Brearley and Jones (1998)

composite grains with equal amount of both phases. This is rarely observed in chondrites (Urey and Mayeda 1959) as well as in Lavras. The zoned taenite grains with tetrataenite and cloudy taenite core with the classical “M” shaped Ni profile (Fig. 4) are interpreted to be the result of diffusion-controlled transformation taenite → taenite + kamacite during very slow cooling (Heymann 1967). This indicates that Lavras do Sul had a variable metallographic cooling rate. This result is in agreement with previous work (Willis and Goldstein 1983) that shows that metallographic cooling rates are rarely unique in a given chondrite.

The new Brazilian meteorite, Lavras do Sul, is thus classified as an ordinary chondrite (L5) (Van Schmus and Wood 1967; Rubin 1990) (Fig. 6) with shock stage S3 (Stöffler et al. 1991) and a degree of weathering W1 (Wlotzka 1993).

Acknowledgments E. Zucolotto acknowledges FAPERJ for financial support. M.E. Varela is grateful to Agencia PICT 212 and CNPq for financial support during scientific visits to CBPF. R.B. Scorzelli would like to thank FAPERJ and CNPq for financial support; P. Munayco and E. dos Santos are grateful to FAPERJ and CAPES and L. L. Antonello to CBPF/MCT for their fellowships.

References

- M.E. Bennett, H.Y. Jr. McSween, Meteorit. Planet. Sci. **31**, 783–792 (1996)
A.J. Brearley, R.H. Jones, Chondritic meteorites, in *Planetary Materials*, ed. by J.J. Papike (Mineralogical Society of America, Washington D.C., 1998), pp. 3-1–3-398
D.D. Eisenhour, Meteorit. Planet. Sci. **31**, 243–248 (1996)
S.R. Hart, Geochimica Cosmochimica Acta **45**, 279–291 (1981)
D. Heymann, Icarus **6**, 189–221 (1967)
T.V.V. King, E.A. King, Meteoritics **31**, 47–72 (1978)
D.G. Rancourt, R.B. Scorzelli, J. Magn. Magn. Mater. **150**, 30–36 (1995)
A.E. Rubin, Geochimica et Cosmochimica Acta **54**, 1217–1232 (1990). H.Y. Jr.
D.W.G. Sears, H.J. Axon, Meteoritics **10**, 486–487 (1975)
D.W.G. Sears, R. T. Dodd, in *Meteorites and the Early Solar System*, ed. by J.F. Kerridge, M.S. Matthews (University of Arizona Press, Tucson, AZ, 1998), pp. 3–31
D. Stöffler, K. Keil, E.R.D. Scott, Geochim. Cosmochim. Acta **55**, 3845–3867 (1991)
H.C. Urey, T. Mayeda, Geochim. Cosmochim. Acta **17**(1–2), 113–116 (1959)
W.R. Van Schmus, J.A. Wood, Geochimica et Cosmochimica Acta **31**, 747–765 (1967)
J. Willis, J.I. Goldstein, in *14th Lunar & Planetary Science Conference*. J. Geophys. Res. Suppl. **88**, B 287–B 292 (1983)
F. Wlotzka, Meteoritics **28**, 460 (1993)

Varre-Sai: The Recent Brazilian Fall

M. E. Zucolotto · L. L. Antonello · M. E. Varela · R. B. Scorzelli ·
P. Munayco · E. dos Santos · Isabel P. Ludka

Received: 14 August 2012/Accepted: 11 September 2012/Published online: 22 September 2012
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2012

Abstract Varre-Sai, the most recent Brazilian meteorite fall, on June 19th, 2010 at Varre-Sai, in Rio de Janeiro State, Brazil ($20^{\circ}51'41''S$; $41^{\circ}44'.80''W$). At least eight masses (total ~ 3.5 kg) were recovered. Most are totally covered by fusion crust. The exposed interior is of light-grey colour with a few dark shock veins. Five thin polished and etched sections were prepared from a slice weighing 35 g on deposit at the National Museum/UFRJ. It consists mostly of chondrules ranging in size from 0.35 to ~ 2.2 mm, and chondrule fragments enclosed in a crystalline matrix. The matrix consists of tiny isolated subhedral and anhedral crystals and opaque minerals that are intergrown with broken chondrules. The chondritic texture is poorly defined with chondrule textures that vary from non-porphyritic to porphyritic ones. The essential minerals are olivine ($Fa_{25\pm 0.2}$) and low-Ca pyroxene ($Fa_{21.66\pm 0.2}Wo_{1.4}$). Accessory minerals are plagioclase, apatite, Fe–Ni metal phases, troilite, chromite and magnetite. Mössbauer spectroscopy analysis confirms that the mineral phases are olivine, pyroxene, troilite and kamacite/taenite. Chemical data indicate that Varre-Sai is a member of the low iron L chondrite group. The observed texture and mineral phases led us to classify Varre-Sai as an equilibrated petrologic type 5. The shock features of the minerals (undulatory extinction, planar structure and numerous cracks), as well as plagioclase partial or totally transformed to maskelynite, suggest a shock stage S4. Also, some post-impact metamorphic processes could be inferred from the meta-sulfide conjoint grains that show complex mixtures of kamacite–taenite–tetrataenite and troilite. The occurrence of veins crosscutting the studied sections indicates that Varre-Sai was

M. E. Zucolotto
Museu Nacional/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

L. L. Antonello · R. B. Scorzelli · P. Munayco · E. dos Santos
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF/MCT), Rio de Janeiro, Brazil

M. E. Varela (✉)
ICATE-CONICET, Av España 1512 Sur, San Juan J5402DSP, Argentina
e-mail: evarela@icate-conicet.gob.ar

I. P. Ludka
Instituto de Geociências/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

affected by a late fracturing event. Sealing of these fractures must have been a fast process, as shown by troilite globule textures pointing towards rapid solidification. The meteorite name was approved by the Nomenclature Committee of the Meteoritical Society (*Meteoritic Bulletin*, no 99).

Keywords Brazilian meteorite · Chondrite · Chondrules · Varre-Sai

1 Introduction

During the last 19 years there were no reports of meteorite falls in Brazil. The last was in 1991, when the fall of Campos Salles (an L6 ordinary chondrite) was recorded. In 2010, another meteorite fall was observed in the vicinity of Varre-Sai, Espírito Santo State. Five masses (with a total weight of ~ 2.5 kg) were recovered and a single piece weighing 35 g was donated to the National Museum/UFRJ and is housed at the Department of Geology and Paleontology. Here, we present a detailed optical, chemical and Mössbauer spectroscopy study of the Varre-Sai chondrite. The meteorite name was approved by the Nomenclature Committee (NomCom) of the Meteoritical Society, *Meteoritic Bulletin* no 99 (2011).

2 Fall and Circumstances of the Recovery

On June 19th 2010, during the midday, a bright fireball was observed in a wide area, from Rio de Janeiro to Espírito Santo states (Brazil). Close to the fall locality, several explosions were heard by citizens which thought they were fireworks. Mr. Germano Oliveira was leaving his home when he looked up to the sky and noticed a rotating cloud and heard a big explosion that was rapidly followed by two others, further west. He continued walking and some minutes later he heard the whistling sound of a stone falling very close to him (almost hit him). Fifteen meters further, he heard a second stone. He was sure that something had fallen from the sky. The next morning, he began a search and found one of the stones that left a small mark on the ground. He showed the stone to his neighbors and transmitted the full story of the recovery. A boy who was a little suspicious asked the teacher, Rudolph Philomena, if it is possible that a stone could fall from the sky. Due to the intensive work performed in schools by one of us (M. E. Z: “Is there an ET in your backyard?”), spreading knowledge about meteorites and how to search for them, the National Museum of Rio de Janeiro was contacted.

