

Amanda Araujo Tosi

**COMPARAÇÃO ENTRE A TÉCNICA DE CATODOLUMINESCÊNCIA
REALIZADA EM MICROSCÓPIO ÓTICO E EM MICROSSONDA
ELETRÔNICA NA CLASSIFICAÇÃO DE METEORITOS
CONDRÍTICOS NÃO EQUILIBRADOS DO TIPO 3**

Dissertação de Mestrado (Geologia)

UFRJ
Rio de Janeiro
2017



UFRJ

Amanda Araujo Tosi

**COMPARAÇÃO ENTRE A TÉCNICA DE CATODOLUMINESCÊNCIA REALIZADA
EM MICROSCÓPIO ÓTICO E EM MICROSSONDA ELETRÔNICA NA
CLASSIFICAÇÃO DE METEORITOS CONDRIÓTICOS NÃO EQUILIBRADOS DO
TIPO 3**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como requisito necessário à obtenção do grau de Mestre em Ciências (Geologia).

Área de concentração:

Geologia Regional e Econômica

Orientadores:

Julio Cezar Mendes – IGeo UFRJ

Maria Elizabeth Zucolotto – Museu Nacional UFRJ

Rio de Janeiro

Abril 2017

Amanda Araujo Tosi

Comparação entre a técnica de Catodoluminescência realizada em Microscópio Ótico e em Microsonda Eletrônica na classificação de Meteoritos Condriticos Não Equilibrados do Tipo 3 /

Amanda Araujo Tosi - Rio de Janeiro: UFRJ / IGeo, 2017.

xx, 145 f. : il., 5 apênd.; 30cm

Dissertação (Mestrado em Geologia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Programa de Pós-graduação em Geologia, 2017.

Orientador(es): Júlio Cezar Mendes, Maria Elizabeth Zucolotto

1. Geologia. 2. Geologia Regional e Econômica – Dissertação de Mestrado. I. Júlio César Mendes. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Programa de Pós-graduação em Geologia. III. Comparação entre a técnica de Catodoluminescência realizada em Microscópio Ótico (OM) e em Microsonda Eletrônica (EPMA) na classificação de Meteoritos Condriticos Não Equilibrados do Tipo 3.

Amanda Araujo Tosi

COMPARAÇÃO ENTRE A TÉCNICA DE CATODOLUMINESCÊNCIA REALIZADA
EM MICROSCÓPIO ÓTICO E EM MICROSSONDA ELETRÔNICA NA
CLASSIFICAÇÃO DE METEORITOS CONDRIÓTICOS NÃO EQUILIBRADOS DO
TIPO 3

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como requisito necessário à obtenção do grau de Mestre em Ciências (Geologia).

Área de concentração:

Geologia Regional e Econômica

Orientadores:

Julio Cesar Mendes – IGeo UFRJ

Maria Elizabeth Zucolotto – Museu Nacional UFRJ

Aprovada em: 17 / 04 / 2017

Por:

Presidente: Silvia Regina de Medeiros, IGeo - UFRJ

Isabel Pereira Ludka, IGeo - UFRJ

Hélio Salim Amorim, IF - UFRJ

UFRJ
Rio de Janeiro
2017

Dedico este trabalho, que tive um enorme prazer em fazer, ao meu marido e aos meus pais e irmã, pois são parte da minha vida e de todas as minhas escolhas. Não há nada que fazemos que não tenhamos compartilhado, e o amor que nos une nos faz mais forte e nos dá o incentivo para irmos além do que acreditamos ser capazes de alcançar.

Agradecimentos

O Meu agradecimento é primeiramente para os meus orientadores Júlio Mendes e Maria Elizabeth Zucolotto, por todo o suporte dado e a preocupação em me auxiliar no desenvolvimento deste trabalho. Realmente exercem o papel de orientar e dar diretrizes, acompanhando todo o processo, discutindo resultados e ajudando a superar os desafios.

À companheira de profissão Iara, por ser uma excelente profissional e me ajudar a desenvolver novas possibilidades de análise na Microsonda Eletrônica, inclusive novos meios que se tornaram importantes para a execução deste trabalho.

Ao meu esposo Luiz Castro e ao amigo e astrofotógrafo José Carlos Diniz, por me auxiliarem e passarem seus conhecimentos na utilização de programas de imagens que tratam os resultados obtidos.

À geóloga Isabel Ludka da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), por passar seu amplo conhecimento em química mineral e me auxiliar no entendimento da química dos meteoritos.

Ao Físico Hélio Salim, professor da UFRJ, por todas as valiosíssimas discussões sobre a metodologia aplicada neste trabalho, compartilhando seu vasto conhecimento e experiência.

Ao geólogo Fernando Vasques do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, pelos resultados obtidos em Microscópio Ótico, assim como pela sua disponibilidade e empenho para analisar as amostras com toda a qualidade técnica que é necessária. Meu agradecimento se estende ao geólogo Reiner Neumann, responsável pelo laboratório de catodoluminescência do CETEM, por viabilizar as análises necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Breno Leite, da empresa Jeol, por me dar todo suporte necessário para executar as primeiras análises de catodoluminescência na Microsonda Eletrônica.

Ao professor da Universidade do Havaí, Klaus Keil, por disponibilizar parte do seu tempo no Brasil para tirar dúvidas a respeito dos meteoritos, disponibilizar artigos pertinentes ao meu trabalho e discutir os resultados já obtidos.

Ao The Natural History Museum de Londres por ter cedido quatro de seus meteoritos mais importantes, para o desenvolvimento deste trabalho de dissertação.

E finalmente meu muito obrigada ao pesquisador do National Aeronautics and Space Administration (NASA) Derek Sears, pelo seu interesse em meu trabalho preliminar de comparação das técnicas de catodoluminescência, que fundamentou e justificou a realização da presente dissertação de mestrado.

A todos, o meu muito obrigada!

“Para poder fazer uma torta de maçãs do início, você deve antes criar o universo.”

Carl Sagan

Resumo

TOSI, Amanda Araujo. **Comparação entre a técnica de Catodoluminescência realizada em Microscópio Ótico (OM) e em Microsonda Eletrônica (EPMA) na classificação de Meteoritos Condriticos Não Equilibrados do Tipo 3.** Rio de Janeiro, 2017. xx, 145 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Há pouco mais de um século, os meteoritos se tornaram uma excelente fonte de informações a respeito da formação de toda a matéria que compõe o Sistema Solar. Para tal, é preciso estudar suas estruturas, propriedades químicas e físicas, assim como entender sua origem. Por esta razão, criou-se métodos para classificar os diferentes tipos de meteoritos que chegam à Terra. O presente trabalho tem como foco estudar uma das técnicas utilizadas como critério de classificação desses corpos, a catodoluminescência. Este estudo é direcionado na comparação de dois métodos diferentes para obter os resultados de catodoluminescência, sendo o mais utilizado a catodoluminescência acoplada ao Microscópio Ótico (CL-OM), que, até o presente momento, é a técnica mais usual para classificação dos meteoritos. O outro método consiste de uma catodoluminescência acoplada à Microsonda Eletrônica (CL-EPMA), sendo pouco aplicado aos estudos de tais materiais. Os quatro meteoritos selecionados para desenvolver o presente estudo são o Bishunpur, Chainpur, Mezo-Madaras e Hedjaz. Esta seleção foi baseada na origem primitiva desses corpos, pois todos são classificados como meteoritos condriticos não-equilibrados ou Tipo 3, de acordo com a classificação petrográfica dos condritos. No esquema desenvolvido para identificação, a técnica da catodoluminescência se aplica apenas à classificação deste tipo primitivo de meteoritos, onde é possível, através de seu resultado, analisar diferentes graus de metamorfismo termal experimentados por esses corpos. Após todo o trabalho de comparação entre as imagens de CL obtidas por ambas as técnicas, pode-se afirmar que os resultados de CL-EPMA mostraram boa eficiência quanto a obtenção de sinal catodoluminescente através da Microsonda Eletrônica. A maioria das cores observadas em CL-OM foram observadas em CL-EPMA, com algumas exceções. No âmbito quantitativo, a CL-EPMA gerou respostas próximas ou iguais às obtidas em CL-OM. Com isso, a comparação aqui presente mostrou a viabilidade de aplicar a técnica de CL-EPMA para detecção de diferentes graus de metamorfismo térmico de meteoritos primitivos e a possibilidade de contribuir nas futuras classificações petrográficas dos mesmos, criando desta maneira, uma metodologia paralela à já amplamente utilizada.

Palavras-chave: Catodoluminescência; Meteoritos; Microsonda Eletrônica

Abstract

TOSI, Amanda Araujo. **Comparison between the Cathodoluminescence technique performed in Optical Microscope (OM) and Electron Microprobe (EPMA) in the classification of Unequilibrated Ordinary Chondrites Meteorites of Type 3.** Rio de Janeiro, 2017. xx, 145 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Just over a century ago, meteorites have become an excellent source of information regarding to the formation of all material that makes up the Solar System. Indeed, it is necessary to study their structures, chemical and physical properties, as well as understanding their origin. For this reason, several methods have been developed to classify the distinct types of meteorites that reach the Earth. The focus of this present work is to study one of the techniques used as a criterion for classification of these bodies, cathodoluminescence. The study is aimed at comparing two distinct methods to obtain the cathodoluminescence results, being the most applied method the cathodoluminescence attached to an Optical Microscope, where up to date, the meteorites are classified according to this technique. The other method consists of a cathodoluminescence attached to an Electron Microprobe, however this technique has not still been fully applied to the study of such materials. The four meteorites selected to develop this study are Bishunpur, Chainpur, Mezo-Madaras and Hedjaz. This selection was based on the primitive origin of these bodies, which all of them are classified as Unequilibrated Chondrites or Type 3, according to the petrographic classification of the chondrites. Into this scheme of classification, the cathodoluminescence technique is just used to classify this kind of primitive meteorites, where it is possible through its results analyzing mild degrees of thermal metamorphism experienced by these celestial bodies. After all comparison between CL images got through both techniques, it is possible to claim that the CL-EPMA results show up good efficiency in detecting cathodoluminescence signal by Electron Microprobe. The most of colors observed in CL-OM were seen in CL-EPMA, although some exceptions. By a quantitative way, the CL-EPMA produced near or the same answers of CL-OM. Thereby the present comparison work showed the feasibility of applying the CL-EPMA technique to detect different degrees of thermal metamorphism of primitive meteorites and the possibility of contributing to the future petrographic classifications of these materials, creating a parallel methodology to that already widely used.

Key Words: Cathodoluminescence, Meteorites, Electron Microprobe

Lista de Figuras

Figura 1: Microscópio Ótico do CETEM para análise de catodoluminescência e equipamento de CL onde são ajustadas as condições da análise.....	5
Figura 2: Microsonda Eletrônica do LABSONDA-UFRJ com o detector de catodoluminescência acoplado.	7
Figura 3: Filtros RGB utilizados na análise da catodoluminescência em Microsonda Eletrônica e o Sistema RGB que forma as demais cores.	7
Figura 4: Utilização do software Maxim DL 5 para obter imagens coloridas através das imagens L-RGB.....	7
Figura 5: Classificação atual dos meteoritos..	14
Figura 6: Formação dos côndrulos que dão origem aos meteoritos condríticos	16
Figura 7: Alguns exemplos dos diferentes tipos de textura encontrados nos côndrulos..	19
Figura 8: Fotomicrografia em Luz Transmitida, mostrando matrizes de diferentes meteoritos condríticos	20
Figura 9: Grãos de olivina com formatos irregulares – Agregados Ameboides de Olivina (AOA)	21
Figura 10: Exemplo de Inclusões de CAIs no meteorito Allende (CV)	22
Figura 11: Mapas composicionais dos elementos Mg, Ca e Al em diferentes meteoritos condríticos obtidos em Microscópio Eletrônico	23
Figura 12: Ilustração de como os tipos petrográficos de 3 a 6 podem ter sido formados dentro de um mesmo corpo parental e como podem ser agrupados dentro de um mesmo meteorito	26
Figura 13: Gráficos mostrando a relação entre a percentagem de Fe metálico e FeO nas diferentes classes condríticas.....	31
Figura 14: Diagramas composicionais do piroxênio e olivina	31
Figura 15: Histograma mostrando o conteúdo de faiálita (Fa) da matriz como uma função do tipo petrográfico.	36
Figura 16: Triângulo de Fases entre o quartzo (Q), albita (Ab) e anortita (An), evidenciando a maior presença de feldspatos anortíticos nos tipos petrográficos mais baixos e feldspatos albiticos nos tipos petrográficos mais equilibrados.	36

Figura 17: Histograma mostrando a distribuição de Cr_2O_3 nas olivinas de 22 Conditos Ordinários Não-Equilibrados	38
Figura 18: Esquema de formação de luminescencia baseado nos três processos principais para geração de luminescência.....	41
Figura 19: Representação esquemática dos sinais gerados pelo bombardeamento de raios catódicos incidentes em uma amostra.....	42
Figura 20: Espectro Eletromagnético contendo as diferentes radiações que variam desde os raios Gama até as ondas de Rádio.....	43
Figura 21: Representação esquemática do processo resultante do bombardeamento de elétrons.	44
Figura 22: Esquema para ilustrar a formação das bandas a partir dos subníveis atômicos, usando o exemplo de um metal	47
Figura 23: Esquema para ilustrar a diferença de energia existente entre a Banda de Valência e a Banda de Condução dos diferentes materiais.....	47
Figura 24: Mecanismos para geração da catodoluminescência devido a processos de recombinação em semicondutores e isolantes.....	48
Figura 25: Instrumentação básica da EPMA utilizada - Marca Jeol, modelo JXA 8230	51
Figura 26: Representação esquemática do Espectrômetro para catodoluminescência	52
Figura 27: Representação esquemática dos principais modos de obtenção da catodoluminescência com o sistema pancromático.....	53
Figura 28: Representação esquemática do detector pancromático utilizado na EPMA JEOL-JXA8230	54
Figura 29: Instrumentação básica de um Microscópio Ótico com seus principais acessórios.....	55
Figura 30: Representação esquemática da vista transversal dos sistemas de obtenção da CL mais utilizados em Microscópio Petrográfico Ótico, Techosyn e Luminoscope. O sistema Technosyn é o utilizado no microscópio Petrográfico de CETEM. Fonte: Boggs & Krinsley, 2006.....	57
Figura 31: Representação esquemática de um microscópio ótico e de um microscópio eletrônico, comparando seus componentes básicos e principalmente sua resposta.	58

Figura 32: Resumo dos resultados de catodoluminescência nos meteoritos Bishunpur, Chainpur, Mezo-Madaras e Hedjaz, com as respectivas técnicas analíticas e a comparação com a literatura	64
Figura 33: Catodoluminescência do Meteorito Bishunpur em Microscópio Ótico (CL-OM).....	65
Figura 34: Catodoluminescência do Meteorito Bishunpur em Microscópio Ótico – CETEM (CL-OM).	66
Figura 35: Catodoluminescência do Meteorito Bishunpur em Microsonda Eletrônica - UFRJ (CL-EPMA)..	66
Figura 36: Resultados de catodoluminescência com os filtros L-RGB do meteorito Bishunpur analisado em Microsonda Eletrônica	67
Figura 37: Catodoluminescência do Meteorito Chainpur em Microscópio Ótico (CL-OM).....	68
Figura 38: Catodoluminescência do Meteorito Chainpur em Microscópio Ótico – CETEM (CL-OM)	69
Figura 39: Catodoluminescência do Meteorito Chainpur em Microsonda Eletrônica - UFRJ (CL-EPMA)	69
Figura 40: Resultados de catodoluminescência com os filtros L-RGB do meteorito Chainpur analisado em Microsonda Eletrônica.....	70
Figura 41: Catodoluminescência do Meteorito Mezo-Madaras em Microscópio Ótico (CL-OM).....	71
Figura 42: Catodoluminescência do Meteorito Mezo-Madaras em Microscópio Ótico – CETEM (CL-OM).....	72
Figura 43: Catodoluminescência do Meteorito Mezo-Madaras em Microsonda Eletrônica - UFRJ (CL-EPMA).....	72
Figura 44: Resultados de catodoluminescência com os filtros L-RGB do meteorito Mezo-Madaras analisado em Microsonda Eletrônica.	73
Figura 45: Catodoluminescência do Meteorito Hedjaz em Microscópio Ótico (CL-OM).....	74
Figura 46: Catodoluminescência do Meteorito Hedjaz em Microscópio Ótico – CETEM (CL-OM)	75

Figura 47: Catodoluminescência do Meteorito Hedjaz em Microsonda Eletrônica - UFRJ (CL-EPMA)	75
Figura 48: Resultados de catodoluminescência com os filtros L-RGB do meteorito Hedjaz analisado em Microsonda Eletrônica.	76
Figura 49: Gráfico de comparação das quantidades de côndrulos classificados nos Grupos de CL de acordo com as cores de catodoluminescência obtidas em CL-OM e CL-EPMA.	80
Figura 50: Imagens de catodoluminescência dos côndrulos mostrando as variações que acompanham o metamorfismo	82
Figura 51: Representação esquemática da relação metamórfica proposta entre os Grupos de CL nos meteoritos condriticos dos tipos petrográficos 3.0 a 5	83
Figura 52: Gráfico adaptado de Akridge <i>et al.</i> (2004) contendo os Índices de Cor dos condritos ordinários.	86
Figura 53: Côndrulo do meteorito Bishunpur.	90
Figura 54: Côndrulo do meteorito Chainpur.	90
Figura 55: Côndrulo do meteorito Hedjaz.	91
Figura 56: Côndrulo do meteorito Mezo-Madaras.	91
Figura 57: Gráfico da Eficiência Quântica da fotomultiplicadora Hamamatsu modelo R955P em função do comprimento de onda	93
Figura 58: Faixas de Comprimento de onda dos quatro filtros L-RGB da marca Astronomik modelo Typ 2c e a quantidade de transmissão de sinal de cada filtro ...	94
Figura 59: Côndrulo do meteorito Mezo-Madaras. Analisado em CL-OM e CL-EPMA	96
Figura 60: Análise quantitativa com detector EDS no côndrulo do Mezo-Madaras...	97
Figura 61: Região selecionada do meteorito Bishunpur para comparação de condições analíticas e razão de cor RGB.....	99

Lista de Tabelas e Quadros

Tabela 1: Esquema de classificação dos côndrulos baseado na textura, elaborado por Gooding e Keil (1981), e os dois esquemas de classificação dos côndrulos baseados em sua composição química.....	18
Tabela 2: Sistema de classificação dos condritos desenvolvido por Van Schmus e Wood (1967), contendo os dez critérios originais utilizados para a criação dos seis tipos petrográficos.....	25
Tabela 3: Critérios utilizados para a classificação petrográfica dos meteoritos condriticos do tipo 3 a 6, de acordo com a nova subclassificação criada por Sears <i>et al.</i> (1980).....	29
Tabela 4: Comparação entre o Microscópio Eletrônico (SEM-CL) e o Microscópio Ótico (CL microscope) na obtenção de catodoluminescência	61
Tabela 5: Quantidade de côndrulos nos Grupos de CL baseados nas cores de catodoluminescência obtidos em CL-OM e CL-EPMA nos meteoritos Bishunpur, Chainpur, Hedjaz e Mezo-Madaras.....	79
Tabela 6: Quantidade de côndrulos nos Grupos CL nos resultados de CL-EPMA e nos resultados de Sears <i>et al.</i> (1992) dos meteoritos Bishunpur, Chainpur e Hedjaz.	84
Tabela 7: Média das quantidades de pixels Azul e Vermelho dos meteoritos Bishunpur, Chainpur, Hedjaz e Mezo-Madaras disponíveis na literatura e obtidos nos resultados de CL-OM e CL-EPMA, com seus respectivos Índices de Cor (IC)	86
Quadro 1: Meteoritos utilizados para o estudo de catodoluminescência com suas respectivas classificações petrográficas encontradas em <i>The Meteoritical Bulletin Database</i>	4
Quadro 2: Os tipos petrográficos dos condritos e os agentes de alteração químicos e de metamorfismo termal	27
Quadro 3: Cores observadas nos resultados de catodoluminescência do meteorito Bishunpur obtidos em CL-OM e CL-EPMA	67
Quadro 4: Cores observadas nos resultados de catodoluminescência do meteorito Chainpur obtidos em CL-OM e CL-EPMA	70
Quadro 5: Cores observadas nos resultados de catodoluminescência do meteorito Mezo-Madaras obtidos em CL-OM e CL-EPMA.....	73

Quadro 6: Cores observadas nos resultados de catodoluminescência do meteorito Hedjaz obtidos em CL-OM e CL-EPMA	76
Quadro 7: Grupos de CL definidos em termos da catodoluminescência emitida e da composição da mesostasis	78

Lista de Siglas e Abreviações

µm: Micrômetro

A: Ampère

AOA: Agregados Ameboides de Olivina

BC: Banda de Condução

BSE: Backscattered Electrons (Elétrons Retroespalhados)

BV: Banda de Valência

CAIs: Inclusões Refratárias

CETEM: Centro de Tecnologia Mineral

CL: Catodoluminescência

CL-EPMA: Catodoluminescência em Microsonda Eletrônica

CL-OM: Catodoluminescência em Microscópio Ótico

Ddp: Diferença de Potencial

E: Enstatita

EDS: Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia de Dispersão de Energia)

EPMA: Electron Microprobe Micro Analyser (Microsonda Eletrônica)

ETR: Elementos Terra Rara

Fa: Faialita

Fo: Forsterita

Fs: Ferrosilita

IC: Índice de Cor

KeV: Quilo Elétron-Volt

LRGB: Luminance, Red, Green, Blue (Luminância, Vermelho, Verde, Azul)

mA: Miliampère

MET: Microscópio Eletrônico de Transmissão

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura

mm: Milímetro

MMC: Mínimo Múltiplo Comum

mseg: Milissegundo

nA: Nanoampère

nm: Nanômetro

OC: Ordinary Chondrites (Condritos Ordinários)

OM: Optical Microscope (Microscópio Ótico)

PMD: Percent Mean Deviation (Porcentagem da Média de Desvio Padrão)

PMT: Photomultiplier (Fotomultiplicadora)

RF: Razão Fotoelétrica

SE: Secondary Electrons (Elétrons Secundários)

TL: Termoluminescência

UFRJ: Universidade Federal do Rio de Janeiro

UOC: Unequilibrated Ordinary Chondrites (Condritos Ordinários Não Equilibrados)

UV: Ultravioleta

VIS: Visível

WDS: Wavelength Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia Dispersiva de Comprimento de Onda)

SUMÁRIO

Agradecimentos.....	vi
Resumo.....	ix
Abstract.....	x
Lista de Figuras.....	xi
Lista de Tabelas e Quadros.....	xv
Lista de Siglas e Abreviações.....	xvii
SUMÁRIO.....	xix
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	3
1.2 Metodologia.....	4
1.3 Estrutura e Organização.....	9
2. METEORITOS.....	11
2.1 Definição.....	11
2.2 Origem.....	11
2.3 Classificação.....	12
2.4 Meteoritos Condriticos.....	15
2.4.1 Definição de Condritos.....	15
2.4.2 Formação dos Condritos.....	15
2.4.3 Os principais componentes dos Condritos.....	17
2.4.3.1 Côndrulos.....	17
2.4.3.2 Matriz.....	20
2.4.3.3 Agregados Ameboides de Olivina (AOAs).....	21
2.4.3.4 Inclusões ricas em Ca e Al – CAIs.....	22
2.4.4 Classificação Petrográfica dos Condritos.....	23
2.5 Condritos Ordinários.....	30
2.5.1 Condritos Ordinários Não Equilibrados.....	32
2.5.2 Os efeitos do Metamorfismo Termal nos Condritos Ordinários Não Equilibrados.....	33
2.5.2.1 Efeitos Termais na Matriz finamente granulada.....	34
2.5.2.2 Efeitos Termais nos Minerais Silicáticos dos Côndrulos.....	35
3. CATODOLUMINESCÊNCIA.....	40
3.1 Definição.....	40
3.2 Geração da Catodoluminescência.....	40
3.3 Fatores que influenciam a geração da Catodoluminescência.....	44

3.4	A Teoria que explica a emissão de Catodoluminescência	45
4.	INSTRUMENTAÇÃO	49
4.1	Microsonda Eletrônica	49
4.1.1	Catodoluminescência acoplada à Microsonda Eletrônica	51
4.2	Microscópio Ótico	54
4.2.1	Catodoluminescência acoplada ao Microscópio Ótico	55
4.3	Comparação entre Microscópio Eletrônico e Microscópio Ótico na obtenção de Catodoluminescência	57
5.	RESULTADOS	63
5.1	Meteorito Bishunpur LL 3.1	65
5.2	Meteorito Chainpur LL 3.4	68
5.3	Meteorito Mezo-Madaras L 3.7	71
5.4	Meteorito Hedjaz L 3.7-6	74
6.	DISCUSSÃO	77
6.1	Catodoluminescência nos Côndrulos	77
6.2	Índice de Cores dos Meteoritos	85
6.3	Os Minerais e a CL dos Meteoritos	87
6.4	A Razão Fotoelétrica para geração de imagens RGB	92
6.5	A Mudança de Condição Analítica	95
6.5.1	Condição analítica: 20 KeV e 7×10^{-8} A.....	96
6.5.2	Condição analítica: 20 KeV e 7×10^{-10} A	98
7.	CONCLUSÃO	100
8.	COLOR ELECTRON MICROPROBE CATHODOLUMINESCENCE OF BISHUNPUR METEORITE COMPARED WITH THE TRADITIONAL OPTICAL MICROSCOPY METHOD – REVISTA ESCOLA DE MINAS (REM)	103
9.	REFERÊNCIAS	114
	Apêndice A – Classificação dos Côndrulos do Bishunpur	118
	Apêndice B – Classificação dos Côndrulos do Chainpur	120
	Apêndice C – Classificação dos Côndrulos do Mezo-Madaras	122
	Apêndice D – Classificação dos Côndrulos do Hedjaz.....	124

1. INTRODUÇÃO

Há milênios o homem tenta desvendar os mistérios que envolvem a formação da Terra, do Sistema Solar e de todo o Universo. As primeiras teorias que se tem conhecimento foram feitas por filósofos da Grécia antiga, como Platão, Aristóteles, Pitágoras, entre outros, que tentavam explicar a origem de *todas as coisas*, do Universo, que para eles se resumia apenas ao Sistema Solar, onde tais explicações eram embebidas de teologias e filosofias, porém muito menos científicas. Ao longo dos últimos séculos, teorias embasadas em dados coletados, previsões matemáticas e observações registradas tornaram-se mais frequentes, tornando o estudo de *todas as coisas* mais próximo de uma realidade comprovável, assim, adentrando o mundo das Ciências. Nomes tais como de Isaac Newton, Albert Einstein, Edwin Hubble, entre outros, são referência quando se trata de explicar o Universo. Deste modo, as ciências químicas, físicas, geológicas e da astronomia se unem e se empenham em decifrar cada vestígio de formação do Universo, datado até então com 13,8 bilhões de anos.

Um dos principais vestígios, que promove um melhor entendimento de como o Sistema Solar, seus planetas e inúmeros corpos existentes foram formados, são os meteoritos. Estes corpos celestes, que penetram a atmosfera terrestre e tem matéria suficiente para ultrapassar tal barreira atmosférica e atingir o solo, são considerados pelos cientistas verdadeiros guardiões da história de formação, pois preservam em seu corpo a composição inicial dos tempos primórdios do Sistema Solar. A questão mais fascinante é que todo esse conjunto precioso de informações chega à Terra de forma materializada, diferente de quase todas as observações e estudos do Universo, que são feitos à distância na unidade de anos-luz, bastando aos cientistas apenas procurar tais mensageiros em meio à vastidão terrestre.

Por esta razão, cada meteorito encontrado é considerado fundamental para o aprofundamento do conhecimento científico, sendo, desta forma, estudado com uma riqueza de detalhes devido à disponibilidade de técnicas analíticas mais avançadas, a fim de entender sua origem e, por conseguinte, estabelecer uma classificação adequada.

A história da classificação dos meteoritos data oficialmente de 1860 (Briceno, 2012) quando foi elaborada a primeira compilação dos meteoritos, até então conhecidos, de acordo com suas características texturais e mineralógicas. Contudo, esta classificação tornou-se facilmente obsoleta e, posteriormente, mais cientistas empenhavam-se em torná-la mais completa e detalhada. Porém, foi com o advento da técnica de Microsonda Eletrônica em 1950, que a classificação dos meteoritos evoluiu de maneira significativa, principalmente no campo da química mineral, sendo possível, inclusive, a detecção de elementos traços. Desde então, com o auxílio de outras técnicas, como a análise de isótopos, difração de raios X, microscopia em luz refletida e transmitida e análise de catodoluminescência, foi possível criar um amplo e consistente sistema de classificação para os meteoritos, o qual é utilizado nos dias atuais.

Sendo assim, tais métodos deram suporte para a criação de diferentes grupos e subgrupos de meteoritos existentes, baseados em suas características primitivas (meteoritos condríticos) ou diferenciados quimicamente (meteoritos acondríticos), composição química e mineralógica, graus metamórficos e origem dos corpos parentais (planetas, luas, asteroides ou cometas).

No presente trabalho, a técnica utilizada como foco de estudo é a catodoluminescência (CL). Esta técnica, que consiste na emissão de luz visível por minerais em resposta a um feixe de elétrons incidentes (Huss *et al.*, 2006), foi primeiramente utilizada em 1879 por Willian Crookes (Pagel *et al.*, 2000) que utilizou um microscópio Ótico para observar as cores emitidas pelo sulfeto de cálcio sintético bombardeado por um raio catódico. Porém, em 1965, tais resultados de CL foram obtidos utilizando uma Microsonda Eletrônica (Remond *et al.*, 2000) e, em 1966, Geake e Walker utilizaram a técnica de catodoluminescência para estudar rochas lunares e meteoritos (Ramseyer & Mullis, 2000). Apenas em 1992, os resultados de CL em Microscópio Ótico (CL-OM) foram utilizados por Derek Sears (Lauretta *et al.*, 2006) como método de subclassificação de meteoritos condríticos.

Este novo método de classificação é amplamente utilizado quando se deseja estudar e classificar um meteorito, principalmente os recém encontrados. Desta maneira, ao estudar um meteorito caído no Brasil, em 2013, recentemente classificado como Vicência (Keil *et al.*, 2015), o laboratório de Microsonda

Eletrônica da UFRJ (LABSONDA) atuou em algumas análises prévias para classificação, entre elas, a análise de catodoluminescência acoplada à Microsonda Eletrônica (CL-EPMA) a fim de obter maiores informações a respeito do novo meteorito. Contudo, esta técnica de CL-EPMA nunca antes fora utilizada como método de classificação de meteoritos, sendo empregada apenas a técnica de CL-OM até então. Baseado nas informações obtidas em Tosi *et al.* (2013), Derek Sears propôs um trabalho de comparação entre as duas técnicas com a finalidade de avaliar a possível utilização da CL-EPMA em futuras classificações de meteoritos.

1.1 Objetivos

O objetivo principal desta dissertação de mestrado é desenvolver análises de CL-EPMA em quatro meteoritos condríticos, todos pertencentes ao Tipo 3 petrográfico, segundo classificação oficial encontrada em *Meteoritical Bulletin Database*, e comparar seus resultados com os já obtidos em CL-OM, que são utilizados para a classificação oficial, assim como comparar com os resultados obtidos em CL-OM realizado no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

Tem-se também como objetivo a comparação de ambas as técnicas analíticas, CL-OM e CL-EPMA, a fim de esclarecer os pontos positivos e negativos de cada técnica para o estudo tanto de meteoritos quanto dos mais variados tipos de materiais geológicos.

De acordo com tal objetivo, o trabalho visa estudar a viabilidade de emprego da classificação desenvolvida por Sears *et al.* (1992), mas através de resultados obtidos pela técnica CL-EPMA, com a finalidade principal de criar um método similar de classificação dos meteoritos através das análises de catodoluminescência em Microsonda Eletrônica. Além de proporcionar um método paralelo ao já existente, estende-se aos usuários de CL-EPMA, como o LABSONDA-UFRJ, a possibilidade de trabalhar com tal forma de classificação nos futuros meteoritos a serem analisados e/ou descobertos.

Um aperfeiçoamento da técnica de CL-EPMA, ao estudar suas respostas de acordo com o metamorfismo sofrido pelos meteoritos, pode, posteriormente,

aprofundar ainda mais o entendimento sobre o metamorfismo de rochas terrestres e difundir a técnica de catodoluminescência na área de Geociências.

Uma das maiores vantagens de obter imagens de CL-EPMA é a possibilidade de comparar seu resultado com os demais resultados adquiridos através da técnica de Microsonda eletrônica, como as imagens eletrônicas de elétron secundário e elétrons retroespalhados, assim como as análises químicas quantitativas de detectores EDS e/ou WDS. Dessa maneira, a EPMA poderá reunir em uma só técnica, um conjunto significativo de informações importantes para a classificação de meteoritos, como também informações para o estudo dos materiais geológicos.

1.2 Metodologia

Primeiramente, a seleção dos quatro meteoritos condriticos utilizados neste trabalho (Quadro 1) - Bishunpur, Chainpur, Mezo-Madaras e Hedjaz – teve como critério utilizado o fato de todos já terem sido amplamente estudados em diversos trabalhos publicados internacionalmente, inclusive através de análise de catodoluminescência em Microscópio Ótico, servindo como parâmetro fundamental para as comparações analíticas.

Quadro 1: Meteoritos utilizados para o estudo de catodoluminescência com suas respectivas classificações petrográficas encontradas em *The Meteoritical Bulletin Database*.

METEORITOS	
NOME	Classificação Petrográfica
BISHUNPUR	LL 3.1
CHAINPUR	LL 3.4
MEZO-MADARAS	L 3.7
HEDJAZ (Brecha)	L 3.7 - 6

As amostras foram enviadas pelo *The Natural History Museum* de Londres devidamente laminadas e polidas, não havendo a necessidade de prepará-las para análise. Os únicos procedimentos realizados antes de analisar os meteoritos foram limpar as amostras e metalizar a sua superfície com carbono. As amostras foram colocadas em uma câmara de metalização da marca JEOL modelo JEE-420 com dois filamentos de grafite como material que promove a metalização quando aplicada uma ddp (diferença de potencial) entre os tais filamentos. Esta etapa é importante, pois evita o acúmulo de elétrons na superfície da amostra que está sendo analisada,

porque a metalização existente permite que a corrente de elétrons flua de maneira contínua entre o filamento catódico, a amostra e o aterramento da corrente elétrica.

As primeiras análises executadas foram feitas em CL-OM, no Centro de Tecnologia Mineral, utilizando o equipamento da marca ZEISS modelo AXIO IMAGER 2, com a fonte de raios catódicos da marca CITL modelo MK5-2 e câmera da marca ZEISS modelo AXIOCAM HRc, para registro das imagens obtidas e salvas como arquivo digital (Figura 1). As condições analíticas foram aceleração dos raios catódicos com aproximadamente 15 keV e corrente com aproximadamente 0,7 mA (7×10^{-4} A) (Akridge *et al.*, 2004). As lâminas foram analisadas de forma a cobrir toda a área que continha o meteorito, porém foi necessária a obtenção de diversas imagens com o resultado da catodoluminescência nas diferentes regiões da amostra, pois a magnificação mínima do microscópio era de 50X, o que restringe o campo de visão a pequenas áreas. As imagens obtidas foram registradas através de uma câmera digital adaptada ao microscópio. Após a obtenção de CL em pequenas regiões do meteorito, as mesmas foram unificadas de maneira a formar uma única imagem com o resultado de catodoluminescência, possibilitando evidenciar as diversas cores emitidas. Os programas de imagem utilizados foram *ADOBE-BRIDGE CS6-64bit* para agrupar as fotos e *ADOBE-PHOTOSHOP CS6-64bit* para finalizar o tratamento da imagem.



Figura 1: À esquerda - Microscópio Ótico do CETEM com compartimento especial para análise de catodoluminescência. À direita: Equipamento de catodoluminescência onde são ajustadas as condições da análise.

Os mesmos meteoritos foram submetidos à análise de CL-EPMA no LABSONDA-UFRJ, após as análises em Microscópio Ótico. A Microsonda Eletrônica é da marca JEOL modelo JXA8230, o sistema pancromático de catodoluminescência é JEOL modelo XM-Z09013TPCL e o detector de sinal

luminescente é uma fotomultiplicadora modelo R955P da marca HAMAMATSU (Figura 2). As primeiras condições analíticas foram aceleração dos raios catódicos com aproximadamente 15 keV, corrente com aproximadamente 70 nA (7×10^{-8} A) e um tempo de leitura de 2 mseg/pixel. Como o resultado da CL-EPMA é pancromático, assim como qualquer imagem obtida em microscópio eletrônico, para obter as cores das diferentes faixas de energia do visível no espectro eletromagnético foi preciso executar quatro análises separadamente em cada meteorito, utilizando os filtros L-RGB da marca ASTRONOMIK modelo Typ 2C (Figura 3). O filtro L é o de Luminância, cuja função é o de recuperar sinais de baixa energia, perdidos quando utilizados os filtros RGB; o filtro R (Red) é o filtro que permite apenas a radiação eletromagnética do vermelho alcançar o detector ($\lambda = 600-660$ nm); o filtro G (Green) permite a passagem apenas dos comprimentos de onda do verde ($\lambda = 460-640$ nm); e o filtro B (Blue) permite a passagem da radiação compreendida no azul ($\lambda = 380-540$ nm).

Cada análise de CL executada em Microsonda Eletrônica foi programada para varrer automaticamente toda a área da lâmina que continha o meteorito, sem a necessidade de analisar pequenas áreas separadamente, mesmo sendo de 40X a magnificação mínima da EPMA. Obtidos os resultados com os diferentes filtros, as imagens foram combinadas para gerar uma imagem L-RGB, com a finalidade de observar as cores de luminescência emitida pelos minerais. O software Maxim DL 5, o mesmo programa usado no campo da astrofotografia, foi utilizado para executar esta tarefa de somar as imagens L-RGB, no qual é possível definir uma razão entre as imagens L, R, G e B geradas por tais filtros (Figura 4).

A proporção aplicada em cada filtro, ou seja, a razão definida para os filtros RGB foi fixada em: R = 35, G = 30 e B = 20. O valor de L é relativo, pois ele tem a função apenas de realçar as cores, melhorando a nitidez das mesmas. A esta razão definida e aplicada neste trabalho, deu-se o nome de Razão Fotoelétrica (RF), devido à resposta luminescente da fotomultiplicadora utilizada na EPMA ter uma máxima eficiência com filtro Azul, enquanto a resposta em filtro vermelho é menos intensa. No capítulo “Discussões” será detalhado como esta razão foi encontrada.



Figura 2: Microsonda Eletrônica do LABSONDA-UFRJ com o detector de catodoluminescência acoplado. Em destaque à direita é mostrado onde ocorrem as trocas dos filtros L-RGB.



Figura 3: À Esquerda: filtros RGB utilizados na análise da catodoluminescência em Microsonda Eletrônica. À Direita: o Sistema RGB que forma as demais cores.

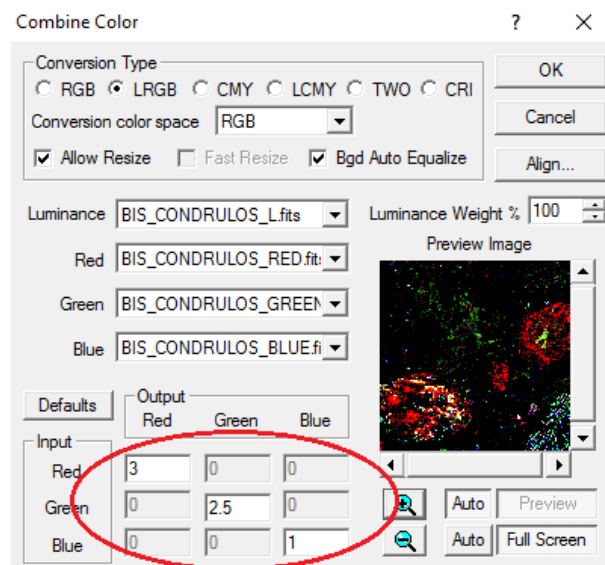


Figura 4: Utilização do software Maxim DL 5 para obter imagens coloridas através da opção Combinação de Cores. As imagens obtidas pelos 4 filtros L-RGB na CL-EPMA são somadas, e neste programa é possível atribuir uma razão entre eles a fim de se aproximar da cor real obtida em CL-OM.

Obtidos os resultados de catodoluminescência em ambas as técnicas, a etapa seguinte do trabalho foi de comparação. Assim, primeiramente foram comparados os resultados de CL-OM obtidos na literatura com os resultados de CL-OM gerados pela catodoluminescência do CETEM. Esta primeira análise é considerada importantíssima, pois era preciso avaliar se os resultados eram reproduzíveis em Microscópio Ótico, para então poder compará-los com a CL gerada em Microsonda Eletrônica. Importante ressaltar que mesmo se tratando dos mesmos meteoritos, as laminas analisadas em Akridge *et al.* (2004) são diferentes das enviadas para o presente estudo, tornando-se mais uma razão para tal comparação.

A primeira comparação feita a partir dos resultados obtidos de CL em OM e EPMA foi relacionada à classificação dos côndrulos, uma vez que esta classificação descrita em Sears *et al.* (1992) e DeHart *et al.* (1992) se baseia inteiramente nas cores emitidas por cada côndrulo (mineral e mesostasis) e auxilia no método de classificação dos meteoritos.

Outro método de comparação foi o quantitativo, utilizando a razão entre as quantidades de pixels azuis e vermelhos em toda a região do meteorito, o que possibilitou gerar um Índice de Cor ($IC = n^{\circ} \text{ pixel azul} / n^{\circ} \text{ pixel vermelho}$), como determinado em Akridge *et al.* (2004). Para essa quantificação, foi utilizado o programa de imagens FIJI, onde uma área da imagem foi selecionada e em seguida escolhida a opção análise de *Histograma*. Nesta opção, a informação sobre a média de quantidade de pixels é fornecida, assim como o valor de desvio padrão. Uma ressalva sobre esta etapa é que nas imagens geradas em CL-OM foi preciso escolher a opção *Separar Canais* (RGB) para, assim, proceder com a contagem de pixel, pois os resultados de CL-EPMA já tinham sido gerados separadamente.

Ademais, foram feitas análises químicas quantitativas de alguns côndrulos em cada meteorito, cujo critério de escolha foi a cor emitida pelos minerais e mesostasis, assim como alguns outros côndrulos que não apresentaram luminescência. A intenção foi de entender melhor a química intrínseca nos minerais e na sua respectiva luminescência, comparando com possíveis razões encontradas na literatura. A análise química foi feita em Microsonda Eletrônica, utilizando detectores WDS (*Wavelength Dispersive Spectroscopy*) com 15 KeV de tensão aplicada, corrente de 20 nA e 1 μm de diâmetro do feixe eletrônico.

Por fim, foram realizadas mudanças nas condições analíticas em EPMA com o intuito de verificar possíveis variações no sinal luminescente. A primeira mudança foi no valor de tensão de aceleração do feixe aplicado ao filamento de tungstênio, anteriormente de 15 KeV, sendo ajustado para 20 KeV. Neste caso, a corrente se manteve a mesma (70 nA). O segundo teste foi realizado com alterações no valor de tensão e corrente do feixe, com valores de 20 KeV e 7 nA, respectivamente.