Antonio Campos, an amateur astronomer from CEAMIG (Centro de Estudios Astronómicos de Minas Gerais), also saw the fire-ball when he was on the road, some kilometers away from the place of the fall. He immediately launched a meteorite alert on the Internet and, fortunately, the fall was filmed from Alegre (a locality near Espírito Santo). According to the data collected by several witnesses and based on the film and one photograph, we can estimate that the bolide had an east–west trajectory.

Santa Rita do Prata ($20^{\circ}51'41''S$; $41^{\circ}44'80''W$) is the exact location of the fall. This is a small village on the border of two states, distant 17 km from Varre-Sai (Rio de Janeiro) and 8 km from Guaçuí (Espírito Santo). Because several stones were found on both sides of the border between the states, the proposed names were Varre-Sai or Varre-Sai-Guaçuí. The first was kept as the official name by the NomCom of the Meteoritical Society.

3 Materials and Methods

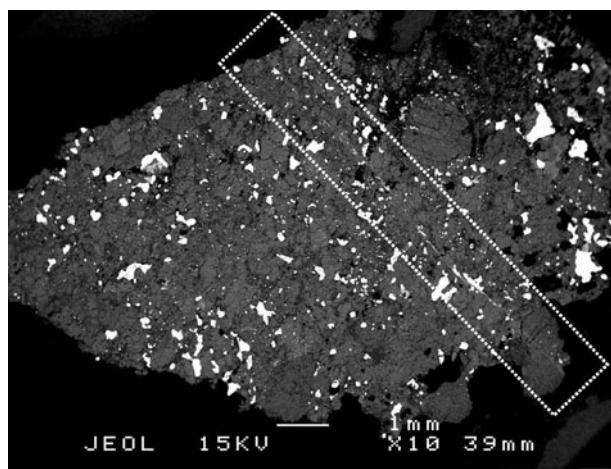
Five thin polished and etched sections were studied using optical microscope, scanning-electron microscopy (SEM), electron microprobe and Mössbauer spectroscopy. Optical microscopy was performed using a petrographic microscope Carl Zeiss, with Axionvision Release 4.7 software. SEM was performed on a Digital Scanning Microscope (DSM 940A Zeiss) equipped with a system for energy-dispersive X-ray micro-analysis (LINK/Oxford-exLII). Major element chemical compositions were obtained by an ARL-SEMQ (WDS) and a JXA-Jeol-8900 RL (WD/ED) electron microprobes with analyses acquired at conditions of 15 kV acceleration potential and 15 nA sample currents. Estimated precision for major and minor elements is better than 3 % and for Na about 10 %. Natural and synthetic standards were used for calibration and an online ZAF correction was applied to the data. The ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy (^{57}Fe -MS) experiments were performed at room temperature in standard transmission geometry, using a 25 mCi $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ radioactive source in sinusoidal mode. The NORMOS code was used for spectrum analysis.

4 Petrography

In hand specimen almost all pieces are fusion crusted with regmaglypts of 1 cm in diameter and 2–4 mm deep. Broken surfaces expose a light grayish interior with few dispersed opaque minerals (some of which show magnetic susceptibility), scarce delineated oval and spherical chondrules and some dark shock veins (Fig. 1).

Under optical inspection Varre -Sai shows a chondritic texture similar to other ordinary chondrites with poorly defined chondrules often intergrown with the matrix (Fig. 2a). Chondrules, as well as the chondrule fragments, range in size from 0.35 to \sim 2.2 mm in diameter. The matrix, formed mainly of mineral fragments, shows scarce areas with devitrified glass patches containing opaque minerals. The latter range in size from very fine-grained (re-crystallized matrix) to \sim 0.9 mm in diameter. Several of the studied thin sections are transected by thin veins (Fig. 1) which appears dark in transmitted light. The thin veins are easily overlooked in reflective light as they appear as discontinuous thin (<200 μm) lines of troilite and kamacite.

Fig. 1 Backscatter electron (BSE) image of a whole thin section showing the texture and distribution of the opaque phases in Varre-Sai. The thin section is crosscut by a thin vein (framed by the rectangular area in dotted white line). The thin veins are easily overlooked in reflected light as they appear as discontinuous thin (<200 μm) lines of troilite and kamacite



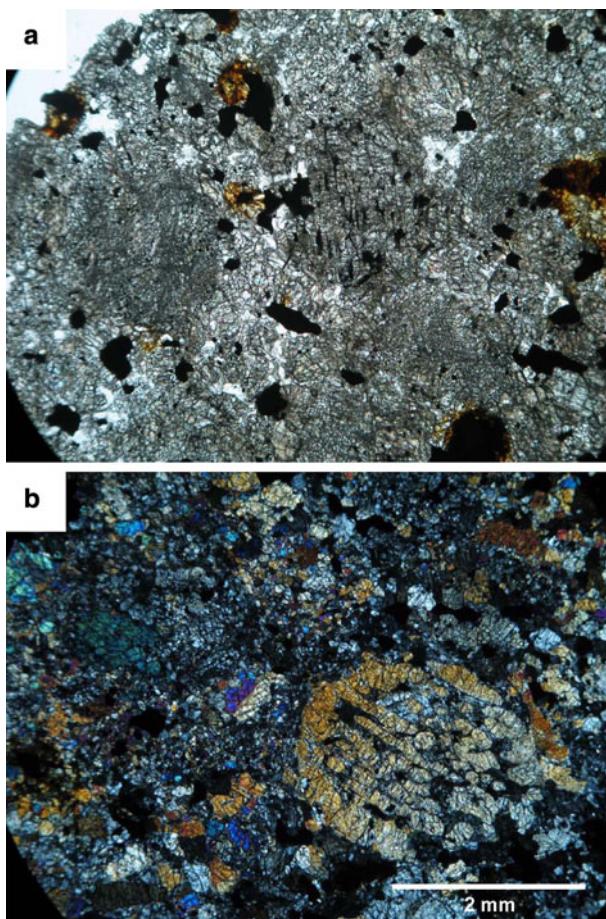


Fig. 2 Photomicrographs of Varre-Sai. **a** In transmitted plane polarized light showing the chondritic texture with poorly defined chondrules. Length of the field: 2.6 mm. **b** In cross polars light showing the near spherical shape of a barred olivine chondrule. *Scale bar:* 2 mm

Chondrules are more or less outlined and reveal a variety of internal textures varying from non-porphyritic to porphyritic ones (Gooding and Keil 1981) (Fig. 2). Although chondrules are often referred to as spherical or spheroid (Hughes 1978), many varieties of non-spherical porphyritic chondrules deviate from sphericity. These include chondrule fragments (Berkley et al. 1980) and porphyritic chondrules that contain phenocrysts that protrude slightly from the chondrule surface (King and King 1978).

The best preserved internal textures are observed in the non-porphyritic Radial Pyroxene (RP) (0.80–1.3 mm in length) and in Barred Olivine (BO) (0.30–2.1 mm in diameter) chondrules (Fig. 2b). Porphyritic olivine-pyroxene chondrules (POP) range from 0.8 mm to about 2.1 mm in apparent diameter. In a large object, a fractured subhedral skeletal olivine crystal with interstitial small grains of olivine, plagioclase and pyroxene grains was observed. Granular olivine-pyroxene chondrules (GOP) consist of closely packed olivine and pyroxene grains. Some of the olivine grains are packed among each other with strong mosaicism with multiple sets of parallel planar fractures and planar deformation.

There are several POP chondrules fragments within the matrix composed of large olivine or pyroxene crystals showing undulatory extinction, planar structure and numerous cracks. The chondrule fragments are often surrounded by opaque minerals.

The matrix is composed of olivine, pyroxene and plagioclase. The latter is partial or completely transformed into maskelynite. The distribution of opaque minerals is concentrated mainly along chondrule boundaries and within the matrix.

5 Mineral Chemistry

5.1 Major Element Phase Compositions

The essential minerals are olivine and low-Ca pyroxene with minor amounts of plagioclase, twinned clinopyroxene, apatite, troilite, Fe–Ni metal, chromite, troilite, magnetite, and turbid devitrified glass. Representative analyses of major and accessory mineral phases are given in Tables 1, 2 and 3.

Olivine (Fa_{25}) typically has FeO contents between 22.4 and 22.9 wt%. The MnO contents vary between 0.40 and 0.50 wt%. Pyroxenes are low-Ca pyroxene ($\text{Fs}_{21.66}\text{Wo}_{1.4}$) with FeO contents varying from 13.7 to 14.2 wt%, TiO_2 and CaO in the range of 0.15–0.32 wt% and 0.52–0.79 wt%, respectively, with Cr_2O_3 from 0.08 to 0.19 wt%.

5.2 Accessory Minerals

Plagioclase occasionally shows polysynthetic twins and most grains display plastic deformation as evidenced by undulatory extinction and partial isotropization (some are completely transformed into diaplectic glass maskelynite). For shock classification we have only considered the complete transformation of plagioclase grains to maskelynite (e.g., Rubin 1997). Plagioclases are albitic in composition ($\text{Ab}_{82.4}$ to $\text{Ab}_{79.1}$) with Na_2O contents that vary from 9.05 to 7.38 wt%, respectively. Very scarce apatite grains were observed. The major element compositions of accessory phases are given in Table 3.

The main Fe–Ni metal grains (kamacite and taenite) are typically irregular in shape (Fig. 3a, b). The presence of Neumann lines and Widmanstätten-like patterns was only observed in large fragments of kamacite which, in addition, show a polycrystalline texture. In some grains the border between kamacite and taenite is decorated by tetrataenite. A compositional profile performed across this border (Fig. 3a) show the wide variation in Ni content in kamacite (~5 wt% Ni), tetrataenite (49–52 wt% Ni) and taenite (16–35.9 wt% Ni) (Table 4). In etched samples, some metallic grains show a dark cloudy plessite core rimmed by tetrataenite.

Table 1 Representative electron microprobe analyses (EMPA) of olivine (wt%)

	38.6	38.6	38.2	38.7	38.4	38.3	38.0	38.2
SiO_2	38.6	38.6	38.2	38.7	38.4	38.3	38.0	38.2
Cr_2O_3	0.00	0.03	0.05	0.00	0.00	0.00	0.03	0.05
FeO	22.7	22.8	22.7	22.2	22.9	22.8	22.4	22.8
MnO	0.40	0.44	0.44	0.50	0.47	0.44	0.45	0.50
MgO	38.1	37.9	38.1	38.7	38.2	37.9	37.8	37.6
Total	99.8	99.8	99.5	100.0	99.9	99.5	98.7	99.1

Table 2 Representative electron microprobe analyses (EMPA) of pyroxene (wt%)

SiO ₂	55.3	55.3	55.6	55.4	55.5	55.5	55.5	55.6	55.5	55.5
TiO ₂	0.32	0.24	0.24	0.20	0.18	0.15	0.20	0.20	0.18	0.18
Al ₂ O ₃	0.25	0.21	0.17	0.18	0.18	0.15	0.14	0.14	0.19	0.15
C ₂ O ₃	0.19	0.15	0.08	0.11	0.09	0.09	0.10	0.09	0.13	0.11
FeO	13.7	13.8	14.1	14.0	14.0	14.0	13.9	14.0	14.1	14.2
MnO	0.46	0.48	0.45	0.50	0.51	0.45	0.45	0.47	0.48	0.46
MgO	28.3	28.6	28.7	28.7	28.4	28.7	28.6	28.8	28.7	28.5
CaO	0.79	0.76	0.76	0.75	0.73	0.65	0.72	0.52	0.70	0.70
Total	99.4	99.6	100.1	99.9	99.7	99.7	99.6	99.8	100.0	99.9

Table 3 Representative EMPA of accessory phases (wt%)

	Plag.	Plag.	Plag.	Apatite
SiO ₂	65.7	65.7	65.9	0.77
TiO ₂	0.04	0.08	0.05	0.11
Al ₂ O ₃	22.2	22.1	22.6	
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00		
FeO	0.40	0.30	0.67	1.03
MnO	0.03	0.00	0.01	0.34
MgO	0.00	0.00	0.01	0.13
CaO	2.22	2.16	2.29	56.4
Na ₂ O	9.05	8.72	7.38	0.40
K ₂ O	1.07	1.48	1.04	
P ₂ O ₅				40.7
Total	100.7	100.6	99.9	99.9
Ab	82.4	80.1	79.1	
An	11.2	11.0	13.6	
Or	6.4	8.9	7.3	

Troilite grains have angular to sub-rounded shapes ranging in size from a few microns up to 0.1–0.8 mm. They occur disseminated in the matrix or can also rim almost an entire chondrule. Metal and sulfide can form conjoined grains. In this case, the metal-sulfide contact can be clean with smooth surfaces (Fig. 3b) or highly irregular with sulfides protruding inside the metal. The latter also exhibit a complex intergrowth mixture of troilite, tetrataenite and Fe–Ni metal (Fig. 3c). Coarse-plessite textures, partially surrounded by tetrataenite, are distinguished within the metallic portion where many small troilite inclusions are present. The contacts between troilite and metal are tetrataenite-rich (Fig. 3c; Table 5).

Chromite occurs in small grains associated with troilite and silicate phases, mainly olivine. Magnetite occurs in rounded and angular small grains within silicates.

Mössbauer analysis of the Varre-Sai bulk sample showed a spectrum composed of overlapping paramagnetic and magnetic phases. The spectra at room temperature exhibits two Fe²⁺ doublets attributed to olivine and pyroxene, and additionally two magnetic phases associated with Fe–Ni phases (kamacite and/or taenite) and troilite (Fig. 4).