1.3 Estrutura e Organização

Nesta dissertação, a comparação das respostas luminescentes dos meteoritos primitivos, quando submetidos a um feixe catódico em um Microscópio Ótico e em um Microscópio Eletrônico, é feita através da seguinte organização:

Capítulo 1: Resumo da ideia e dos objetivos do presente trabalho, com o intuito de explicitar ao leitor e aos interessados no tema a possibilidade de se obter “cores reais” nas análises de catodoluminescência, mesmo utilizando um microscópio cujo sinal é puramente eletrônico. Ademais, a outra razão para a obtenção dessas cores é por elas serem fundamentais no estudo e classificação dos meteoritos primitivos;

Capítulo 2: Explicação sobre o que são meteoritos, sua origem, composição e como se dá sua classificação;

Capítulo 3: Compreende os princípios básicos e os fatores que influenciam a geração de catodoluminescência em um determinado material, como nos meteoritos rochosos aqui estudados;

Capítulo 4: Aborda as técnicas analíticas empregadas para obter os sinais luminescentes dos meteoritos cujos equipamentos utilizados são basicamente uma fonte de raios catódicos acoplada a um Microscópio Ótico petrográfico e uma Microsonda Eletrônica que possui uma fotomultiplicadora acoplada, na qual transforma sinal luminoso em eletrônico;

Capítulo 5: Apresenta os resultados da catodoluminescência em imagens, onde é feito basicamente uma comparação entre os resultados dos mesmos meteoritos aqui estudados disponíveis na literatura e os resultados obtidos através das análises realizadas para este trabalho;

Capítulo 6: Desenvolvimento de toda discussão acerca dos resultados expostos no capítulo anterior com análises feitas através de gráficos e tabelas.

Aborda possíveis causas da não compatibilidade de resultados, assim como as futuras tentativas para aperfeiçoar a nova técnica que se deseja empregar;

Capítulo 7: Apresenta a conclusão feita após este trabalho de comparação;

Capítulo 8: Refere-se ao artigo submetido à Revista Escola de Minas (REM), com o título *Color Electron Microprobe Cathodoluminescence of Bishunpur Meteorite Compared with the Traditional Optical Microscopy method*;

Capítulo 9: Por fim, as referências citadas no corpo principal da presente dissertação.

2. METEORITOS

2.1 Definição

Como definição, meteoritos são objetos naturais do espaço extraterrestre que caem sobre a Terra e constituem as rochas mais antigas e primitivas do Sistema Solar (Scorzelli *et al.*, 2010). Estes objetos, ao penetrarem a atmosfera terrestre, com tamanho e resistência suficiente para sobreviver à queima como meteoro, atingem a superfície, havendo a possibilidade de recuperá-lo (Zucolotto *et al.*, 2013).

Esses objetos viajantes do espaço são geralmente meteoroides, asteroides ou cometas, que ao longo do seu percurso podem colidir com a Terra. Nestas colisões, muitas vezes a atmosfera terrestre se encarrega de “bloquear” a entrada destes corpos, queimando-os e destruindo-os antes que alcancem a superfície da Terra. Contudo, alguns desses corpos conseguem vencer esta barreira e chegam ao solo, denominando-se meteoritos.

Devido ao fenômeno sonoro e luminoso durante sua entrada na Terra, os meteoritos podem ser localizados e recuperados após a sua queda, sendo então chamados de *Quedas (Fall)*. Quando os meteoritos são encontrados, sem a observação de sua queda, são chamados de *Achados (Find)* (Briceno, 2014).

2.2 Origem

A maioria dos meteoritos caídos na Terra provém do Cinturão de Asteroides, que orbita entre os planetas Marte e Júpiter. Porém, também já foram encontrados meteoritos originados da superfície de Marte e da Lua (Scorzelli *et al.*, 2010).

De acordo com dados fornecidos pelo *Meteoritical Bulletin Database*, na data 03/03/2017, quase 56 mil meteoritos foram recuperados na Terra, onde 99,8% deste total são oriundos de asteroides e apenas 0,2% correspondem a meteoritos oriundos de Marte e da Lua. A datação dos meteoritos asteroidais encontra-se em torno de 4,5 a 4,6 bilhões de anos, sendo esta a mesma idade da formação do Sistema Solar. Afirma-se que o estudo dos meteoritos tem muito a dizer a respeito das condições iniciais e dos processos envolvidos durante o evento de formação de tal sistema planetário, como as idades e composição dos sólidos, a natureza do material

orgânico, as temperaturas atingidas na superfície e interior dos asteróides, assim como o grau de choque e impacto sofrido por esses corpos.

Sendo assim, os meteoritos são classificados de acordo com seu tamanho, natureza química, textura, entre outros fatores, que serão vistos a seguir.

2.3 Classificação

A classificação atual dos meteoritos teve seu início em 1860 quando Gustav Rose do Museu Mineralógico da Universidade de Berlin e Nevil Maskelyne do *British Museum* começaram a organizar em grupos os meteoritos encontrados de acordo com sua mineralogia, petrografia e textura (Briceno, 2012). A principal diferença entre as primeiras classificações feitas e as atuais é a possibilidade de se encontrar elementos traços dentro das composições mineralógicas, assim como fazer estudos da composição isotópica dentro dos minerais, graças ao avanço das técnicas analíticas. Logo, o principal objetivo da taxonomia dos meteoritos é agrupá-los de maneira a se compreender melhor sua origem e relações.

Esta evolução analítica levou a um novo esquema de classificação e atualmente os meteoritos são primeiro separados em *Diferenciados* ou *Não Diferenciados* quimicamente, sendo em seguida divididos de acordo com sua composição mineralógica e petrológica. Assim, de acordo com a composição, os meteoritos são classificados em *Sideritos* (metálicos), *Siderólitos* (rochosos e metálicos – mistos) e *Aerólitos* (rochosos).

De acordo com sua petrografia, eles foram divididos em *Condritos* e *Não-Condritos*, sendo este último subdividido em *Acondritos Diferenciados* e *Acondritos Primitivos*. Desta maneira, cada um desses tipos foi subdividido em classes e algumas destas foram subdivididas em grupos menores, com propriedades distintas (Figura 5).

Os meteoritos rochosos (aerólitos) são divididos em 2 classes, *Condritos* e *Não-Condritos*, sendo o primeiro subdividido em 15 grupos: 8 de *Condritos Carbonáceos* (CI, CM, CO, CV, CK, CR, CH, CB); 3 de *Condritos Ordinários* (LL, L, H); 2 de Enstatita Condrito (EH, EL); e os *R* e *K* Condritos (Weisberg *et al.*, 2006). A classe dos condritos representa o material típico da Nebulosa Solar primitiva e a sua

composição química indica em que parte da nebulosa tais meteoritos foram formados, pois a Nebulosa Solar não era homogênea como se imaginava antigamente.

A classe dos *Não-Condritos* é dividida em *Acondritos Primitivos* e *Acondritos Diferenciados*. Os *Acondritos Primitivos* representam uma provável recristalização ou resíduos de um baixo grau de metamorfismo por fusão parcial dos condritos e incluem os grupos Acapulcoitos, Lodranitos, Winonaitos e os grupos de sideritos com inclusões silicáticas IAB e IIICD. Por sua vez, os *Acondritos Diferenciados* são resultantes de um processo metamórfico com elevado grau de fusão dos condritos, onde foi possível haver diferenciação química dos corpos parentais (Weisberg *et al.*, 2006). Desta forma, os acondritos foram subdivididos de acordo com a origem de seus corpos parentais diferenciados, tais como asteroides, Marte ou Lua. Estes podem ser siderólitos diferenciados, típicos de manto planetário (Palasitos e Mesosideritos) ou sideritos diferenciados, típicos de núcleo planetário (Zucolotto *et al.*, 2013).

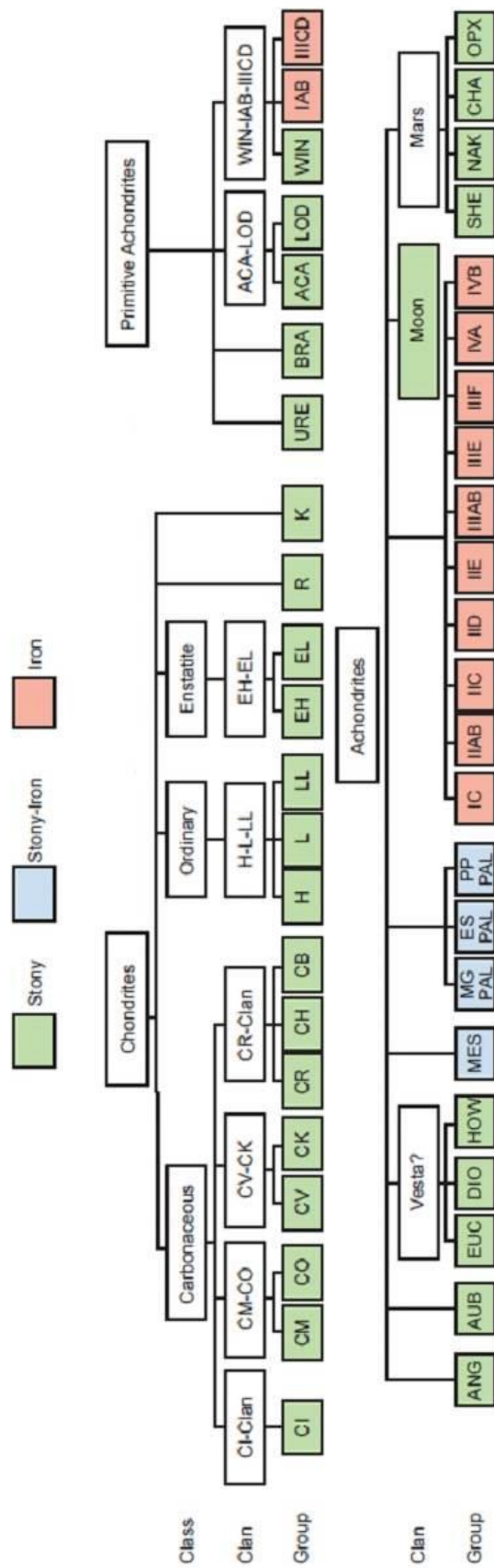


Figura 5: Classificação atual dos meteoritos. Fonte: Snelling, 2014.

2.4 Meteoritos Condriticos

O trabalho aqui desenvolvido tem como um dos focos principais o estudo dos meteoritos condriticos, com ênfase nos Condritos Ordinários Não-Diferenciados. Por esta razão, os Condritos, assim como a classe dos Condritos Ordinários, serão abordados com mais detalhes nos tópicos que se seguem.

2.4.1 Definição de Condritos

Em meio às definições encontradas na literatura, Wood (1988) resumiu os Condritos como sendo meteoritos rochosos com composição ultramáfica, textura de agregados de cõndrulos, matriz e inclusões refratárias com idade que remetem ao início da formação do Sistema Solar, em torno de 4,55 bilhões de anos, representando aproximadamente 87% dos meteoritos caídos na Terra.

Desta forma, os meteoritos condriticos consistem de quatro principais componentes, sendo eles: os cõndrulos, matriz vítrea, agregados ameboides de olivina (AOAs) e inclusões refratárias, as quais são ricas em elementos tipo cálcio (Ca) e alumínio (Al), mais conhecidos como CAIs (Krot *et al.*, 2009). Acredita-se que estes componentes foram formados separadamente no disco proto-planetário e foram capazes de guardar as propriedades físico-químicas da região do disco onde eles foram formados (Weisberg *et al.*, 2006).

2.4.2 Formação dos Condritos

No início do processo que deu origem ao Sol e a todo seu sistema planetário, existiam apenas poeira cósmica e gás formando a Nebulosa Solar, sendo resultante da explosão de uma Supernova cujas partículas sofreram fusão, pelo aumento de temperatura.

Segundo Jones *et al.* (2005), o sólido precursor era composto de agregados que incluíam uma mistura de finos grãos de silicatos, óxidos, metal Fe-Ni, sulfetos e carbono, assim como grãos grossos de silicatos. Todo esse agregado de material era chamado de *dustballs*. Contudo, devido a este material ter sido fundido e recristalizado, não é possível saber se eram materiais amorfos ou cristalizados. Desta maneira, com a fusão parcial alguns desses grãos permaneceram,

principalmente as olivinas porfiríticas, como relíquias de grãos com química e isotopia diferente, enquanto outros novos foram formados a partir do resfriamento rápido do material fundido, formando, assim, côndrulos compostos sobretudo de olivinas e/ou piroxênios e metais Fe-Ni, por terem resistido à fusão, e mesostasis (vidro) (Figura 6).

Também de acordo com Jones *et al.* (2005), a composição química desses côndrulos mostra uma variedade na quantidade de elementos refratários (Ca, Al, Ti e REE), siderólitos como Fe, Ni e Co, e outros elementos como Mn, Na, K. Esta composição foi provavelmente modificada durante os eventos de formação dos côndrulos pelo comportamento de sistema aberto. Muitos dos materiais nos côndrulos apresentam evidências de aquecimento de pelo menos duas vezes. A diversidade nos precursores dos côndrulos pode ser atribuída à agregação aleatória de diversos grãos de minerais, assim como progressivas mudanças na composição do sólido com o tempo e/ou região da Nebulosa Solar.

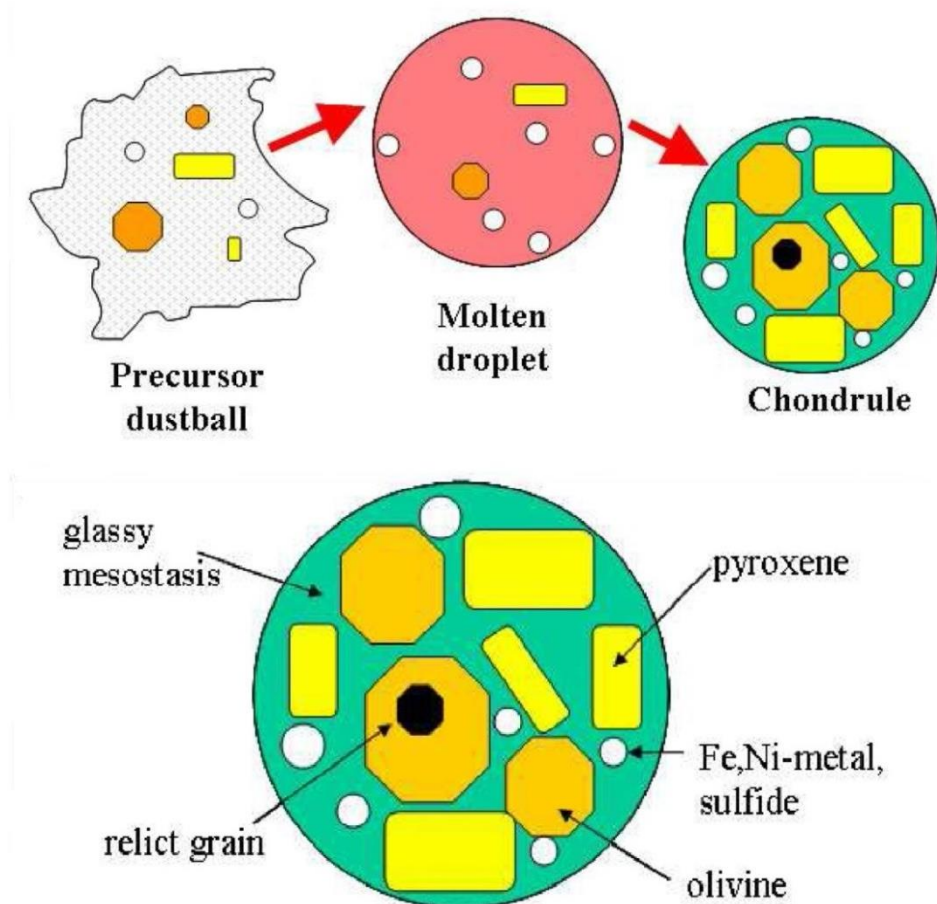


Figura 6: Formação dos côndrulos que dão origem aos meteoritos condriticos. Fonte: Jones *et al.*, 2005.

Até o momento, esta teoria tem sido a mais provável para explicar a origem dos condritos e que, de acordo com a química e os eventos termais experimentados, gerou os diferentes grupos de condritos.

2.4.3 Os principais componentes dos Condritos

2.4.3.1 Côndrulos

Os côndrulos são frequentemente reconhecidos como objetos silicáticos, quase circulares, de tamanho milimétrico, formados basicamente de olivina e piroxênio e mesostasis feldspática. Contudo Hutchison (2004) os definiu genericamente como objetos que foram completamente ou parcialmente fundidos antes ou durante o período de acreção que levou à formação dos condritos, sem ponderar tamanhos e formatos. Porém, existem condritos que não possuem côndrulos (Zucolotto *et al.*, 2013).

Como visto anteriormente, os côndrulos são constituídos principalmente por minerais máficos, como as olivinas e os piroxênios (Figura 7), e possuem características de rochas ígneas, pois foram formados de partículas fundidas ou semifundidas cuja forma esférica ou semiesférica sugere que os côndrulos se formaram de aglomerados de partículas que foram aquecidos, fundiram-se e, posteriormente, foram resfriados rapidamente em forma esférica devido à ausência de gravidade. Dessa forma, os côndrulos podem ser definidos também como produtos da fusão e do rápido esfriamento de grãos de poeira que se encontravam na Nebulosa Solar. Os côndrulos também possuem, em meio aos minerais máficos, uma estrutura vítrea ou mesostásica, sendo esta o último material intersticial formado nas rochas ígneas (Briceno, 2012).

Os côndrulos podem apresentar uma grande variedade de texturas como, por exemplo, as Olivinas Barradas, os Piroxênios Radiais, os Côndrulos Porfiríticos e os Côndrulos Vítreos (Scorzelli *et al.*, 2010). Assim, Gooding & Keil (1981) classificaram os côndrulos de acordo com a textura encontrada dentro deles. Desta maneira, foi proposta a classificação apresentada na Tabela 1.

Contudo, a classificação dos côndrulos não podia se basear apenas pelas suas texturas. Por esta razão, após a classificação criada por Gooding & Keil (1981), dois outros esquemas de classificação para os côndrulos foram elaborados. Sendo

assim, um deles leva em consideração o conteúdo de FeO nos côndrulos, enquanto o outro leva em consideração a abundância dos principais minerais silicáticos dos meteoritos (olivina e piroxênio) (Tabela 1).

Tabela 1: Esquema de classificação dos côndrulos baseado na textura, elaborado por Gooding e Keil (1981), e os dois esquemas de classificação dos côndrulos baseados em sua composição química. Fonte: Laurretta *et al.*, 2006

Textural Classification			
Abbreviation	Abundance in OCs (%)		Texture
POP	47–52		Porphyritic, both olivine and pyroxene
PO	15–27		Porphyritic, dominated by olivine (>10/1 by volume)
PP	9–11		Porphyritic, abundant pyroxene (>10/1 by volume)
RP	7–9		Radial pyroxene
BO	3–4		Barred olivine
CC	3–5		Cryptocrystalline
GOP	2–5		Granular olivine-pyroxene
M	<1		Metallic

Compositional Classification			
Type	Silicate Composition	Subtype	Silicate Abundances
I	FeO-poor (Fo, En > 90)	A	Abundant olivine (>80 vol%)
		AB	Intermediate abundances of olivine and pyroxene
II	FeO-rich (Fo, En < 90)	B	Abundant pyroxene (>80 vol%)

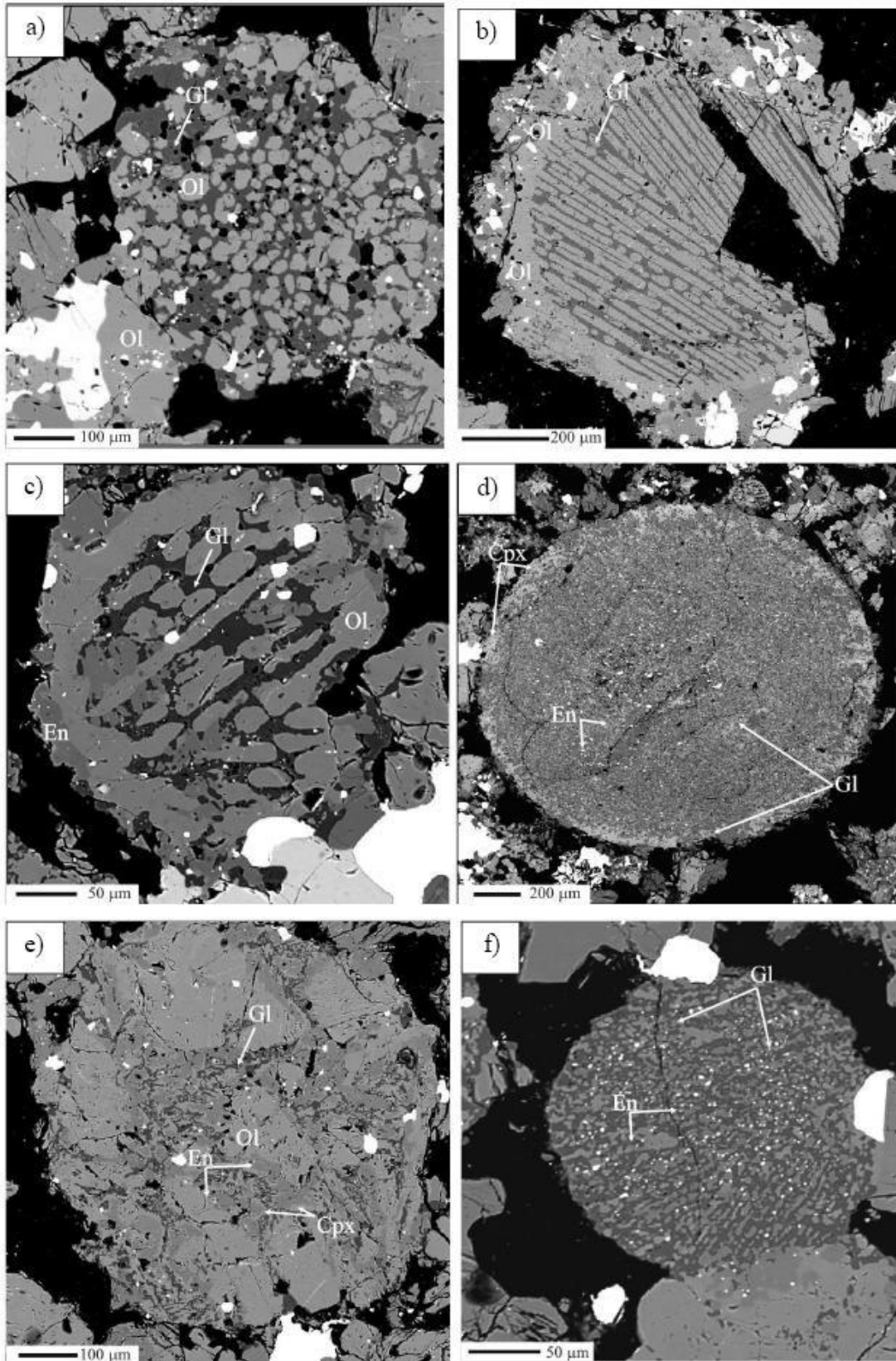


Figura 7: Alguns exemplos dos diferentes tipos de textura encontrados nos côndrulos. a) GO: Olivina Granular; b) e c) BO: Olivina Barrada; d) CC: Criptocristalina; e) POP: Olivina-Piroxênio Porfir tico; f) RP: Piroxênio Radial. Fonte: Reyes-Salas *et al.*, 2010.

2.4.3.2 Matriz

A matriz dos meteoritos possui uma mineralogia diversificada, sendo uma combinação de silicatos, óxidos, sulfetos, metais de ferro-níquel, matéria orgânica (nos carbonáceos) e vidro. Geralmente, a matriz é opaca quando se observa os Condritos através de microscopia ótica com luz transmitida, isto porque os minerais que os compõe são microcristais com tamanhos entre 5 μm e 10 nm que bordejam os cêntrulos, CAIs e outros componentes dos Condritos (Briceno, 2012). Durante os processos de metamorfismo a elevadas temperaturas, a matriz dos Condritos pode se recristalizar e passar a ter grãos maiores, tornando-se, assim, menos opaca à luz do microscópio ótico, como indicado na Figura 8.

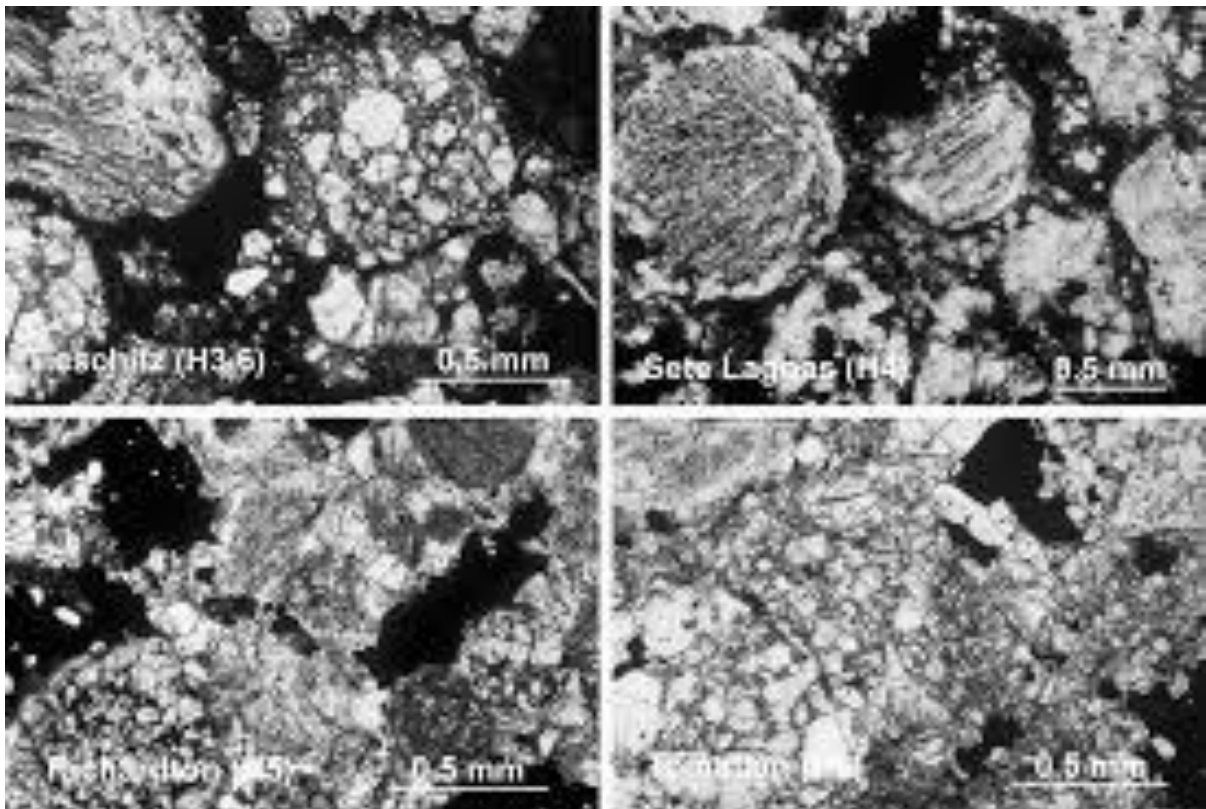


Figura 8: Fotomicrografia em Luz Transmitida, mostrando matrizes de diferentes meteoritos condríticos. Nas duas fotos superiores, é possível observar uma matriz opaca no entorno dos cêntrulos bem definidos. Quando submetidos ao metamorfismo termal, os meteoritos condríticos apresentam cêntrulos menos definidos e sua matriz se torna menos opaca devido a recristalização dos seus minerais, como ilustrado nas duas fotos inferiores. Fonte: Huss et al., 2006

2.4.3.3 Agregados Ameboides de Olivina (AOAs)

Os Agregados Ameboides de Olivina (AOAs) consistem predominantemente de grãos de olivina e possuem formatos irregulares (Figura 9). Baseando-se em suas texturas, Grossman & Steele (1976) sugeriram que os AOAs foram primariamente sólidos condensados da Nebulosa Solar que retinham informações sobre o ambiente da recém-formada nebulosa. Indo mais além, devido às olivinas serem o mais abundante mineral dos meteoritos condríticos, os AOAs são uma das mais apropriadas amostras para entender a evolução dos materiais sólidos no início da formação do Sistema Solar (Imai, 2002). Diferentemente dos CAIs e dos côndrulos, os AOAs não mostram diferenças mineralógicas e isotópicas entre os grupos, provendo desta forma um excelente guia para o estudo das alterações dos meteoritos e dos seus componentes. Eles possuem uma composição intermediária entre os objetos considerados mais velhos (CAIs) e os côndrulos ferromagnéticos de volatilidade moderada, que são considerados mais novos, sugerindo que os AOAs sejam um elo entre os dois objetos e pudessem ser o material sólido que se acretou e, posteriormente, fundiu-se para gerar os côndrulos (Briceno, 2012).

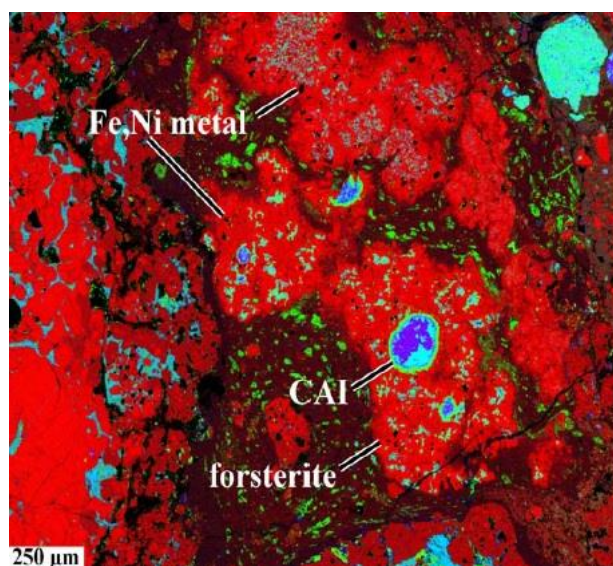


Figura 9: Grãos de olivina com formatos irregulares – Agregados Ameboides de Olivina (AOA) mostrado em vermelho. Fonte: Krot, 2014.

2.4.3.4 Inclusões ricas em Ca e Al – CAIs

As inclusões ricas em Ca e Al (CAIs) são clastos com tamanhos variando entre milímetros e alguns centímetros, possuindo formatos irregulares cuja química e mineralogia os distinguem de outros componentes condríticos (Figuras 10 e 11). Os CAIs são os componentes condríticos mais antigos conhecidos formados na Nebulosa Solar, isto porque possuem composições isotópicas incomuns (em particular, magnésio e oxigênio) e sugerem uma origem em resíduos pré-solares (Mc Pherson, 2005).

Existe uma ampla diversidade nos tipos de CAIs, seja por diferentes composições mineralógica, estrutura e tamanho. Os minerais típicos que são encontrados nos CAIs são espinélios do tipo $MgAlO_4$, melilita em solução sólida ($Ca_2Al_2SiO_7$ - $Ca_2MgSi_2O_7$), hibonita ($CaMg_xTi_xAl_{12-2x}O_{19}$, onde $x < 1$), anortita ($CaAl_2Si_2O_8$), solução sólida de piroxênio ($CaMgSi_2O_6$ - $CaAl_2SiO_6$ - $CaTi^{+4}Al_2O_6$ - $CaTi^{+3}AlSiO_6$), perovskita ($CaTiO_3$) e, menos comum, a grossita ($CaAl_4O_7$) e o corundum (Al_2O_3) (Mc Pherson, 2005).

Os CAIs têm sido encontrados em todos os tipos de Condritos, exceto nos meteoritos carbonáceos do tipo CI. Contudo, os CAIs são mais abundantes nos Condritos Carbonáceos do que nos Condritos Ordinários ou Enstatitas (Briceno, 2012).



Figura 10: Exemplo de Inclusões de CAIs no meteorito Allende (CV). São as inclusões brancas irregulares presentes em meio a matriz cinza do meteorito. Fonte: Meteoritical Bulletin Database Webpage - https://www.lpi.usra.edu/meteor/get_original_photo.php?recno=5627972

Assim, de maneira geral, os CAIs e as AOA's consistem em minerais estáveis a uma temperatura superior a 1.400K, enquanto os côndrulos e a matriz consistem em minerais menos refratários, ou seja, que não são estáveis em elevadas temperaturas (Krot *et al.*, 2009). Isto é considerado como uma evidência de que CAIs e AOA's foram os primeiros minerais a se formarem na Nebulosa Solar (Krot *et al.*, 2009), uma vez que a temperatura inicial na Nebulosa era extremamente alta.

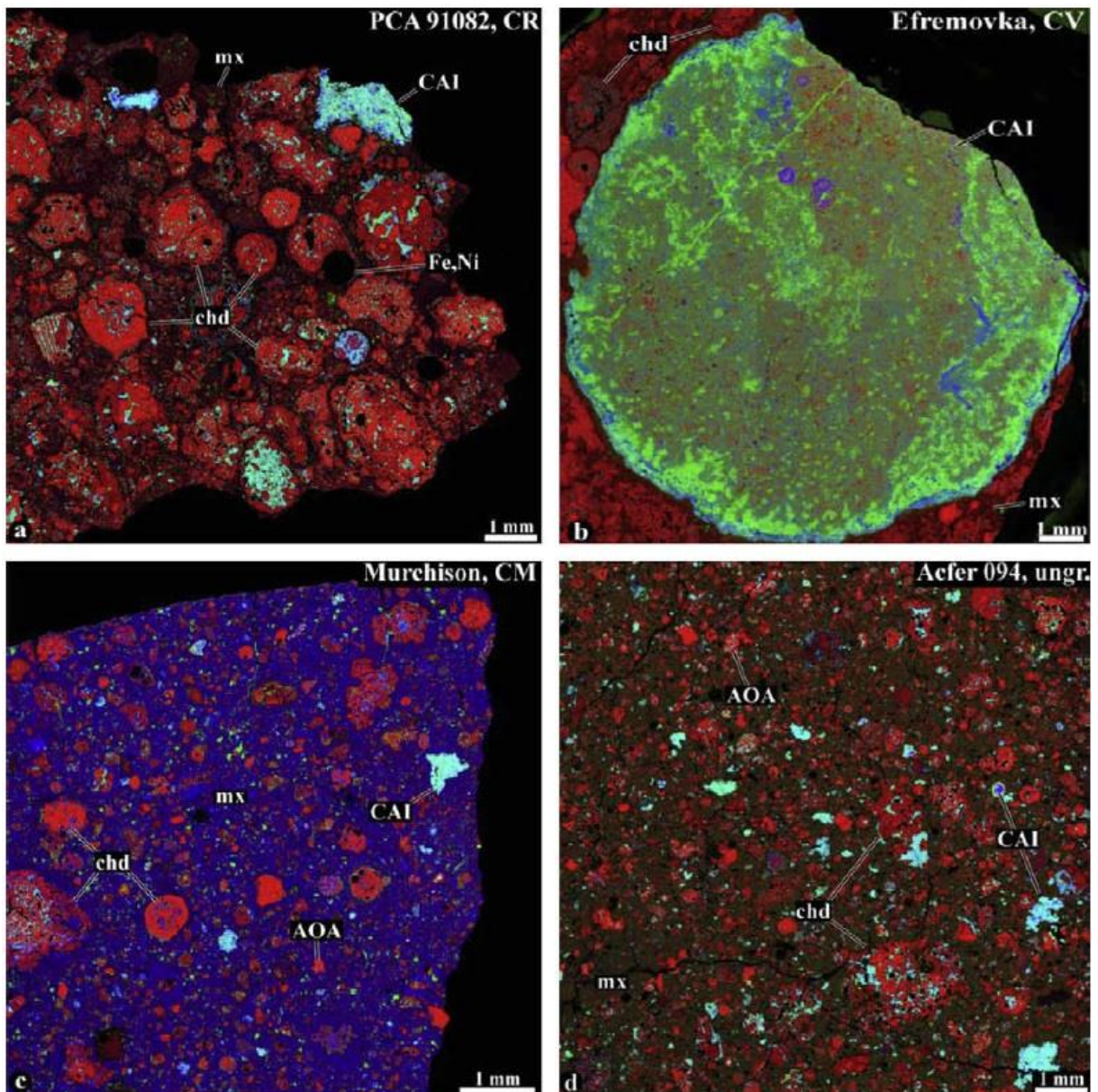


Figura 11: Mapas composicionais dos elementos Mg (vermelho), Ca (verde) e Al (azul) em diferentes meteoritos condriticos obtidos em Microscópio Eletrônico. As inclusões de CAIs são evidenciadas pelas áreas em verde e azul. Fonte: Krot *et al.*, 2009.

2.4.4 Classificação Petrográfica dos Condritos

Desde a publicação do trabalho original de Van Schmus & Wood (1967) sobre o sistema petrográfico de classificação para os condritos, no qual foram criados seis tipos petrológicos diferentes, algumas modificações foram realizadas e muitos pesquisadores aceitam hoje o acréscimo de um tipo 7. Contudo, como esta nova classificação não é a única utilizada oficialmente, neste trabalho foi adotada a classificação clássica, baseada em Van Schmus e Wood, que contém apenas os tipos petrográficos de 1 a 6.

Em 1967, Van Schmus e Wood desenvolveram uma classificação direcionada apenas aos meteoritos condriticos por perceberem a necessidade de atualizar o sistema de classificação, já considerado antigo. Até aquela época, os condritos eram apenas classificados pela sua composição química, eximindo-se uma análise profunda da sua petrologia. Assim, Schmus e Wood criaram um método biaxial de classificar tais meteoritos, onde em um eixo de análise estariam as diferenças químicas entre os meteoritos, como já era aplicado, e o outro eixo seria de análise das diferenças texturais e mineralógicas apresentadas pelos meteoritos, o que refletiria no grau de equilíbrio dos minerais existentes. Ambos observaram que tal grau de equilíbrio era consequência do grau de metamorfismo experimentado por cada tipo de meteorito, sendo aqueles mais primitivos classificados como não-equilibrados, enquanto que os dito equilibrados, ou seja, que apresentam minerais com composições químicas menos variadas, seriam mais metamorfizados por eventos termiais.

Seguindo esta linha de análise, foram criados seis tipos petrográficos de condritos baseados nos dez critérios para a classificação desenvolvidos por Schmus e Wood, como podem ser vistos na tabela 2. As linhas tracejadas indicam a falta de nitidez dos limites entre dois tipos petrográficos (Snelling, 2014).

Os seis tipos petrográficos foram numerados a fim de indicar o aumento do grau de metamorfismo e o consequente grau de equilíbrio adquirido pelos Condritos. Dessa maneira, o tipo petrográfico 1 representaria os meteoritos mais primitivos e o tipo 6 representaria o mais alto grau de metamorfismo sofrido pelos Condritos.

Assim, originariamente, o tipo 1 representava o mais baixo grau de metamorfismo apresentado pelos meteoritos condriticos. Entretanto, esta definição

foi atribuída mais tarde ao tipo petrográfico 3, considerado quimicamente não equilibrado e o mais primitivo por mostrar ampla variação química nas olivinas e piroxênios. Isto porque foi constatado que os meteoritos que compõem os tipos petrográficos 1 e 2 sofreram alguma forma de alteração aquosa devido a maior presença de água em sua estrutura. Por outro lado, os tipos petrográficos de 3 a 6 apresentam um aumento no grau de equilíbrio petrológico e recristalização, sendo associados a um metamorfismo termal (Weisberg *et al.*, 2006) cujo aumento de temperatura pode ter sido promovido por eventos de choque, decaimento de elementos radiativos ou evento compressional no interior de um corpo parental (Huss *et al.*, 2006) (Figura 12).

Tabela 2: Sistema de classificação dos Condritos desenvolvido por Van Schmus & Wood (1967), contendo os dez critérios originais utilizados para a criação dos seis tipos petrográficos. Modificações posteriores feitas por Sears & Dodd (1988); Brearley & Jones (1998) e Norton (2002). Fonte: Snelling, 2014

Criteria	Petrographic Types					
	1	2	3	4	5	6
1. Homogeneity of olivine and pyroxene compositions	—	Mean deviation of pyroxene $\geq 5\%$ olivine $\geq 5\%$		<5% mean deviation to uniform	Uniform ferromagnesian minerals	
2. Structural state of low-Ca pyroxene	—	Predominantly monoclinic crystals		Monoclinic crystals >20%	<20%	Orthorhombic crystals
3. Degree of development of secondary feldspar	—	Absent		<2 μm grains	<50 μm grains	Clear interstitial glass; > 50 μm grains
4. Igneous glass in chondrules	—	Clear and isotropic primary glass; variable abundance		Turbid if present	Absent	
5. Metallic minerals (maximum wt% Ni)	—	Taenite basent or very minor (Ni <200 mg/g)		Kamacite and taenite present (>20%)		
6. Sulfide minerals (average Ni content)	—	>5 mg/g		<0.5%		
7. Chondrule texture	No chondrules	Very sharply defined chondrules		Well-defined chondrules	Chondrules readily distinguished	Chondrules poorly defined
8. Matrix texture	All fine-grained, opaque	Much opaque matrix	Opaque matrix	Transparent microcrystalline matrix	Recrystallized matrix	
9. Bulk carbon (wt%)	3–5%	1.5–2.8%	0.1–1.1%	<0.2%		
10. Bulk water content (wt%)	18–22%	3–11%		<2%		

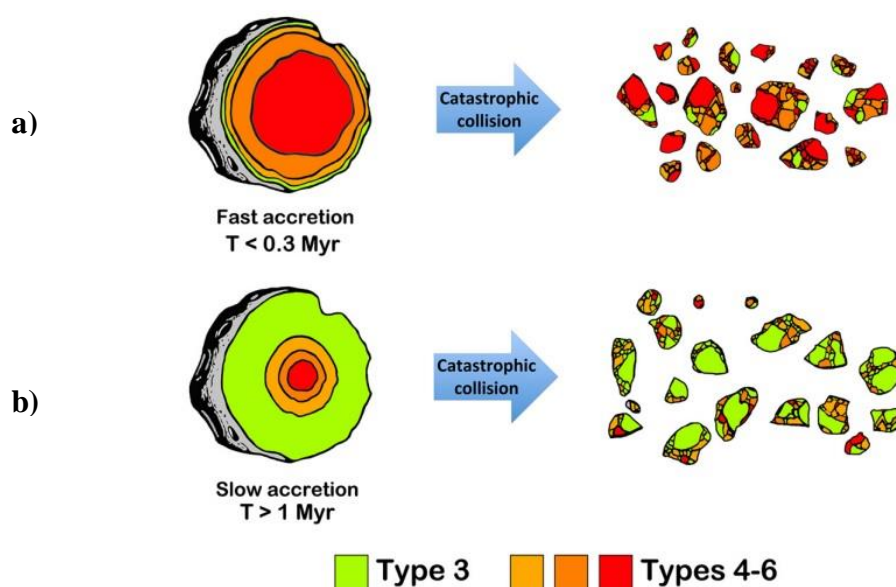


Figura 12: Ilustração de como os tipos petrográficos de 3 a 6 podem ter sido formados dentro de um mesmo corpo parental e como podem ser agrupados dentro de um mesmo meteorito. A duração do tempo de acreção é correspondente à composição estrutural primordial do corpo parental dos Condritos Ordinários. a) Uma acreção rápida forma crosta fina do tipo 3, pois a temperatura interna do corpo logo se eleva. b) Uma acreção lenta forma uma crosta mais espessa do tipo 3, ou seja, menos metamorfozado pela temperatura. Fonte: Vernazza *et al.*, 2014.

O quadro 2 a seguir é um resumo do agrupamento dos principais grupos condriticos em Tipos Químicos e nos seis Tipos Petrográficos (Norton, 2008). Os tipos químicos referem-se aos diferentes corpos parentais dos meteoritos, enquanto os tipos petrográficos dos vários estados de metamorfismo térmico ou alteração aquosa que ocorrem fora ou dentro dos corpos parentais. Assim, os Condritos Ordinários mostram metamorfismo térmico, enquanto os Condritos Carbonáceos podem ser divididos entre os que mostram alteração aquosa e os que mostram metamorfismo térmico. As caixas em branco indicam combinações que não existem ou ainda não foram definidas (Snelling, 2014).

Quadro 2: Os tipos petrográficos dos condritos e os agentes de alteração química e de metamorfismo termal. Fonte: Snelling, 2014.

Chemical Type		1	2	3	4	5	6
		Chondrule Texture					
		Absent	Sparse	Abundant/Distinct		Increasingly Indistinct	
Ordinary chondrites	H						
	L						
	LL						
Carbonaceous chondrites	CI						
	CM						
	CR						
	CO						
	CV						
	CK						
R-chondrites	R						
Enstatite chondrites	EH						
	EL						

<150°C <200°C 400°C 600°C 700°C 750°C 950°C

←
 Increasing aqueous alteration

→
 Increasing thermal metamorphism

Como pode ser observado no quadro 2, os condritos do tipo petrográfico 3 são considerados os menos modificados por tais processos secundários e, conseqüentemente, apresentam menos alterações químicas, estruturais e texturais. Porém, mesmo sem apresentar modificações mais evidentes nas suas características originais de formação, existem alguns estágios progressivos de metamorfismo dentro do tipo 3.

Por estas razões, o sistema de classificação petrográfica dos Condritos, originalmente elaborada por Schmus & Wood (1967), sofreu algumas modificações desde sua elaboração. Uma versão mais atual desta classificação apresenta a divisão do tipo petrográfico 3 em subgrupos (3.0 a 3.9), que correspondem aos crescentes graus de alteração encontrados nos Condritos Ordinários Não-Equilibrados. O tipo 3.0 é designado aos meteoritos que experimentaram o mais baixo grau de metamorfismo enquanto o tipo 3.9, aos que sofreram um metamorfismo mais elevado e quase atingiram o grau de equilíbrio químico associado ao tipo 4 (Huss *et al.*, 2006). Esta nova classificação, que divide o tipo 3 em subgrupos, foi originalmente proposta por Sears *et al.* (1980), sendo o presente trabalho direcionado ao estudo de meteoritos classificados dentro de tais subgrupos.

Sears *et al.* (1980) observaram que existiam algumas diferenças de textura e composição mineralógica dentro do grupo dos condritos ordinários do tipo 3 e em seu trabalho propôs a divisão desta classificação em 10 subgrupos, variando de 3.0 a 3.9, baseando-se, principalmente, no comportamento dos Condritos Ordinários submetidos à análise de termoluminescência (TL). Esta técnica consiste basicamente na quantidade de termoluminescência induzida numa amostra através de uma irradiação incidente sob uma condição padrão (Sears *et al.*, 1980).

Além da técnica de termoluminescência, Sears *et al.* (1980) também utilizaram outro método como forma de distinguir os diferentes tipos petrográficos dentro dos condritos tipo 3, a catodoluminescência (CL). Resumidamente, catodoluminescência é a capacidade de emissão de luz visível por um mineral como resposta a um feixe de elétrons incidente na amostra (Huss *et al.*, 2006).

Sears *et al.* (1980) empregaram esta técnica como forma de analisar os efeitos do metamorfismo termal em conjunto com a técnica de termoluminescência. Em suas análises de catodoluminescência, notaram que era também possível expressar as diferentes intensidades de metamorfismo no tipo 3, isto porque os resultados desta técnica são variáveis de acordo com a quantidade presente de feldspatos, assim como na termoluminescência, além de outros fatores. Concluíram que as propriedades da catodoluminescência eram compatíveis com as da termoluminescência ao se tratar do estudo de metamorfismo, principalmente os de mais baixo grau metamórfico por não apresentarem uma composição silicática homogênea (DeHart & Sears, 1985).

Essas duas novas técnicas se tornaram critérios para a classificação dos meteoritos condriticos nos mais recentes subgrupos criados dentro do tipo 3, conhecidos por serem Condritos não equilibrados quimicamente. Desta maneira, os subgrupos de 3.0 a 3.9 foram incorporados à tabela de classificação petrográfica dos condritos, originalmente desenvolvida por Van Schmus & Wood (1967) (Tabela 3).

Tabela 3: Critérios utilizados para a classificação petrográfica dos meteoritos condríticos do tipo 3 a 6, de acordo com a nova subclassificação criada por Sears *et al.* (1980). Fonte: Huss *et al.*, 2006

Category	Parameter	Petrologic types											Discussed in Section		
		3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	4		5	6
Bulk composition	Carbon (wt%)	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	4	5	6	
	H ₂ O (wt%)	0.3-0.6					0.2-0.5								
	Indium (ppb)	1.0-2.5											0.1-8		
	³⁶ Ar _p (10 ⁻⁸ g ⁻¹ STP)	45-60				8-100				5-15		0.5-5		0.2-2	
Texture	Chondrule textural equilibration	None				15-50				Incipient	Noticeable	Minor	Moderate	Extensive	
	Sensitivity (×1000, rel. Dhajala)	<1	1-2.2	2.2-4.6	4.6-10	10-22	22-46	46-100	100-220	220-460	300-600	600-2000			
	Glowcurve shape	Irregular			<140										
Thermoluminescence	Peak temperature	170-200													
	Yellow CL in chondrule mesostasis	Common			Rare										
	Blue CL in chondrule mesostasis	Present			Common										
	Red CL in chondrule olivine	Present													
Matrix	Matrix CL	Red	Red areas	Low CL						Rare to absent				Absent	
	Hydrated phases	Abundant	Present							Increasingly blue				Matrix absent	
	Presolar graphite	Present								Absent				Matrix absent	
	Presolar diamonds									Absent				Matrix absent	
	F/FM [†]		>1.4	Decreasing							Absent			Matrix absent	
	Matrix recrystallization (%)		<20	>20							<1.1			Matrix absent	
	Sulfur content (wt%)	>1.0										100		Matrix absent	
	Texture of chondrule mesostasis													Matrix absent	
	Isotropic glass	Common												Recrystallized	
	Type I chondrule mesostasis	Modal albite uncommon												Absent	
Feldspathic material	Type II chondrule mesostasis	Albite rare	Modal albite increases											Mesostasis absent	
	Grain size secondary field (µm)													Mesostasis absent	
	PMD [‡] Fa (%)		>33	15-3										Mesostasis absent	
	Type I chondrules	FeO < 2 wt%												Uniform	
	Type II chondrules	CaO > 0.3 wt% common													Uniform
		FeO converges to equilibrium value													Uniform
	Pyroxene	PMD* Fs in low-Ca pyroxene (%)		>30	20-3										<5
		Structure of low-Ca pyroxene													Orthorhombic
		Grain-size of high-Ca pyroxene (µm)													2-5
	Nonsilicates	Phosphates	Some Na- and Fe-rich												Large grains Ca-phosphate
Kamacite		Co heterogeneity high												Co heterogeneity low	
Taenite		Unzoned													
Carbides, magnetite		Common													

*Compiled from data in MetBase 7.1, a comprehensive meteorite database marketed by *Köblitz* (2005). Primordial ³⁶Ar calculated from ³⁶Ar and ³⁶Ar abundances assuming primordial ³⁶Ar/³⁹Ar = 5.6 and spallogenic ³⁶Ar/³⁹Ar = 0.65. Shards was excluded from ranges due to its anomalously high volatile-element content, probably carried by abundant C- and S-rich xenoliths (*J. Grossman, unpublished data*).

[†]FeO/(FeO + MgO) in matrix, normalized to whole rock.

[‡]PMD = percent mean deviation, defined by *Dodd et al.* (1967) as the mean deviation of the iron concentration (wt%) in individual measurements of olivine or pyroxene from the mean of these measurements divided by the average iron content (wt%) multiplied by 100. Literature data probably dominated by grains in chondrules and chondrule fragments, but may include some in matrix.

Solid vertical lines represent criteria that are most important in distinguishing adjacent subtypes. All increases and decreases that are noted run from low to high petrologic types. The listed ranges of petrologic types associated with each parameter in this table were determined by the present authors based on primary literature data except for TL sensitivity in types 3.2-3.9, which are quoted from *Sears et al.* (1980) and the cutoff in PMD of olivine between types 3.9 and 4, which is taken directly from *Van Schmus and Wood* (1967). See the indicated text section for references.

2.5 Condritos Ordinários

O grupo dos Condritos Ordinários (OC – *Ordinary Chondrites*) é composto pelos mais comuns e abundantes meteoritos (por esta razão possui esta nomenclatura), correspondendo a 80% dos meteoritos já encontrados na Terra (Hutchison, 2004). Sua classificação é definida tanto pela composição química quanto mineralógica.

Os Condritos Ordinários são divididos em três grupos químicos distintos: H, L e LL (Figura 13). São compostos basicamente por olivinas ($(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$) e piroxênios (XYSiO_3), onde X representam os elementos Ca, Na, Fe, Mn, Li e Mg, e Y, os elementos Cr, Al, Fe, Mg, Mn, Ti.

A composição das olivinas nos meteoritos pode variar entre forsterita (Mg_2SiO_4) e faialita (Fe_2SiO_4). Por outro lado, a composição dos piroxênios também pode variar de enstatita (MgSiO_3) a ferrosilita (FeSiO_3) (Figura 14). A partir desta variação química encontrada nos minerais silicáticos dos OC é que os meteoritos condriticos são divididos dentro dos grupos H, L e LL, além da presença de Fe elementar.

Zucolotto *et al.* (2013) resumem as principais características e quantidades de Fe e silicatos de cada um desses grupos químicos dos Condritos Ordinários. São eles:

- *Grupo H* – Sua nomenclatura deriva do termo em inglês “High”, que significa alto teor de ferro no total por peso do meteorito (25-30%). O ferro quimicamente puro se encontra em torno de 15 a 19%, enquanto o restante está ligado à estrutura dos silicatos. A composição da olivina é entre 15-19% Fa (faialita - Fe_2SiO_4), ou seja, este grupo apresenta entre 81-85% de Fo (forsterita - Mg_2SiO_4), evidenciando que a olivina é mais magnesiânica nos Condritos Ordinários e os meteoritos são oriundos de ambiente mais redutor.
- *Grupo L* – Sua nomenclatura deriva do termo em inglês “Low”, que significa baixo teor de ferro no total por peso do meteorito (20-25%). O ferro puro encontra-se nos meteoritos de 1 a 10% em peso. A composição da olivina é de 21-25% Fa, o que mostra que o ferro puro sofreu oxidação e entrou na estrutura silicática das olivinas.

- *Grupo LL* – Sua nomenclatura deriva do termo em inglês “Low”, que significa baixo teor de ferro puro e baixo teor de ferro total (19-22%). O ferro puro atinge valores entre 1 a 3% em peso. A composição da olivina é de 26-32% Fa, sendo o grupo que possui menos olivina magnesiânica.

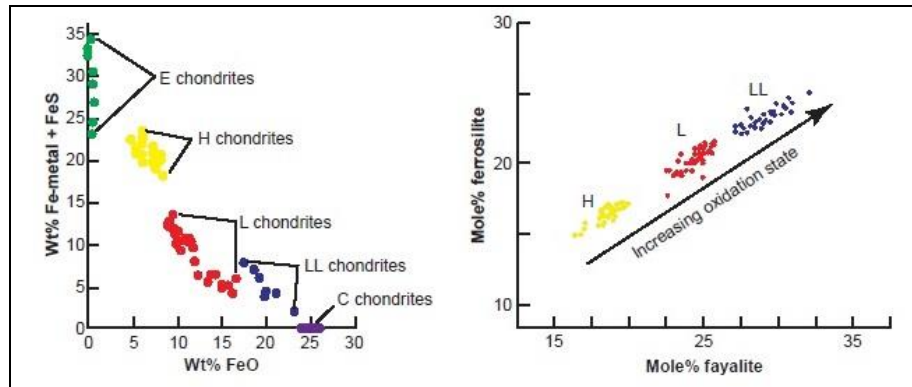


Figura 13: Gráfico à esquerda mostrando a relação entre a porcentagem de Fe metálico e FeO nas diferentes classes condriticas. À direita, tem-se o gráfico relacionando a porcentagem em moles de faialita (Fe-Olivina) e ferrosilite (Fe-Piroxênio) nos grupos de Condritos classificados de acordo com a quantidade de Fe em sua composição. Fonte: Snelling, 2014

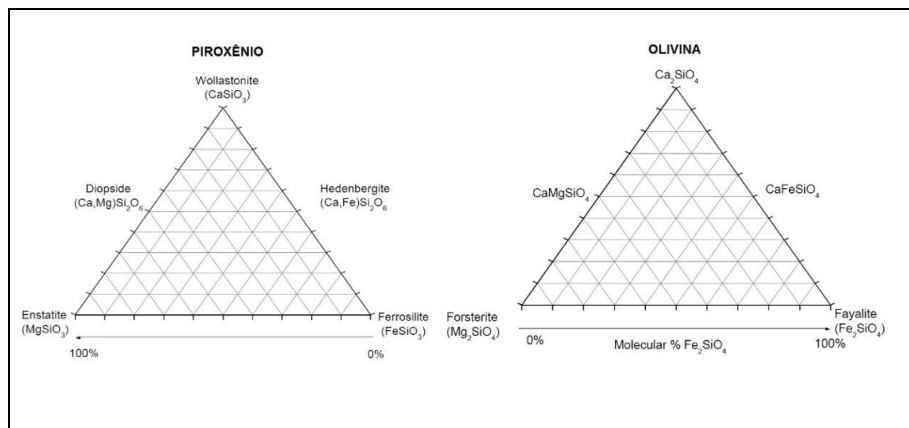


Figura 14: Diagramas composicionais do piroxênio e olivina, respectivamente, sendo utilizados na classificação dos condritos ordinários. Fonte: Briceno, 2012

Além da quantidade de ferro puro, a quantidade de olivina (faialita) e/ou piroxênio (ferrosilite) é considerada um dos principais critérios para a classificação dos Condritos Ordinários.

2.5.1 Condritos Ordinários Não Equilibrados

Como visto anteriormente, os Condritos Ordinários são classificados dentro dos tipos petrográficos de 3 a 6, desenvolvidos por Schmus & Wood (1967). O tipo petrográfico 3 agrupa os meteoritos mais primitivos, os chamados Condritos Ordinários Não Equilibrados (UOC – *Unequilibrated Ordinary Chondrites*), que correspondem aproximadamente a 15% dos OC. A temperatura submetida aos meteoritos deste grupo variou aproximadamente de 300°C a 600°C, porém a maioria dos UOC não experimentou metamorfismo termal com temperaturas superiores à 370°C (Vernazza, 2014).

Este grupo em especial recebe este nome porque apresenta uma heterogeneidade em sua composição devido à sua característica primitiva, ou seja, as configurações originais de formação desses meteoritos foram preservadas por terem experimentado eventos discretos de metamorfismo, que por sua vez foram incapazes de promover uma homogeneidade química mais acentuada.

Devido aos graus de variabilidade da olivina e as propriedades petrológicas do tipo 3, além de outros critérios, estes foram separados dos outros grupos condriticos, como a Enstatita e os Carbonáceos. Assim, os principais critérios utilizados por Schmus & Wood (1967) para classificar o tipo 3 foram:

- Larga variabilidade composicional das olivinas e piroxênios (mais do que 5% de desvio padrão);
- Presença de vidro ígneo nos côndrulos;
- Presença de côndrulos muito bem definidos (textura condritica);
- Ausência de Ni nas fases sulfídricas (menos do que 0,5%);
- Maior presença de clinopiroxênios em relação aos ortopiroxênios;
- Presença significativa de carbono (0,2-1%).

No entanto, esta heterogeneidade química e textural apresentada pelo tipo 3 foi observada com mais detalhes por outros cientistas, como Sears *et al.* (1980), por exemplo. Através de estudos mais aprofundados, tornou-se evidente a necessidade de separação do tipo 3 em outros subgrupos (3.0 a 3.9), baseado na evolução do metamorfismo termal.

Após a descoberta da termoluminescência e catodoluminescência, como excelentes indicadores do grau de metamorfismo no tipo 3, e a consequente modernização do esquema de classificação dos tipos petrográficos, Grossman & Brearley (2005) estudaram os efeitos dos baixos graus de metamorfismo nas olivinas, na composição dos vidros condriticos, nos opacos e na composição da matriz a fim de definir os tipos petrográficos 3.00 e 3.15.

Atualmente, os Condritos Ordinários Não Equilibrados são basicamente classificados dentro de 10 subgrupos do tipo 3, entre 3.00 a 3.9, e também levam a designação dos grupos condriticos H, L ou LL, dependendo da quantidade de Fe metálico e silicático encontrado nos côndrulos.

Os meteoritos que foram estudados neste trabalho, assim como todos os condritos classificados oficialmente, levam o nome do local onde foram encontrados, juntamente com a classificação quanto à quantidade de Fe e a classificação petrográfica. São eles: Bishumpur (LL3.1), Chainpur (LL3.4), Mezo-Madaras (L3.7) e Hedjaz (L3.7-6). Os meteoritos Bishumpur e Chainpur são oriundos da Índia e suas quedas foram observadas nos anos de 1895 e 1907, respectivamente. O Mezo-Madaras tem como origem a Romênia e sua queda observada em 1852, enquanto que o meteorito Hedjaz chegou à superfície terrestre em 1910 na Arábia Saudita.

2.5.2 Os efeitos do Metamorfismo Termal nos Condritos Ordinários Não Equilibrados

Apesar de frequentemente serem considerados não metamorfizados, a maioria dos condritos do tipo 3 apresenta uma ampla variedade de efeitos metamórficos que podem ser percebidos em vários componentes dos condritos, como a matriz, a mesostasis, os principais minerais silicáticos (olivina e piroxênio) e os minerais não silicáticos.

O principal agente do metamorfismo nos Condritos Ordinários Não Equilibrados é a temperatura. Nos estudos atuais, há um consenso da comunidade científica de que os Condritos experimentaram um progressivo metamorfismo termal, no qual materiais não equilibrados foram aquecidos a temperaturas moderadas dentro do seu corpo parental e tornaram-se mais equilibrados, ou seja, mais homogêneos quimicamente.

Desta maneira, os Condritos do tipo 3 tiveram contato com moderadas temperaturas através de diferentes eventos que proporcionaram o aquecimento necessário para promover o metamorfismo termal. De acordo com Huss *et al.* (2006), as principais causas de aquecimento e metamorfismo são:

- Eventos de Colisão ou de Choque (promoveram acreção ou ruptura do corpo);
- Decaimento Radioativo (principalmente do Al^{26} e Fe^{60});
- Indução Eletromagnética (ventos solares que carregam o campo magnético e correntes elétricas produzidas pela atividade solar);
- Eventos similares a FU-Orionis (pré-estrelas que exibem uma mudança extrema em sua magnitude e tipo espectral).

Não cabe a este trabalho detalhar como ocorre cada uma dessas causas de aquecimento citadas acima, porém os efeitos termais produzidos nos diferentes subgrupos de Condritos do tipo 3 serão vistos adiante. Esta maior relevância quanto aos efeitos é devido ao fato dos resultados de catodoluminescência serem intrinsicamente ligados ao metamorfismo termal encontrado na textura e na química dos condritos.

Huss *et al.* (2006) descreveram em seu trabalho as principais características do metamorfismo termal encontradas nos diversos componentes dos condritos de todos os tipos petrográficos. O tipo 3 foi estudado considerando os tipos petrográficos de Sears (1980), cujos efeitos do metamorfismo termal têm um papel fundamental para definir as gradativas modificações encontradas nos meteoritos pertencentes a este grupo. A seguir, encontram-se as principais considerações do trabalho de Huss *et al.* (2006) sobre o metamorfismo termal nos minerais silicáticos em Condritos Ordinários Não Equilibrados.

2.5.2.1 Efeitos Termais na Matriz finamente granulada

A matriz dos condritos ordinários do tipo 3 contém uma variedade de material pré-solar incluindo diamante, grafite, carbetos, óxidos, deutério, componentes orgânicos e silicatos amorfos e cristalinos.

a. Tipos 3.0 – 3.2

A matriz é opaca em amostras com secções finas. O suave metamorfismo termal experimentado por estes meteoritos ocorreu em presença de uma quantidade variável de água. A matriz destes tipos petrográficos contém olivinas de tamanhos micrométricos e com composição mais magnésiana, ou seja, a forsterita é mais abundante e os minerais são mais amorfos.

b. Tipos acima de 3.2

Acredita-se que nesses tipos o metamorfismo termal se procedeu sem ajuda de água. O material amorfo já não está presente e com o aumento do tipo petrológico também aumenta a proporção de matriz anteriormente opaca, em recristalizada. A matriz recristalizada se torna mais translúcida, possui menos poros e menos carbono presente, tornando-se, assim, menos friável e cada vez mais empobrecida em grãos de sulfetos e metais de Fe-Ni. Ademais, com o aumento do tipo petrográfico, as olivinas da matriz tornam-se menos variadas em composição, onde é possível obter um valor médio de faialita na massa total dos meteoritos entre os tipos 3.6 a 3.8 e um valor uniforme no tipo 4 (Figura 15).

2.5.2.2 Efeitos Termais nos Minerais Silicáticos dos Côndrulos

a. Mesostasis

A mesostasis dos côndrulos no tipo 3 geralmente consiste de vidro feldspático microcristalino (<5 μm) e é altamente suscetível a alterações metamórficas. DeHart *et al.* (1992) observaram que a abundância de pequenos cristais na mesostasis crescia com o aumento do grau de metamorfismo, consistindo numa progressiva devitrificação.

Entre os tipos 3.0 e 3.6, a mesostasis pobre em Fe varia de modo considerável sua composição durante o metamorfismo, pois com o aumento da proporção de FeO há a diminuição da quantidade de TiO₂. Por outro lado, em mesostasis rica em Fe, as quantidades de FeO e MgO diminuem ao longo da sequência metamórfica.

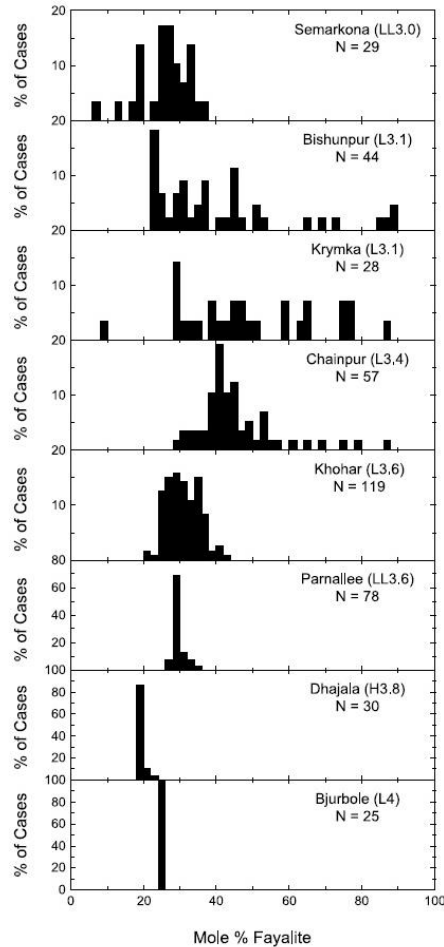


Figura 15: Histograma mostrando o conteúdo de faialita (Fa) da matriz como uma função do tipo petrográfico. A percentagem de Fa é mais heterogênea nos tipos petrográficos de mais baixo grau de metamorfismo e torna-se mais homogênea com aumento do tipo petrográfico.
Fonte: Huss *et al.*, 2006

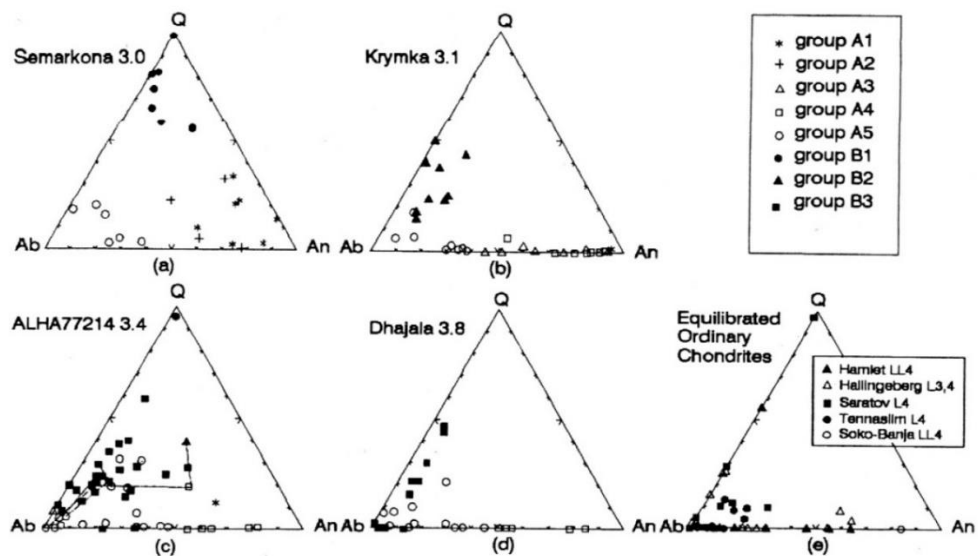


Figura 16: Triângulo de Fases entre o quartzo (Q), albita (Ab) e anortita (An), evidenciando a maior presença de feldspatos anortíticos nos tipos petrográficos mais baixos e feldspatos albiticos nos tipos petrográficos mais equilibrados. A legenda fornecida na figura corresponde à classificação dos condritos encontrados em cada meteorito, baseada em sua catodoluminescência, que será vista no capítulo a seguir. Fonte: DeHart *et al.*, 1992

Nas mesostasis pobres em Fe, a entrada de álcalis, como Na, promove a cristalização de feldspato albítico a partir do tipo 4. Na mesostasis rica em Fe, a albita é presente inclusive nos tipos menos metamorfizados como o tipo 3.0, mas a abundância aumenta com o crescente tipo petrológico.

Como pode ser visto na figura 16, os tipos petrográficos com baixo grau de metamorfismo apresentam feldspatos mais anortíticos (Ca-Feldspato), enquanto que nos Condritos Ordinários mais equilibrados o feldspato é mais albítico (Na-Feldspato). Isto evidencia a entrada do Na nos minerais silicáticos conforme o metamorfismo termal evolui nos Condritos. Desta maneira, os tipos petrográficos a partir do tipo 4 contêm mais albita do que anortita.

b. Olivina

A variabilidade composicional da olivina é um forte indicador do grau metamórfico dos meteoritos, tornando-a um mineral de referência para tal estudo.

Côndrulos de olivina dos Condritos Ordinários Não Equilibrados têm uma ampla variação no conteúdo de faialita. Com o aumento petrológico, as percentagens de faialita se tornam cada vez mais uniformes e convergem para valores apresentados em Condritos equilibrados. Analogamente, o conteúdo de MnO e P₂O₅ das olivinas também são homogeneizados durante o metamorfismo.

Conteúdo de FeO

Entre os tipos 3.0 a 3.4, há profundas mudanças químicas nas olivinas. Durante o processo de metamorfismo termal, os perfis de zona ígnea dos côndrulos de olivina começam a ser apagados, onde o FeO contido na matriz se difunde para dentro dos côndrulos de olivina magnésiana (forsterita) ao longo das bordas dos grãos. Assim, olivinas em côndrulos pobres em Fe começam a se enriquecer em FeO a partir do tipo 3.1 e no tipo 3.3 muito dos côndrulos pobres em Fe passam a conter uma significativa quantidade de FeO nas olivinas.

Conteúdo de CaO

Nos côndrulos pobres em Fe, uma grande quantidade de CaO (>0,3%wt) é comum nas olivinas do tipo 3.0 e 3.1, mas entre os tipos 3.3 e 3.4 essa concentração diminui. A partir do tipo 3.8, a concentração de CaO converge para valores menores

que 0,05%wt. Da mesma forma, ocorre a perda de CaO nos côndrulos ricos em Fe, contudo as olivinas com mais de 0,2%wt de Ca são raras nesses côndrulos, mesmo em condritos do tipo 3.0. Apesar dos compostos CaO, TiO₂ e Al₂O₃ serem bastante presentes em côndrulos de olivina com baixo teor de Fe no tipo 3.0, ocorre progressiva perda durante o metamorfismo.

Conteúdo de óxido de Cromo

Um dos indicadores mais sensíveis do metamorfismo nos condritos do tipo 3 é o conteúdo de Cr₂O₃ nas olivinas, quanto mais atuante for o metamorfismo termal, menores serão as percentagens em massa do conteúdo de óxido de cromo neste mineral. Dessa forma, nos tipos 3.0 e 3.1 há uma percentagem variada de Cr₂O₃; nos tipos 3.2 e 3.3 há em torno de 0,15-0,2%wt; e entre os tipos 3.4 a 3.9 esses valores se encontram mais baixos, porém mais homogêneos (Figura 17). Grossman & Brearley (2005) mostraram que entre os tipos condríticos 3.0 e 3.2 a distribui o de Cr₂O₃ dentro dos grãos de olivinas ricas em Fe varia sistematicamente e pode ser usada para diferenciar meteoritos entre esses grupos, como o recém-criado tipo petrográfico 3.15.

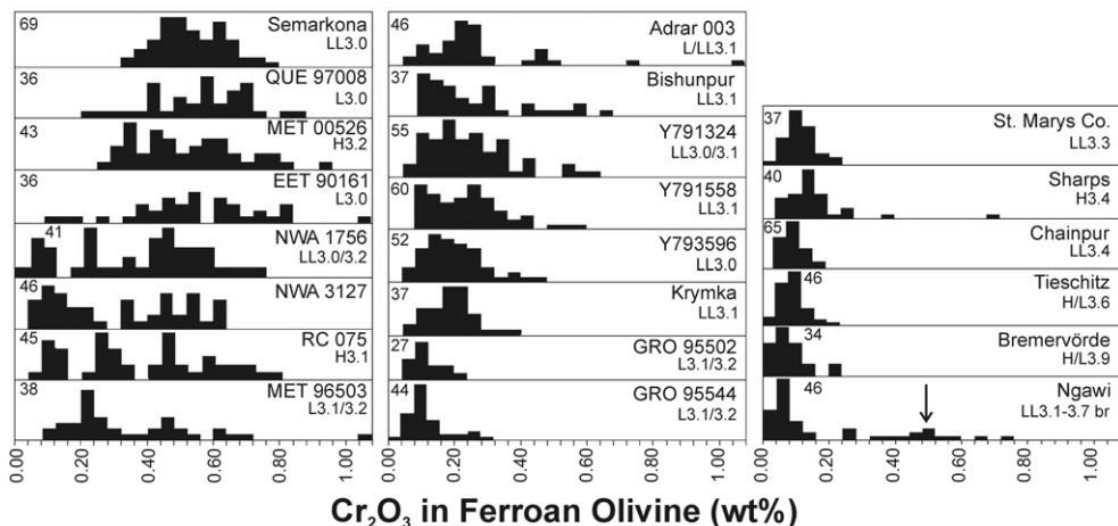


Figura 17: Histograma mostrando a distribui o de Cr₂O₃ nas olivinas de 22 Condritos Ordinários Não Equilibrados. Os meteoritos foram ordenados numa seq ncia de acordo com o formato do histograma. O primeiro, referente ao meteorito tipo 3.0, apresenta um histograma com quantidades menos homog neas e mais elevadas de Cr₂O₃, enquanto que o meteorito do tipo 3.9 apresenta um histograma mais homog neo e com menores quantidades do tal composto. Fonte: Grossman & Brearley, 2005

c. Piroxênio

Os piroxênios são relativamente mais resistentes ao metamorfismo quando comparado a outros minerais silicáticos encontrados nos côndrulos. Embora a olivina comece a se equilibrar quimicamente a partir dos menores graus de metamorfismo do tipo 3, onde o PMD (Percent Mean Deviation) das faialitas (Fa) começa a diminuir próximo do tipo 3.4, o PMD da ferrosilita (Fs) permanece alto até os tipos 3.6-3.8, permanecendo relativamente mais alto até o tipo 4. Por esta razão, a olivina é preferencialmente o mineral silicático utilizado para estudar os diferentes graus de metamorfismo.

Durante o metamorfismo dos côndrulos pobres em Fe, as quantidades de FeO e MnO aumentam, enquanto que as quantidades de Cr₂O₃ e Al₂O₃ diminuem nos piroxênios com baixa quantidade de Ca. Com o aumento do tipo petrográfico, o conteúdo de Ca existente nos piroxênios ricos neste elemento começa a diminuir de forma discreta, como observado por DeHart *et al.* (1992).

3. CATODOLUMINESCÊNCIA

3.1 Definição

O termo luminescência, do latim *Lumen = luz + escence*, foi introduzido primeiramente em 1888 por Wiedemann (Nichols *et al.*, 1928 *apud* Pagel *et al.*, 2000). Assim, uma ampla variedade de processos induzem diferentes tipos de luminescência, como, por exemplo, a termoluminescência, a fotoluminescência e a catodoluminescência, que são os fenômenos luminescentes mais estudados nos minerais (Pagel *et al.*, 2000).

Catodoluminescência (CL) é o fenômeno de emissão de luz quando um material é alvejado por um feixe de elétrons (raios catódicos). O comprimento de onda da luz emitida (radiação visível do espectro eletromagnético) é uma propriedade da composição e da estrutura cristalográfica (Akridge *et al.*, 2004). Este fenômeno catodoluminescente ocorre em materiais semicondutores e isolantes, sendo resultante de um conjunto de processos físicos após a excitação da amostra pelo feixe de elétrons em vácuo, como será visto a seguir.

Esta técnica já é considerada uma das mais comuns para investigação mineralógica e petrográfica nas Geociências. Um número significativo de publicações tem mostrado que a CL é uma excelente ferramenta para fornecer informações a respeito da textura interna dos minerais, possibilitando, assim, a reconstrução dos processos geológicos (Gotze *et al.*, 2012).

3.2 Geração da Catodoluminescência

Embora seja extremamente difícil descrever o completo fenômeno de luminescência em detalhes, a propriedade luminescente é a transformação dos diversos tipos de energia em luz visível. Segundo Gotze & Kempe (2009), é possível descrever três processos principais para geração de luminescência, que são:

(1) Absorção da energia de excitação e estimulação do sistema para um *Estado Excitado*;

(2) Transformação e/ou transferência da energia de excitação;

(3) Emissão da luz e o relaxamento do sistema para um estado não excitado, ou seja, *Estado Equilibrado*.

Na Figura 18 está ilustrado de forma simples e fácil o entendimento deste processo de formação de luminescência.

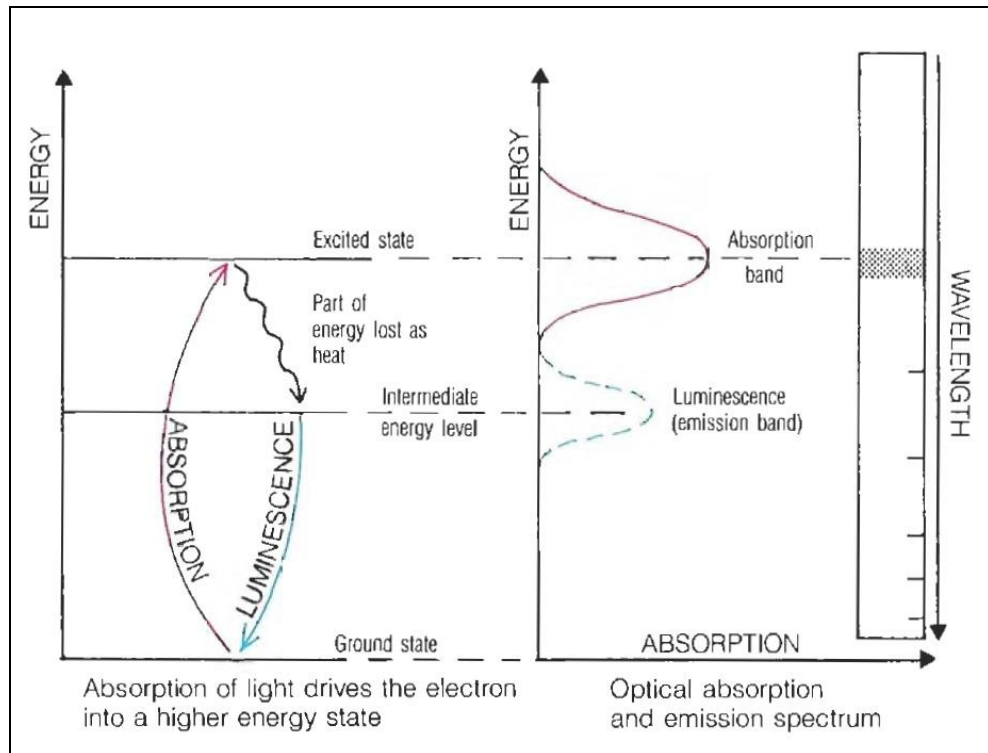


Figura 18: Esquema de formação de luminescência baseado nos três processos principais para geração de luminescência. Quando um material absorve energia, que pode ser na forma de luz, elétrons são movidos de um estado menos energético (Ground State) para um estado de maior energia (Excited State). Esta energia adicional é perdida quando o elétron retorna ao seu estado original por emissão de calor e/ou luminescência. Fonte: Fritsch & Rossman, 1987.

Segundo Pagel *et al.* (2000), esta interação de energia entre os elétrons do feixe e os elétrons do material bombardeado (amostra) pode se dar de duas maneiras: elasticamente e inelasticamente.

A *Dispersão Elástica* ocorre devido ao elétron do feixe interagir com o núcleo dos átomos da amostra, e neste tipo de interação a trajetória dos elétrons é alterada (sofre deflexão) sem uma perda significativa de energia (Remond *et al.*, 2000). Isso ocorre porque existe uma grande diferença de massa entre o átomo e o elétron, sendo o primeiro muito maior. Dificilmente o núcleo muda de posição, enquanto os elétrons do feixe divergem ao atingirem a superfície do material. A estes elétrons

direcionados para fora do material com energia conservada, dá-se o nome de Elétrons Retroespalhados (*BSE – Backscattered Electrons*) (Santos, 2013).

Na *Dispersão Inelástica*, a interação produz ionização dos átomos da amostra e, durante este evento, a energia do elétron incidente é transferida para o sólido (Pagel *et al.*, 2000). Como citado por Remond *et al.* (2000), diversos tipos de radiação são produzidas e emitidas devido à esta interação inelástica (Figura 19). As principais emissões devido a esta interação são os Elétrons Secundários (oriundos das camadas eletrônicas mais externas do átomo, também conhecidos como *SE – Secondary Electrons*), os raios X característicos e contínuos (radiação devido a transições eletrônicas nas camadas mais internas do átomo), os fônons (vibração dos átomos na estrutura) e fótons (produzidos pela transição de elétrons nas camadas atômicas mais externas, sendo compreendida entre os comprimentos de onda do Ultravioleta e Infravermelho no espectro eletromagnético) (Figura 20). Assim sendo, entende-se como catodoluminescência este processo de geração de fótons na faixa do visível, que ocorre devido à interação inelástica entre os elétrons e os átomos (Macrae *et al.*, 2005).

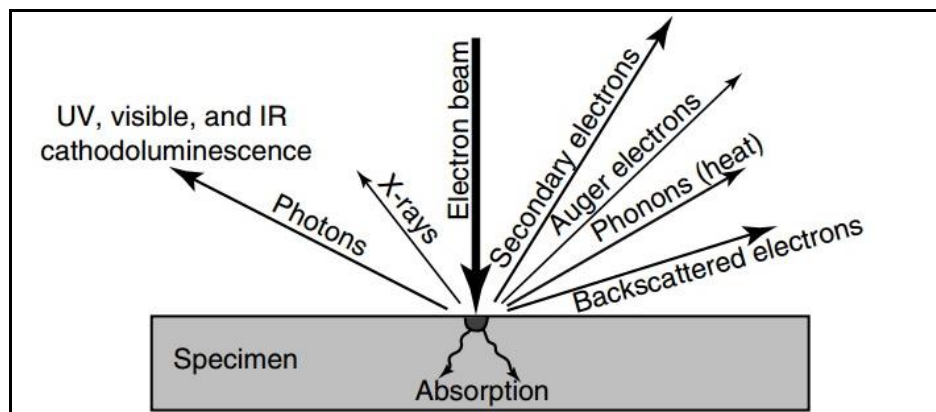


Figura 19: Representação esquemática dos sinais gerados pelo bombardeamento de raios catódicos incidentes em uma amostra. Fonte: Boggs & Krinsley, 2006.

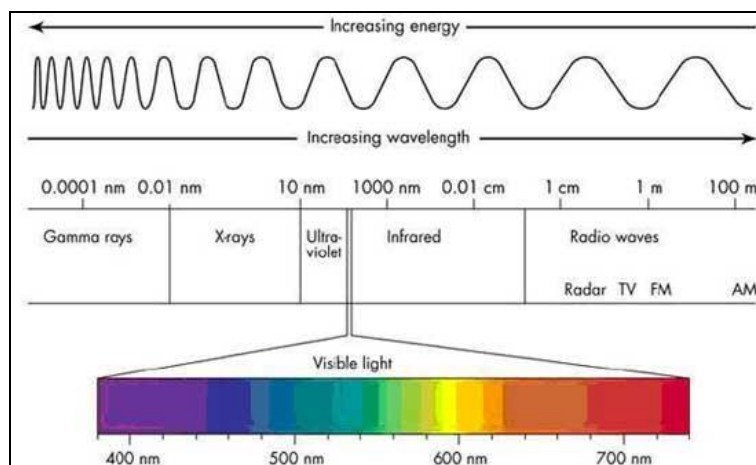


Figura 20: Espectro Eletromagnético contendo as diferentes radiações que variam desde os raios Gama – mais energético – até as ondas de Rádio – menos energético. Valores de energia em comprimento de onda. Fonte: <http://www.if.ufrgs.br/cref/camiladebom/Aulas/Pages/2.html>

A emissão de catodoluminescência é causada por centros luminescentes existentes no material, podendo esses serem defeitos estruturais no arranjo cristalino ou elementos químicos presentes na estrutura, e que funcionam como ativadores de luminescência (Gotze, 2002). Desta forma, a luminescência gerada pelos raios catódicos incidentes na amostra pode ser dividida em dois tipos, de acordo com a natureza desses centros luminescentes: *Intrínseca* e *Extrínseca* (Santos, 2013).

De acordo com Gotze (2002), a natureza *Intrínseca* de luminescência é característica da estrutura cristalina dos materiais e está relacionada com a presença de defeitos estruturais que podem ser oriundos da própria formação ou defeitos induzidos por radiação incidente nos materiais. Os principais defeitos são eletrônicos, associados ao rompimento de ligações químicas devido à vacâncias de elétrons ou átomos na estrutura. Já a natureza *Extrínseca* é relacionada a impurezas contidas na rede cristalina, geralmente associadas a elementos traços. Com isso, Murfunin (1979), classificou cinco grupos distintos de centros luminescentes de acordo com a estrutura eletrônica, considerando sua origem, que são (Santos, 2013):

- Íons Metais de Transição: Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}
- Elementos Terras Raras: $ETR^{2+/3+}$
- Actinídeos: UO_2^{2+}
- Metais Pesados: Pb^{2+}
- Centros de Vacância de Elétrons (*Electron Hole Centers*): S^{2-} , O^{2-}

3.3 Fatores que influenciam a geração da Catodoluminescência

Baseado em Remond *et al.* (2000), a catodoluminescência provém não só de uma região da superfície do material, mas de um volume de interação entre feixe eletrônico e amostra, superior ao volume de interação do Raio-X (Figura 21). Essas interações, como vistas anteriormente, podem ser Elásticas e Inelásticas. A profundidade de penetração dos elétrons na amostra, e consequentemente o volume de interação, são dependentes diretamente da energia cinética de excitação do feixe eletrônico. Assim, para energias de feixe eletrônico que variam de 10 a 20 KeV, a profundidade de penetração dos elétrons pode atingir uma faixa entre 2 a 8 μm a partir da superfície da amostra (Gotze, 2002).