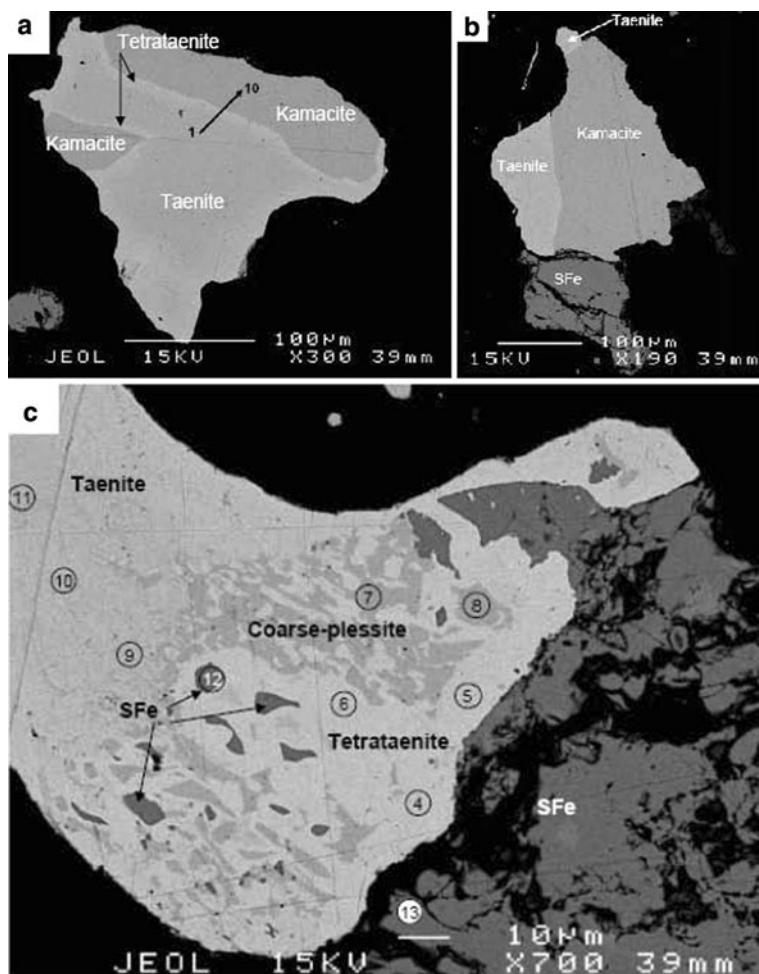


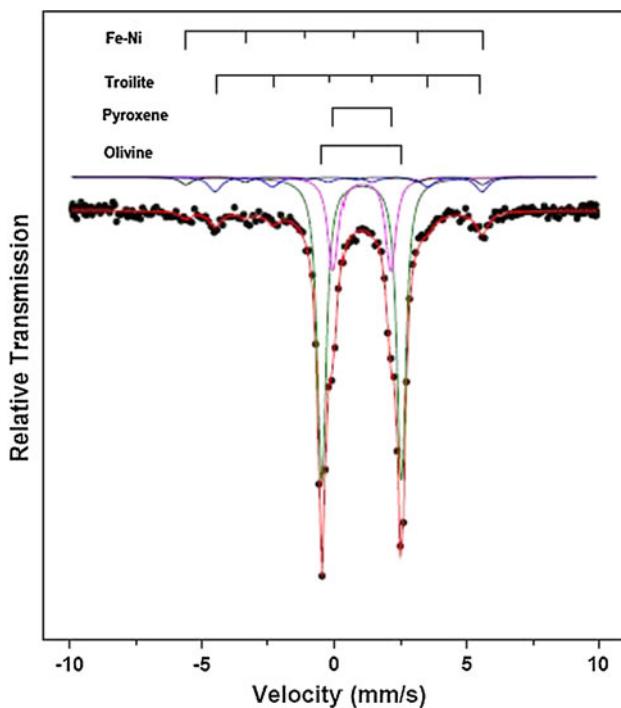
Fig. 3 BSE images of: **a** a metal grain showing the distribution of taenite and kamacite rimmed by tetrataenite. Dark arrow (1–10) indicates location of the profile (Table 4). **b** Metal (kamacite and taenite) and sulfide (SFe) conjoint grain. Note the clean metal-sulfide contact forming a smooth surface. **c** Metal-sulfide contact showing a complex intergrown mixture of troilite, tetrataenite and Fe–Ni metal. The latter can develop a coarse-plessite texture where several small troilite inclusions are present. The encircled numbers correspond to the microprobe analysis, as indicated in Table 5

Table 4 Representative electron microprobe analyses of metal (wt%)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fe	83.3	82.8	82.3	73.9	63.6	49.5	47.6	93.3	93.7	93.5
Co	0.71	0.63	0.71	0.44	0.29	0.18	0.15	0.77	0.90	0.79
Ni	16.2	16.5	16.0	26.1	35.9	49.0	52.2	5.1	5.0	4.9
Total	100.2	99.9	99.0	100.4	99.8	98.7	100.0	99.1	99.6	99.2

Table 5 Representative electron microprobe analyses of metal and sulfide (wt%)

	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
S									36.0	36.0
Fe	47.1	47.7	46.9	95.2	94.0	77.7	78.2	66.2	64.1	63.8
Co	0.10	0.11	0.11	1.40	1.28	0.90	0.86	0.41		
Ni	53.1	51.7	53.5	4.1	5.5	22.0	21.8	32.9	0.71	
Total	100.3	99.5	100.5	100.7	100.8	100.6	100.9	99.5	100.8	99.8

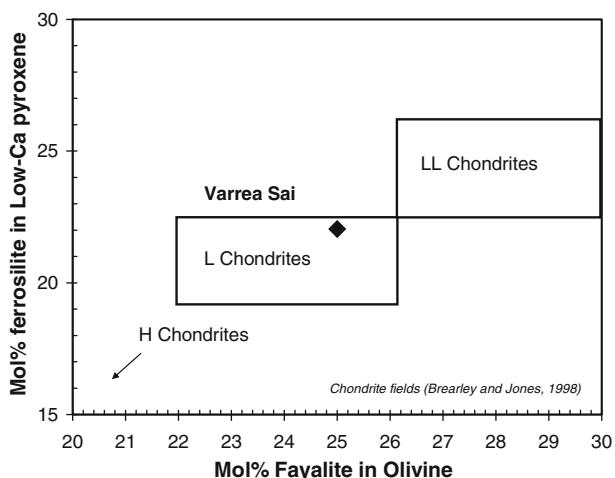
**Fig. 4** The ⁵⁷Fe Mössbauer spectra performed at room temperature, the bulk sample shows kamacite, troilite, olivine and pyroxene

6 Discussion and Conclusions

Varre-Sai consists of chemically homogeneous (in terms of Fe and Mg) major phases (Tables 1, 2). Taking into account the average composition of olivine ($\text{Fa}_{25 \pm 0.2}$) and low-Ca pyroxene ($\text{Fa}_{21.66}$), it can be classified as a member of the L chondrite group (e.g., Brearley and Jones 1998). The texture shows poorly delineated chondrules with presence of clinopyroxene, apatite, plagioclase and devitrified turbid glass indicating a petrologic type 5 (Fig. 5) (Van Schmus and Wood 1967; Rubin 1990).

Varre-Sai has ambiguous features indicating variable shock stages in the same Chondrite. On the one hand it shows deformation features (such as planar fractures and undulatory extinction in plagioclase and olivine, partial or complete transformation of

Fig. 5 Classification of Varre-Sai considering the average of Low-Ca pyroxene and olivine. Chondrites fields from Brearley and Jones (1998)



plagioclase to maskelynite and fractures affecting most silicate grains) suggesting a shock stage S4 (Stoffler et al. 1991). On the other hand, the highly homogeneous chemical composition of plagioclase is a feature that is mainly observed in unshocked ordinary chondrites. However, the slow diffusion rates of NaSi–CaAl substitutions (Hart 1981) could explain the presence of plagioclase with uniform compositions in highly shocked chondrites.

According to McSween et al. (1988), type 4–6 ordinary chondrites experience metamorphic heating up to peak temperatures between 700 and 900 °C. Based on Fe–Mg exchange between olivine and spinel, Kessel et al. (2007) found that the average equilibration temperatures (the lowest temperature for solid state diffusion) for a suite of H, L, LL ordinary chondrites with petrologic types 4–6, cover a narrow range between 586 and 777 °C, as compared with previous determination of metamorphic temperatures (e.g., <600–950 °C, Heyse 1978). Clearly the mineral thermometers can give closure temperatures below the peak metamorphic conditions (e.g., for type 6 ordinary chondrites, Kessel et al. 2007). To overcome this problem, the study of metal-sulfide textures (Scott 1982; Tomkins 2009) seems to have the potential to record minimum temperature variations. Similar textures to those observed in metal-sulfide assemblages in Varre-Sai (Fig. 3c), but in which Cu was also observed, are explained as the result of two processes: (1) shock melting, followed by annealing, of the metal-sulfide assemblage (Rubin 2004), or (2) the result of low temperature exsolution from a high temperature sulfide solid solution phase contained within the metal (an unrelated shock feature, e.g., El Goresy 2006). An alternative process has been recently proposed by Tomkins (2009) in which these textures could be formed as the product of sub-solidus chemical transfer (e.g., sulphur migration into metal) during post-impact metamorphism. Accordingly, the small inclusions of troilite, typically rimmed by taenite or tetrataenite, could form by diffusion of sulphur from the adjacent troilite along structural defects at high temperatures (Tomkins 2009). Under such a process the metal component of the composite metal-troilite grains will contain <25 % of troilite inclusions in the plessite texture (as observed in Varre-Sai conjoint grains, Fig. 3c). The low abundance of troilite (<25 %) suggests that the mixed metal-troilite domain is far from the Fe–FeS eutectic or Fe–Ni–FeS cotectic compositions and thus does not represent an annealed melt (e.g., Tomkins 2009). Consequently, these textures could be the result of high temperature events possibly approaching 850 °C. The presence in the same thin