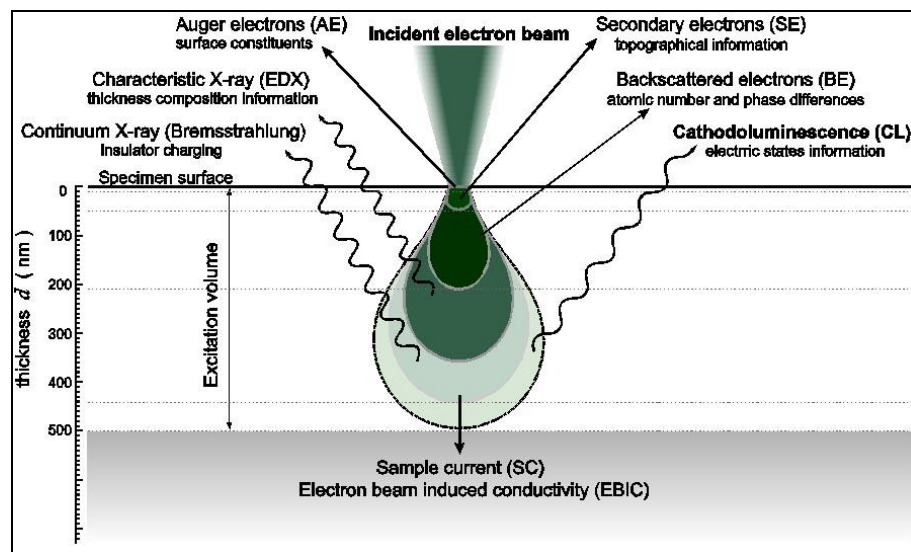


Figura 21: Representação esquemática do processo resultante do bombardeamento de elétrons. As diferentes radiações emitidas são oriundas de diferentes profundidades contidas no volume de interação do feixe eletrônico com a amostra. Importante notar que os sinais da CL e dos raios X são emitidos das regiões mais profundas deste volume de interação. Fonte: Salh, 2011.

Outro fator importante para a emissão de CL de uma determinada amostra é a presença de íons na rede cristalina, que funcionam como ativadores, sensibilizadores ou supressores da resposta luminescente. Dessa forma, mesmo com a presença dos centros luminescentes descritos anteriormente, esses tais íons podem ter um efeito de auxiliar na emissão de luz ou de suprimi-la. De maneira geral, amostras naturais contêm uma ampla variedade de centros luminescentes e

diferentes íons, que resultam em um complexo espectro de emissão, difícil de ser interpretado (Gotze, 2002). Esta complexidade culmina em dificultar a detecção exata do responsável pelo surgimento da luz emitida pela catodoluminescência, contudo, esses íons são coadjuvantes neste processo luminescente.

Assim, os *Ativadores de Catodoluminescência* são elementos traços que estão presentes no mineral com estados de valência equivalentes aos sítios específicos da estrutura cristalina. São eles: (a) Elementos de Transição, (b) ETR e (c) Actínídeos (Pagel *et al.*, 2000). Os *Sensibilizadores* funcionam de forma a transferir a energia de excitação, devido à absorção de energia incidente, para os íons Ativadores de luminescência. Os íons que atuam usualmente como Sensibilizadores são: (a) íons com bandas de absorção de energia intensas na região do Ultravioleta (Ti^+ , Cu^+ , Pb^{2+} , Ge^{4+}) para sensibilização do Mn^{2+} ; (b) Íons metais de transição (Cr^{3+} , Mn^{2+}) para a sensibilização de Terras Raras (ETR³⁺), assim como alguns outros (Gotze & Kempe, 2009). Os *Supressores* atuam de maneira a diminuir a luminescência de um material, onde a supressão de emissão de luz também é resultado de transferência de energia de excitação. Os principais íons responsáveis por este efeito são o Fe^{2+} , Co^{2+} e Ni^{3+} . Porém, outros fatores podem atuar como supressores na rede cristalina. São eles: (a) alta concentração de ativadores; (b) defeitos na estrutura cristalina; (c) supressão por efeitos térmicos (Gotze & Kempe, 2009).

Não é a intenção deste presente trabalho discutir como esses efeitos descritos acima ocorrem. Entretanto, faz-se necessário abordar as teorias envolvidas na formação da catodoluminescência, baseada nos fundamentos gerais da luminescência, que abrange teorias como: a Teoria do Campo Cristalino, Teoria do Campo Ligante e a Teoria de Bandas, que será abordada a seguir.

3.4A Teoria da emissão de Catodoluminescência

A Luminescência é produzida por elétrons que transitam entre diferentes níveis de energia. Ela pode ser produzida por uma transição banda-banda, transições de uma banda para um estado localizado, ou mesmo entre dois estados localizados em um cristal (Salh, 2011).

A catodoluminescência é o fenômeno de emissão de luz de um material semiconductor ou isolante quando impactada por elétrons de alta energia (Hinrichs R

& Porcher, 2014), sendo este fenômeno luminescente explicado pela Teoria de Bandas.

Como descreve Santos (2013), um sólido pode ser considerado como consistindo em um grande número de átomos inicialmente separados uns dos outros, que posteriormente foram agrupados e ligados para formar um arranjo atômico ordenado. Num átomo individual os elétrons encontram-se distribuídos nas camadas (K, L, M, N, O, P e Q), onde a Física Quântica define que um elétron em um átomo pode assumir níveis discretos de energia, "saltando" de um nível para outro de forma não linear, e tais camadas formam um conjunto desses níveis energéticos. Em distâncias relativamente elevadas, cada átomo tem níveis de energia e configuração eletrônica próximos aos de um átomo isolado. No entanto, quando vários átomos se aproximam para formar um sólido, as interações entre eles são significativas e os níveis discretos de energia existentes são perturbados. O que ocorre nesta influência energética é principalmente a quebra da degenerescência de níveis de energia, onde estes se desdobram em outros níveis com energias diferentes.

Dessa forma, baseado no princípio de exclusão de Pauli (dois elétrons em um sólido não podem ter estados de energia idênticos) e considerando que um sólido possui $6,023 \times 10^{23}$ átomos/mol, esta aproximação dos átomos faz com que todos os subníveis desdobrados formem grupos com diferenças ínfimas de energia entre si, que, por sua vez, por estarem tão próximos podem ser considerados *Bandas*. Assim, tais níveis discretos de energia para os elétrons do material podem ser divididos em bandas com níveis energéticos permitidos – Banda de Valência (BV) e Banda de Condução (BC) (Figura 22).

Entre a Banda de Valência e a Banda de Condução existe a Band Gap ou Zona Proibida (Remond *et al.*, 2000), pois nesta região os níveis de energia são proibidos. No caso dos condutores ocorre uma quase sobreposição das duas bandas. A diferença entre os semicondutores e isolantes é o tamanho do Band Gap, onde no caso dos isolantes esta zona proibida é maior, necessitando de mais energia para um elétron migrar da BV para a BC (Figura 23). Devido a presença de impurezas, a Zona Proibida pode conter as chamadas armadilhas (*trap*) – mais próxima da BC - ou centros de recombinação – mais próximo da BV, que por sua

vez são níveis energéticos permitidos dentro desta região. Esses níveis energéticos podem ser devido às impurezas como também defeitos estruturais contidos na rede cristalina, que contribuem para que a energia a ser liberada pelos elétrons esteja dentro do visível do espectro eletromagnético.

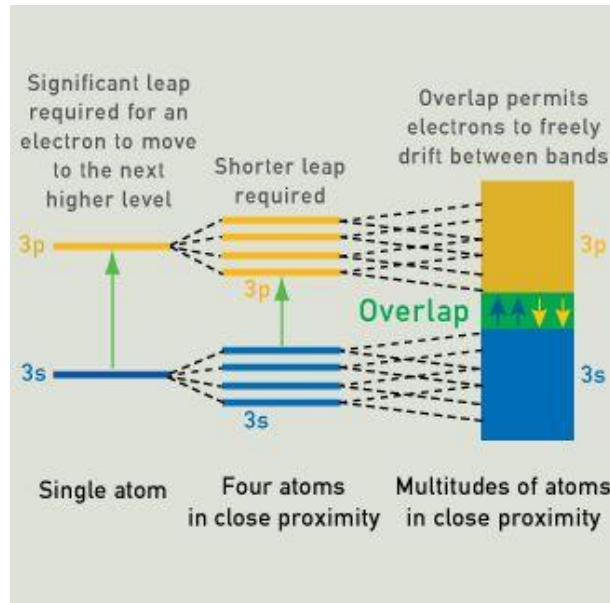


Figura 22: Esquema para ilustrar a formação das bandas a partir dos subníveis atômicos, usando o exemplo de um metal. Em um átomo isolado os subníveis se encontram em seus estados energéticos iniciais, onde o elétron necessita de uma dada energia para alcançar um nível energético mais elevado. Quando quatro desses átomos se aproximam, os níveis de energia iniciais mudam e se tornam mais próximos. Formado um sólido a partir de infinitos átomos, tais níveis discretos de energia encontram-se tão próximos que podem ser considerados bandas, por onde os elétrons livres do material transitam. Nesta figura é dado o exemplo de um metal, onde as duas bandas formadas se sobrepõem e os elétrons se movimentam livremente, por isso são considerados condutores. Fonte: <http://www.webexhibits.org/causesofcolor/9.html>

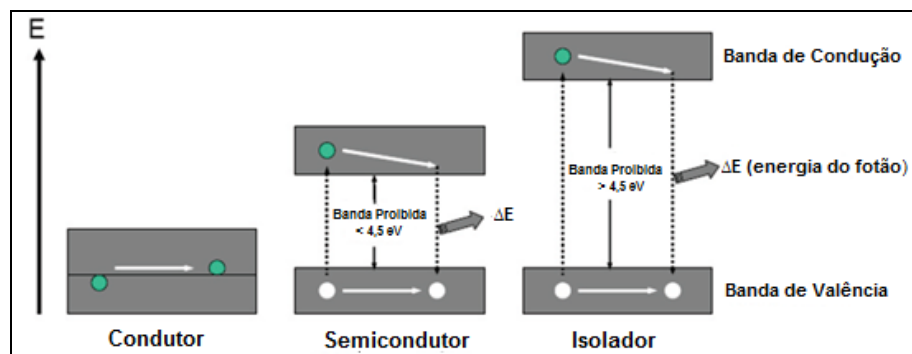


Figura 23: Esquema para ilustrar a diferença de energia existente entre a Banda de Valência e a Banda de Condução dos diferentes materiais. Nota-se que nos materiais condutores há uma sobreposição das bandas. Nos semicondutores, os elétrons precisam vencer uma barreira energética menor do que 4.5eV, enquanto que os elétrons dos materiais isolantes precisam de energia maior do que 4.5eV para poderem alcançar a BC. Fonte: Santos, 2013.

Assim, quando os elétrons do feixe incidem sobre um sólido não condutor, fornecendo a energia necessária para promover transições eletrônicas, elétrons da amostra que se encontram inicialmente na banda de mais baixa energia - BV (banda que possui os elétrons disponíveis para ligação química) migram para a banda de mais alta energia – BC. Porém, este estado excitado dos elétrons não é estável e tendem a decair diretamente para a BV ou ficar aprisionado certo tempo em algum dos níveis energéticos dentro da zona proibida.

Quando a luminescência é intrínseca do material, os elétrons da BV que recebem a energia do raio catódico migram diretamente para a BC e ao retornar ao seu estado inicial, seu caminho se faz diretamente para a BV, ocorrendo assim uma transição banda-banda (Figura 24a). Quando a luminescência provém de outros fatores extrínsecos, que introduzem níveis de energia localizados na Zona Proibida, há diversas formas de recombinação, podendo ocorrer as transições banda-estado localizado (Figura 24b-e) ou entre dois estados localizados (Figura 24f). Dessa maneira, a figura 24 ilustra todas essas possíveis transições eletrônicas, no qual é gerada a catodoluminescência, de forma simples e ilustrativa para melhor compreensão deste processo.

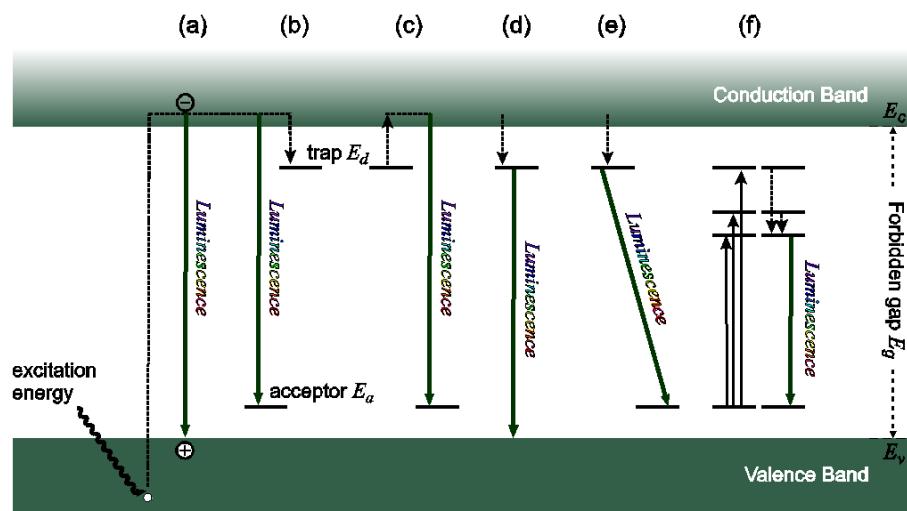


Figura 24: Mecanismos para geração da catodoluminescência devido a processos de recombinação em semicondutores e isolantes: (a) recombinação direta de banda para banda; (b-e) recombinação com vários estados na banda proibida, levando a uma catodoluminescência extrínseca; (f) excitação e recombinação com níveis de energia de um defeito estrutural. E_a = nível receptor, E_d =nível doador. Fonte: Salh, 2011.

4. INSTRUMENTAÇÃO

A catodoluminescência pode ser observada numa ampla variedade de instrumentação que utiliza feixes eletrônicos, devido à irradiação de uma superfície sólida por tais raios catódicos. O tipo de geração de feixe eletrônico através de Microscópios Eletrônicos é chamado de *Hot Cathode*, pois o feixe é emitido a partir de um filamento aquecido. A CL também pode ser gerada por uma descarga de elétrons que ocorre entre o catodo e o anodo de um gás ionizado, processo este chamado de *Cold Cathode* e utilizado pelos Microscópios Óticos (Gotze, 2002). Outras combinações são possíveis, como uma fonte de *Hot Cathode* acoplada ao Microscópio Ótico (Ramseyer *et al.*, 1989). Assim, o sistema analítico de catodoluminescência pode ser dividido em dois tipos (Ramseyer *et al.*, 1989):

(1) Detector de CL acoplado à Microsonda Eletrônica (EPMA), ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) ou ao Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) – Todos possuem fonte de raios catódicos por serem microscópios eletrônicos;

(2) Fonte de feixe de elétrons acoplado a um Microscópio Ótico.

Em ambos os sistemas analíticos, a intensidade de CL é proporcional à tensão elétrica (aceleração) e à densidade da corrente de elétrons, mas por outro lado é limitado devido à destruição da amostra sob um intenso bombardeamento dos elétrons (Gotze, 2002). Contudo, imagens de CL obtidas por Microscópios Óticos (independentemente do tipo de fonte catódica) e Microscópios Eletrônicos diferem entre si devido à resolução espacial, cor verdadeira da CL, escalas de cinza ou detectores pancromáticos, efeitos fosforescentes etc. (Gotze & Kempe, 2008). Mais adiante serão abordadas as principais vantagens e desvantagens de cada sistema analítico para obtenção de catodoluminescência.

4.1 Microsonda Eletrônica

A chamada técnica EPMA (*Electron Probe Micro-Analyzer*) é mais conhecida nas ciências geológicas como Microsonda Eletrônica (Figura 25), e trata-se de um instrumento que possui um micro feixe eletrônico usado primariamente em análises químicas não destrutivas em diminutas áreas da amostra sólida (Gotze, 2012). Em

outras palavras, um material sólido, como um mineral, metal ou vidro pode ser analisado em escala micrométrica. Isso permite a detecção de pequenas variações de composição dentro de um cristal individual, por exemplo, que não podem ser observadas por qualquer tipo de análise química de uma área.

Keil (1967) descreve sucintamente o início da real aplicação da EPMA, a qual data do início da década de 1950, quando R. Castaing desenvolveu a base teórica da análise quantitativa da Microsonda Eletrônica e construiu o primeiro instrumento a ser utilizado. Contudo, a análise espectral de raios X emitidos por uma amostra bombardeada por feixe eletrônico já havia sido aplicada por Moseley nos anos de 1913 e 1914, através de um aparato simples. Em 1947, Hillier, baseado nos primeiros trabalhos de Moseley, patenteou a sua ideia de usar um feixe eletrônico fino e focado em uma pequena região da amostra, propondo um aparato simples para tal, porém não deu prosseguimento ao seu projeto. Dessa maneira, Castaing de fato abriu os horizontes para a real aplicabilidade desta técnica e desde 1955 muitos equipamentos têm sido desenvolvidos até os dias atuais. A Microsonda Eletrônica se tornou, assim, incrivelmente popular como uma ferramenta analítica para diversos campos, tais como: a metalurgia, a física do estado sólido, a biologia, a mineralogia, a petrografia, a geoquímica, entre outros.

Essa ampla aplicabilidade, devido à extraordinária versatilidade da EPMA, deve-se a um conjunto de vantagens acumulada por esta técnica analítica, no qual se podem listar as mais proeminentes. São elas (Gomes *et al.*, 1983):

- Alta Resolução Espacial, que permite a determinação da composição química, qualitativamente e quantitativamente, de partículas micrométricas;
- O material pode ser visto no tempo de análise, propiciando a correlação entre a composição química e a morfologia da amostra;
- O Material é analisado *in situ* (secções polidas), onde é possível observar a amostra também por meio de luz transmitida, refletida ou mesmo polarizada;
- Na maioria dos casos, considera-se uma análise não destrutiva, ou seja, não causa danos ou modificações químicas na amostra;

- É considerada uma técnica bastante eficaz, pela obtenção de diversas informações a respeito da amostra em um curto intervalo de tempo.

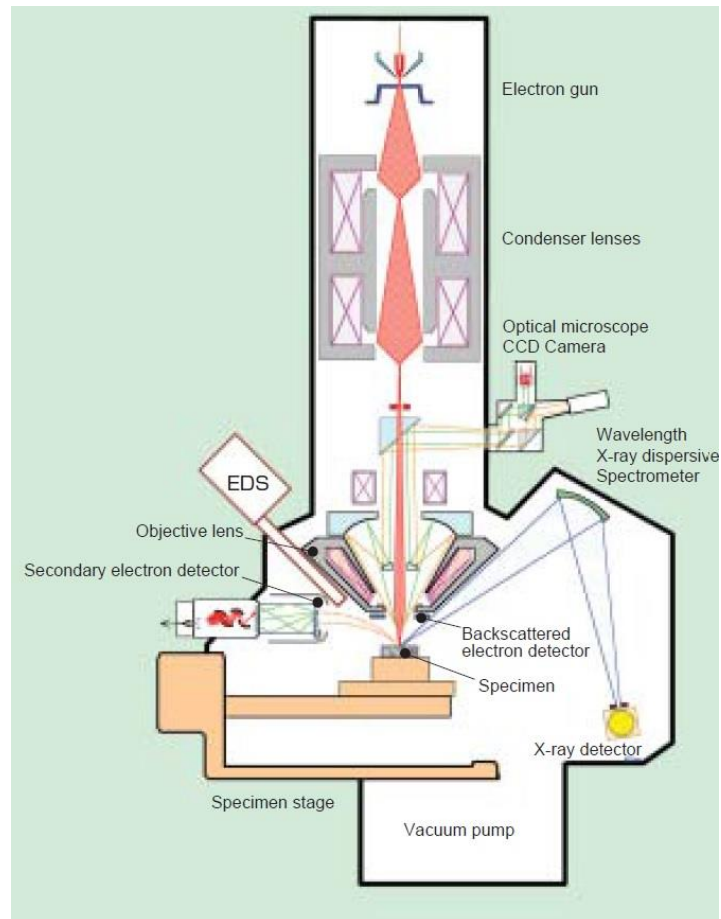


Figura 25: Instrumentação básica da EPMA utilizada neste estudo - Marca Jeol, modelo JXA 8230 - contendo seus aparatos básicos para geração e detecção dos diversos sinais emitidos devido ao bombardeamento do feixe eletrônico na amostra. Fonte: Catálogo de equipamentos da empresa Jeol.

4.1.1 Catodoluminescência acoplada à Microsonda Eletrônica

Como cita Remond *et al.* (2000), o sinal de catodoluminescência adquirido a partir de um equipamento de EPMA foi obtido primeiramente em 1965 por Long e Agrell (1965), seguido por Goni e Remond (1969) e Remond (1977). As primeiras imagens obtidas por este aparato foram produzidas devido a um feixe eletrônico desfocado e estacionário, que bombardeou a superfície de uma amostra, onde o sinal luminoso da CL foi registrado como uma imagem fotográfica tirada através do Microscópio Ótico da EPMA.

Convencionalmente há algumas variedades de dispositivos para captar o sinal de catodoluminescência em Microscópios Eletrônicos. Um desses dispositivos é o Espectrômetro para catodoluminescência, que permite a obtenção de um espectro de CL de acordo com os sinais produzidos e imagens de CL num valor específico de comprimento de onda (Takakura *et al.*, 2001). Neste sistema é colocado um espelho parabólico em frente à entrada de sinal do espectrômetro, a fim de aumentar a eficiência de captação de luz (Salh, 2011). Esse espelho possui um orifício por onde passa o feixe eletrônico e atinge a amostra que produz radiação, que por sua vez atinge o espelho e é direcionada diretamente para o detector (Figura 26). O espectro de catodoluminescência varia entre 200 a 900 nm, ou seja, comprimentos de onda que abrangem as radiações do Ultravioleta ao Infravermelho no espectro eletromagnético, porém as cores emitidas pela CL só podem ser vistas como imagem quando o sinal emitido pelo material está compreendido na faixa do visível (350 a 800 nm).

Neste trabalho, o Microscópio Eletrônico utilizado foi uma EPMA Jeol-JXA8230, que dispõe de outro tipo de dispositivo para captar o sinal, e neste caso trata-se de um detector que utiliza o Sistema Pancromático de catodoluminescência. Neste sistema utilizado não há a separação das radiações com diferentes energias, uma vez que o detector pancromático captura a luz emitida pela amostra com todos os comprimentos de onda de uma só vez, sem distingui-los, diferente do sistema monocromático, descrito anteriormente (Reed, 2005).

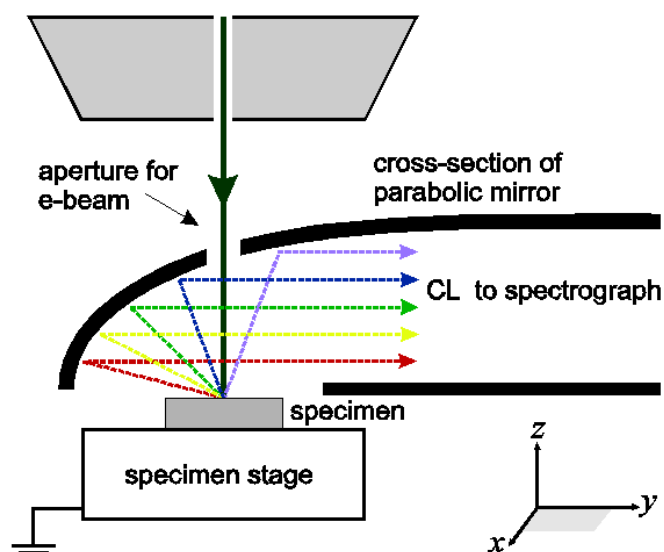


Figura 26: Representação esquemática do Espectrômetro para catodoluminescência. A captação do sinal de catodoluminescência é feita por um espelho parabólico que direciona o sinal para um detector monocromático. Fonte: Salh, 2011.

Dessa maneira, não é possível a obtenção de um espectro de CL e também de uma imagem com as cores reais, como no sistema monocromático, do sinal de catodoluminescência. O que se obtém como resultado pelo sistema pancromático são imagens em tons de cinza ou pseudocores para representar os diferentes níveis de intensidade do sinal de CL.

As imagens de CL pancromáticas são obtidas usando uma fotomultiplicadora (PMT – *photomultiplier*) como um detector acoplado à coluna do Microscópio Eletrônico. Neste sistema existem dois modos de operação possíveis (Figura 27): No modo mais simples (Figura 27a), a janela de entrada de sinal do detector é colocada diretamente dentro do sistema com vácuo, localizado na coluna da EPMA. Uma alternativa para melhorar a captação da radiação que chega ao detector é a colocação de lentes de vidro que captam, concentram e retransmitem o sinal para o detector PMT (Figura 27b), que neste caso está fora da coluna evacuada (Remond *et al.*, 2000). Uma maneira de transformar o sinal pancromático em monocromático é a utilização de filtros com diferentes faixas de comprimentos de onda, no caso os filtros RGB, que são os filtros que compreendem cada um, respectivamente, a faixa de energia do vermelho (Red), verde (Green) e azul (Blue) do espectro eletromagnético. Quando as imagens obtidas com esses três filtros são combinadas, é possível obter uma imagem com as cores próximas às cores reais, como as obtidas pelo Espectro de catodoluminescência (Reed, 2005). Este último é o modo operacional de obtenção de CL que está acoplado à EPMA referida anteriormente, utilizada neste trabalho de dissertação (Figura 28).

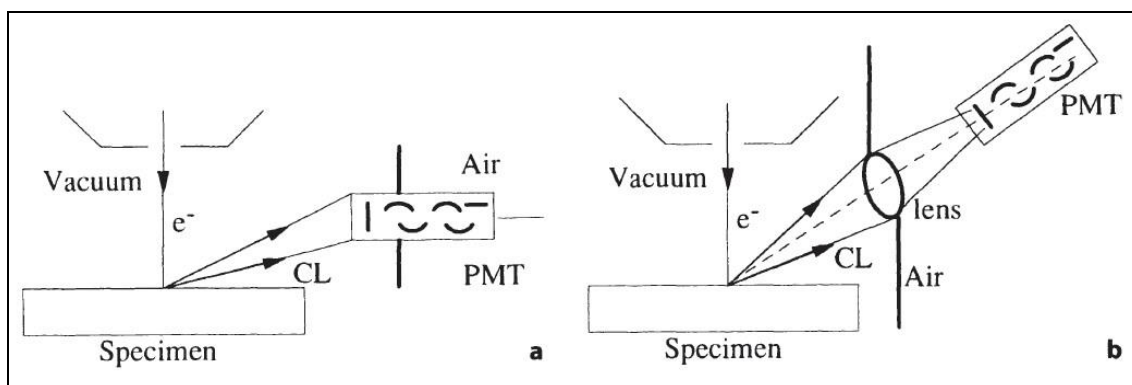


Figura 27: Representação esquemática dos principais modos de obtenção da catodoluminescência com o sistema pancromático. a) modo simples de coleta de CL, onde a janela do detector PMT está diretamente acoplada à coluna da EPMA. b) modo de detecção do sinal de CL com a presença de lentes de retransmissão, que concentram o sinal antes do mesmo chegar ao detector PMT. Fonte: Remond *et.al.*, 2000.

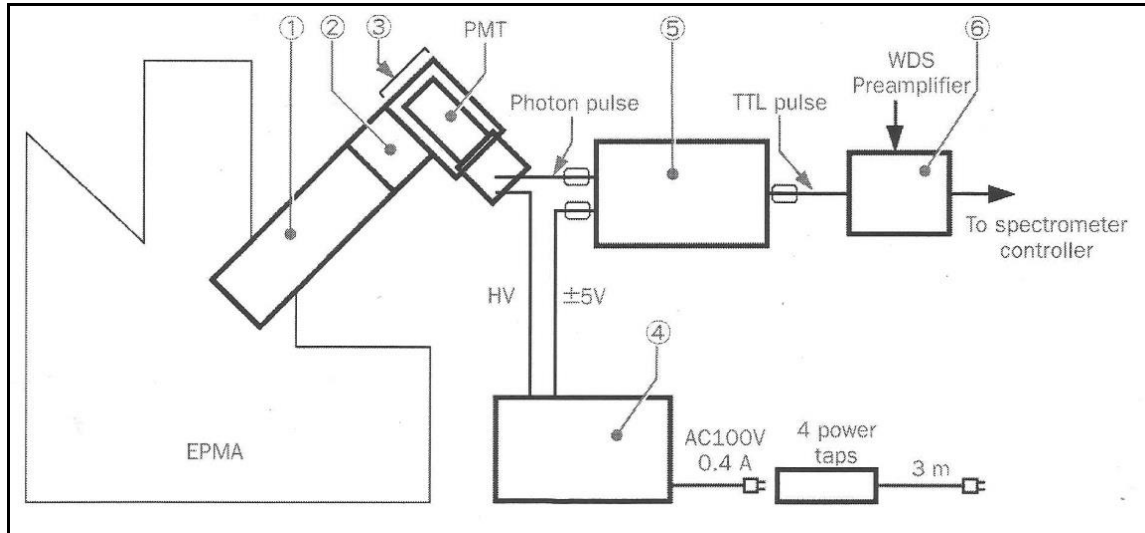


Figura 28: Representação esquemática do detector pancromático utilizado na EPMA JEOL-JXA8230. Os principais compartimentos descritos pelo fabricante são: 1) Lentes de Retransmissão; 2) Suporte para troca dos filtros RGB; 3) Detector PMT para sinal de CL; 4) Fonte de Alimentação de alta Tensão para contador PMT e contador de fótons; 5) Unidade de Contagem de fótons e 6) Switch box que muda o sinal dos fótons em sinal de medição da EPMA. Fonte: Manual de Instrução da catodoluminescência Marca Jeol – Modelo XM-Z09013TPCL.

4.2 Microscópio Ótico

O Microscópio Ótico é um instrumento contendo uma ou mais lentes que produzem imagem ampliada de um objeto colocado no plano focal das lentes. O nome deriva do fato de que todo o campo de visão no microscópio está uniformemente iluminado e as imagens geradas podem ser vistas através de oculares ou fotografadas utilizando uma câmera (Carlsson, 2007). Ele é um dos instrumentos analíticos mais comuns nos estudos científicos, principalmente no campo da biologia e da geologia. Seu aparato relativamente simples e a facilidade de manuseio e observação contribuem para seu amplo uso (Figura 29).

As análises em Microscópio Ótico podem ser através de Luz Refletida, no qual o feixe de luz é refletido pela superfície da amostra, ou através de Luz Transmitida, no qual a luz do microscópio passa pela amostra translúcida ou com espessura micrométrica, antes de alcançar as lentes objetivas. No caso específico da geologia, os estudos óticos de materiais cristalinos sólidos são realizados com microscópio petrográfico, nos quais os minerais podem ser estudados com Luz Transmitida e Polarizada. Nesta modalidade utilizam-se filtros, chamados de polarizador (entre a fonte de luz e o condensador) e analisador (entre a objetiva e a ocular), que por sua

vez promovem a seleção de apenas um plano de direção de vibração da luz, permitindo dessa maneira a diferenciação e identificação dos minerais.

Dessa maneira, as técnicas de microscopia ótica fornecem informações muito características dos minerais, e constituem geralmente o caminho mais curto para sua identificação precisa. Além disso, essa técnica analítica fornece informações texturais e espaciais sobre os diferentes constituintes minerais (Klein & Dutrow, 2012). Essa identificação e estudo dos minerais podem ser suplementados com técnicas mais sofisticadas, como análises químicas em Microsonda Eletrônica, difratometria de raios X, catodoluminescência, entre outros.

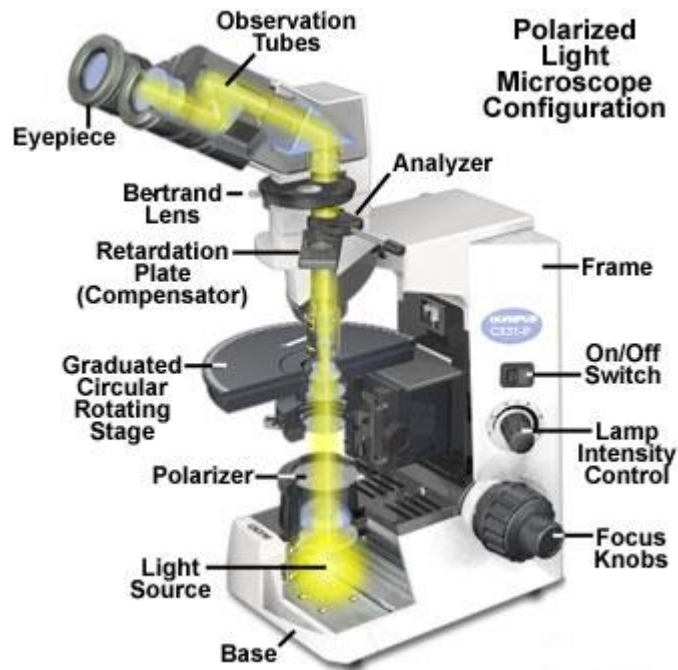


Figura 29: Instrumentação básica de um Microscópio Ótico com seus principais acessórios.
Fonte: <http://www.olympusmicro.com/primer/techniques/polarized/polmicroalignment.html>

4.2.1 Catodoluminescência acoplada ao Microscópio Ótico

Os primeiros sinais de catodoluminescência obtidos através da EPMA apresentaram restrições quanto à sua operacionalização, pois o feixe eletrônico obtido nos primeiros experimentos era da ordem de 300-400 μm de diâmetro, levando a uma severa limitação nas dimensões máximas das imagens de CL obtidas em microscópios eletrônicos (Remond *et al.*, 2000).

Foi então que Sippel (1965) descreve o uso do Microscópio Petrográfico para obtenção do sinal luminescente de um carbonato como uma forma de superar a restrição imposta pela EPMA. Neste trabalho, o autor desenvolveu um sistema em que a amostra emite uma luminescência após ser bombardeada por feixe eletrônico desfocado, sinal este não produzido apenas pela incidência da luz branca ou luz polarizada do Microscópio Ótico. Nesta sua metodologia, ele utilizou uma fonte eletrônica de *Cold-Cathode* acoplada à platina do microscópio, onde se encontra a secção polida do seu carbonato, e observou que era possível obter imagens de CL em áreas maiores da amostra (10 a 15 mm), quando comparadas às áreas analisadas em EPMA, através apenas das lentes objetivas de pequeno aumento do microscópio petrográfico. Desta forma, foi desenvolvido o primeiro método analítico de CL em Microscópios Óticos e que é largamente utilizado nos dias atuais, pois, além da CL, os materiais geológicos podem ser observados através da Luz Refletida e Transmitida alternativamente, além do seu baixo custo de aquisição e operacionalização.

Atualmente existem dois modelos comercializáveis, que são os mais utilizados na obtenção de CL em Microscópios Óticos, o Technosyn e o Luminoscope (Boggs & Krinsley, 2006) (Figura 30). O primeiro pertence ao Cambridge Image Technology Ltda. (CITL), originalmente produzido pela empresa Technosyn Ltda., que deu o nome para o seu sistema de obtenção da catodoluminescência. Este é o sistema acoplado ao microscópio petrográfico do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), onde foram realizadas as análises para o presente trabalho. O segundo sistema de obtenção de CL foi desenvolvido primeiramente pela empresa Nuclide Corporation e agora é produzido pela organização que leva o nome de seu modelo, Luminoscope Corporation.

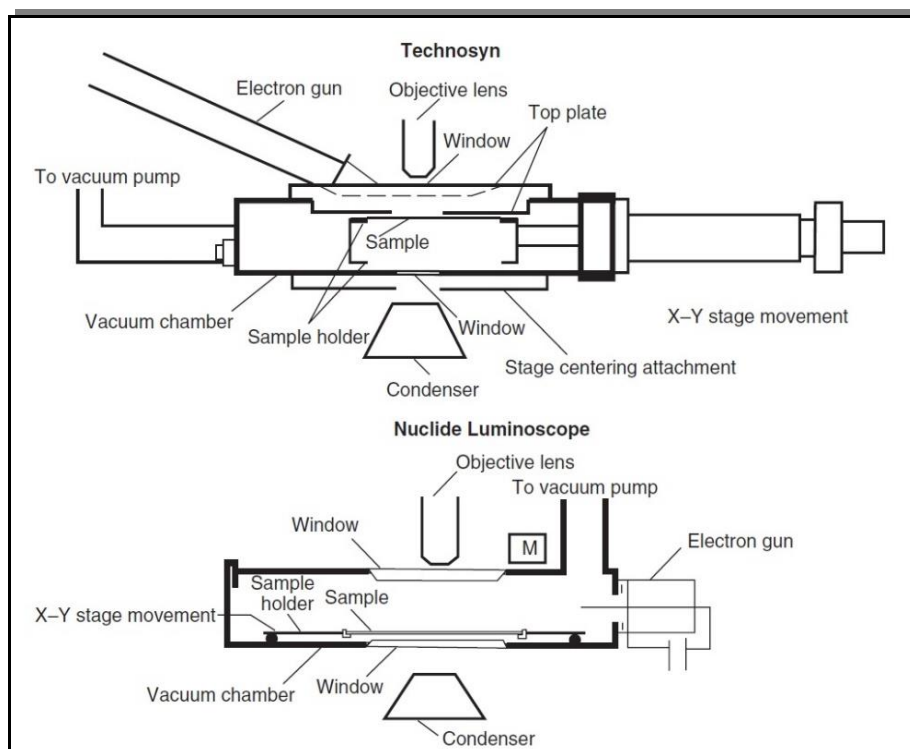


Figura 30: Representação esquemática da vista transversal dos sistemas de obtenção da CL mais utilizados em Microscópio Petrográfico Ótico, Technosyn e Luminoscope. O sistema Technosyn é o utilizado no microscópio Petrográfico do CETEM. Fonte: Boggs & Krinsley, 2006.

Segundo Boggs e Krinsley (2006), ambos os modelos incluem câmara de vácuo, onde fica a amostra, platina que desloca a amostra nos eixos X-Y e um canhão de elétrons, que na maioria das vezes é composto pelo sistema de emissão *Cold-Cathode*. Neste sistema, os elétrons são emitidos constantemente a partir de uma alta tensão aplicada a um catodo (potencial negativo) em direção a um anodo com potencial positivo (aterramento), criando uma ddp (diferença de potencial) em um gás ionizado (Gotze *et al.*, 2012). No sistema Technosyn o canhão de elétrons alveja a amostra que está sempre centralizada no eixo ótico do microscópio. Já o modelo Luminoscope utiliza deflectores magnéticos para controlar a direção do feixe.

4.3 Comparação entre Microscópio Eletrônico e Microscópio Ótico na obtenção de Catodoluminescência

No presente trabalho foram utilizados dois sistemas distintos para a obtenção de catodoluminescência nos meteoritos estudados, a Microsonda Eletrônica (microscópio eletrônico que utiliza o sistema *Hot Cathode*) e o Microscópio Ótico (microscópio acoplado a um sistema de *Cold Cathode*). Por esta razão, apesar de

ambos emitirem sinal de catodoluminescência referentes aos minerais presentes na amostra, eles possuem distinções nas imagens geradas (Figura 31), assim como vantagens e desvantagens analíticas.

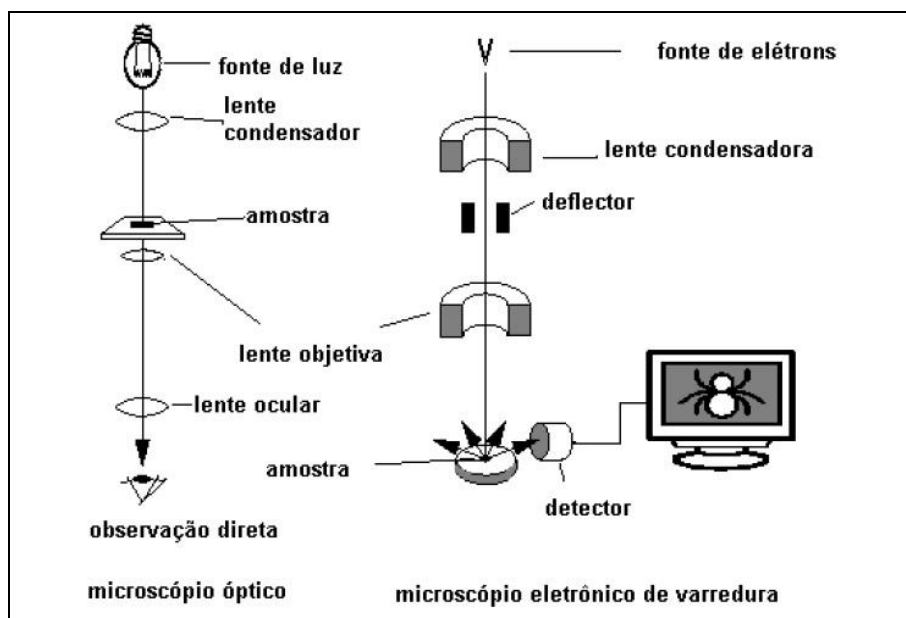


Figura 31: Representação esquemática de um microscópio óptico e de um microscópio eletrônico, comparando seus componentes básicos e principalmente sua resposta. Enquanto o sistema óptico permite uma observação direta, o sistema eletrônico transforma o sinal em imagem ou espectro. Fonte: Dedavid *et al.*, 2007.

Dessa maneira, faz-se necessário expor algumas das principais diferenças destas duas técnicas analíticas para a obtenção de resultados de CL a fim de embasar o trabalho de comparação, que é o tema principal da presente dissertação.

Assim, apesar de ambos emitirem raios catódicos, que alvejam uma amostra e geram sinais luminosos, as principais diferenças estão relacionadas com a aplicação de feixe focado ou desfocado, se o feixe possui mecanismo de varredura ou é estacionário, assim como o tipo de aquisição do sinal (Gotze & Kempe, 2008).

Os principais tópicos comparados a seguir referem-se à instrumentação, feixe eletrônico, resolução ótica das imagens, resolução espectral da CL, imagem obtida de catodoluminescência, e comparação com outras imagens obtidas da amostra. Uma observação importante a ser feita é que ambas as técnicas exigem uma seção perfeitamente polida, para obtenção melhor resposta analítica.

a) Instrumentação:

De acordo com Pagel *et al.* (2000), o sistema *Hot Cathode*, utilizado na EPMA, quando comparado ao sistema *Cold Cathode*, utilizado no Microscópio Ótico, possui certas desvantagens, como:

- Formação de alto vácuo no sistema ($\sim 10^{-5}$ Torr). O sistema *Cold Cathode* necessita de vácuo menor ($\sim 10^{-2}$ Torr) para operar de maneira eficiente (Remond *et al.*, 2000);

- Necessidade de recobrimento da superfície da amostra (metalização com elementos como C, Al, Ni, Pd ou Au), a fim de evitar acúmulo de carga elétrica na superfície, mas que diminui o sinal de CL, principalmente de minerais que emitem sinais mais fracos.

b) Feixe Eletrônico:

Outro fator que influencia o resultado de CL é o tipo de feixe eletrônico primário usado na excitação dos elétrons da amostra (Gotze & Kempe, 2008). Em microscópios eletrônicos, o feixe de elétrons é focado e varre toda a superfície da amostra. Já nos microscópios óticos, o feixe é desfocado e estacionário, ou seja, ele não tem a função de varredura.

Um das vantagens do feixe estacionário é o efeito fosforescente, sinal que atrapalha o resultado de CL, não ser visível, isto porque este efeito ocorre pela diferença maior do tempo entre a absorção e emissão de energia por alguns minerais (ex: calcita, fluorita e apatita). Esse efeito acaba se tornando visível quando há varredura da amostra, mas pode ser reduzido optando-se por uma varredura mais lenta.

Pontuando a vantagem do feixe focado, tem-se a formação de feixe eletrônico com menor diâmetro ($\sim 1 \mu\text{m}$), o que proporciona excitação de restritas áreas da amostra e boa resolução espacial.

c) Resolução Ótica das Imagens:

Como dito anteriormente, quanto menor o diâmetro do feixe, melhor a resolução espacial das imagens. Dessa forma, a resolução em microscópios

eletrônicos é significativamente melhor do que 1 μm , enquanto que nas imagens de microscópio ótico são limitados pela resolução do microscópio em uso, que pode variar entre 1-5 μm . Essa melhor resolução permite a melhor visualização de pequenos objetos nas imagens de CL ou detalhes de texturas dentro dos cristais (Gotze & Kempe, 2008).

Porém, os microscópios óticos permitem a obtenção de largo campo de visão das imagens de CL com magnificações menores (Remond *et al.*, 2000), pois a mínima magnificação possível na EPMA encontra-se em torno de 40 a 50 vezes. A resolução da imagem é afetada pela corrente de elétrons, onde o aumento da magnificação diminui a área varrida da amostra e, conseqüentemente, aumenta o valor da intensidade elétrica no local.

d) Resolução Espectral da Catodoluminescência:

Análise em microscópio eletrônico torna possível a obtenção de resposta luminescente nas menores áreas da amostra, pois a mais baixa resolução espacial para informação espectral em microscópios óticos encontra-se em torno de 30 μm , enquanto que microscópios eletrônicos atingem valores menores que 1 μm . Isso permite que minerais que possuem sinais mais fracos possam ser detectados espectralmente, mesmo na presença de minerais com intensidades mais elevadas referentes ao sinal de CL.

e) Imagem Obtida de Catodoluminescência:

Esta é uma das principais diferenças, se não a mais importante, entre os dois métodos em discussão. Atribui-se como vantagem do método com microscópio ótico a observação das cores reais de CL, no qual revela a cor luminescente emitida pelos minerais, permitindo, desta maneira, distinguir rapidamente as fases minerais, por exemplo (Gotze & Kempe, 2008). Uma desvantagem significativa do sistema ótico é que as cores observadas não são estáveis durante todo o tempo de análise, pois nos primeiros segundos existe uma fugacidade da amostra que dificulta o registro da imagem com clareza (Pagel *et al.*, 2000).

Em contrapartida, os resultados obtidos em microscópios eletrônicos são do tipo pancromático, ou seja, fornecem apenas contrastes na cor cinza. Contudo, este

último revela detalhes reais da estrutura dos minerais e materiais (Gotze & Kempe, 2008).

f) Comparação com Outras Imagens Obtidas da Amostra:

Quando se utiliza os microscópios eletrônicos para a obtenção de catodoluminescência, uma das grandes vantagens é a obtenção simultânea de imagens como SE (elétron secundário), BSE (elétron retroespalhado), assim como a possibilidade de obtenção de mapas composicionais referentes aos elementos químicos presentes na amostra. A vantagem também se caracteriza pela obtenção de resultados quantitativos dos elementos, através de detectores EDS (*Energy Dispersive System*) e WDS (*Wavelength Dispersive System*), que podem estar acoplados aos microscópios eletrônicos. Quando se utiliza os microscópios óticos, a vantagem se torna a obtenção simultânea de imagens óticas refletidas e transmitidas.

Na tabela 4 encontram-se resumidos os principais parâmetros de comparação entre ambos os instrumentos analíticos para obtenção de resposta catodoluminescente dos materiais geológicos.

Tabela 4: Comparação entre o Microscópio Eletrônico (SEM-CL) e o Microscópio Ótico (CL microscope) na obtenção de catodoluminescência. Fonte: Gotze, 2002.

Parameter	SEM-CL	CL microscope
Sample	Polished sample surface	Polished thin (thick) section
Electron beam	Focused, scanning mode	Defocused, stationary mode
Electron source	Heated filament	Heated filament (hot-cathode) or ionized gas (cold-cathode)
Acceleration voltage	20 kV	14 kV
Beam current	0.5–15 nA	0.1–0.5 mA
Vacuum chamber	<10 ⁻⁶ bar	<10 ⁻⁶ bar
Optics	Mirror optics	Glass optics
Spectral range	200–800 nm (UV-IR)	380–1200 nm (Vis-IR)
Spot of spectral analysis	ca. 1 µm	ca. 30 µm
Luminescence imaging	Panchromatic (grey levels)	True luminescence colours
Spatial resolution	<<1 µm	1–2 µm
Analytical combination	SE, BSE, EDX (WDX)	Polarizing microscopy

Considerando a comparação descrita acima, de maneira geral é possível perceber que nenhum método pode ser julgado melhor do que o outro. É preciso avaliar quais são as reais intenções da análise, para assim optar por qual método utilizar. Contudo, como uma última forma de comparação, o sistema ótico para obtenção de CL é demasiadamente mais barato do que o sistema eletrônico, a começar pela comparação do valor de compra entre ambos os microscópios.

5. RESULTADOS

Os resultados de CL, que serão expostos a seguir, baseiam-se na observação das cores presentes nas imagens obtidas por Akridge *et al.* (2004), CL-OM (CETEM) e CL-EPMA (UFRJ) (Figura 32). A imagem de CL obtida em Akridge *et al.* (2004) foi utilizada como referência para a análise de CL-OM, uma vez que se trata dos mesmos métodos e parâmetros analíticos. Apesar do estudo ser com os mesmos meteoritos, as lâminas analisadas foram diferentes, por isso a importância desta primeira comparação. Em seguida foi realizada a comparação dos resultados de CL-EPMA diretamente com os resultados de CL-OM, sendo estas análises realizadas nas mesmas lâminas, permitindo desta maneira uma avaliação das cores emitidas nos mesmos côndrulos por diferentes técnicas de obtenção de CL.

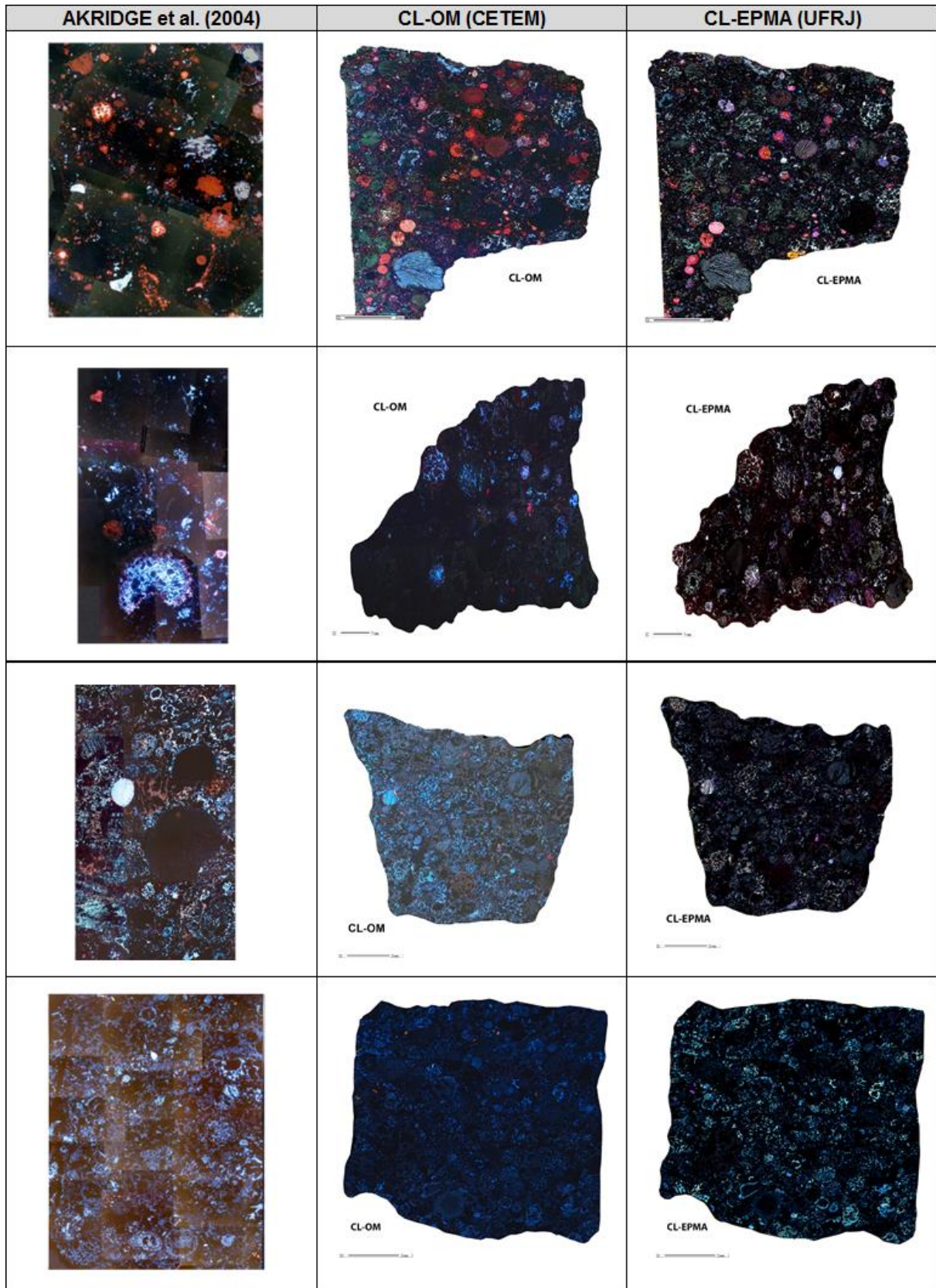


Figura 32: Em ordem de cima para baixo, resumo dos resultados de catodoluminescência nos meteoritos Bishunpur, Chainpur, Mezo-Madaras e Hedjaz, com as respectivas técnicas analíticas e a comparação com a literatura em Akridge *et al.* (2004).

5.1 Meteorito Bishunpur LL 3.1

Na figura 33, Akridge *et al.* (2004) identificou alguns côndrulos completamente vermelhos, outros com cor amarela em meio aos côndrulos vermelhos, alguns poucos côndrulos em azul ou sem resposta luminescente, e uma matriz escura no entorno dessas estruturas esféricas. No entanto, o resultado é exposto como um fotomosaico, com fotografias de diferentes áreas analisadas e reveladas separadamente, às quais foram posteriormente unidas e digitalizadas, obtendo dessa forma uma menor definição das regiões de interesse.

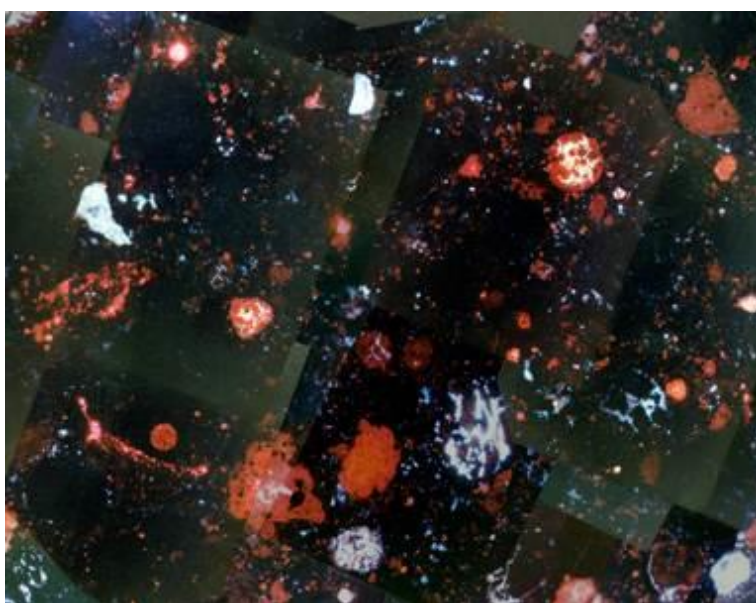


Figura 33: catodoluminescência do Meteorito Bishunpur em Microscópio Ótico (CL-OM). Condições analíticas: 15 KeV, 0,7 mA. Fonte: Akridge *et al.*, 2004.

Na figura 34, obtida em *CL-OM (CETEM)*, é possível ver um número significativo de côndrulos vermelhos, alguns deles com tons amarelos em meio ao vermelho. Também se observam côndrulos onde a cor azul é presente, principalmente na mesostasis, enquanto que certos côndrulos apresentam muito pouca luminescência ou são completamente negros. É possível notar a matriz vítrea, que envolve todos os côndrulos, completamente negra, também evidenciando a falta de resposta luminescente. Logo, as respostas de CL descritas acima são compatíveis com o obtido para o meteorito Bishunpur por Akridge *et al.* (2004), podendo, desta maneira, utilizar as imagens de CL-OM na comparação da CL obtida em EPMA do meteorito Bishunpur.

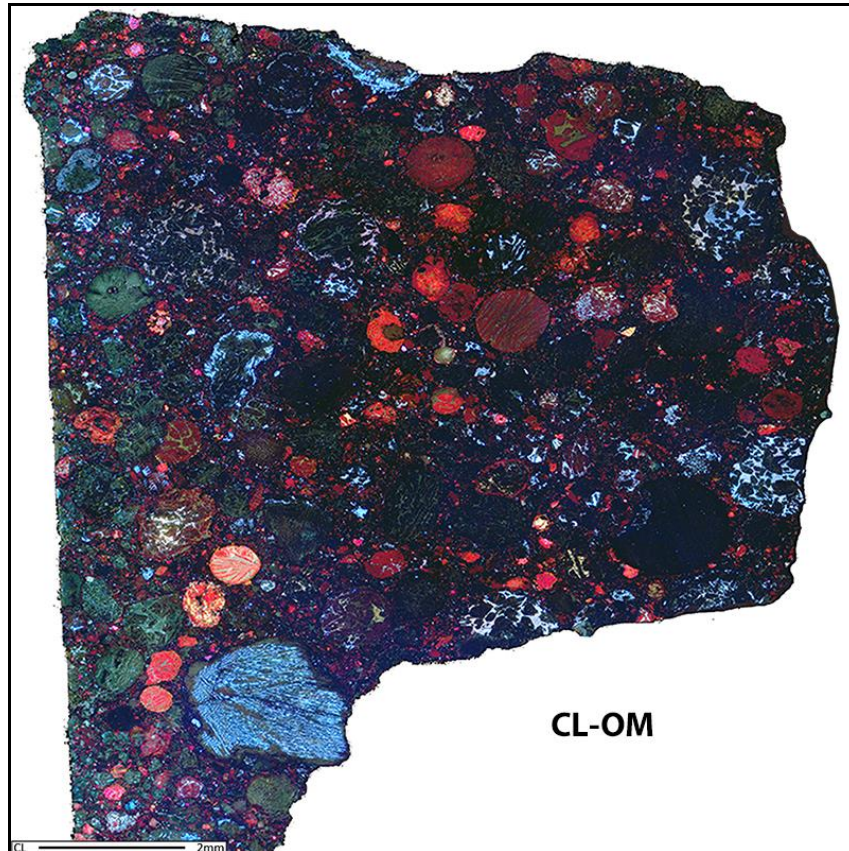


Figura 34: Catodoluminescência do Meteorito Bishunpur em Microscópio Ótico – CETEM (CL-OM). Condições analíticas: 15 KeV, 0,7 mA.

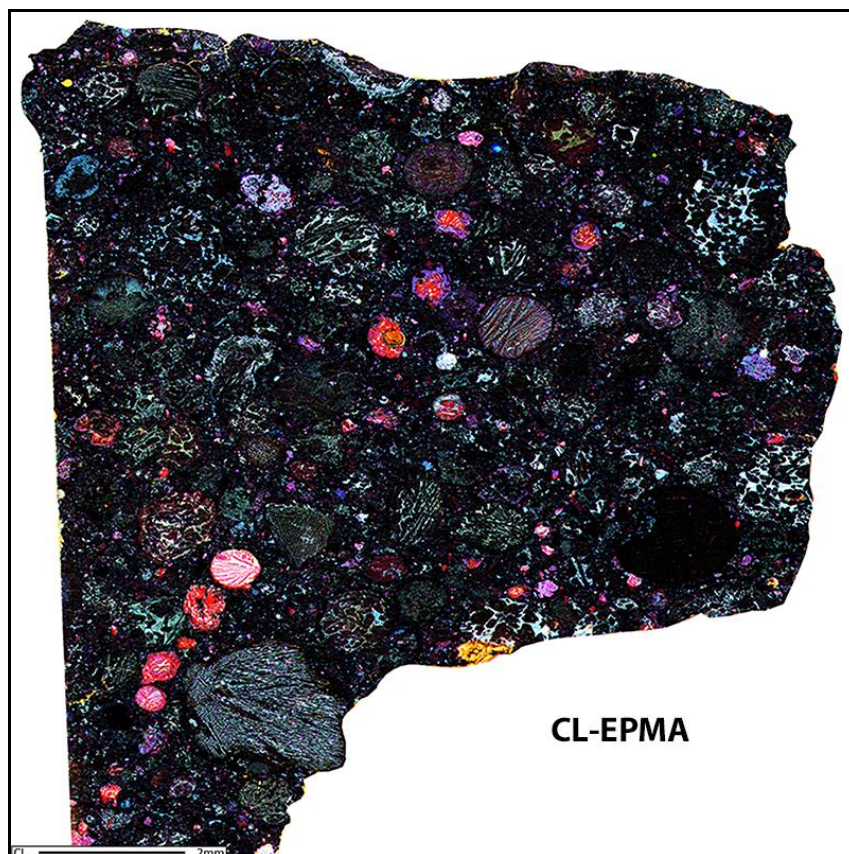


Figura 35: Catodoluminescência do Meteorito Bishunpur em Microsonda Eletrônica - UFRJ (CL-EPMA). Condições analíticas: 15 KeV, 70 nA, 2 mseg/pixel, RGB = RF (R35, G30, B20).

Conforme observa-se na figura 35, adquirida em *CL-EPMA (UFRJ)*, o meteorito apresentou respostas de catodoluminescência nos quatro filtros L-RGB, porém com proporções diferentes de intensidade (Figura 36). Após combinar as imagens dos quatro filtros, utilizando a razão fotoelétrica, foi possível observar o resultado em cores da CL. O resultado obtido foi muito próximo ao esperado, baseado nas imagens adquiridas no CL-OM, porém com algumas ressalvas. De forma geral, as cores vermelha, azul e verde apareceram, principalmente nos mesmos côndrulos, comparando as imagens de ambas as técnicas. As principais diferenças foram as seguintes: O azul em CL-EPMA se mostrou menos intenso; alguns côndrulos vermelhos expostos pela CL-OM apresentaram-se mais rosados ou não tiveram luminescência em CL-EPMA e o amarelo presente em alguns côndrulos na CL-OM não foi observado no resultado de CL-EPMA. Um resumo das cores presentes nos côndrulos, em ambas as técnicas aqui comparadas, pode ser visto no quadro 3.

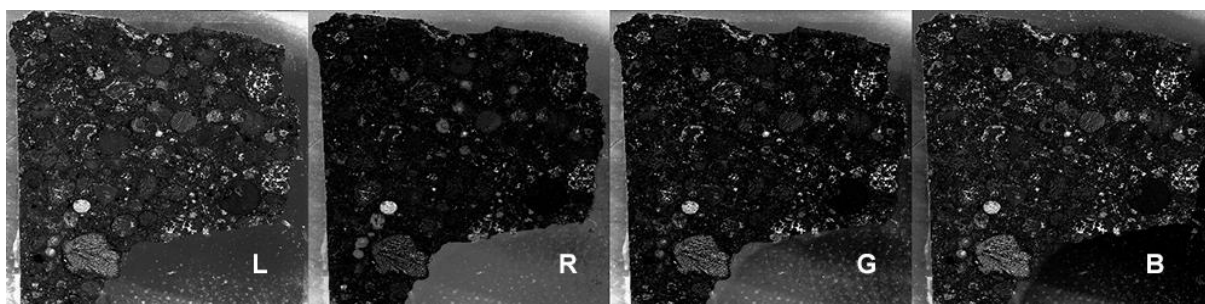


Figura 36: Resultados de catodoluminescência com os filtros L-RGB, respectivamente, do meteorito Bishunpur analisado em Microsonda Eletrônica. Posteriormente as quatro imagens são somadas para formar a imagem em cores da CL-EPMA da Figura 35.

Quadro 3: Cores observadas nos resultados de catodoluminescência do meteorito Bishunpur obtidos em CL-OM e CL-EPMA. I= Intensidade da Cor. *** muito brilhante/intenso; ** brilhante/intenso; * pouco brilhante/intenso

TÉCNICA	CORES DA CATODOLUMINESCÊNCIA							
	Vermelho	I	Azul	I	Verde	I	Amarelo	I
CL-OM (CETEM)	comum	***	presente	***	presente	**	raro	*
CL-EPMA (UFRJ)	presente	**	presente	*	presente	**	ausente	x

5.2 Meteorito Chainpur LL 3.4

Akridge *et al.* (2004) identificaram uma quantidade inferior de côndrulos vermelhos, quando comparado com o meteorito Bishunpur, e a cor amarela inexistente (Figura 37). O azul intenso está mais fortemente presente na mesostasis dos côndrulos, onde os minerais não apresentam luminescência. É possível notar a cor azul também nas bordas de alguns côndrulos. Esta por sua vez apresenta-se ainda sem propriedades luminescentes em sua totalidade.

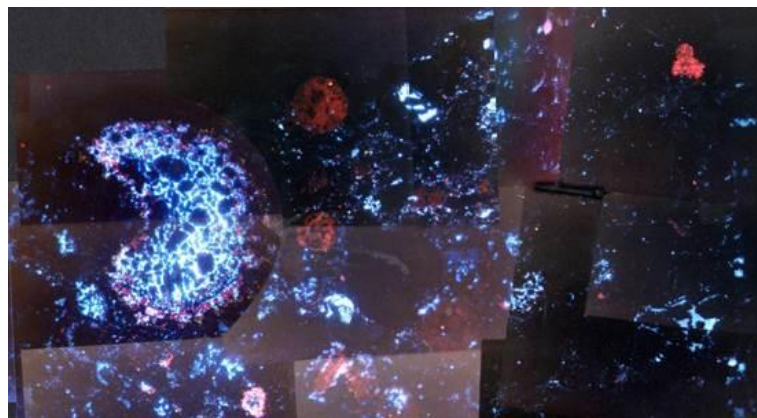


Figura 37: Catodoluminescência do Meteorito Chainpur em Microscópio Ótico (CL-OM). Condições analíticas: 15K eV, 0,7 mA. Fonte: Akridge *et al.*, 2004.

Nota-se na figura 38 que o amarelo não está mais presente quando analisado em *CL-OM (CETEM)*. O vermelho aparece com muito menos intensidade, comparado a Akridge *et al.* (2004), onde nesses casos o vermelho está presente nos minerais envolvidos de mesostasis azul em alguns poucos côndrulos. É possível observar também côndrulos com mesostasis azul e minerais não apresentando luminescência. A cor verde está presente de forma discreta e a matriz, assim como os demais côndrulos, apresenta-se negra. Comparando com a imagem da literatura, os dois resultados são bem próximos, com exceção do verde e do vermelho menos intenso.

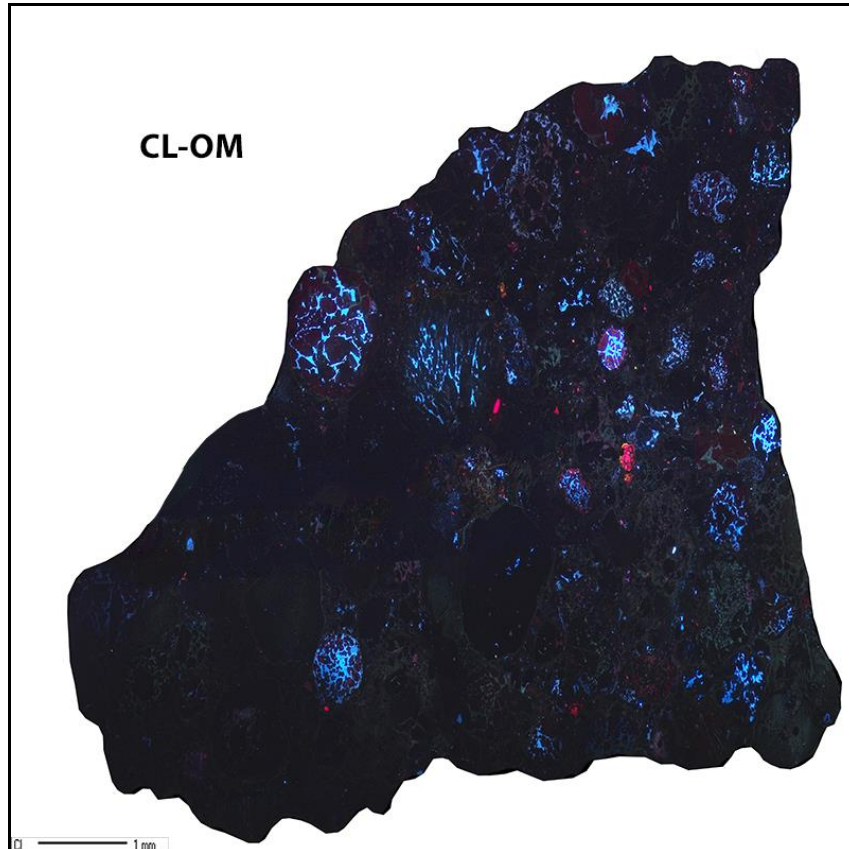


Figura 38: Catodoluminescência do Meteorito Chainpur em Microscópio Ótico – CETEM (CL-OM). Condições analíticas: 15 KeV, 0,7 mA.

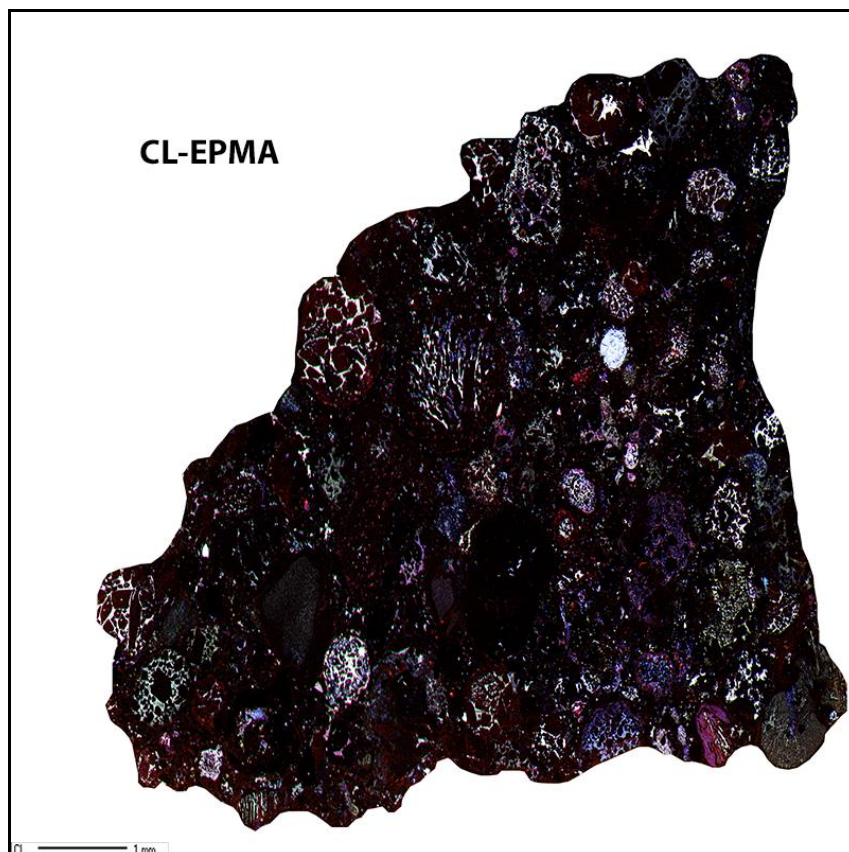


Figura 39: Catodoluminescência do Meteorito Chainpur em Microsonda Eletrônica - UFRJ (CL-EPMA). Condições analíticas: 15 KeV, 70 nA, 2 mseg/pixel, RGB = RF (R35, G30, B20).

Já na figura 39, boa parte das regiões que apresentaram um vermelho pouco intenso em CL-OM, quase imperceptível em alguns casos, apresentou-se da mesma forma em CL-EPMA (UFRJ), onde o vermelho algumas vezes é difícil de ser detectado. Em contrapartida, as regiões com vermelho mais intenso, detectado pelo sistema ótico, não foram detectados na EPMA. Da mesma maneira, a mesostasis ao invés de azul, ficou branca quando se somou as cores dos filtros L-RGB (Figura 40). As regiões esverdeadas observadas em CL-OM se confirmaram com maior intensidade em CL-EPMA. A matriz mostrou-se escura, evidenciando a falta de propriedades luminescentes. Em comparação com a técnica utilizando o microscópio ótico, pode-se afirmar que a resposta luminescente se deu praticamente nas mesmas regiões, todavia, as cores em ambas as técnicas não foram tão correspondentes. Um resumo das cores presentes nos côndrulos, em ambas as técnicas, pode ser visto no quadro 4.

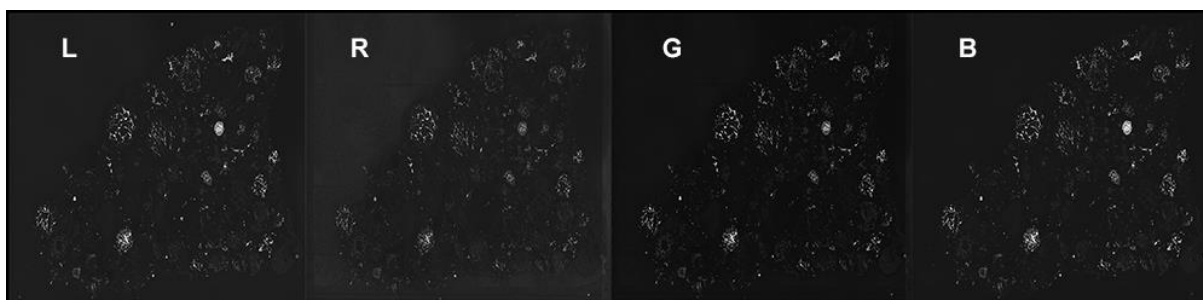


Figura 40: Resultados de catodoluminescência com os filtros L-RGB, respectivamente, do meteorito Chainpur analisado em Microsonda Eletrônica. Posteriormente as quatro imagens são somadas para formar a imagem em cores da CL-EPMA da Figura 39.

Quadro 4: Cores observadas nos resultados de catodoluminescência do meteorito Chainpur obtidos em CL-OM e CL-EPMA. I= Intensidade da Cor. *** muito brilhante/intenso; ** brilhante/intenso; * pouco brilhante/intenso

TÉCNICA	CORES DA CATODOLUMINESCÊNCIA							
	Vermelho	I	Azul	I	Verde	I	Amarelo	I
CL-OM (CETEM)	presente	**	comum	***	raro	*	ausente	x
CL-EPMA (UFRJ)	presente	*	presente	*	presente	**	ausente	x

5.3 Meteorito Mezo-Madaras L 3.7

De acordo com Akridge *et al.* (2004), na figura 41 há uma maior concentração de côndrulos na cor azul, alguns mais brilhantes do que outros. Há também a presença de côndrulos avermelhados, tendo inclusive alguns com tons marrons claros. O amarelo é inexistente, assim como o verde. Importante ressaltar que na maioria dos casos a mesostasis apresenta uma coloração, enquanto que os grãos são escuros, evidenciando a falta de resposta luminescente. A matriz não é mais tão negra, quando comparado aos meteoritos anteriores, sendo predominante a cor azul.

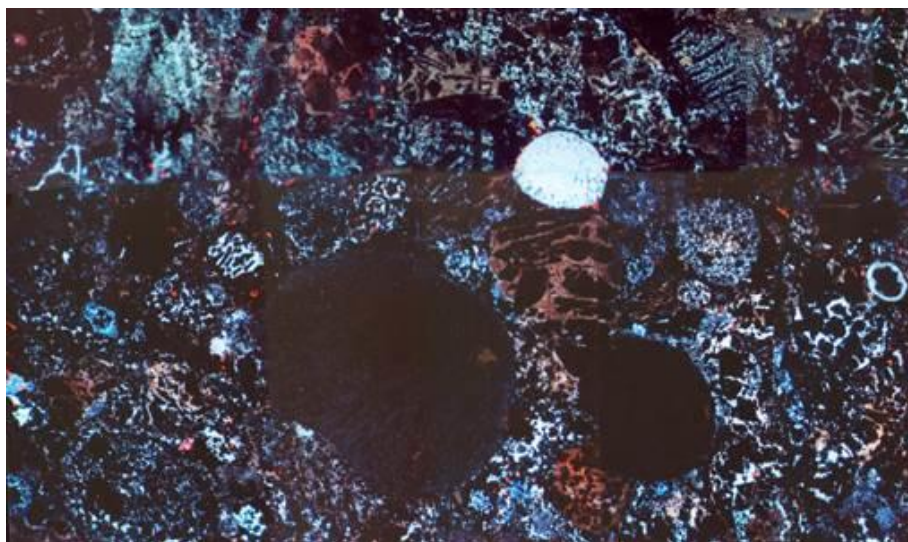


Figura 41: Catodoluminescência do Meteorito Mezo-Madaras em Microscópio Óptico (CL-OM). Condições analíticas: 15 KeV, 0,7 mA. Fonte: Akridge *et al.*, 2004.

Na figura 42, a resposta luminescente em microscópio óptico (*CETEM*) foi bem próxima da literatura, onde é possível notar a maioria dos côndrulos com mesostasis em tons azuis, escuros ou brilhantes, assim como a matriz no entorno. Também nota-se a existência de mesostasis avermelhada e amarronzada, provavelmente um vermelho bem menos intenso. Já os grãos presentes dentro dos côndrulos não emitem sinais luminescentes. A inexistência do verde se confirma, porém há a presença de pequenos grãos amarelos, vermelhos e alaranjados dentro e fora dos côndrulos.

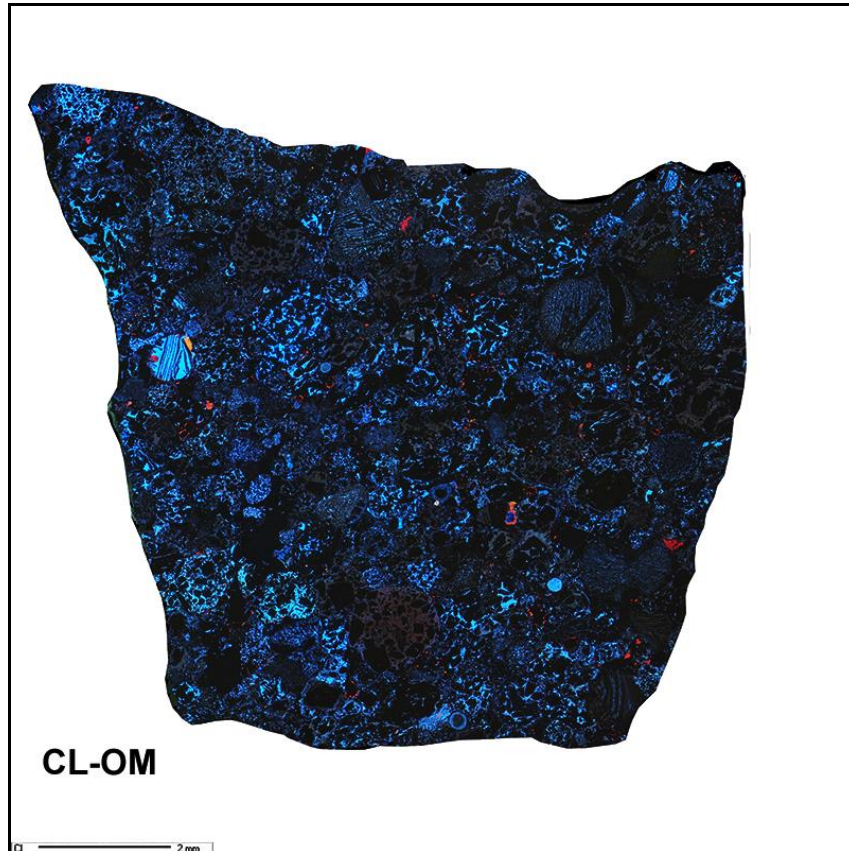


Figura 42: Catodoluminescência do Meteorito Mezo-Madaras em Microscópio Ótico – CETEM (CL-OM). Condições analíticas: 15 KeV, 0,7 mA.

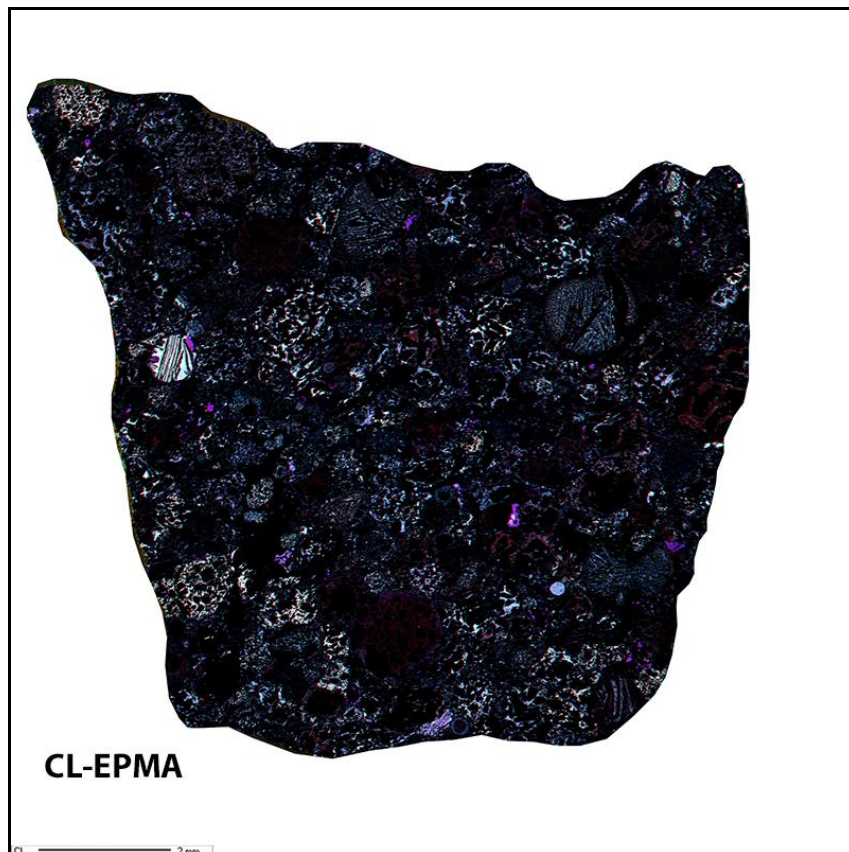


Figura 43: Catodoluminescência do Meteorito Mezo-Madaras em Microsonda Eletrônica - UFRJ (CL-EPMA). Condições analíticas: 15 KeV, 70 nA, 2mseg/pixel, RGB = RF (R35, G30, B20).

Na figura 43, obtida em *CL-EPMA (UFRJ)*, quando comparado a *CL-OM*, o azul está bem menos presente, porém ele ainda é a cor dominante. Regiões em que o azul é mais intenso em microscópio ótico, azul claro tendendo ao branco está presente no resultado de EPMA. Contudo, o azul é presente em *CL-EPMA* em regiões em que o azul é mais escuro em *CL-OM*. O vermelho aparece em alguns côndrulos, coincidindo com os côndrulos avermelhados de *CL-OM*, porém de forma muito discreta e bem menos intensa. O verde, amarelo e vermelho intenso são ausentes, e grãos amarelos e vermelhos de *CL-OM* são roxos em EPMA. A Figura 44 mostra as imagens obtidas em EPMA com os filtros L-RGB. Um resumo das cores presentes nos côndrulos, em ambas as técnicas, pode ser visto no quadro 5.

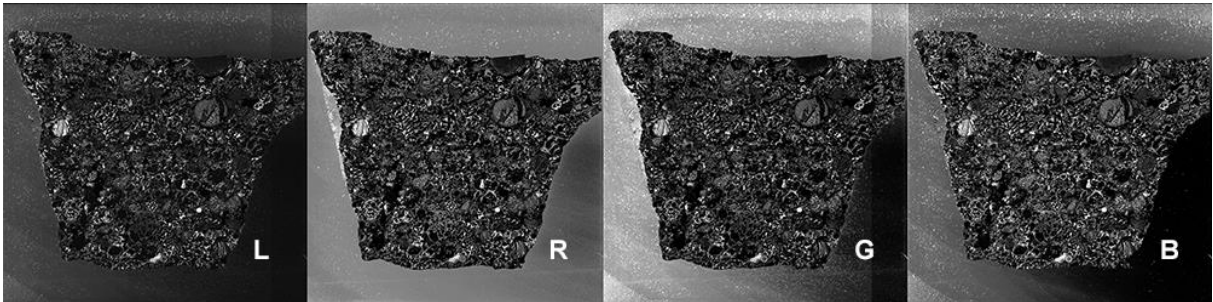


Figura 44: Resultados de catodoluminescência com os filtros L-RGB, respectivamente, do meteorito Mezo-Madaras analisado em Microssonda Eletrônica. Posteriormente as quatro imagens são somadas para formar a imagem em cores da *CL-EPMA* da Figura 43.

Quadro 5: Cores observadas nos resultados de catodoluminescência do meteorito Mezo-Madaras obtidos em *CL-OM* e *CL-EPMA*. I= Intensidade da Cor. *** muito brilhante/intenso; ** brilhante/intenso; * pouco brilhante/intenso

TÉCNICA	CORES DA CATODOLUMINESCÊNCIA							
	Vermelho	I	Azul	I	Verde	I	Amarelo	I
CL-OM (CETEM)	presente	**	comum	***	ausente	x	raro	*
CL-EPMA (UFRJ)	raro	*	presente	*	ausente	x	ausente	x

5.4 Meteorito Hedjaz L 3.7-6

A cor dominante é o azul na figura 45, tanto na mesostasis dos côndrulos como em algumas regiões da matriz (Akridge *et al.*, 2004). Os grãos minerais dentro dos côndrulos não tiveram resposta luminescente. Pequenos grãos amarelos e vermelhos podem ser observados dentro e fora dos côndrulos. Matriz escura, porém com mais áreas apresentando luminescência.

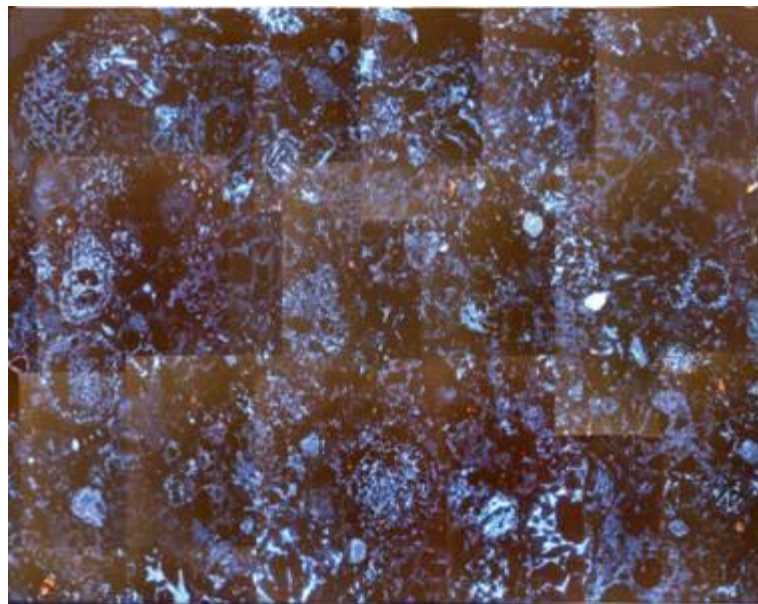


Figura 45: Catodoluminescência do Meteorito Hedjaz em Microscópio Óptico (CL-OM). Condições analíticas: 15 KeV, 0,7 mA. Fonte: Akridge *et al.*, 2004.

O mesmo comportamento luminescente pode ser atribuído em *CL-OM* (*CETEM*) quando comparado com a literatura (Figura 46). A presença do azul em praticamente toda a região, tanto na mesostasis e em partes da matriz. A maior parte dos grãos minerais sem CL. Pequenos grãos vermelhos e amarelos distribuídos pela região analisada do meteorito. A matriz sem resposta luminescente sendo tomada por regiões com luminescência.