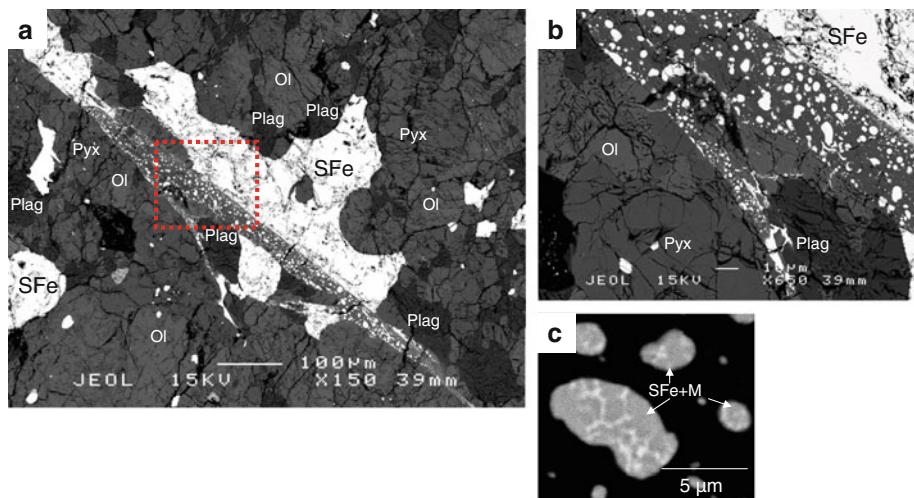


Fig. 6 BSE images, **a–b** showing details of the thin veins that crosscut the thin section. Note the abundance of troilite globules. **c** Detail of a troilite globule showing the dendrite-like or cellular-like texture formed by Ni-rich metal (bright clear grey)

section of conjoint grains showing net borders (Fig. 3b) puts some constraints on the magnitude of the heating and clearly indicates that this process was heterogeneous, giving support to the fact that the presence of ambiguous features indicating variable shock stages (in the same chondrite) is common.

The occurrence of veins that crosscut the studied sections is another feature pointing towards a later deformation event (Figs. 1, 6a, b). The chemical composition of the minerals inside the vein resembles that of the main constituents of the chondrite (e.g., olivine and pyroxene in the vein have low SiO₂ contents with slightly lower contents of FeO and MgO). However, in plagioclase sodium contents are reduced by half and at least one pyroxene shows high contents of Al₂O₃, CaO and Na₂O (Table 6). The troilite globules inside the veins are very small and show dendrite-like or cellular-like textures (bright clear grey, Fig. 6c) formed by Ni-rich metal. This texture resembles that observed

Table 6 Representative EMPA of mineral phases in the vein (wt%)

	Olivine	Olivine	Pyroxene	Pyroxene	Plagioclase	Plagioclase
SiO ₂	36.9	36.0	48.1	53.4	65.6	65.9
TiO ₂	0.00	0.00	0.09	0.17	0.06	0.11
Al ₂ O ₃	0.02	0.00	4.71	0.17	21.6	21.2
Cr ₂ O ₃	0.00	0.06	0.16	0.06	0.00	0.31
FeO	21.2	22.3	14.6	13.3	0.81	0.85
MnO	0.43	0.32	0.30	0.43	0.00	0.06
MgO	35.8	34.9	23.9	27.3	0.02	0.00
CaO	0.04	0.00	2.01	0.68	1.92	1.84
Na ₂ O	0.03	0.50	1.34	0.00	3.05	4.90
K ₂ O	0.08	0.05	0.14	0.08	0.70	0.97
Total	94.5	94.1	95.3	95.5	93.7	96.1

in rapidly solidified metallic spherules enclosed in troilite from the San Emigdio H4 chondrite (Scott 1982), suggesting that sealing of these fractures was a rapid event that possibly took place on the surface of the carrier body.

The recent Brazilian fall Varre-Sai is thus classified as an equilibrated ordinary chondrite (L5) with shock stage S4 and a degree of weathering W0. The meteorite name was approved by the NomCom of the Meteoritical Society (Meteoritic Bulletin, no 99).

Acknowledgments The manuscript benefited from the comments of H. Downes. Financial support was received from FAPERJ (E. Zucolotto), Agencia (PICT 0142) and CNPQ during scientific visits to CBPF (M. E. Varela). R. B. Scorzelli would like to thank FAPERJ and CNPq for financial support; P. Munayco and E. dos Santos are grateful to FAPERJ and CAPES and L. L. Antonello to CBPF/MCT for their fellowships.

References

- J.L. Berkley, G.J. Taylor, K. Keil, Geochim. Cosmochim. Acta **44**, 1579–1597 (1980)
A.J. Brearley, R.H. Jones, Chondritic meteorites, in *Planetary Materials*, ed. by J.J. Papike (Mineralogical Society of America, Washington, 1998), pp. 3.1–3.398
A. El Goresy, Meteorit. Planet. Sci. **41**, A204 (2006)
J.L. Gooding, K. Keil, Meteoritics **16**, 17–43 (1981)
S.R. Hart, Geochim. Cosmochim. Acta **45**, 279–291 (1981)
D.W. Hughes, Earth Planet. Sci. Lett. **38**, 391–400 (1978)
J.V. Heyse, Earth Planet. Sci. Lett. **40**, 365–381 (1978)
R. Kessel, J.R. Beckett, E.M. Stolper, Geochim. Cosmochim. Acta **71**, 1855–1881 (2007)
T.V.V. King, E.A. King, Meteoritics **13**, 47–72 (1978)
H.Y. McSween, D.W.G. Sears, R.T. Dodd, Thermal metamorphism, in *Meteorites and the early solar system*, ed. by J.F. Kerridge, M.S. Mathews (University of Arizona Press, Tucson, 1988), pp. 102–113
E. Rubin, Geochim. Cosmochim. Acta **54**, 1217–1232 (1990)
A.E. Rubin, Meteorit. Planet. Sci. **32**, 231–247 (1997)
A.E. Rubin, Geochim. Cosmochim. Acta **68**, 673–689 (2004)
E.R.D. Scott, Geochim. Cosmochim. Acta **46**, 813–823 (1982)
D. Stoffler, K. Keil, E.R.D. Scott, Geochim. Cosmochim. Acta **55**, 3845–3867 (1991)
A.G. Tomkins, Meteorit. Planet. Sci. **44**, 1133–1149 (2009)
W.R. Van Schmus, J.A. Wood, Geochim. et. Cosmochim. Acta **31**, 747–765 (1967)



Note

Characterization of kaolin from the Capim River region – Brazil

E. dos Santos ^{a,*}, R.B. Scorzelli ^a, L.C. Bertolino ^b, O.C. Alves ^c, P. Munayco ^a^a Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, CBPF Rua Dr. Xavier Sigaud 150, 22290-180 Rio de Janeiro/RJ, Brazil^b Centro de Tecnologia Mineral, CETEM Avenida Pedro Calmon 900, Ilha da Cidade Universitária, 21941-908, Rio de Janeiro/RJ, Brazil^c Universidade Federal Fluminense, UFF Outeiro de São João Batista s/n, Niterói, 24020-150 Rio de Janeiro/RJ, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 April 2011

Received in revised form 29 August 2011

Accepted 11 November 2011

Available online 7 December 2011

Keywords:

Kaolin
Characterization
Electron spin resonance
X-ray diffraction
⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy

ABSTRACT

Kaolin has been intensively used as an industrial mineral, mainly in the paper industry, as coating or filler material. In order to achieve the market requirements for this kind of use, there are several beneficiation processes that kaolin should pass, such as grain size classification, chemical bleaching and magnetic separation. In this work, mineralogical, chemical and physical characterizations were carried out in kaolin samples from the mined ore in Capim 1 deposit being commercially exploited by Pará Pigmentos S/A, before and after different steps of the industrial beneficiation processes. X-ray fluorescence and brightness measurement results indicate that all kaolin samples are typified by low iron content and high brightness grade. X-ray diffraction and scanning electron microscopy data exhibit kaolinite as the main mineral phase with minor amounts of quartz. The Hinckley index (> 1.06) as determined with XRD shows that all samples exhibit high structural order. From electron spin resonance and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy data we obtained essential information about the chemical nature of iron impurities. Results reveal that the highest improvement in kaolin properties is obtained when previous magnetic separation is included in the beneficiation.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Kaolin has been intensively used as an industrial mineral, mainly in the paper industry, as coating or filler material. For applications in paper production, high brightness grades are required. To reach the specification required by the market, it is necessary to eliminate impurities from kaolin, mainly iron oxides/hydroxides, through beneficiation processes. In this work, X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM/EDS), brightness measurements, electron spin resonance (ESR) and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy (⁵⁷Fe-MS) techniques were used in order to characterize kaolin from the state of Pará, Brazil, before and after different steps of industrial beneficiation.

2. Materials and methods

The mined kaolin in Pará state region, in the northern Brazil, occurs as a sedimentary (secondary) deposit. One of the most important mining companies in this region is Pará Pigmentos S/A (PPSA), located in the Capim River Basin, municipality of Ipixuna do Pará, in the northeastern Pará (Costa et al., 2009; Murray, 2007a, 2007b; Mussel et al., 2008).

Four kaolin samples (labelled K1, K2, K3 and K4) extracted from this mine, following criterion of different stratigraphic levels, as raw

materials and also after industrial processing, were accordingly analyzed (Table 1).

2.1. Brightness measurements

Brightness measurements were taken with a commercial colorimeter (Color Touch 2 – Technidyne) for pressed pellet samples.

2.2. XRD

XRD powder patterns were obtained with an X'Pert Pro (Panalytical) diffractometer with Cu-K α (40 kV/40 mA) tube, to assess the samples mineralogy (in the range of 8–80° 2 θ) and between 16 and 24° 2 θ for the determination of the structural order degree (Hinckley index (HI)).

2.3. SEM/EDS

SEM/EDS analyses were carried out with FEI QUANTA 400 microscope, operated at 25 kV, in powder samples coated with Ag.

2.4. XRF

The bulk chemical composition in samples melted with lithium tetraborate was performed with an XRF Philips PW2400 spectrometer.

* Corresponding author: Tel.: +55 21 2141 7306, +55 21 2141 7321.

E-mail address: edisanfi@cbpf.br (E. Santos).

Table 1

Identification of samples collected in different steps of beneficiation processes.

Samples ^a	Description
K1, K2, K3, K4	Not bleached
K1a, K2a, K3a, K4a	Bleached without magnetic extraction
K1b, K2b, K3b, K4b	Bleached after magnetic extraction
Kmag	Magnetic reject

^a Particle size distribution <44 µm.

2.5. ESR

The room temperature ESR powder spectra were recorded in an ESP300E spectrometer (Bruker) operated at X-band frequency (9.74 GHz). Microwave power 10 mW; magnetic field range 0–800 mT; modulation amplitude 1 mT and modulation frequency 100 kHz were the main spectroscopic parameters. The ESR spectra analyses were done with WinEPR (Bruker), Origin v8.1 and EasySpin (Stoll and Schweiger, 2006).

2.6. ^{57}Fe -MS

^{57}Fe -MS was performed in transmission mode using a 25 mCi ^{57}Co :Rh source and sinusoidal Doppler velocity regime. The NORMOS code (Brand, 1992) was used for numerical analyses of Mössbauer spectra.

3. Results

The kaolin samples before and after different steps of industrial beneficiation exhibit high brightness indexes (from 79.23 to 88.85% ISO) suggesting low iron content impurities even for the raw ore samples. The highest brightness improvement was obtained if magnetic extraction was included previously to bleaching with sodium dithionite (Na_2SO_4).

The SEM/EDS images of all samples exhibit kaolinite as the main mineral, occurring in isolated or agglomerated booklets, and quartz as an ancillary mineral.

The XRF chemical analysis shown in Table 2, indicates that kaolinite is, indeed, the main mineral phase (Costa et al., 2009; Murray, 2007b).

All XRD patterns are quite similar, confirming the occurrence of kaolinite as the dominant mineral phase in all kaolin samples (a typical one is indicated in Fig. 1). Hinckley index results (1.06 to 1.16) indicate high structural order degree (Brindley et al., 1986).

Since some residual iron still remains in the samples even after chemical bleaching or magnetic extraction followed by chemical

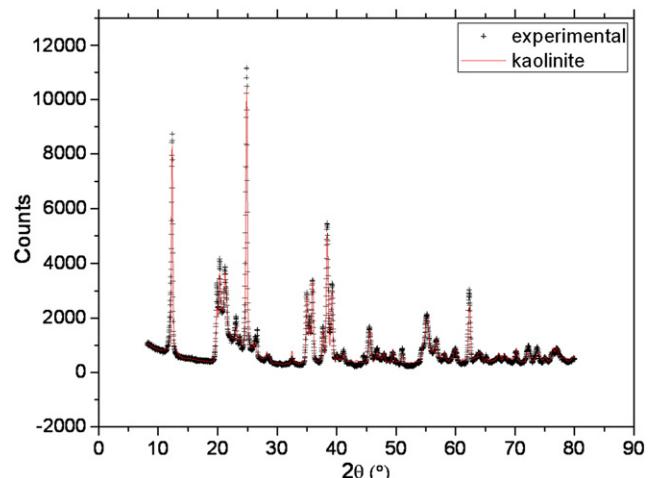


Fig. 1. XRD pattern of K1 sample, scan 8–80° 2θ. Cu-Kα (40 kV/40 mA).

bleaching, ESR and ^{57}Fe -MS measurements had to be performed, in order to access the nature and distribution of these iron impurities.

The room temperature ESR spectra for all samples exhibit similar features. We show only some selected spectra in Fig. 2. At low fields (<200 mT), two superimposed signals are associated to Fe^{3+} for Al^{3+} isomorphous substitution within kaolinite structure in two types of sites with different degrees of distortion; they were earlier reportedly referred to as $\text{Fe}_{(I)}$ and $\text{Fe}_{(II)}$ (Scorzelli et al., 2008). The $\text{Fe}_{(I)}$ site exhibits an isotropic signal centered at $g \sim 4.3$ whereas $\text{Fe}_{(II)}$ shows an anisotropic signal with resonances at $g_1 \sim 9.0$, $g_2 \sim 5.0$ and $g_3 \sim 3.5$. At high fields (320–350 mT), a narrow axial signal with $g_{\parallel} = 2.05$ and $g_{\perp} = 2.01$ attributed to radiation-induced defects (RID) (Clozel et al., 1994) was detected. All samples, except those subjected to magnetic separation (K1b, K2b, K3b and K4b), show an intense and broad linewidth ($\Delta H_{pp} > 100$ mT), centered at $g \sim 2.0$, due to clusters of Fe oxides and/or hydroxides (Bertolino et al., 2010). For $g \sim 9.0$ (except for K4, K4a and K4b samples), a broad signal probably due to magnetite and/or ilmenite (Guskos et al., 2002; McDonald et al., 1991) was observed.