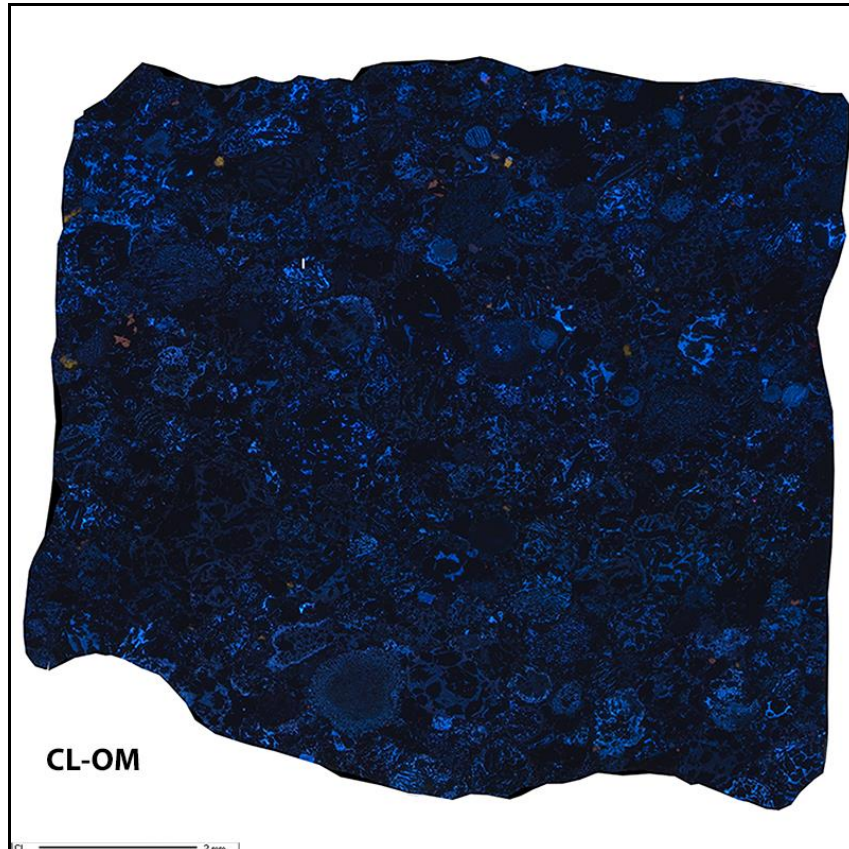


Figura 46: Catodoluminescência do Meteorito Hedjaz em Microscópio Ótico – CETEM (CL-OM). Condições analíticas: 15 KeV, 0,7 mA.

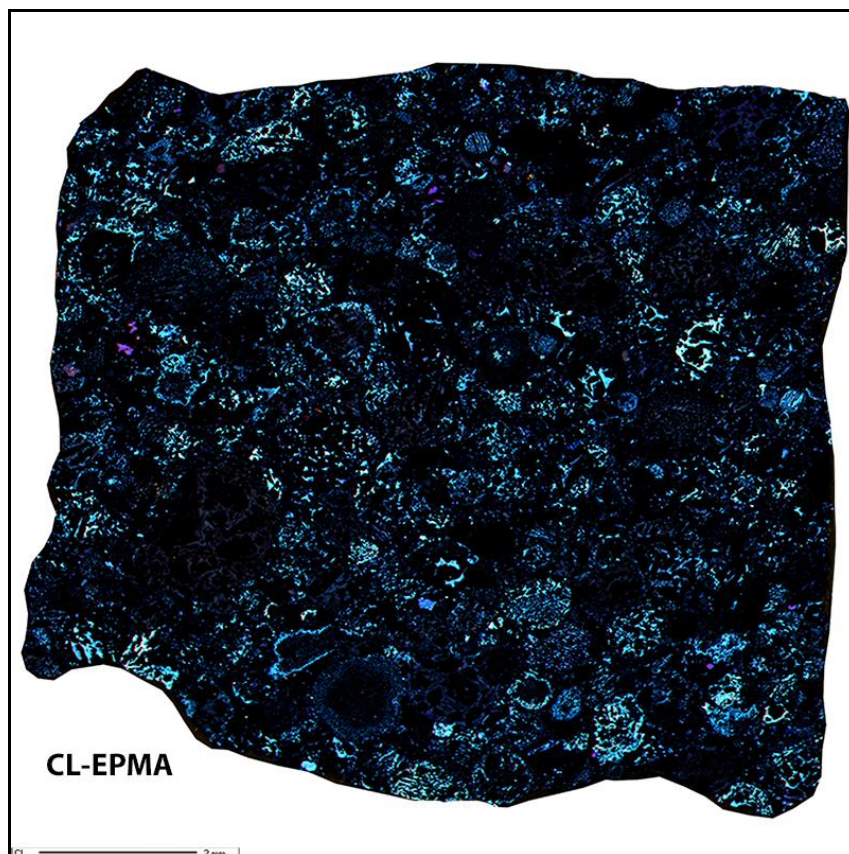


Figura 47: Catodoluminescência do Meteorito Hedjaz em Microsonda Eletrônica - UFRJ (CL-EPMA). Condições analíticas: 15 KeV, 70 nA, 2 mseg/pixel, RGB = RF (R35, G30, B20).

A resposta da *CL-EPMA (UFRJ)* foi muito próxima da resposta de *CL-OM* (Figura 47). Isto porque em quase sua totalidade, a mesostasis dos côndrulos e partes da matriz que expuseram a cor azul como luminescência em *OM*, se confirmou na análise obtida em *EPMA*. Regiões da matriz também se mostraram escuras assim como na *CL-OM*, porém os grãos vermelhos e amarelos descritos anteriormente, novamente expuseram a cor roxa como resposta luminescente. As imagens obtidas pelos filtros L-RGB podem ser vistas na figura 48. Um resumo das cores presentes nos côndrulos, em ambas as técnicas, pode ser visto no quadro 6.

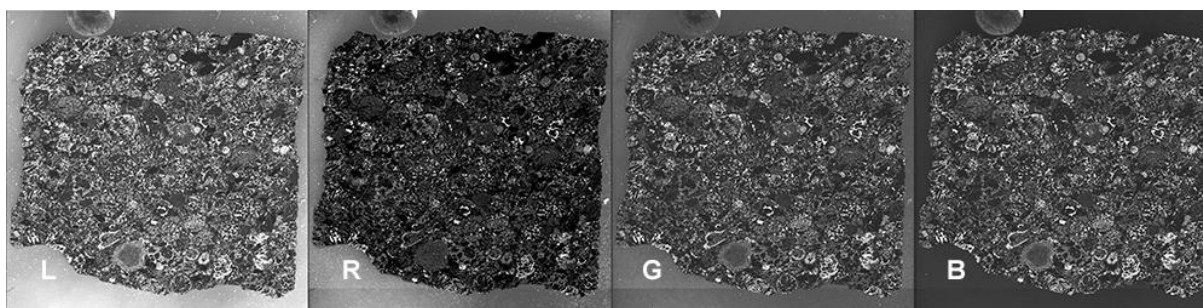


Figura 48: Resultados de catodoluminescência com os filtros L-RGB, respectivamente, do meteorito Hedjaz analisado em Microsonda Eletrônica. Posteriormente as quatro imagens são somadas para formar a imagem em cores da *CL-EPMA* da Figura 47.

Quadro 6: Cores observadas nos resultados de catodoluminescência do meteorito Hedjaz obtidos em *CL-OM* e *CL-EPMA*. I= Intensidade da Cor. *** muito brilhante/intenso; ** brilhante/intenso; * pouco brilhante/intenso

TÉCNICA	CORES DA CATODOLUMINESCÊNCIA							
	Vermelho	I	Azul	I	Verde	I	Amarelo	I
CL-OM (CETEM)	raro	*	comum	***	ausente	x	raro	*
CL-EPMA (UFRJ)	ausente	x	comum	***	ausente	x	ausente	x

6. DISCUSSÃO

Até o momento, foi apresentada nesta dissertação uma comparação das cores emitidas pelos minerais presentes nos meteoritos estudados, através dos dois diferentes métodos de catodoluminescência já amplamente abordado.

Em geral, para se proceder com um trabalho de comparação é necessário que se estabeleçam critérios, no caso, analíticos, que sejam preferencialmente iguais. Contudo, algumas vezes não é possível fazer uso das mesmas condições, principalmente quando diferentes técnicas de análise são empregadas. Para tal, o ideal é que, quando possível, sejam estabelecidas condições aproximadas, como foi o caso das análises de catodoluminescência em OM e EPMA.

De acordo com os trabalhos encontrados na literatura, a tensão aplicada no catodo (filamento de tungstênio) para geração de feixe eletrônico foi de 15 KeV, que por sua vez foi a mesma tensão aplicada na Microsonda Eletrônica. Porém, o mesmo valor de corrente ($0,7 \text{ mA} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ A}$) não pode ser aplicada em EPMA, devido as especificações do equipamento que limita uma corrente máxima em 10^{-5} A . Dessa maneira, foi estabelecida uma corrente de 70 nA ($7 \cdot 10^{-8} \text{ A}$), considerando um valor de corrente que não estivesse no limite da especificação técnica, assim como o valor de corrente de 20 nA aplicada em diversos tipos de análise em Microsonda Eletrônica, como análises de EDS, WDS e mapas composicionais. Assim, diante de tais condições analíticas foram obtidos os resultados de catodoluminescência, expostos no capítulo anterior, e que serão discutidos a seguir.

6.1 Catodoluminescência nos Côndrulos

Sears *et al.* (1992) e DeHart *et al.* (1992) desenvolveram um sistema de classificação para os côndrulos que formam os meteoritos primitivos, baseado principalmente na cor de catodoluminescência apresentada pelos mesmos. A partir do trabalho de 1980, no qual Sears estabelece uma conexão entre sinais de CL e os meteoritos menos metamorfizados, classificar os côndrulos por cores se fez necessário, diante da variedade de respostas luminescentes num mesmo meteorito.

Nas primeiras observações da CL dos côndrulos, a primeira distinção que se fez foi baseada no brilho, onde o Grupo A se referia aos côndrulos que exibiam maior brilho, enquanto que o Grupo B era destinado aos côndrulos com pouco ou nenhum brilho. Depois, essa classificação evoluiu para uma subdivisão de acordo com a cor e intensidade da CL nos grãos e mesostasis dos côndrulos. Dessa maneira, ficou evidente a correlação entre a CL emitida com a composição química dos minerais. O quadro 7, desenvolvido por Sears *et al.* (1992) e DeHart *et al.* (1992), apresenta os subgrupos de A (A1, A2, A3, A4, A5) e de B (B1, B2, B3) com as respectivas cores de CL emitidas pela mesostasis e grãos dos côndrulos.

Quadro 7: Grupos de CL definidos em termos da catodoluminescência emitida e da composição da mesostasis. Fonte: DeHart *et al.*, 1992

	Mesostasis*	Chondrule Grains
A1	yellow	red
A2	yellow	none/dull-red
A3	blue	red
A4	blue (An \geq 50)	none/dull-red
A5	blue (An \leq 50)	none
B1	none/dull-blue (Qtz \geq 50)	none/dull-red
B2	dull-blue (Qtz 30-50)	none/dull-red
B3	purple (Qtz 15-30)	none

* An and Qtz refer to normative anorthite and quartz (mole %) calculated from defocussed electron beam microprobe analysis.

Baseado no quadro acima foi feita a classificação dos côndrulos identificados nos quatro meteoritos estudados. Os apêndices de A a D contém as imagens de CL dos meteoritos com os côndrulos identificados e numerados, com suas classificações individuais. Nesta discussão, um resumo da quantidade de cada Grupo de CL encontrados em CL-OM e CL-EPMA em termos percentuais pode ser visto na tabela 5 e na figura 49.

Tabela 5: Quantidade de côndrulos nos Grupos de CL baseados nas cores de catodoluminescência obtidos em CL-OM e CL-EPMA nos meteoritos Bishunpur, Chainpur, Hedjaz e Mezo-Madaras. (σ) valor do desvio padrão da compara o entre CL-OM e CL-EPMA.

Bishunpur (LL 3.1)					
Total de Côndrulos: 140					
Grupo	CL-OM		CL-EPMA		σ
	Quantidade	%	Quantidade	%	
A1	2	1,43	1	0,71	0,505076
A2	8	5,71	0	0,00	4,04061
A3	31	22,14	22	15,71	4,545686
A4	4	2,86	2	1,43	1,010153
A5	22	15,71	32	22,86	5,050763
B1	23	16,43	19	13,57	2,020305
B2	48	34,29	60	42,86	6,060915
B3	1	0,71	3	2,14	1,010153
Chainpur (LL 3.4)					
Total de Côndrulos: 108					
Grupo	CL-OM		CL-EPMA		σ
	Quantidade	%	Quantidade	%	
A1	0	0,00	0	0,00	0
A2	0	0,00	0	0,00	0
A3	1	0,93	0	0,00	0,654729
A4	7	6,48	12	11,11	3,273643
A5	16	14,81	25	23,15	5,892557
B1	46	42,59	23	21,30	15,05876
B2	34	31,48	20	18,52	9,166199
B3	4	3,70	28	25,93	15,71348
Hedjaz (L 3.7-6)					
Total de Côndrulos: 190					
Grupo	CL-OM		CL-EPMA		σ
	Quantidade	%	Quantidade	%	
A1	0	0,00	0	0,00	0
A2	0	0,00	0	0,00	0
A3	0	0,00	0	0,00	0
A4	0	0,00	0	0,00	0
A5	117	61,58	120	63,16	1,116484
B1	13	6,84	29	15,26	5,954583
B2	60	31,58	42	22,11	6,698906
B3	0	0,00	0	0,00	0
Mezo Madaras (L 3.7)					
Total de Côndrulos: 115					
Grupo	CL-OM		CL-EPMA		σ
	Quantidade	%	Quantidade	%	
A1	0	0,00	0	0,00	0
A2	0	0,00	0	0,00	0
A3	0	0,00	0	0,00	0
A4	0	0,00	0	0,00	0
A5	69	60,00	70	60,87	0,614875
B1	7	6,09	12	10,43	3,074377
B2	16	13,91	15	13,04	0,614875
B3	23	20,00	18	15,65	3,074377

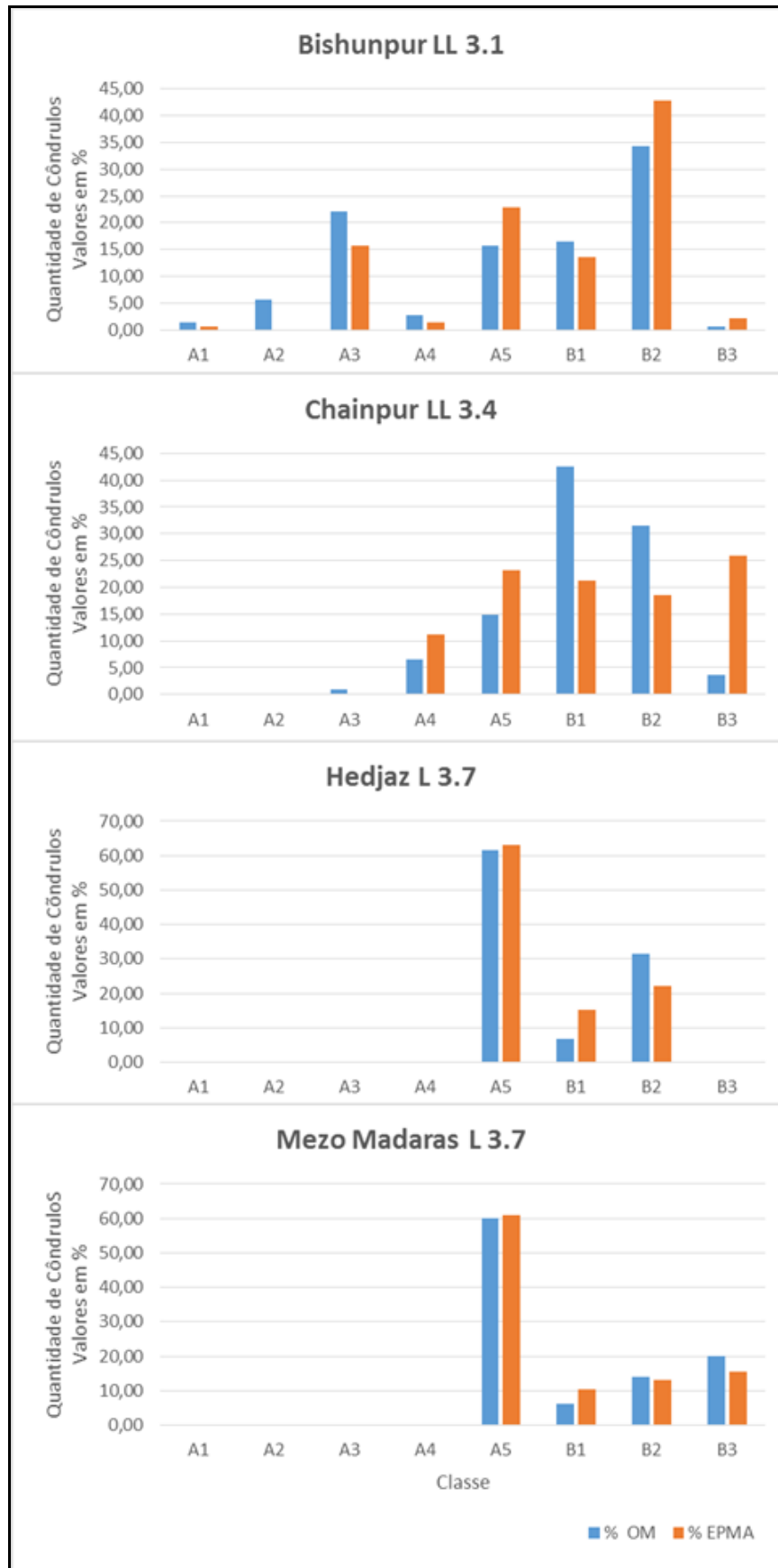


Figura 49: Gráfico de comparação das quantidades de cõndrulos classificados nos Grupos (A1-A5 e B1-B3) de acordo com as cores de catodoluminescência obtidas em CL-OM e CL-EPMA.

A primeira observação que se faz ao analisar o gráfico é que mesmo apresentando variações, de maneira geral a classificação dos côndrulos nos grupos foi bem aproximada quando comparada as duas técnicas aplicadas para obtenção de CL. Os resultados do Bishunpur, Hedjaz e Mezo-Madaras foram os que apresentaram quantidades semelhantes de côndrulos nos respectivos grupos, logo mostrando baixa variação na classificação. Já no resultado do Chainpur pode-se observar uma variação maior na quantidade em praticamente todos os Grupos de CL. Isto se confirma quando analisados os valores de desvio padrão (σ) nas quatro comparações. A média de desvio padrão no Mezo-Madaras foi de 0,9223, a do Hedjaz foi de 1,7212, a média do Bishunpur foi de 3,0305, enquanto que no Chainpur essa média de desvio padrão foi de 6,2199, tendo uma máxima de 15,0587.

Essa maior discrepância no Chainpur se deve unicamente pelo fato das cores obtidas em CL-EPMA não terem sido compatíveis com as observáveis em CL-OM, enquanto que nos demais meteoritos a maioria dos côndrulos apresentaram respostas de luminescência semelhantes, mesmo que muitas vezes com uma intensidade de brilho menor em CL-EPMA.

Outro comportamento que se pode notar pelo gráfico é a diversidade de grupos de CL encontrados nos meteoritos de mais baixo grau metamórfico (tipos 3.1 e 3.4) e a tendência de deslocamento para o Grupo A5 nos tipos com maior efeito de metamorfismo termal (tipo 3.7). A diversidade de grupos se deve pela presença de diferentes cores de luminescência emitida pelos meteoritos Bishunpur e Chainpur, ao passo que o azul é dominante nos resultados do Hedjaz e do Mezo-Madaras. Esse comportamento é explicado basicamente pelo fato de que nos meteoritos mais primitivos a mesostasis e as olivinas possuem uma composição variada, enquanto que nos meteoritos de maior tipo petrográfico a composição é mais homogênea (Sears *et al.*, 1992). Essa evolução dos côndrulos para a classificação A5, de acordo com o grau metamórfico, foi detalhado em Sears *et al.* (2013), como pode ser visto na figura 50. Como são mostrados na imagem, os três tipos presentes nos côndrulos não equilibrados quimicamente são o A1, B1 e um tipo A5 não equilibrado (A5_{ne}), com bordas avermelhadas. Com o progresso do metamorfismo, esses côndrulos

convergem para o tipo A5 equilibrado, passando durante esse processo pelos grupos intermediários A2, A3, A4, B2 e B3.

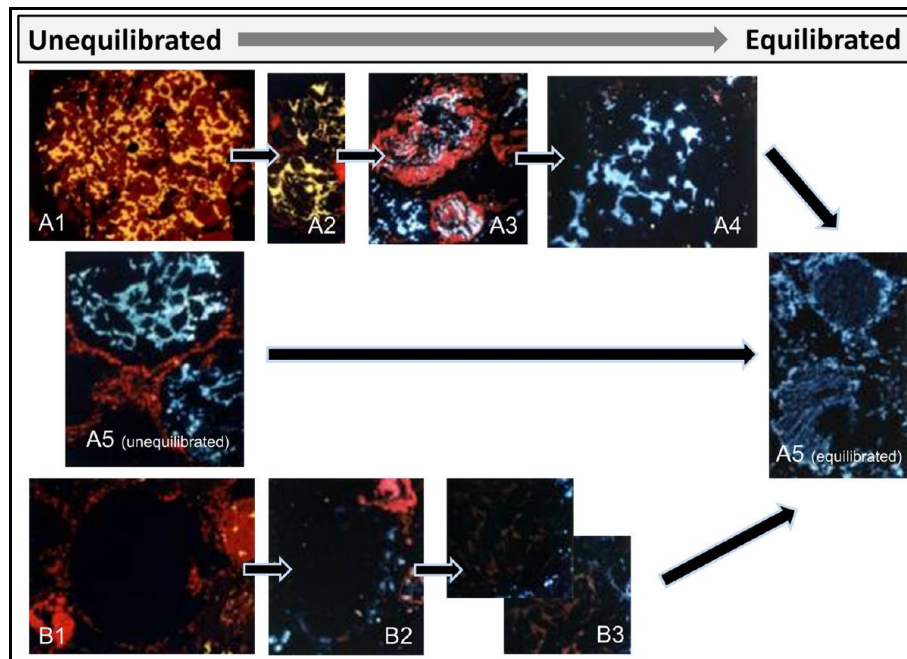


Figura 50: Imagens de catodoluminescência dos côndrulos mostrando as variações que acompanham o metamorfismo. A Classificação dos Grupos A1, A2, A3, A4, A5, B1, B2 e B3 foram baseadas nos critérios de DeHart *et al.* (1992). Fonte: Sears *et al.*, 2013

Assim, nota-se através da imagem da Figura 50 que, em termos de CL, existem duas tendências principais nos côndrulos, uma que começa com luminescência (A1) e uma que começa sem luminescência nos côndrulos (B1). À medida que o metamorfismo termal prossegue, os côndrulos sofrem mudanças sistemáticas até que essas tendências evoluam para a cor azul (A5), característico nos côndrulos dos meteoritos mais homogêneos, ou seja, mais equilibrados quimicamente. É importante ressaltar que esta tendência foi exposta não só pela CL-OM obtida neste trabalho, mas também pelos resultados de CL-EPMA, como mostra os gráficos na figura 49, uma vez que toda a literatura a respeito desse tema é baseada em resultados de CL-OM.

Outra forma de comparação dos resultados expostos na figura 49, que mostra os grupos de CL presentes e que foram classificados através das imagens aqui geradas, pode ser estabelecida através da figura 51. Nela é possível determinar os principais grupos que se espera encontrar em cada tipo petrográfico de 3.0 a 5, compreendendo os tipos petrográficos dos meteoritos estudados.

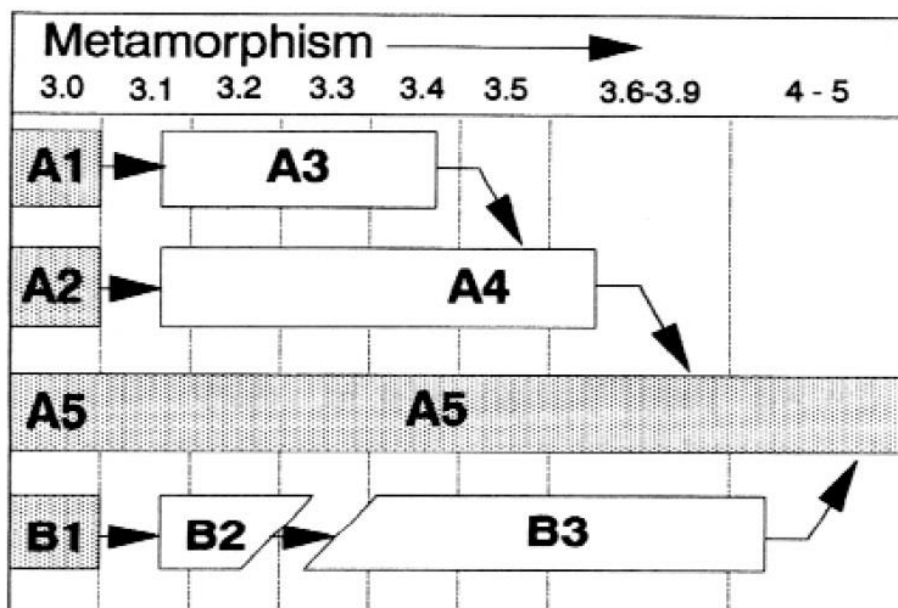


Figura 51: Representação esquemática da relação metamórfica proposta entre os grupos de CL nos meteoritos condriticos dos tipos petrográficos 3.0 a 5. Fonte: DeHart *et al.*, 1992

Analisando-se a Figura 51, espera-se encontrar no Tipo 3.1 côndrulos dos Grupos A1, A2 e B1 evoluindo para os tipos A3, A4, B2 e A5. Com isso, é possível encontrar praticamente todos os grupos CL nesses meteoritos. De acordo com o gráfico do Bishunpur exposto na figura 49, é possível confirmar a presença de todos esses Grupos, inclusive nos resultados de CL-EPMA. Pelos resultados, a maior quantidade de côndrulos se concentra nos Grupos A3, A5, B1 e B2. A exceção se dá pela pequena presença de côndrulos B3, que não é esperado de acordo com a evolução metamórfica apresentada.

No Tipo 3.4, como o meteorito Chainpur, os Grupos A3, A4, A5 são esperados, assim como alguns Grupos B2 evoluindo para B3. No gráfico nota-se a ausência de A1 e A2, pouquíssima presença de A3 e maior quantidade de côndrulos A4, A5, B1, B2 e B3. A exceção neste caso se dá pela máxima quantidade de côndrulos B1, uma vez que pelo esquema da figura 51, este grupo não é mais tão presente neste tipo petrográfico.

No Tipo 3.7, como os meteoritos Hedjaz e Mezo-Madaras, espera-se encontrar côndrulos A4, B3 e principalmente A5. Pelos gráficos de ambos na Figura 49, observa-se a predominância de A5 e a presença de côndrulos B3 no Mezo-Madaras. A exceção se dá pela presença de côndrulos B1 e B2 e a ausência do Grupo B3 no Hedjaz.

Tais exceções podem ter sido causadas pela dificuldade em classificar alguns côndrulos. Essa dificuldade é originada principalmente pela falta de limites determinantes entre os grupos, como afirma Sears *et al.* (2013), além de seu parecer ao avaliar as primeiras classificações realizadas neste trabalho de comparação.

Para explicitar essa comparação de forma quantitativa e avaliar o desempenho da EPMA na geração de tais resultados, comparou-se a quantidade de côndrulos em cada grupo CL dos resultados de CL-EPMA e do trabalho de Sears *et al.* (1992). Os meteoritos que dispunham dessas quantidades na literatura foram o Bishunpur, Chainpur e Hedjaz. A tabela 6 mostra essa comparação.

Tabela 6: Quantidade de côndrulos nos Grupos CL nos resultados de CL-EPMA e nos resultados de Sears *et al.* (1992) dos meteoritos Bishunpur, Chainpur e Hedjaz. Valores em %.

Meteorito	Técnica Analítica	GRUPOS CL								
		A1	A2	A3	A4	A5	A4 +A5*	B1	B2	B3
Bishunpur 3.1	CL-EPMA 140 côndrulos	0,71	0,00	15,71	1,43	22,86	24,29	13,57	42,86	2,14
	Sears <i>et. al</i> (1992) 98 côndrulos	7,10	0,00	12,20	12,80	12,80	25,60	0,00	51,00	1,00
		×	✓	✓	*	*	✓	×	✓	✓
Chainpur 3.4	CL-EPMA 108 côndrulos	0,00	0,00	0,00	11,11	23,15	34,26	21,30	18,52	25,93
	Sears <i>et. al</i> (1992) 90 côndrulos	0,00	0,00	10,00	11,70	27,20	38,90	0,00	38,80	6,70
		✓	✓	×	*	*	✓	×	×	×
Hedjaz 3.7	CL-EPMA 190 côndrulos	0,00	0,00	0,00	0,00	63,16	63,16	15,26	22,11	0,00
	Sears <i>et. al</i> (1992) 69 côndrulos	0,00	0,00	0,00	21,30	49,70	71,00	0,00	0,00	29,00
		✓	✓	✓	*	*	✓	×	×	×

✓ Grupos em que as quantidades de côndrulos foram próximas

× Grupos em que as quantidades de côndrulos não foram próximas

*A4 e A5 são Grupos em que há grande dificuldade de distinção. Neste caso foram somados os valores de ambos para forma de comparação.

Avaliando os grupos que tiveram valores compatíveis, assim como os que não apresentaram valores próximos, pode-se afirmar primeiramente que a CL-EPMA para os côndrulos do Grupo B, em geral, teve um resultado menos satisfatório. Esses grupos são de côndrulos que emitem menos sinal luminescente, podendo este baixo desempenho ter sido causado por dois fatores: menor eficiência da análise de CL-EPMA, com as condições analíticas utilizadas, para sinais com menor intensidade de luminescência e a dificuldade de classificação dos côndrulos devido à falta de limitações específicas para cada Grupo CL. No caso dos côndrulos do grupo A, mais brilhantes, as duas técnicas mostraram-se mais compatíveis, contudo os

Grupos A4 e A5 não são distinguíveis facilmente apenas por resultados de CL, como cita Sears *et al.* (1992). Por esta razão os valores de ambos os grupos foram somados na tabela 6, a fim de facilitar a comparação.

6.2 Índice de Cores dos Meteoritos

Outra maneira de avaliar os resultados de CL e estabelecer um critério para classificar os meteoritos foi descrito por Akridge *et al.* (2004). Neste método, resume-se a cor de tendência da CL de um meteorito de forma quantitativa através de um Índice de Cor (IC), obtido com os valores de pixels vermelhos, verdes e azuis das imagens em RGB.

No caso dos meteoritos estudados, os Condritos Ordinários, o IC considera apenas o total de pixels azul e vermelho, pois a variação da CL nesses meteoritos em função do metamorfismo termal se dá pela maior presença de côndrulos vermelhos nos menos metamorfizados, tendendo para a CL azul quando estes sofrem mais com os efeitos termais. Desta maneira, tem-se um Índice de Cor igual a razão entre os valores de pixels azuis e vermelhos para os condritos ordinários.

$$\text{IC} = \text{n}^\circ \text{ pixel Azul} / \text{n}^\circ \text{ pixel Vermelho}$$

Akridge *et al.* (2004) apresentaram os valores dos pixels RGB de 60 meteoritos em uma tabela, assim como os Índices de Cor de alguns Condritos Ordinários em um gráfico, a fim de tentar estabelecer um padrão quantitativo de CL para os vários tipos petrográficos de meteoritos. O mesmo procedimento foi feito com os resultados obtidos de CL-OM e CL-EPMA, onde tal comparação pode ser observada na tabela 7 e no gráfico contido na figura 52.

O gráfico da figura 52 procura mostrar uma tendência de IC, ainda que com variações, para cada tipo petrográfico dos meteoritos condriticos. Assim, o IC aumenta em função do tipo petrográfico, uma vez que a forsterita presente nos tipos mais baixos (Bishunpur 3.1 e Chainpur 3.4) exibe CL vermelha, e quando é destruída pelo metamorfismo térmico, os feldspatos cristalizados a partir da matriz e mesostasis geram CL azul, que pode ser vista nos tipos mais elevados (Hedjaz e Mezo-Madaras 3.7). Com isso, a quantidade de vermelho nas imagens diminui, ao passo que o tipo petrográfico aumenta.

Tabela 7: Média das quantidades de pixels Azul e Vermelho dos meteoritos Bishunpur, Chainpur, Hedjaz e Mezo-Madaras disponíveis na literatura e obtidos nos resultados de CL-OM e CL-EPMA, com seus respectivos Índices de Cor (IC). IC = pixel azul/pixel vermelho.

CL-OM Akridge et al. (2004)					
Meteorito	Azul (B)		Vermelho (R)		IC B/R
	média	σ	média	σ	
Bishunpur	38	37	46	48	0,82
Chainpur	79	64	59	44	1,33
Hedjaz	82	59	96	22	0,85
Mezo-Madaras	74	6	69	36	1,07

CL-OM CETEM					
Meteorito	Azul (B)		Vermelho (R)		IC B/R
	média	σ	média	σ	
Bishunpur	34	30	27	32	1,25
Chainpur	47	31	31	15	1,51
Hedjaz	50	29	36	8	1,38
Mezo-Madaras	45	31	29	13	1,55

CL-EPMA UFRJ					
Meteorito	Azul (B)		Vermelho (R)		IC B/R
	média	σ	média	σ	
Bishunpur	23	65	28	71	0,82
Chainpur	29	26	33	18	0,87
Hedjaz	30	32	22	24	1,36
Mezo-Madaras	53	89	48	76	1,10

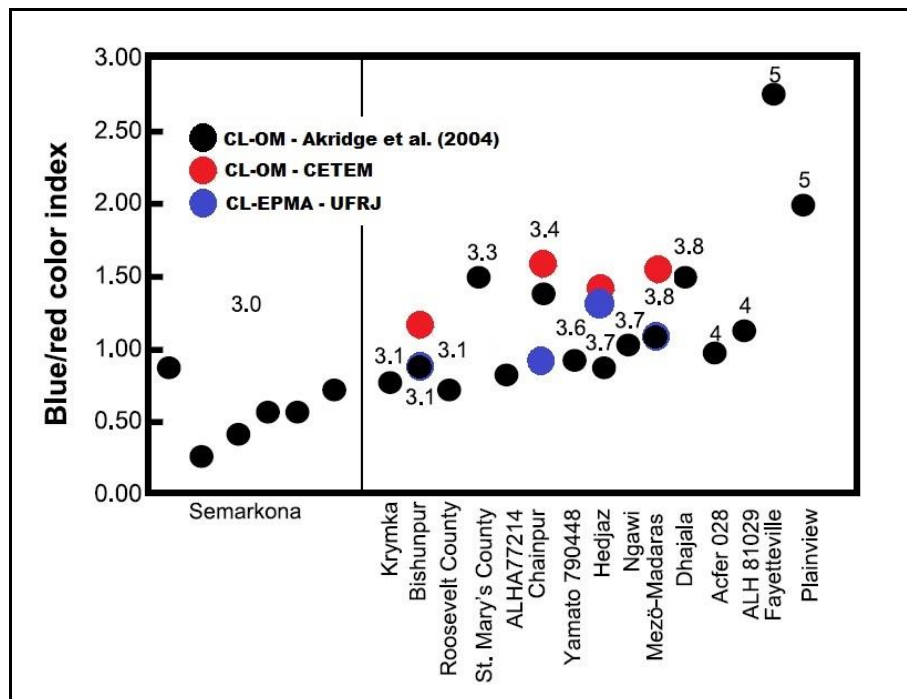


Figura 52: Gráfico adaptado de Akridge *et al.* (2004) contendo os Índices de Cor dos Condritos Ordinários. Foram inseridos no gráfico obtido da literatura, os IC das análises de CL-OM e CL-EPMA realizadas neste trabalho para fim de comparação.

Fazendo uma análise direta através do gráfico, nota-se certa discrepância entre os valores de IC dos meteoritos nos três resultados de catodoluminescência. Observando primeiramente os IC do Bishunpur, os valores de CL-EPMA e da literatura são exatamente os mesmos (0,82), enquanto que o IC da CL-OM foi 1,25. No Chainpur, ocorreu a maior diferença entre os IC, pois nenhum dos três resultados foi compatível (1,33, 1,51 e 0,87, respectivamente para literatura, CL-OM e CL-EPMA). Os Valores de IC da CL-OM e CL-EPMA do meteorito Hedjaz foram praticamente os mesmos (1,38 e 1,36, respectivamente), porém o IC de Akridge *et al.* (2004) foi de 0,85. E, por fim, no meteorito Mezo-Madaras, fazendo uma aproximação, os valores de IC da literatura e da CL-EPMA voltaram a coincidir, sendo o valor do primeiro de 1,07 e do segundo 1,10.

Em termos gerais, o IC obtido através das análises de CL-EPMA coincidiu com o IC da literatura no caso do Bishunpur e do Mezo-Madaras, assim como coincidiu com o IC obtido em CL-OM do meteorito Hedjaz. A exceção se deu no caso da comparação com o meteorito Chainpur, todavia, o IC de tal meteorito revela certa anormalidade. Isto porque se observa o predomínio do sinal de CL azul nas imagens de CL-OM, porém quando é calculada a média de pixels azuis em CL-EPMA, este valor é menor do que a média de pixels vermelhos, diminuindo desta maneira a razão azul/vermelho. Tal fato evidencia uma anormalidade do resultado de EPMA, podendo ter sido gerado por algum problema de aquisição do sinal de CL.

O que é possível tomar como tendência, avaliando o gráfico em questão, é que os meteoritos dos tipos 3 e 4 em geral apresentam uma variação de IC com valores próximos a 1 e 1,5, o que é de certa forma aceitável, tratando-se de materiais bastante heterogêneos oriundos de diferentes corpos parentais, como os asteroides. Os IC obtidos com as imagens de CL-EPMA confirmaram esta tendência, mostrando que é possível utilizar tal resultado para este tipo de avaliação quantitativa da CL em meteoritos.

6.3 Os Minerais e a CL dos Meteoritos

Huss *et al.* (2006), em seu trabalho minucioso sobre o metamorfismo termal dos meteoritos, observou as mudanças de CL em função dos tipos petrográficos de Van Schmus e Wood (1967).

Em resumo, as propriedades de CL dos Condritos Ordinários tipo 3 estão intrinsicamente ligadas aos metamorfismo térmico. Nos mais baixos tipos petrográficos como o Bishunpur 3.1, côndrulos pobres em Fe^{2+} exibem um amarelo brilhante na mesostasis, enquanto que a partir do tipo 3.4, como o Chainpur, côndrulos pobres em Fe^{2+} exibem apenas uma CL azul. Com o aumento do tipo petrográfico, como o Hedjaz 3.7-6 e Mezo-Madaras 3.7, o azul se torna mais presente tanto na mesostasis dos côndrulos, quanto na matriz que envolve os côndrulos. O vermelho é comum em tipos petrográficos baixos, mas a partir do tipo 3.4 ele começa a desaparecer, refletindo a entrada de FeO na estrutura dos silicatos durante o metamorfismo.

Os principais minerais que exibem CL são o diamante, quartzo, corundum, rutilo, cassiterita, estroncianita, benitoita, willemita, halita, fluorita, espinélios, calcita, dolomita, apatita, barita, esfarelita, zinção, feldspato, jadeíta, diopsídio, wollastonita, forsterita e faialita (Reed, 2005). No caso dos Condritos Ordinários, os minerais presentes são principalmente as olivinas, piroxênios, feldspatos, e em alguns casos, apatita, diamante e quartzo.

Assim, os minerais mais comuns e que mais exibem CL nos meteoritos são os feldspatos da série dos plagioclásios, isto porque possuem menos Fe (supressor) na estrutura (Steele, 1990). A emissão de cor desses minerais se dá na região Azul-Verde do espectro eletromagnético e está geralmente associado com o íon Mn^{2+} como impureza. Em feldspatos ricos em Ca, a CL ocorre na região do amarelo, sugerindo um campo cristalino diferente para o Mn^{2+} (Sears *et al.*, 2013). Apesar do íon Fe^{2+} ser um supressor, os íons Fe^{3+} e Cr^{3+} são conhecidos como ativadores de CL em silicatos quando substituem o Al^{3+} , como é o caso dos feldspatos (Ramseyer & Mullis, 2000). Com a evolução do metamorfismo, os feldspatos tornam-se mais albiticos (Na-plagioclásio), emitindo uma CL azul brilhante.

As olivinas e piroxênios, largamente presente nos meteoritos condriticos, comumente não exibem luminescência, isto porque possuem o supressor Fe em sua estrutura. A exceção se dá nos tipos petrográficos mais baixos, por estar presente a forsterita e a enstatita, ou seja, minerais pobres deste elemento. Ambas podem exibir tanto vermelho ou azul brilhante como sinal de CL, e o que determina esta diferença é a química que as forma. Como sugerem alguns testes, forsterita sintética

dopada com traços de Mn exibem uma catodoluminescência vermelha, ao passo que quando dopadas com Ti a luminescência é azul (Sears *et al.*, 2013). Nos casos menos comum, é possível observar CL roxa em enstatita (Steele, 1990).

A dificuldade em determinar a causa da CL em silicatos é porque ela é resultado de uma combinação de fatores que geram a luminescência, como uma larga possibilidade de elementos ativadores presentes como traços na estrutura, variação química, polimorfismo, substituição da sílica por hidrogênio, ou até mesmo defeitos estruturais, como as quebras de ligações Si-O e vacâncias de oxigênio (Ramseyer & Mullis, 2000).

As figuras 53 a 56 são referentes aos côndrulos dos meteoritos Bishunpur, Chainpur, Hedjaz e Mezo-Madaras, respectivamente, com suas análises químicas acompanhando as imagens. A maior parte das análises químicas foi realizada em WDS, contudo análises em EDS também foram realizadas, principalmente em áreas onde não existe uma mineralogia definida e o fechamento quantitativo fica muito comprometido.

Como pode ser observado, de maneira geral, minerais com quantidades traços de FeO possuem uma CL vermelha bem intensa, como visto no côndrulo do Bishunpur, e conforme essa quantidade aumenta nas olivinas e piroxênios, o vermelho perde sua intensidade, como é o caso do côndrulo Chainpur. Quando as concentrações de FeO são elevadas, esses minerais perdem totalmente a luminescência, como se vê no Hedjaz e Mezo-Madaras.

A mesostasis não possui uma mineralogia definida em condritos do tipo 3, contudo sua composição é bem próxima à feldspática, com alguns grãos intercrescidos em alguns casos. A cor azul como resposta de CL é a mais comum nesse material, onde as mesostasis mais brilhantes são as que possuem menos FeO em sua composição, como é o caso do Chainpur e Mezo-Madaras. Os valores da quantidade dos principais elementos químicos, que possivelmente são responsáveis pelas respostas luminescentes, estão sublinhados para facilitar a avaliação.

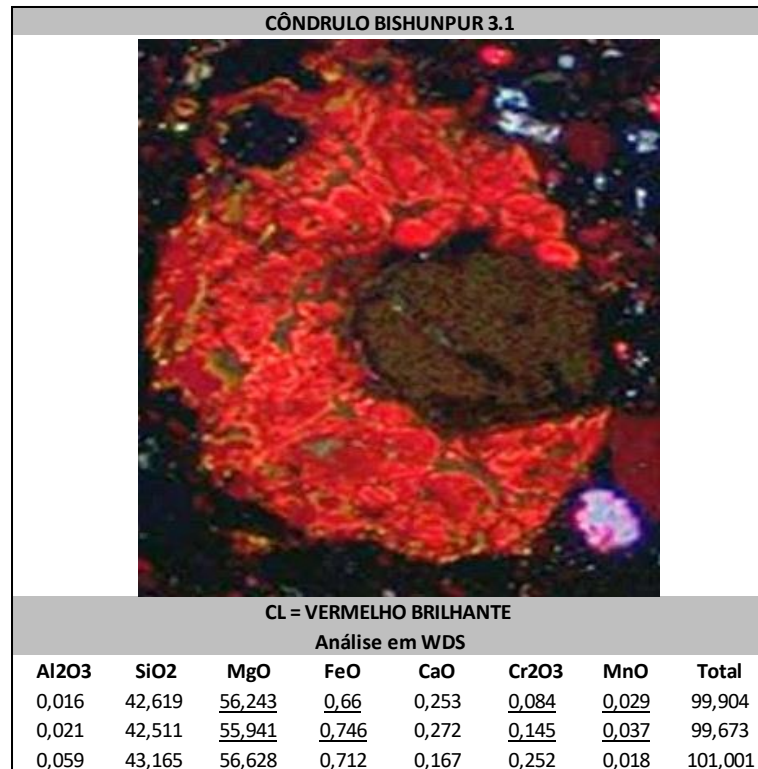


Figura 53: Côndrulo do meteorito Bishunpur.
Análise quantitativa em WDS (15 KeV e 20 nA). Valores em %p/p.

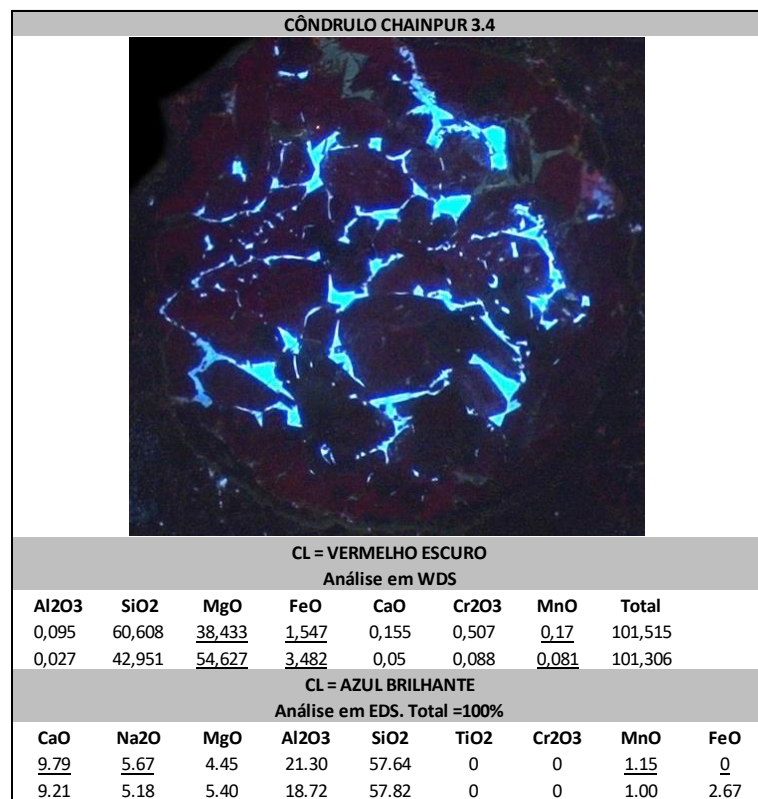


Figura 54: Côndrulo do meteorito Chainpur.
Análise quantitativa em EDS e WDS (15 KeV e 20 nA). Valores em %p/p.

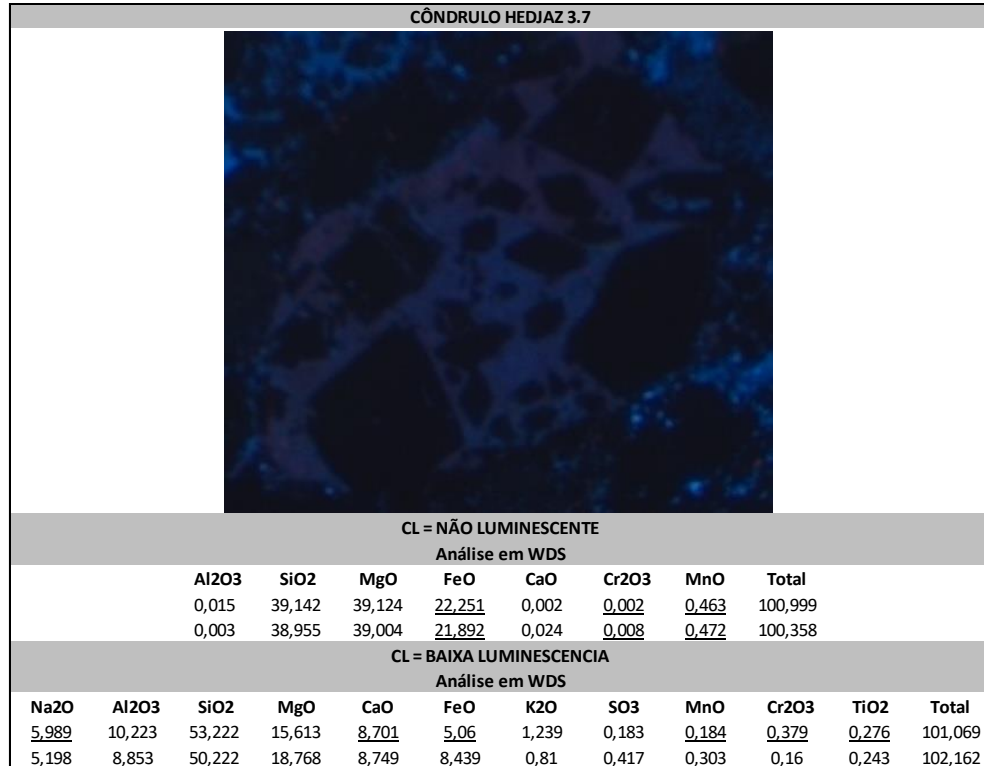


Figura 55: Côndrulo do meteorito Hedjaz.
Análise quantitativa em WDS (15 KeV e 20 nA). Valores em %p/p.

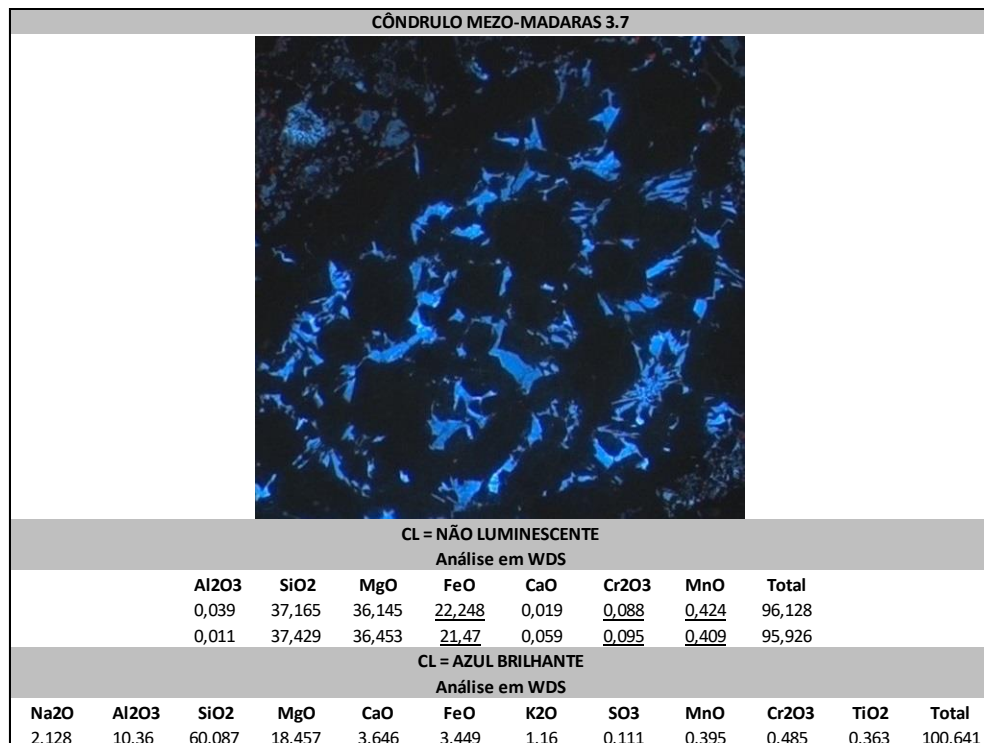


Figura 56: Côndrulo do meteorito Mezo-Madaras.
Análise quantitativa em WDS (15 KeV e 20 nA). Valores em %p/p.

6.4A Razão Fotoelétrica para geração de imagens RGB

Até então, havia muitas dúvidas para obter as imagens de CL-EPMA expostas no Capítulo 5, uma vez que este trabalho de obtenção de “cores reais” de CL gerada em microscópio eletrônico não é bem discutido na literatura.

O primeiro desafio foi determinar uma condição analítica para gerar CL na EPMA, como foi discutido anteriormente. Após a obtenção das imagens separadamente de L-RGB, o desafio foi entender como trabalhar com as imagens, uma vez que o software de operação da Jeol não é adequado para processá-las. Nas primeiras tentativas, utilizou-se o software Adobe-Photoshop para somar as imagens L-RGB, porém sem muito sucesso, quando se comparava as imagens resultantes desse processo com as imagens obtidas em CL-OM. Assim, verificou-se que havia a necessidade de utilizar outro software que permitisse aumentar ou diminuir o “peso” das imagens geradas por cada filtro, criando desta maneira uma razão entre R, G e B. O programa adotado para somar as imagens utilizando uma razão entre essas cores foi o Maxim DL 5, onde, no início, razões aleatórias foram aplicadas, conforme se aproximasse das cores reais observadas em CL-OM. O artigo submetido à Revista Escola de Minas, com cópia no Capítulo 8, expõe o resultado do Bishunpur em CL-EPMA com tal razão aleatória, apresentando cores muito próximas à CL obtida em Microscópio Ótico. Contudo, uma condição ideal seria encontrar uma razão única que possa ser aplicada em qualquer análise de CL em microscópio eletrônico. A partir desta necessidade, investigou-se o que poderia influenciar nos resultados gerados pela EPMA e como isto poderia afetar a imagem final.

Observando o processo de geração de imagens no microscópio eletrônico, com foco na captação do sinal de CL, notou-se que a fotomultiplicadora (detector de sinal luminescente) influencia na intensidade de sinal, e conseqüentemente no resultado final. Conforme mostra o gráfico contido nas especificações da fotomultiplicadora, marca Hamamatsu modelo R955P (Figura 57), existem diferenças de Eficiência Quântica para cada faixa de comprimentos de onda, como as bandas de energia referentes ao vermelho, verde e azul. Dessa maneira, a intensidade de sinal de CL resultante é diferente, quando utilizados os filtros RGB.

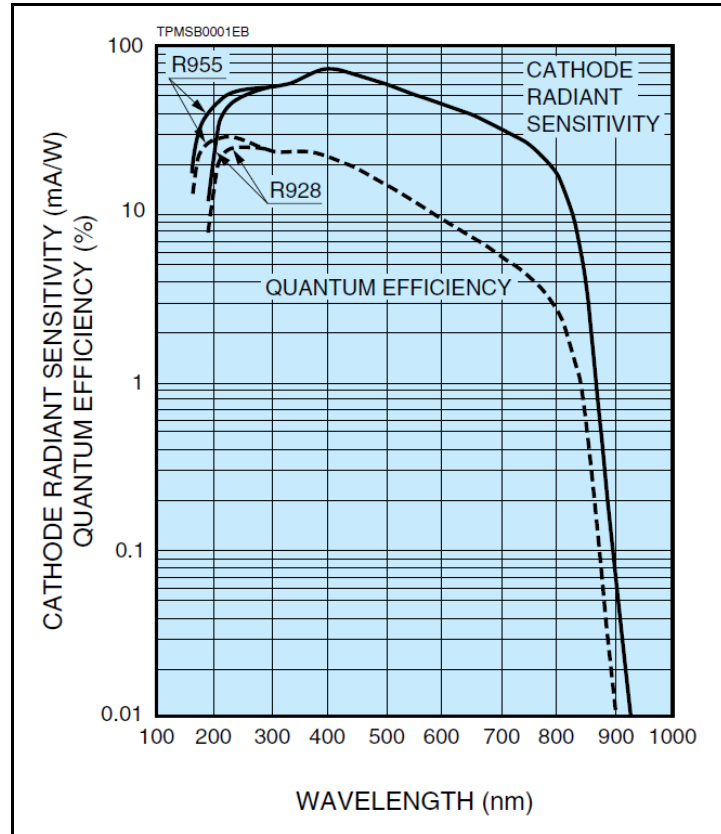


Figura 57: Gráfico da Eficiência Quântica da fotomultiplicadora Hamamatsu modelo R955P em função do comprimento de onda. Fonte: https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/R928_R928P_R955_R955P_TPMS1091E.pdf

Baseando-se no gráfico da figura 58, das faixas de comprimento de onda dos filtros L-RGB, marca Astronomik modelo Typ 2c, é possível determinar de forma aproximada as faixas de energia de cada filtro. Assim, o filtro Azul permite que apenas os comprimentos de onda entre 380 a 540nm alcancem o detector. O filtro Verde permite a passagem de comprimentos de onda compreendidos entre 460 a 640nm, enquanto que o filtro Vermelho permite a faixa compreendida entre 600 a 660nm. O filtro L não faz restrições de faixa, permitindo que todos os comprimentos de onda alcancem a fotomultiplicadora.

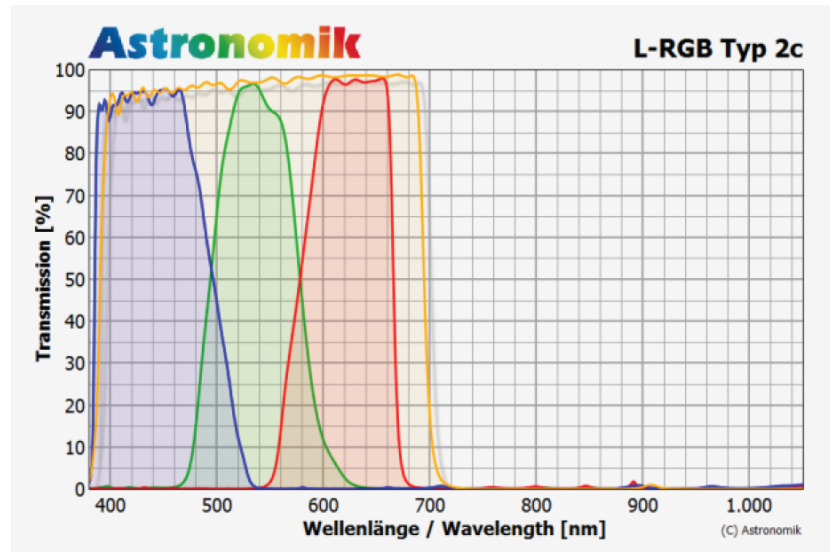


Figura 58: Faixas de Comprimento de onda dos quatro filtros L-RGB da marca Astronomik modelo Typ 2c e a quantidade de transmissão de sinal de cada filtro. Fonte: <http://www.astronomik.com/en/photographic-filters/l-rgb-filtersatz.html>

Tomando esses valores de comprimento de onda dos filtros RGB e analisando a Eficiência Quântica da fotomultiplicadora nessas faixas, através do gráfico da figura 57, é possível observar a maior eficiência quando utilizado o filtro azul (eficiência em torno de 70%). A eficiência quântica com o filtro verde é intermediária (próximo de 50%). Contudo, quando utilizado o filtro vermelho, a eficiência quântica é bem comprometida, ficando abaixo da metade (cerca de 40%).

A partir desses valores de Eficiência Quântica (EQ) para cada filtro, procurou-se achar uma razão entre os filtros que compensasse essas perdas de sinal luminescente. Dessa forma, procedeu-se com os cálculos a seguir, onde o mínimo múltiplo comum (MMC) foi encontrado, para então achar a razão, que passou a ser chamada de Razão Fotoelétrica (RF).

	<u>Vermelho</u>	<u>Verde</u>	<u>Azul</u>
EQ	40	50	70
$\frac{EQ}{10}$	4	5	7
$\frac{1}{EQ}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{7}$
MMC	$\frac{35}{140}$	$\frac{28}{140}$	$\frac{20}{140}$
RF	35	28	20

Para simplificar, o valor de 28 passou a ser 30, pois se verificou que este arredondamento de valor não implicaria em mudança na imagem final de RGB. Logo a RF utilizada para obter os resultados de CL-EPMA, mostrados no Capítulo 5, foi R (Vermelho) = 35 G (Verde) = 30 e B (Azul) = 20.

$$\mathbf{RF = R 35; G 30; B 20}$$

Observando esta razão, nota-se que a intensidade do sinal vermelho está sendo compensada com um valor maior (R 35), ao passo que o azul, que exibe uma EQ melhor, tem o menor valor (B 20), justamente porque é a cor que precisa de menos compensação na soma das imagens RGB.

Na prática, quando aplicada esta razão nas imagens de EPMA, estas exibiram a melhor aproximação de cor quando comparadas com as imagens de CL-OM. Por esta razão, a RF passou a servir como o critério até o presente momento para a geração das imagens CL-EPMA, contudo, algumas cores continuaram não compatíveis ou, em alguns casos, não aparecem, como o amarelo.

Dois fatores que também precisam ser observados e, se possível, compensados, para melhorar a resposta de CL-EPMA, são a Eficiência Quântica da fotomultiplicadora e a Transmissão de sinal dos filtros L-RGB, pois ambas não apresentam uma desempenho de 100%, ou seja, há perda de sinal e intensidade nestas duas etapas da aquisição de CL. Possivelmente esta é uma das razões para algumas cores não serem vistas ou o sinal ser menos intenso do que o obtido em OM.

6.5A Mudança de Condição Analítica

Diante da falta de cores, como o amarelo, que é importante para a classificação desenvolvida por Sears, algumas mudanças nas condições analíticas foram adotadas. Os parâmetros alterados foram basicamente a tensão aplicada ao filamento de tungstênio e o valor de corrente do feixe eletrônico.

6.5.1 Condição analítica: 20 KeV e 7×10^{-8} A

Como afirma Reed (2005), a excitação de CL não é muito sensível à tensão do feixe, pois como pode ser visto na figura 21, o volume de excitação do sinal luminescente é profundo, em torno de 8 μm abaixo da superfície do material. Por esta razão, uma tensão de aceleração do feixe relativamente elevado (pelo menos 20 KeV) é recomendável, pois permite que os elétrons do feixe possuam mais energia para penetrar o material não luminescente da camada superficial. A corrente neste caso se manteve com o mesmo valor das análises anteriores.

Para este teste foi escolhido um côndrulo do meteorito Mezo-Madaras, pois ele possui as cores azul, vermelho e amarelo, como pode ser visto em CL-OM, porém em CL-EPMA só o azul foi observado.

A Figura 59 mostra a comparação entre a CL emitida pelo côndrulo do Mezo-Madaras em CL-OM (15 KeV e 7×10^{-4} A) e o novo resultado de CL-EPMA do mesmo côndrulo com a nova condição analítica (20 KeV e 7×10^{-8} A) e RF para geração de imagem RGB conforme determinada acima (RF = R 35; G 30; B 20).

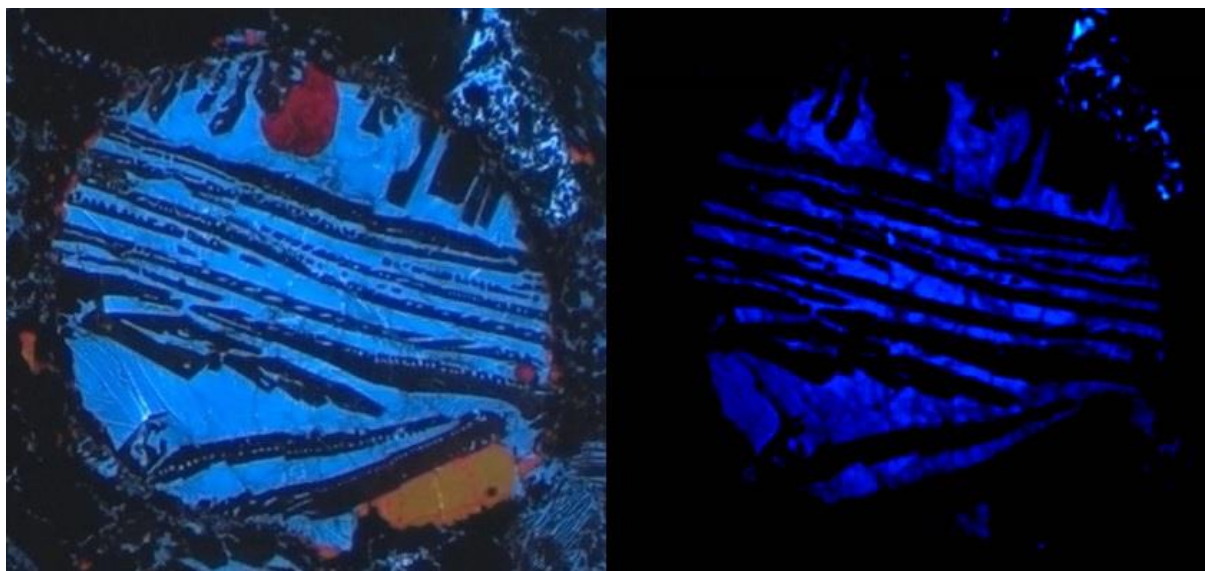


Figura 59: Côndrulo do meteorito Mezo-Madaras. À esquerda, CL-OM com as condições analíticas de 15 KeV e 7×10^{-8} A. À direita CL-EPMA com as condições de 20 KeV, 7×10^{-8} A e RF para geração da imagem RGB.

Como pode ser visto nesta comparação de resultados, as cores vermelha e amarela não são observadas na CL-EPMA, enquanto que a cor azul aparece intensa. Além da RF aplicada para gerar a imagem, razões aleatórias foram

aplicadas, porém sem sucesso. Avaliando a química presente nos grãos amarelo e vermelho, verificou-se que se tratavam de cristais de apatita, enquanto que a maior parte do cône drulo era composta de olivina barrada (sem luminescência) e mesostasis feldspática (azul). A análise química de EDS obtida em EPMA pode ser vista na figura 60.

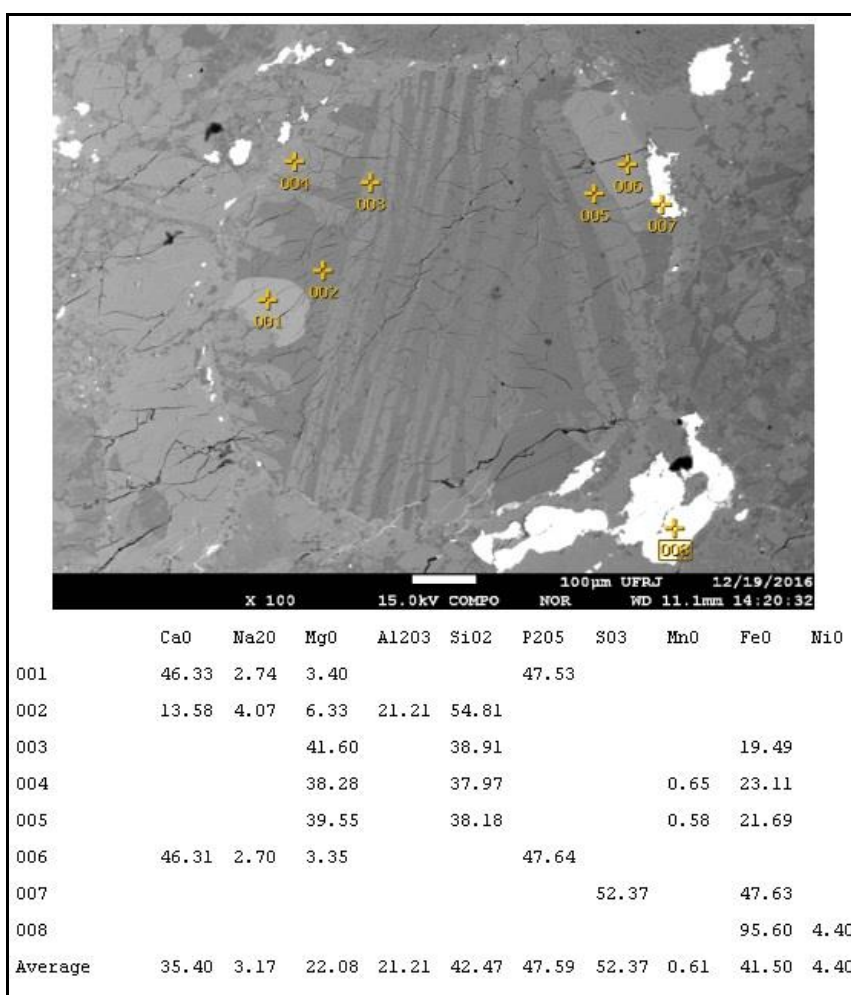


Figura 60: Análise quantitativa com detector EDS no cône drulo do Mezo-Madaras. Imagem eletrônica BSE. Condição de análise 15 KeV e 20 nA.

Esta falta de luminescência vermelha e amarela nos grãos ocorre porque o mineral apatita, assim como a calcita e a fluorita, possui o efeito fosforescente nas suas respostas luminescentes (Gotze & Kempe, 2008). Isso ocorre nesses minerais devido a uma “longa vida” no estado excitado, ou seja, o tempo entre a excitação do elétron e a emissão da luminescência é maior, ocasionando uma pós-luminescência.

Esse efeito não é visto em CL-OM, pois o feixe é estacionário, porém em EPMA as imagens são obtidas através de um feixe que varre a amostra e possui um

tempo de análise em cada pixel. Com isso, algumas vezes o tempo aplicado pode ser menor do que o tempo necessário para a emissão de luz, e dessa forma a CL do mineral não é observada.

Para reduzir este efeito, Gotze e Kempe (2008) sugerem aumentar a magnificação da área da amostra ou optar por uma velocidade baixa de varredura, aumentando o tempo de análise em cada pixel. Nas análises de CL em EPMA o tempo padrão de varredura em todas as análises foi de 2,0 milissegundos por pixel (2 mseg/pixel). Provavelmente para observar a CL emitida pela apatita em EPMA este tempo de análise deve ser maior do que o tempo aplicado, todavia, este novo teste não foi realizado para fins de confirmação.

6.5.2 Condição analítica: 20 KeV e 7×10^{-9} A

Outra condição analítica foi aplicada, seguindo as condições de 20 KeV e 0,6 nA (6×10^{-10} A) usadas por Gotze e Kempe (2008). Dessa maneira, foi escolhida uma pequena parte do meteorito Bishunpur que possuísse as principais cores do sistema Sears de classificação (amarelo, vermelho e azul) obtidas em CL-OM, mas sem observação da cor amarela em CL-EPMA. A nova condição de análise no microscópio eletrônico foi tensão de aceleração de 20 KeV e corrente de 7 nA (7×10^{-9} A).

A Figura 61 mostra a comparação entre a CL emitida pela região selecionada do Bishunpur em CL-OM (15 KeV e 7×10^{-4} A) (Figura 61a), a CL-EPMA da mesma região com a primeira condição analítica (15 KeV e 7×10^{-8} A) e RF para geração da imagem RGB (Figura 61b), a CL com a nova condição analítica em EPMA (20 KeV e 7×10^{-9} A) e RF (Figura 61c) e por fim, a CL com a nova condição, porém com uma razão aleatória de RGB igual a 3; 2,5 e 1, respectivamente (Figura 61d).

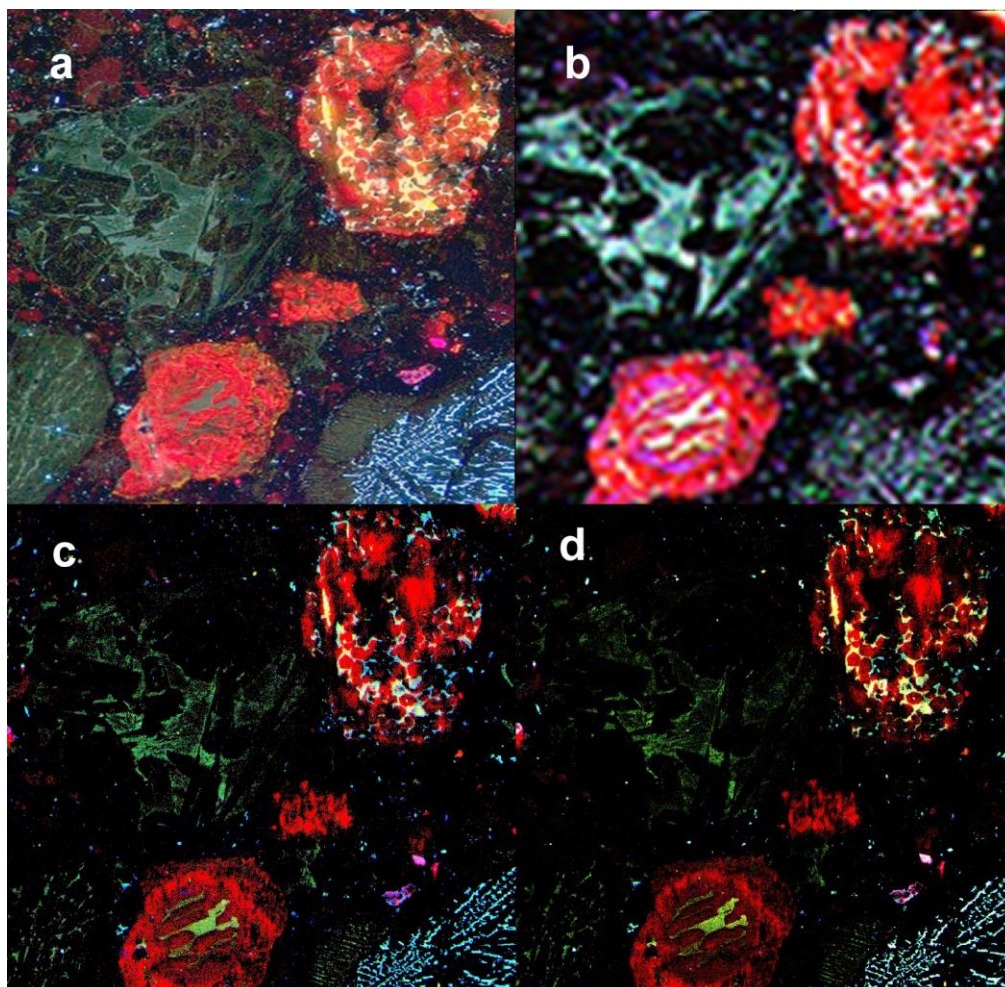


Figura 61: Região selecionada do meteorito Bishunpur para comparação de condições analíticas e razão de cor RGB. a) CL-OM (15 KeV e 7×10^{-4} A); b) CL-EPMA (15 KeV e 7×10^{-8} A) e RF (R35, G30, B20); c) CL-EPMA (20 KeV e 7×10^{-9} A) e RF (R 35, G 30, B 20); d) CL-EPMA (20 KeV e 7×10^{-9} A) e razão RGB aleatória (R 3, G 2,5, B 1).

Comparando as imagens acima, observa-se que a análise em EPMA com a primeira condição aplicada não gerou luminescência amarela, quando se toma o côndrulo superior à direita como referência. Porém, quando aplicada à nova condição analítica e a RF para gerar a imagem RGB, um tom amarelo discreto é observado na mesma região, assim como as cores verde e azul mais intensas. Para verificar se a razão aplicada estaria adequada, outra razão aleatória foi utilizada para gerar a imagem de CL-EPMA, onde o amarelo mostrou-se mais intenso, todavia, sem muitas diferenças de cor em outros côndrulos. Com isso, pode-se afirmar que a nova condição de análise utilizada, assim como a RF aplicada às imagens forneceram uma imagem de CL-EPMA com cores muito mais próximas às cores reais de luminescência vistas em CL-OM.

7. CONCLUSÃO

Após toda discussão acerca da comparação das cores de catodoluminescência observadas nas imagens de Microscópio ótico e microscópio eletrônico, conclui-se que os resultados de CL-EPMA foram bastante compatíveis com as imagens de CL-OM, fazendo ressalva a alguns casos.

Quando realizada a comparação das classificações dos côndrulos em Grupos de CL, a CL-EPMA obteve um bom desempenho em côndrulos mais brilhantes (tipo A), porém apresentando certa deficiência de resultado quando se tratava de côndrulos com baixa intensidade de brilho (Tipo B). Com a mudança de parâmetros, como a tensão e corrente (Capítulo 6.5.2), que promoveu melhoria do sinal luminescente, os côndrulos tipo B da CL-EPMA seriam mais bem avaliados, provavelmente superando esta deficiência.

Quando a comparação das técnicas foi para o âmbito quantitativo, cuja referência é a razão entre pixels azul e vermelho, a CL-EPMA exibiu resultados compatíveis ora com a CL-OM, disponível na literatura, ora com os valores encontrados em CL-OM adquirida para este trabalho. Com isso, os Índices de Cor extraídos das imagens com filtros RGB mostraram boa eficiência para serem utilizados como critério de classificação dos meteoritos.

Apesar das diferenças de intensidade de brilho, da falta de observância de algumas cores em EPMA nos primeiros resultados e da classificação dos côndrulos em Grupos CL, os Índices de Cor em ambas as técnicas mostraram-se muito próximos em termos de valores, obviamente com alguns casos de não compatibilidade. Quando se tem materiais tão heterogêneos, como é o caso dos meteoritos primitivos estudados, o processo de comparação se torna mais desafiador, uma vez que não só os parâmetros analíticos são determinantes na avaliação, mas também os critérios para uma classificação são muito mais susceptíveis a inconsistências, como é o caso da classificação dos côndrulos em Grupos de CL.

Pode-se concluir também que na formação de imagens com “cores luminescentes reais” geradas a partir de microscópios eletrônicos, no qual se faz uso de filtros RGB e fotomultiplicadora para transformação de sinal luminoso em elétrico, é necessário estabelecer uma razão entre as imagens R, G e B no processo de mesclagem. Isto porque, quando utilizada uma fotomultiplicadora como detector de sinal CL, há diferença de Eficiência Quântica em diferentes comprimentos de onda, como no caso das diferentes bandas de energia dos filtros RGB.

Os testes realizados alterando as condições analíticas também foram importantes para o entendimento de como esses parâmetros influenciam na imagem final de CL-EPMA. O que parecia a princípio não ter sinal luminescente, na verdade indicava que as condições aplicadas não eram adequadas para aquisição do sinal luminoso. Assim, até o presente momento, a melhor condição para efetuar análises de catodoluminescência em EPMA é a tensão de aceleração igual a 20 KeV e corrente do feixe de 7 nA.

Fazer equivalência de resultados utilizando métodos diferentes de aquisição pode não ser uma tarefa trivial algumas vezes, como se revelou o caso da catodoluminescência em meteoritos neste trabalho. Existe na literatura imagens de CL adquirida em microscópios eletrônicos que obtiveram as “cores reais” a partir do método RGB, porém em nenhum dos casos são citada as condições analíticas ou alguma forma de comparação com imagens de cores reais, gerando dúvidas se realmente todas as cores estariam presentes, se algumas cores tiveram sua intensidade suprimida por filtros, assim como outros fatores abordados em toda esta discussão. Por esta razão, o presente trabalho de comparação se mostrou extremamente útil para a evolução da técnica de catodoluminescência, assim como permitiu abrir um horizonte de discussão e estudos sobre o aprimoramento da mesma.

Como conclusão geral, tem-se que os esforços para estender as medições de catodoluminescência dos meteoritos para o campo de microscopia eletrônica geraram resultados promissores, pois revelaram a possibilidade de classificação petrológica dos meteoritos através de imagens de CL-EPMA em um futuro próximo. A correlação dos sinais de catodoluminescência, utilizando Microscópio Ótico e Microsonda Eletrônica oferece um espaço considerável para mais estudos e novas

aplicações na ciência meteorítica, uma vez que apenas a microscopia ótica foi utilizada até o momento para observar a CL dos meteoritos. Portanto, este trabalho de investigação continuará a fim de refinar e confirmar os resultados obtidos. Os próximos passos serão encontrar um protocolo reproduzível cujo foco de trabalho é encontrar a melhor condição analítica para gerar imagens de CL-EPMA e confirmar se a Razão Fotoelétrica aplicada é a mais adequada para geração de tais imagens.

8. COLOR ELECTRON MICROPROBE CATHODOLUMINESCENCE OF BISHUNPUR METEORITE COMPARED WITH THE TRADITIONAL OPTICAL MICROSCOPY METHOD – REVISTA ESCOLA DE MINAS (REM)

Submission Confirmation

Thank you for your submission

Submitted to

REM - International Engineering Journal

Manuscript ID

REMI-2017-0053

Title

Color Electron Microprobe Cathodoluminescence of Bishunpur Meteorite Compared with the Traditional Optical Microscopy method

Authors

TOSI, AMANDA

Zucolotto, Maria Elizabeth

Mendes, Julio

Ludka, Isabel

Vasques, Fernando

Date Submitted

08-Mar-2017

REM - International Engineering Journal



**Color Electron Microprobe Cathodoluminescence of
Bishunpur Meteorite Compared with the Traditional Optical
Microscopy method**

Journal:	<i>REM - International Engineering Journal</i>
Manuscript ID:	Draft
Manuscript Type:	Original Article - Geosciences
Keyword:	Cathodoluminescence, Optical Microscope, Meteorite, Bishunpur, Electron Microprobe

SCHOLARONE[®]
Manuscripts

Only

Title: Color Electron Microprobe Cathodoluminescence of Bishunpur Meteorite Compared with the Traditional Optical Microscopy method

Author(s): TOSI, A.A.¹; ZUCOLOTTO, M.E.²; MENDES, J.C.¹; LUDKA, I. P.¹; VASQUES, F.³

¹ Federal University of Rio de Janeiro; ² National Museum – UFRJ; ³ Mineral Technology Center

Abstract:

Cathodoluminescence (CL) imaging is an outstanding method for sub classification of Unequilibrated Ordinary Chondrites (UOC) – petrological type 3. CL can be obtained by several electron beam apparatus. The traditional method uses an electron gun coupled to an optical microscope (OM). Although many scanning electron microscope (SEM) and electron microprobe (EPMA) have been equipped with a cathodoluminescence, this technique was not fully explored. Images obtained by the two methods differ due to different kind of signal acquisition. While in the CL-OM optical photography true colors are obtained, in the CL-EPMA the results are grayscale monochromatic electronic signals. L-RGB filters were used in the CL-EPMA analysis in order to get colors informations. The aim of this work is to compare cathodoluminescence data obtained from both techniques, optical microscope and electron microprobe, in the Bishunpur meteorite classified as LL 3.1 chondrite. The present study allows concluding that the efficiency of CL-EPMA is comparable with CL-OM results. Although the acquired colors do not fully match in both methods, the color index revealed to be equivalent and applicable to meteorite classification.

Introduction:

Cathodoluminescence (CL) is the emission of light resulted from the excitation of a target by an electron beam. The wavelength of the light emitted is related to the composition and crystal structure of the studied material. When excited, electrons of the sample move to higher energy levels, and further they promptly return to lower energy level, resulting in emission of photons in the UV, visible, and/or IR regions of the electromagnetic spectrum (Gotze *et al.*, 2012). Cathodoluminescence is the most common luminescence phenomena used for studying minerals (Pagel *et al.*, 2000), and this technique is frequently used to classify some kinds of rocky meteorites.

The classification of meteorites is based on their chemistry, oxygen isotopes, mineralogy, and petrography. Thus, they are set on a specific group according to these features. Based on their bulk compositions and textures, meteorites can be divided into two major categories: chondrites and non-chondritic meteorites. Chondritic meteorites consist of metal grains (Fe, Ni alloy), iron sulfide (FeS) and silicates in the form of matrix and chondrules. Chondrules are millimeter size aggregates of silicates that had an independent existence prior to the incorporation in the meteorite (Sears and Hasan, 1987). The non-chondritic are subdivided into achondrites, stony irons, and iron meteorites. Based on the degree of melting and melt extraction experienced by asteroidal achondrites, they are often subdivided into primitive and igneously differentiated achondrites (Krot *et al.*, 2007). Knowing the group that the meteorites belong has a great significance, once it can indicate that meteorites with similar characteristics are from the same parent body as asteroids, comets, planets or moon.

Based on their textures and chemical compositions, Van Schmus and Wood (1969) proposed a petrographic classification for chondrite meteorites, ranging from 1 to 6, being type 3 the most primitives. These primitive chondrites experienced little or no metamorphic heating, showing relatively unaltered fabric. This is attested by the presence of well-defined chondrules and heterogeneous chemistry of the minerals. According to these characteristics, they are named as Unequilibrated Ordinary Chondrites (UOC). Sears (1980) subdivided the UOC or petrologic type 3 meteorites into 10 detailed divisions ranging from 3.0 to 3.9, which encompass all the variation in their metamorphic properties based on features of soft thermal metamorphism illustrated by cathodoluminescence images. Meteorites classified as 3.0 are considered the most primitive and 3.9 are the most metamorphosed UOC meteorites. Most common meteoritic investigations by CL images have been done through CL device attached in an Optical Microscope (OM). Taking into account the development of the use of CL effects in minerals of meteorites, this work deals with CL results obtained in the Bishunpur Chondrite Meteorite by using Optical Microscopy (OM) and Electron Microprobe (EPMA) techniques. Gotze and Kempe (2008) presented a detailed comparison between CL images obtained by optical and electronic microscope, exposing pros and cons of each one, but this comparison was done only based on gray scales released by electronic signal from a SEM.

Although the CL-OM is cheaper, the greatest advantage of CL obtained from electronic microscopes is the simultaneously acquisition of images such as Secondary Electron (SE), Back-scattered Electrons (BSE), as well as the quantitative analysis using WDS (Wavelengths Dispersive Spectroscopy) detectors. Other advantage is the scanning system on electronic microscopes that allows overnight programs to analyses the sample whereas in optical microscopes it is necessary take pictures from each piece of one to produce a photomosaic. All the techniques have their pros and cons, therefore this work intends to provide new alternatives to obtain the cathodoluminescence response, according to the goals and available equipment.

Materials and Methods:

The object of the study is the meteorite Bishunpur, classified as Unequilibrated Ordinary Chondrite, petrologic type 3.1 with low free iron and low total iron, whose reference is the abbreviation LL. This meteorite has already been studied massively by many researchers, including Akridge *et al.* (2004), which carried out analysis of cathodoluminescence in 60 sections of different meteorites in order to develop a broad study about CL colors in different degree of thermal metamorphism of these asteroidal bodies. The image of Bishunpur meteorite obtained by these authors was taken as a guide to make the comparisons between both techniques used to get CL images in this work.

Cathodoluminescence can be observed on a wide variety of electron beam instruments. Our CL images were produced by two different ways: CL apparatus attached in Optical Microscope (CL-OM) and Electron Microprobe with CL detector (CL-EPMA). Both techniques have a hot cathode system, although there are also instruments that operate with cold cathode system.

The optical microscope used was a Zeiss Axio Imager 2 with CITL MK5-2 as an electron beam source (Figure 1a). Color slides of the luminescent features were taken by means of an adapted digital camera Zeiss AXIOCAM HRc. The electron beam was typically operated at 15 keV and 0.7mA, the same analytical condition of Akridge *et al.* (2004). In this way, the digital camera record the real color emitted by the minerals as luminescence response. From the CL images obtained from each piece of the meteorite, it was possible to

create a photomosaic through the Adobe-Bridge CS6-64bit and the final treatment of the image was done in Adobe-Photoshop CS6-64bit software (Figure 2).