Bleaching is not enough to remove all detected Fe oxides/hydroxides (Fig. 2b), only those samples subjected to previous magnetic separation (Fig. 2c) do not show the broad lines characteristic of Fe oxide/hydroxide, suggesting that removed iron occurs as individual grains trapped between kaolinite lamellae or covering kaolinite surface (Bertolino et al., 2010; Silva et al., 2009). The signal due to structural iron remains even after magnetic extraction and bleaching. The broad line signals at $g \sim 2$ and $g \sim 9$ were

Table 2

Chemical composition (wt.%).

Samples	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	P_2O_5	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	L.O.I ^a	Total
K1	38.23	46.39	0.93	0.97	0.08	0.03	0.11	0.07	0.15	13.85	100.65
K1a	38.66	47.06	0.70	0.08	0.06	0.04	0.10	0.06	0.05	13.76	100.57
K1b	41.70	43.66	0.42	0.05	0.06	0.04	0.04	0.06	0.04	14.05	100.12
K2	38.35	46.51	0.58	0.11	0.06	0.04	0.09	0.06	0.05	14.02	99.87
K2a	38.26	46.99	0.56	0.10	0.06	0.03	0.10	0.10	0.05	14.24	100.49
K2b	41.53	43.33	0.53	0.01	0.05	0.03	0.01	0.06	0.04	14.07	99.55
K3	38.10	47.77	0.54	0.14	0.07	0.04	0.12	0.07	0.05	13.75	100.65
K3a	38.36	47.10	0.63	0.10	0.06	0.03	0.07	0.07	0.05	13.85	100.32
K3b	42.33	43.37	0.56	0.06	0.05	0.03	0.06	0.05	0.05	13.83	100.39
K4	38.30	45.94	0.80	0.96	0.08	0.04	0.07	0.07	0.08	13.85	100.19
K4a	38.30	46.09	0.75	0.97	0.07	0.03	0.08	0.07	0.08	14.24	100.68
K4b	41.39	43.88	0.75	0.75	0.09	0.05	0.06	0.06	0.07	13.50	100.60

^a Loss on ignition.

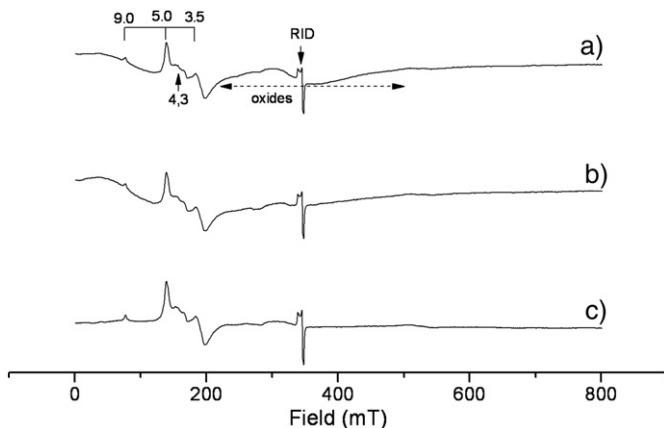


Fig. 2. Room temperature X-band ESR spectra: (a) K2, (b) K2a and (c) K2b samples. (RID: radiation-induced defects).

simulated and subtracted from the experimental data in order to obtain structural iron and RID signals without interference of the broad lines. Normalized intensity values to the total spectrum area (Table 3) indicate that all samples that were subjected to magnetic extraction show a signal reduction due to the removal of Fe oxides/hydroxides, followed by an increase of structural iron ($\text{Fe}_{(I)}$) and $\text{Fe}_{(II)}$) and RID signal intensities. These results show that beneficiation processes, mainly magnetic extraction followed by bleaching, play an important role in iron impurities removal.

Simulated ESR structural iron signal (Fig. 3) confirms replacement of structural Fe^{3+} for Al^{3+} in two octahedral sites with different degrees of coordination polyhedron distortion as it could be measured by the rhombicity parameter (λ) (Rudowicz and Madhu, 1999). $\text{Fe}_{(I)}$, with maximum rhombic character ($\lambda = 0.33$) while $\text{Fe}_{(II)}$ corresponds to a more axial distorted ($\lambda = 0.20$) site (Gaite et al., 1993).

The room temperature Mössbauer spectra of kaolin are characterized by poor statistics due to the low iron content (<1 wt.%) of the samples. A typical spectrum is shown in Fig. 4a. This spectrum exhibits two quadrupole doublets assignable to Fe^{3+} (isomer shift (δFe) = 0.33 mm/s, quadrupole splitting (Δ) = 0.63 mm/s) and Fe^{2+} (δFe = 1.31 mm/s, Δ = 2.10 mm/s), both in octahedral coordination. The Fe^{3+} and Fe^{2+} sites correspond to the substitution for Al^{3+} in kaolinite structure (Murad and Wagner, 1991; Scorzelli et al., 2008).

The Mössbauer spectra of the magnetic reject showed, besides Fe^{3+} and Fe^{2+} doublets, hematite (fitted with two magnetic components, Hem1 and Hem2) and goethite as the main Fe-bearing kaolin impurity (a typical spectrum is shown in Fig. 4b). The two magnetic components Hem1 (~51 T) and Hem2 (~49 T) can be understood as a simplified magnetic hyperfine field distribution ensuing from hematite of moderate crystallinity and/or significant Al substitution (Murad and Fabris, 2010; Mussel et al., 2008).

Table 3
ESR signal intensity (%)^a.

Samples	Structural Fe^{3+}	RID	Fe oxides (hydroxides)
K1	2.22	0.11	97.68
K1a	1.49	0.44	98.07
K1b	73.04	16.97	9.99
K2	8.57	2.37	89.07
K2a	8.44	1.65	89.81
K2b	75.95	16.63	7.41
K3	20.63	3.05	76.31
K3a	36.61	5.22	58.17
K3b	71.48	17.65	10.87
K4	50.69	10.32	38.98
K4a	63.21	12.62	24.17
K4b	63.52	13.43	23.05

^a Error = +/− 1%.

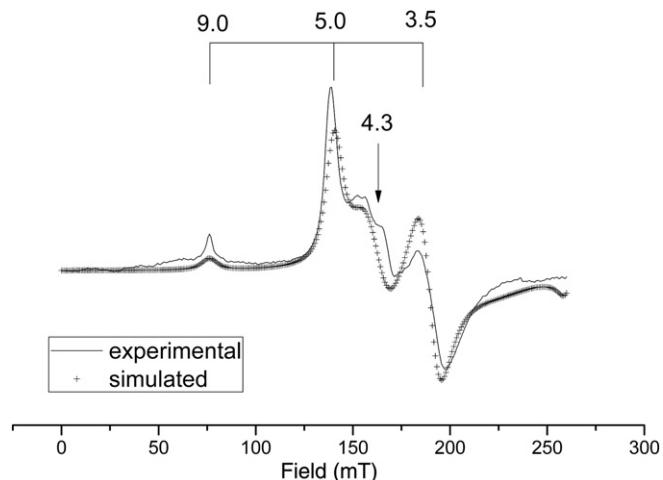


Fig. 3. Experimental (room temperature X-band spectrum) and simulated structural Fe^{3+} signal of K1b sample.

4. Conclusion

XRD and SEM/EDS results revealed kaolinite as the main mineral phase associated to quartz as ancillary mineral in these kaolin samples. XRF chemical analyses indicate that all samples are found to contain low Fe and Ti contents (<1%), in accordance with brightness index results. The Hinckley crystallinity index suggests that all kaolin samples are characterized by high structural order degree.

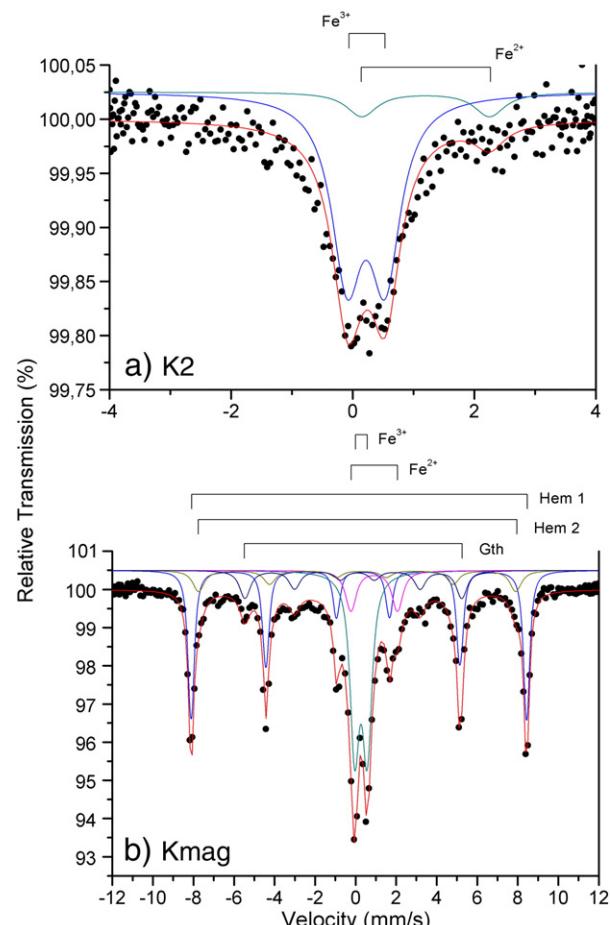


Fig. 4. Room temperature ${}^{57}\text{Fe}$ Mössbauer spectroscopy: (a) K2 and (b) Kmag samples. Hem = hematite, Gth = goethite.

The room temperature ESR spectra for kaolin samples exhibit, at low fields (<200 mT), two superimposed signals associated to isolated Fe^{3+} for Al^{3+} isomorphous substitution within the kaolinite structure in two types of sites referred to as $\text{Fe}_{(\text{I})}$, with maximum rhombic character ($\lambda = 0.33$), and $\text{Fe}_{(\text{II})}$, a more axial distorted site ($\lambda = 0.20$). At high fields (320–350 mT region), a narrow axial signal with $g_{\parallel} = 2.05$ and $g_{\perp} = 2.01$ attributed to radiation-induced defects (RID) can be detected. ESR results show that chemical treatment is not enough to remove all detected Fe oxides, the signal due to structural iron remains even after magnetic extraction and bleaching.

^{57}Fe Mössbauer spectroscopy of kaolin samples is in agreement with ESR results and provides important additional information. Besides structural Fe^{3+} , it was possible to detect Fe^{2+} doublets (not detected by ESR) associated to kaolinite.

From ESR and ^{57}Fe -MS results, it was possible to distinguish between iron in kaolinite structure and iron oxides/hydroxides particles trapped between kaolinite lamellae or covering its surface. Since structural iron cannot be removed by the beneficiation processes, the determination of iron site occupancy is essential to optimize these processes in the kaolin quality control in the industry, reducing operating costs and hazardous environmental impacts.

Acknowledgements

The authors are grateful to Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF/MCT) and to Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCT) for work support. E. dos Santos is indebted to CAPES for granting his Master fellowship at CBPF. R. B. Scorzelli acknowledges financial support from FAPERJ and CNPq.

References

- Bertolino, L.C., Rossi, A.M., Scorzelli, R.B., Torem, M.L., 2010. Influence of iron on kaolin whiteness: An electron paramagnetic resonance study. *Applied Clay Science* 49 (3), 170–175.
- Brand, R.A., 1992. Normos-90: Mössbauer Fitting Package User's Guide.
- Brindley, G.W., Kao, C.C., Harrison, J.L., Lipsicas, M., Raythatha, R., 1986. Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites. *Clays and Clay Minerals* 34 (3), 239–249.
- Clozel, B., Allard, T., Muller, J.P., 1994. Nature and stability of radiation-induced defects in natural kaolinites – new results and a reappraisal of published works. *Clays and Clay Minerals* 42 (6), 657–666.
- Costa, M.L., Sousa, D.J.L., Angelica, R.S., 2009. The contribution of lateritization processes to the formation of the kaolin deposits from eastern Amazon. *Journal of South American Earth Sciences* 27 (2–3), 219–234.
- Gaite, J.M., Ermakoff, P., Muller, J.P., 1993. Characterization and origin of two Fe^{3+} EPR spectra in kaolinite. *Physics and Chemistry of Minerals* 20 (4), 242–247.
- Guskos, N., Papadopoulos, G.J., Likodimos, V., Patapis, S., Yarmis, D., Przepiera, A., Przepiera, K., Majszczyk, J., Typek, J., Wabia, M., Aidinis, K., Drazek, Z., 2002. Photoacoustic, EPR and electrical conductivity investigations of three synthetic mineral pigments: hematite, goethite and magnetite. *Materials Research Bulletin* 37 (6), 1051–1061.
- McDonald, P.F., Parasiris, A., Pandey, R.K., Gries, B.L., Kirk, W.P., 1991. Paramagnetic resonance and susceptibility of ilmenite, FeTiO_3 crystal. *Journal of Applied Physics* 69 (2), 1104–1106.
- Murad, E., Wagner, U., 1991. Mössbauer spectra of kaolinite, halloysite and the firing products of kaolinite: new results and a reappraisal of published work. *Neues Jahrbuch für Miner. Abh* 162 (3), 281–309.
- Murad, E., Fabris, J.D., 2010. Kaolin mining and beneficiation: the role of iron. *Journal of Physics: Conference Series* 217 (1), 1–6.
- Mussel, W.N., Murad, E., Criscuolo, P.S.R., Pinheiro, P.G., Fabris, J.D., 2008. Variation of mineralogy during the beneficiation of Capim kaolin from Para, Brazil. *Clay Minerals* 43 (3), 381–391.
- Murray, H.H., 2007a. Mining, processing and applications of the Capim Basin kaolin, Brazil. *Clay Minerals* 42 (1), 145–151.
- Murray, H.H., 2007b. Applied Clay Mineralogy. Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite–Sepiolite, and Common Clays, 1st ed. Elsevier, Oxford. 189 pp.
- Rudowicz, C., Madhu, S.B., 1999. Orthorhombic standardization of spin-Hamiltonian parameters for transition-metal centres in various crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter* 11 (1), 273–287.
- Scorzelli, R.B., Bertolino, L.C., Luz, A.B., Duttine, M., Silva, F.A.N.G., Munayco, P., 2008. Spectroscopic studies of kaolin from different Brazilian regions. *Clay Minerals* 43 (1), 129–135.
- Silva, F.A.N.G., Luz, A.B., Sampaio, J.A., Bertolino, L.C., Scorzelli, R.B., Duttine, M., Silva, F.T., 2009. Technological characterization of kaolin: study of the case of the Borborema-Serido region (Brazil). *Applied Clay Science* 44 (3–4), 189–193.
- Stoll, S., Schweiger, A., 2006. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *Journal of Magnetic Resonance* 178 (1), 42–55.