To proceed the analysis in the electron microprobe was necessary applying a thin carbon coating on the surface of Bishunpur because it is an insulating sample, so that this coating avoid electron-charging effects. The measurements of CL-EPMA were performed in a microprobe Jeol JXA8230 and CL signals are caught by a photomultiplier R955P attached to the CL detector Jeol XM-Z09013TPCL (Figure 1b). In this system the radiation is not split in color wavelengths, as in the optical microscope, thus, in this case, the system is a panchromatic catodoluminescence with gray scales. The first analytical conditions were 15 keV acceleration voltage, 70nA beam current and 1 μm of beam diameter. To establish a comparison between both techniques was necessary getting colours in the CL-EPMA results, so L-RGB filters were also used (Figure 1c). CL-EPMA generated 4 images separately, each one corresponding to Luminescence, Red, Green and Blue filters. Afterwards, these images were merged to create just one L-RGB image in order to observe the luminescence colour emitted by the minerals. The Maxim DL 5 software was used to merge the L-RGB images, the same applied in astrophotography field, in which it is possible defining the ratio among L, R, G and B images from these filters. The ratio found to achieve an approximate CL-OM color was L=100%, Red =10, Green = 5 and Blue =3 (Figure 3).

A piece of Bishunpur meteorite was examined with different analytical conditions in the EPMA in order to approximate the OM-CL colors. The new condition was a higher acceleration of electron beam at 20 KeV and lower current at 7.0 nA (Figure 4).

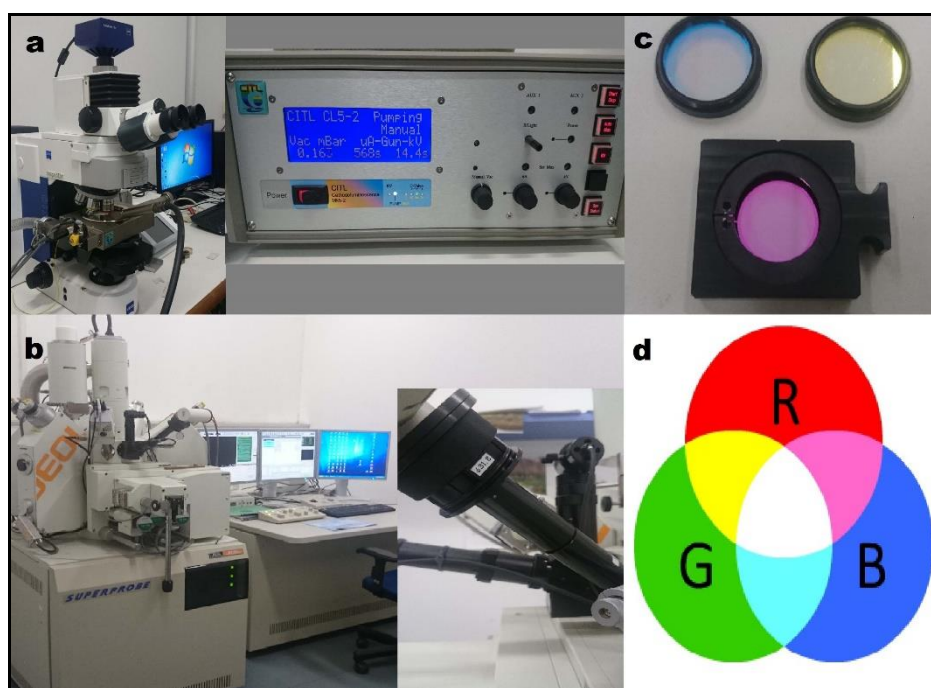


Figure 1: a) Optical Microscope *Zeiss* at left and the source of electron beam *CLTL* at right, from Mineral Technology Center – CETEM; b) Electron Microprobe *Jeol* at left and CL detector *Jeol* at right, from Federal University of Rio de Janeiro – UFRJ; c) RGB filters *Astronomik* Type 2c used in the CL-EPMA analysis; d) Additive Color System in which the CL-EPMA result is based on, where R is Red, G is Green and B is Blue color.

Results:

Figure 2 shows the cathodoluminescence result of Bishunpur meteorite produced by CL-OM, featuring a variety of colors, mainly red, blue, green, yellow and just a little purple. Many chondrules on Bishunpur exhibit luminescence with some of these colors whereas some chondrules have no luminescence or dull color. The bulk surrounding the chondrules (matrix) has not luminescence response, showing up dark areas on the image. There are different luminescence responses in the chondrules. Some chondrules exhibit luminescence in the minerals and mesostasis (bulk surrounding minerals into chondrules), and others show luminescence only in minerals or mesostasis.

Figure 3 is the L-RGB image got from CL-EPMA analysis. We can notice the similarity between both results with some differences though. For instance, red chondrules in the CL-EPMA are less intense than in CL-OM image, as well as the blue ones. There are few red chondrules that were not detected by electron microprobe analysis or they exhibit purple rather than red color. Yellow color appeared on just few chondrules in the CL-OM, however it was not detected on the result by EPMA.

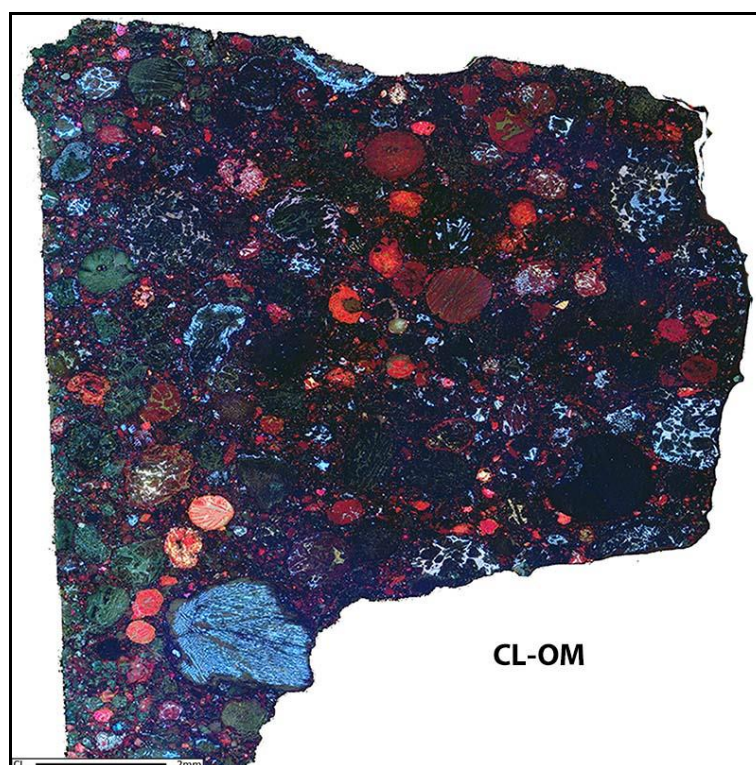


Figure 2: Photomosaic of cathodoluminescence of Bishunpur meteorite acquired by Optical Microscope from CETEM. The true color in the result is the strongest feature of this way of acquisition. In this image, it is possible to see many colors as red, green, blue and yellow, most of them are important to classify the meteorites by cathodoluminescence analysis.

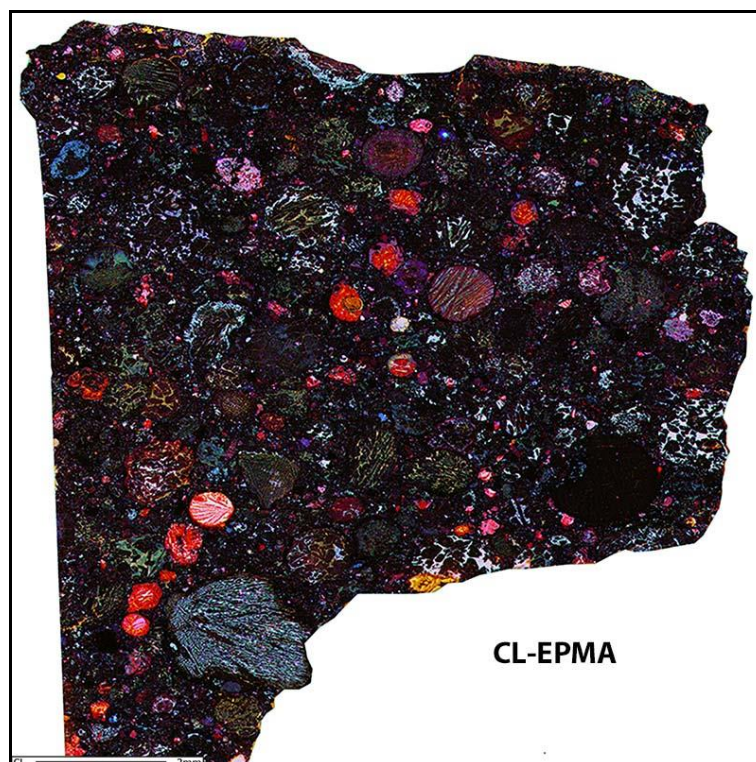


Figure 3: L-RGB image of cathodoluminescence of Bishunpur meteorite acquired by Electron Microprobe from UFRJ. This technique applied to get CL response requires L-RGB filters to produce colors that are related to the energy of electromagnetic spectrum released by the minerals after the bombardment of electrons.

Nevertheless, many chondrules and matrix of Bishunpur meteorite obtained the same luminescent responses when excited by an electron beam. In both results, we can notice similarities such as: mostly green chondrules and luminescent green traces into the same chondrules; a great number of red chondrules appeared with a strong intensity color, although a higher intensity was detected in the CL-OM, as mentioned above; and finally the lack of luminescence of matrix confirmed by EPMA imaging.

Trying to solve a lack of yellow in the CL-EPMA result, a different analytical condition (20 KeV and 7.0 nA) was applied to measure the luminescence of meteorite. Figure 4 shows the comparison between the luminescence of the slice of Bishunpur meteorite got at CL-OM and the same slice measured in the EPMA at 20 KeV and 7.0 nA. This part of the meteorite was chosen because it presents the main colors used on the Sears system. Under the new conditions, all colors showed up, including the yellow into the chondrule. The red and blue colors appeared in the same chondrules in both results; however, the green one was less brilliant in the CL-EPMA than in the CL-OM.

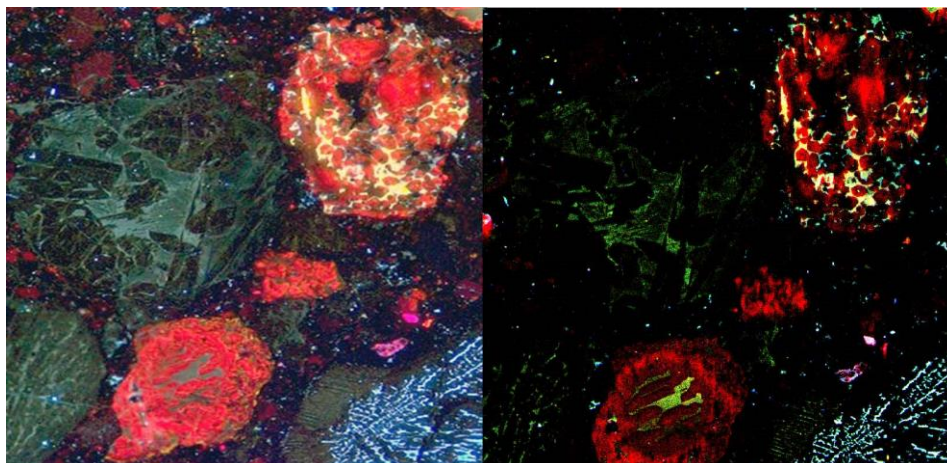


Figure 4: a) CL analysis in a slice of Bishunpur meteorite took from the whole cathodoluminescence analysis showed in Figure 2. b) The same slice was measured under new analytical condition at EPMA to get cathodoluminescence signals. It is possible to notice the same signal colors as red, blue, green and yellow in the CL-OM and CL-EPMA into the chondrules.

Discussion:

It is outside the scope of this work discussing about the reasons of color in minerals because its origin has been investigated for a long time. Despite the fact that color in minerals is caused by either crystal-structure defects or trace elements (Reed, 2005), there are several mechanisms that can contribute to the coloring of gems (Fritsch and Rossman, 1987), thus, in most of the cases, it is very difficult to set a reason for the color emitted by these materials.

Regardless of the lack of certainty about the origin of the color, we can point some causes on the CL results of meteorites. One of them is the presence of Fe^{2+} in mineral lattices, such as olivines and pyroxenes. The luminescence is dependent on the amount of this ion because it acts as a quencher (Meier *et al.*, 2003), in other words, it can reduce or eliminate the luminescence. Minerals that exhibit luminescence either is Fe^{2+} poor or do not have this ion on the chemical composition. On the other hand, some ions act as an activator of luminescence when they are included as trace elements on the lattice. For example, the transition metal Mn^{2+} is a very prominent activator element in silicates which compose the chondrules, such as olivines, pyroxenes and feldspars. These minerals contain cations of the alkaline earth metals (Mg^{2+} , Ca^{2+}) in which Mn^{2+} easily substitutes any of these ions (Ramseyer and Mullis, 2000).

In general, olivines and pyroxenes do not exhibit luminescence trends due to the presence of Fe^{2+} in their crystal structure. However, forsterite and enstatite, commonly found on UOC, produce an outstanding cathodoluminescence signal, whereas fayalite and ferrosilite are below 1 mol% in the minerals composition (Sears, 2013).

Regarding to the color as a response of minerals luminescence under an electron beam, the CL-OM provides true colors, in which the color emitted by the mineral is correspondent to the amount of energy of the electromagnetic spectrum. These colors either can be seen through objective lenses or they can be recorded by a CCD camera attached to the microscope. In contrast, the electronic signal produced by CL-EPMA passes by selective filters red, green and blue. Each panchromatic image provides the intensity of luminescence of the minerals in respect to the energy range of the applied filter. The final color of CL through this method is a result of an additive color system. These selective filters enable color

generation, however at the expense of intensity (Steele, 1990). Probably some luminescent chondrules in CL-OM do not appear in CL-EPMA due to the low intensity signal suppressed by RGB filters.

In order to summarize color trends in a quantitative way by defining “color index” using the ImageJ software, the whole image was selected and the mean color values and standard deviation record for the red, blue and green pixels. The color index (CI) is the relative proportion of blue pixels to red pixels in digital images. According to Akridge *et al.* (2004) the color index increases as a function of petrologic type as forsterite is destroyed and feldspar crystallizes in response to metamorphism. Table 1 shows up the comparison between the Color Index of Bishunpur in the literature and the Color Index have found on CL-EPMA image.

Table 1: Blue to Red Color Index (ratio of the blue pixels to red pixels in digital images) for Bishunpur Meteorite. Comparison of CI obtained by CL-EPMA in this work and the CL-OM available at literature.

Bishunpur LL 3.1	Red		Green		Blue		Color Index Blue/Red
	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	
CL-OM Akridge et al (2004)	46	48	42	34	38	37	0.82
CL-EPMA This work	28	71	21	60	23	65	0.82

In order to investigate the lack of color using electronic microscopy system, the sample was submitted to higher electron beam energy, increasing the voltage from 15 KeV to 20 KeV and decreasing the beam current from 70 nA to 7 nA. This new condition was applied according to Reed (2005), who claims that excitation of CL is not very sensitive to the beam accelerating voltage, but sometimes it is advantageous to use a relatively high value (at least 20kV). It is because this enables the electrons to penetrate the non-luminescent damaged surface layer. The result from these analytical changes was just the appearance of yellow color inside the chondrule, as shown in Figure 4.

Conclusion:

In our efforts to extend cathodoluminescence measurements of meteorites to the electron microscopy field, we have achieved results that revealed the possibility of equivalence of both methods techniques on the petrological classification of meteorites in near future. The correlation of cathodoluminescence signals in the Bishunpur meteorite, by using optical microscopy and electron microprobe, offers considerable scope for more studies and new applications in the Meteoritic Science, since only OM has been used to observe this kind of radiation. However, such approach faces technical challenges, once the electron microscopy provides an electronic signal which must be converted to a color signal.

Although the acquired colors do not fully match in both methods, as well as the mean values of pixels in each filters, the color index revealed to be equivalent and applicable to meteorite classification.

This research will continue in order to further refine and confirm our findings. Therefore, the next steps will be to find a reproducible protocol, whose major challenges are: reaching the best analytical condition at CL-EPMA and establishing just one ratio among the L-RBG imaging filters.

Acknowledgements:

First, I would like to thank Natasha Vasiliki and Caroline Smith from The Natural History Museum of London for providing the Bishunpur sample and enable such study with this important and highly quoted meteorite.

Thanks also to Reiner Neumann, from the Mineral Technology Center (Centro de Tecnologia Mineral - CETEM), who allowed the cathodoluminescence analysis on his optical microscope. Breno Leite and Cristiano Salmim from Jeol Company for their support during the first analysis of cathodoluminescence at EPMA and for solving some of the instrument's problems. Hélio Salim from the Federal University of Rio de Janeiro (Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ) for all helpful discussions about cathodoluminescence. Derek Sears and Klaus Keil for the first ideas and discussions about this comparison work. José Carlos Diniz who taught me how to use the Maxim DL software. Christian Zucolotto for his support with the imaging software. Felipe Abrahão Monteiro for his English revision. I am very grateful to all these excellent professionals.

References:

- AKRIDGE, D. G. *et al.* Photomosaics of the cathodoluminescence of 60 sections of meteorites and lunar samples. **Journal of Geophysical Research: Planets**, v. 109, n. E7, 2004.
- FRITSCH, Emmanuel; ROSSMAN, George R. An update on color in gems. Part 1: Introduction and colors caused by dispersed metal ions. **Gems & gemology**, p. 126-139, 1987.
- GÖTZE, J.; KEMPE, U. A comparison of optical microscope-and scanning electron microscope-based cathodoluminescence (CL) imaging and spectroscopy applied to geosciences. **Mineralogical Magazine**, v. 72, n. 4, p. 909-924, 2008.
- GÖTZE, Jens *et al.* Optical microscope-cathodoluminescence (OM-CL) imaging as a powerful tool to reveal internal textures of minerals. **Mineralogy and Petrology**, v. 107, n. 3, p. 373-392, 2013.
- KROT, A. N. *et al.* Classification of meteorites and their genetic relationships. **Meteorites and cosmochemical processes**, p. 1-63, 2014.
- MEIER, A. *et al.* Cathodoluminescence Color Indices as a Parameter for Measuring Petrologic Changes in Meteorites. In: **Lunar and Planetary Science Conference**. 2003.
- PAGEL, Maurice *et al.* Cathodoluminescence in geosciences: an introduction. In: **Cathodoluminescence in Geosciences**. Springer Berlin Heidelberg, 2000. p. 1-21.
- RAMSEYER, Karl; MULLIS, Josef. Geologic application of cathodoluminescence of silicates. In: **Cathodoluminescence in geosciences**. Springer Berlin Heidelberg, 2000. p. 177-191.
- REED, Stephen Jarvis Brent. **Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology**. Cambridge University Press, 2005.

SEARS, D. W. *et al.* Measuring metamorphic history of unequilibrated ordinary chondrites. **Nature**, v. 287, n. 5785, p. 791-795, 1980.

SEARS, Derek W. G.; HASAN, Fouad A. The type three ordinary chondrites: A review. **Surveys in geophysics**, v. 9, n. 1, p. 43-97, 1987.

SEARS, Derek WG; NINAGAWA, Kiyotaka; SINGHVI, Ashok K. Luminescence studies of extraterrestrial materials: Insights into their recent radiation and thermal histories and into their metamorphic history. **Chemie der Erde-Geochemistry**, v. 73, n. 1, p. 1-37, 2013.

STEELE, Ian M. M. Mineralogy of meteorites revealed by cathodoluminescence. **Proceedings, ACS Symposium 415**. Spectroscopic Characterization of Minerals and Their Surfaces, p. 150–164, 1990.

VAN SCHMUS, W. R. The mineralogy and petrology of chondritic meteorites. **Earth-Science Reviews**, v. 5, n. 3, p. 145-184, 1969.

9. REFERÊNCIAS

- Akridge, D. G.; Akrigde, J. M. C.; Batchelor, J. D.; Benoit, P. H.; Brewer, J.; Dehart, J. M.; Keck, B. D.; Lu Jie; Meier, A.; Penrose, M.; Schneider, D. M.; Sears, D. W. G.; Symes, S. J. K.; Zhang Yanhong. Photomosaics of the cathodoluminescence of 60 sections of meteorites and lunar samples. **Journal of Geophysical Research: Planets**, v. 109, n. E7, 2004.
- Boggs, S. & Krinsley, D. **Application of Cathodoluminescence Imaging to the Study of Sedimentary Rocks**. Cambridge University Press, 2006.
- Briceno, Eduardo Rondón. Programa De Pós-Graduação Em Astronomia. **Características Físicas e Composicionais de Meteoritos Condritos**. 2012. Tese de Doutorado. Observatório Nacional.
- Carlsson, Kjell. Light Microscopy Compendium compiled for course SK2500. **Physics of Biomedical Microscopy**, 2007.
- Dedavid, B. A.; Gomes, C. I.; Machado, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdiPUCRS, 2007.
- DeHart, J. M.; Lofgren, G. E.; Lu Jie; Benoit, P. H.; Sears, D. W. G. Chemical and physical studies of chondrites: X. Cathodoluminescence and phase composition studies of metamorphism and nebular processes in chondrules of type 3 ordinary chondrites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 56, n. 10, p. 3791-3807, 1992.
- DeHart, J. & Sears, D. W. G. The Metamorphic History of Ordinary Chondrites According to Cathodoluminescence. **Meteoritics**, v. 20, p. 634, 1985.
- Gomes, Celso B.; Formoso, M. L. L.; Trescases, J. J. Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia. In: **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia**. Edgard Blucher, 1984.
- Goni, J. & Rémond, G. Localization and distribution of impurities in blende by cathodoluminescence. **Mineralogical Magazine**, v. 37, n. 286, p. 153-155, 1969.
- Goodge, J. Electron probe micro-analyzer (EPMA). **University of Minnesota-Duluth**, 2012.
- Gooding, J. L & Keil, K. Relative abundances of chondrule primary textural types in ordinary chondrites and their bearing on conditions of chondrule formation. **Meteoritics & Planetary Science**, v. 16, n. 1, p. 17-43, 1981.
- Götze, J. Application of cathodoluminescence microscopy and spectroscopy in geosciences. **Microscopy and Microanalysis**, v. 18, n. 06, p. 1270-1284, 2012.
- Gotze, J. Potential of Cathodoluminescence (CL) Microscopy and Spectroscopy for the analysis of Minerals and Materials. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.374, p.703-708, 2002.

Götze, J. & Kempe, U. A comparison of optical microscope-and scanning electron microscope-based cathodoluminescence (CL) imaging and spectroscopy applied to geosciences. **Mineralogical Magazine**, v. 72, n. 4, p. 909-924, 2008.

Götze, J. & Kempe, U. Physical Principles of Cathodoluminescence (CL) and its Applications in geosciences. In: **Cathodoluminescence and its Application in the Planetary Sciences**. Springer Berlin Heidelberg, 2009. p. 1-22.

Grossman, J. N. & Brearley, A. J. The Onset of Metamorphism in Ordinary and Carbonaceous Chondrites. **Meteoritics & Planetary Science**, v. 40, n. 1, p. 87-122, 2005.

Grossman, L. & Steele, I. M. Amoeboid olivine aggregates in the Allende meteorite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 40, n. 2, p. 1491N1151-1501N2155, 1976.

Hinrichs, R. & Porcher, C. C. Catodoluminescência. **Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: IGeo/UFRGS, 2014. p. 173-181, 2014.**

Huss, G. R.; Rubin, A. E.; Grossman, J. N. Thermal metamorphism in chondrites. **Meteorites and the Early Solar System II**, v. 943, p. 567-586, 2006.

Hutchison, R. **Meteorites: A Petrologic, Chemical and Isotopic Synthesis**. Cambridge University Press, 2004.

Imai, H. & Yurimoto, H. Oxygen Isotopic Distribution in an Amoeboid Olivine Aggregate from the Allende CV Chondrite: Primary and Secondary Processes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 4, p. 765-772, 2003.

Jones, R. H.; Grossman, J. N.; Rubin, A. E. Chemical, mineralogical and isotopic properties of chondrules: Clues to their origin. In: **Chondrites and the Protoplanetary Disk**. 2005. p. 251.

Keil, K.; Zucolotto, M. E.; Krot, A. N.; Doyle, P. M.; Telus, M.; Krot, T. V.; Greenwood, R. C.; Franchi, I. A.; Wasson, J. T.; Welten, K. C.; Caffee, M. W.; Sears, D. W. G.; Riebe, M.; Wieler, R.; Santos, E.; Scorzelli, R. B.; Gattacceca, J.; Lagroix, F.; Laubenstein, M.; Mendes, J. C.; Schmitt-Kopplin, P.; Harir, H.; Moutinho, A. L. R. The Vicência meteorite fall: A new unshocked (S1) weakly metamorphosed (3.2) LL chondrite. **Meteoritics & Planetary Science**, v. 50, n. 6, p. 1089-1111, 2015.

Keil, K. The electron microprobe X-ray analyzer and its application in mineralogy. 1967.

Klein, C. & Dutrow, B. **Manual de Ciências dos Minerais**. Tradução e revisão técnica: Rualdo Menegat. 2012.

Krot, A. N.; Amelin, Y.; Bland, P.; Ciesla, F. J.; Connelly, J.; Davis, A. M.; Huss, G. R.; Hutcheon, I. D.; Makide, K.; Nagashima, K.; Nyquist, L. E.; Russel, S. S.; Scott, E. R. D.; Thrane, K.; Yurimoto, H.; Yin, Q. Z. Origin and chronology of chondritic components: A review. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, n. 17, p. 4963-4997, 2009.

Lauretta, D. S.; Nagahara, H.; Alexander, C. M. O. D. Petrology and origin of ferromagnesian silicate chondrules. **Meteorites and the Early Solar System II**, v. 1, p. 431-459, 2006.

Long, J. V. P. & Agrell, S. O. The cathodoluminescence of minerals in thin section. **Mineralogical Magazine**, v. 34, n. 268, p. 318-326, 1965.

Macrae, C. M.; Wilson, N. C.; Johnson, S. A.; Phillips, P. L.; Otsuki, M. Hyperspectral mapping—combining cathodoluminescence and X-ray collection in an electron microprobe. **Microscopy Research and Technique**, v. 67, n. 5, p. 271-277, 2005.

MacPherson, G. J.; Simon, S. B.; Davis, A. M.; Grossman, L.; Krot, A. N. Calcium-Aluminum-Rich Inclusions: Major Unanswered Questions. In: **Chondrites and the Protoplanetary disk**. 2005. p. 225.

Norton, O. R. & Chitwood, L. **Field Guide to Meteors and Meteorites**. Springer Science & Business Media, 2008.

Pagel, M.; Barbin, V.; Blanc, P.; Ohnenstetter, D. Cathodoluminescence in geosciences: an introduction. In: **Cathodoluminescence in Geosciences**. Springer Berlin Heidelberg, 2000. p. 1-21.

Ramseyer, K.; Fischer, J.; Matter, A.; Eberhardt, P.; Geiss, J. A. Cathodoluminescence Microscope for Low Intensity Luminescence: RESEARCH METHOD PAPER. **Journal of Sedimentary Research**, v. 59, n. 4, 1989.

Ramseyer, K. & Mullis, J. Geologic application of cathodoluminescence of silicates. In: **Cathodoluminescence in Geosciences**. Springer Berlin Heidelberg, 2000. p. 177-191.

Reed, S. J. B. **Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology**. Cambridge University Press, 2005.

Remond, G. Applications of cathodoluminescence in mineralogy. **Journal of Luminescence**, v. 15, n. 2, p. 121-155, 1977.

Remond, G; Phillips, M. R.; Roques-Carmes, C. Importance of instrumental and experimental factors on the interpretation of cathodoluminescence data from wide band gap materials. In: **Cathodoluminescence in Geosciences**. Springer Berlin Heidelberg, 2000. p. 59-126.

Reyes-Salas, A. M.; Sanchez-Rubio, G.; Altuzar-Coelho, P.; Ortega-Gutiérrez, F.; Flores-Gutiérrez, D.; Cervantes-De La Cruz, K.; Reyes, E.; Linares, C. Petrography and mineral chemistry of Escalón meteorite, an H4 chondrite, México. **Revista Mexicana de Ciencias Geológicas**, v. 27, n. 1, p. 148-161, 2010.

Rubin, A. E. Mineralogy of meteorite groups. **Meteoritics & Planetary Science**, v. 32, n. 2, p. 231-247, 1997.

Salh, R. **Defect related luminescence in silicon dioxide network: a review**. INTECH Open Access Publisher, 2011.

Santos, A. C. A. **Operacionalização da Técnica de Catodoluminescência e Aplicação ao Estudo do Quartzo**. 2013. Tese de Doutorado. Universidade do Porto.

Scorzelli, R. B.; Varela, M. E.; Zucolotto, M. E. Meteoritos: cofres da nebulosa solar. **São Paulo: Livraria da Física: CBPF**, 2010.

Sears, D. W.; Grossman, J. N.; Melcher, C. L.; Ross, L. M.; Mills, A. A. Measuring metamorphic history of unequilibrated ordinary chondrites. **Nature**, v. 287, n. 5785, p. 791-795, 1980.

Sears, D. W. G; Ninagawa, K.; Singhvi, A. K. Luminescence studies of extraterrestrial materials: Insights into their recent radiation and thermal histories and into their metamorphic history. *Chemie der Erde-Geochemistry*, v. 73, n. 1, p. 1-37, 2013. SEARS, Derek WG *et al.* A compositional classification scheme for meteoritic chondrules. **Nature**, v. 357, n. 6375, p. 207, 1992.

Sippel, R. F. & Glover, E. D. Structures in carbonate rocks made visible by luminescence petrography. **Science**, v. 150, n. 3701, p. 1283-1287, 1965.

Snelling, A. Radioisotope Dating of Meteorites II: The Ordinary and Enstatite Chondrites. **Answers Research Journal**, v.07, p.239-296, 2014.

Takakura, M.; Notoya, S.; Takahashi, H. Application of cathodoluminescence to EPMA. **JEOL News E**, v. 36, p. 35-39, 2001.

Tosi, A.; Leite, B.; Ludka, I.P.; Zucolotto, E. 2013 Vicência Meteorite Found in Brazil: Preliminary Classification Efforts Based on Traditional Approaches and Cathodoluminescence (CL) Maps. **Microscopy and Microanalysis**, v. 20, n. S3, p. 1718-1719, 2014.

Van Schumus, W. R & Wood, J. A Chemical-Petrologic Classification for the Chondrite Meteorites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.31, p. 747-765, 1967.

Vernazza, P.; Zanda, B.; Binzel, R. P.; Hiroi, T.; DeMeo, F. E.; Birlan, M.; Hewins, R.; Ricci, L.; Barge, P.; Lockhart, M. Multiple and Fast: The Accretion of Ordinary Chondrite Parent Bodies. **The Astrophysical Journal**, v. 791, n. 2, p. 120, 2014.

Weisberg, M. K.; McCoy, T. J.; Krot, A. N. Systematics and evaluation of meteorite classification. **Meteorites and the Early Solar System II**, v. 19, 2006.

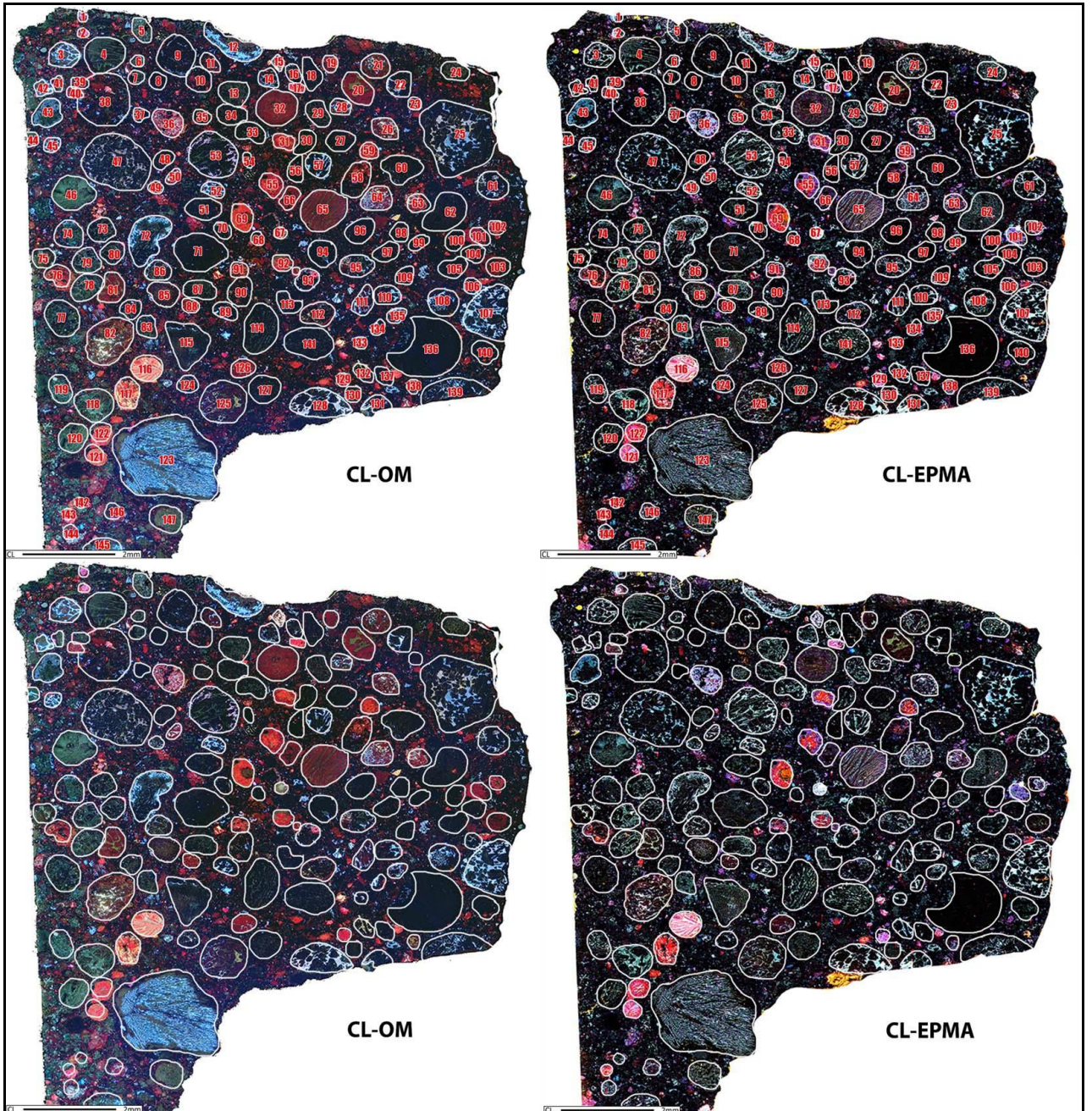
Wood, J. A. Chondritic meteorites and the solar nebula. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 16, n. 1, p. 53-72, 1988.

Zucolotto, M. E.; Fonseca, A. C.; Antonello, L. L. **Decifrando os Meteoritos**. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro – Museu Nacional, 2013, 160p.

Apêndice A – Classificação dos Côndrulos do Bishunpur

BISHUNPUR LL 3.1					
nº Côndrulo	CL-OM	CL-EPMA	nº Côndrulo	CL-OM	CL-EPMA
1	A3	A5	71	B1	B2
2	A3	A3	72	A5	A5
3	A5	A5	73	B2	B2
4	B2	B2	74	B2	B2
5	B2	B2	75	B2	B2
6	B2	B2	76	A3	A3
7	B2	B2	77	B2	B2
8	B1	B1	78	B2	B2
9	B2	B2	79	B2	B2
10	A3	B2	80	B2	B2
11	A3	B2	81	A4	A4
12	A5	A5	82	A2	A3
13	B2	B2	83	B2	B2
14	A5	A5	84	B2	B2
15	A2	A5	85	B2	B2
16	B2	B2	86	B2	B2
17	A3	A3	87	B2	B2
18	B1	B1	88	A3	A3
19	A3	B2	89	A5	A5
20	A4	A4	90	A3	A3
21	A4	A5	91	A3	A3
22	A5	A5	92	A3	A3
23	B1	B1	93	B2	B2
24	B2	B2	94	B2	B2
25	A5	A5	95	B2	B2
26	A2	A5	96	B1	B1
27	B1	B1	97	B1	B1
28	A3	A5	98	B1	B1
29	B2	B2	99	B1	B2
30	B2	B2	100	B1	B1
31	A3	A3	101	A3	B3
32	A3	A3	102	A3	A5
33	B2	B2	103	A3	B2
34	B2	B2	104	B1	B1
35	B2	B2	105	B1	B2
36	A3	A5	106	B2	A5
37	B1	B1	107	A5	A5
38	A3	A3	108	A5	A5
39	B2	B1	109	B2	B2
40	A3	A3	110	A5	A5
41	B2	B2	111	A5	A5
42	B2	B2	112	A2	B2
43	A5	A5	113	B1	B2
44	A5	A5	114	B2	B2
45	A5	A5	115	B2	B2
46	B2	B2	116	A1	A1
47	B2	B2	117	A1	A3
48	B2	B2	118	B2	B2
49	B2	B2	119	B2	B2
50	A2	B2	120	B2	B2
51	B2	B2	121	A3	A3
52	A5	B2	122	A3	A3
53	B3	B2	123	A5	A5
54	B1	B1	124	B2	B2
55	A3	A3	125	B2	B2
56	B1	B1	126	A3	A3
57	A5	B2	127	B1	B2
58	A3	A3	128	A5	A5
59	A3	A3	129	A3	A3
60	B2	B1	130	B1	B1
61	A5	A5	131	B1	B2
62	B2	B2	132	A2	A5
63	A3	A3	133	A5	A5
64	A2	A5	134	A5	A5
65	A3	A3	135	A5	A5
66	A3	B1	136	B1	B1
67	X	X	137	B1	B1
68	B1	B1	138	A2	B3
69	A3	A3	139	A5	A5
70	B2	B2	140	B1	B2

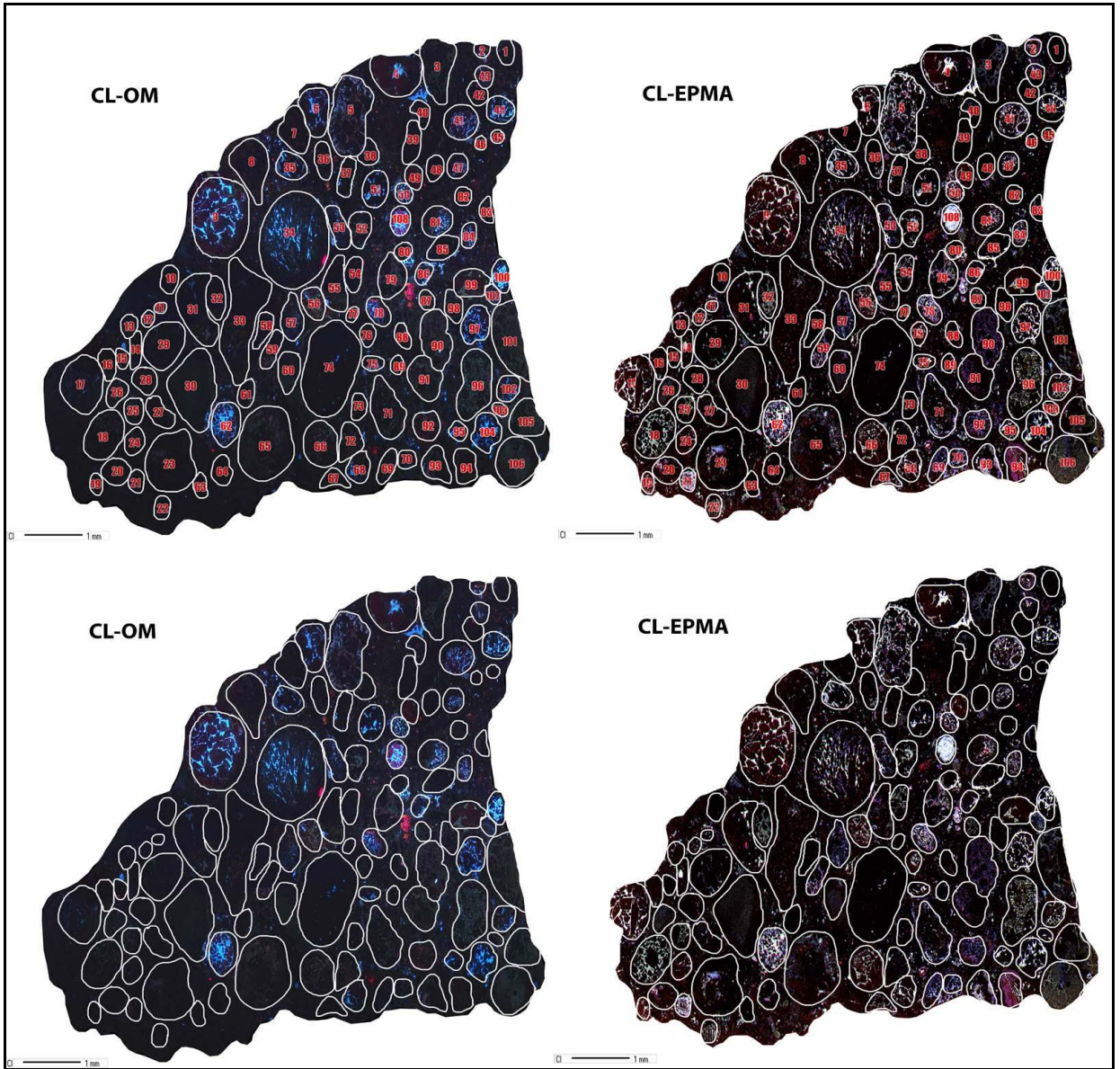
METEORITO BISHUNPUR LL 3.1



Apêndice B – Classificação dos Côndrulos do Chainpur

CHAINPUR LL 3.4					
nº Côndrulo	CL-OM	CL-EPMA	nº Côndrulo	CL-OM	CL-EPMA
1	B1	B1	55	B2	B3
2	A4	A4	56	B2	B2
3	B3	B3	57	B2	B3
4	A4	A4	58	B1	B1
5	B3	B3	59	B1	B3
6	A5	A5	60	B1	B2
7	B1	B1	61	B1	B1
8	B1	B1	62	A4	A5
9	A4	A4	63	B1	B1
10	B1	B1	64	B1	B3
11	B1	B3	65	B2	B3
12	B1	B3	66	B2	A4
13	B1	B3	67	B1	B2
14	B1	B3	68	A5	A5
15	B1	B3	69	B1	B3
16	B1	B3	70	B1	B3
17	B2	A4	71	B2	B3
18	B2	A5	72	B2	B2
19	B1	B3	73	B1	B1
20	B1	B3	74	B1	B1
21	B2	A5	75	A5	A5
22	B2	A5	76	B2	A4
23	B3	B3	77	B1	B1
24	B1	B3	78	A4	A4
25	B2	A4	79	B3	B3
26	B2	B2	80	B1	B1
27	B1	B3	81	A5	A4
28	B1	B1	82	B1	B1
29	B1	B3	83	B1	B1
30	B1	B2	84	A5	A5
31	B2	B2	85	B1	B1
32	B1	A4	86	A5	A5
33	B1	B3	87	B2	B2
34	A5	A4	88	B1	B3
35	A5	A5	89	B1	B1
36	B2	B2	90	B2	B3
37	B2	B2	91	B2	B3
38	B1	B1	92	B2	B3
39	B1	B1	93	B2	A5
40	B2	B2	94	B2	B3
41	A4	A4	95	A5	A5
42	B1	B1	96	B2	B2
43	B2	B2	97	A4	A5
44	A5	A5	98	B1	B1
45	B1	B1	99	B2	B2
46	B1	B1	100	A5	A5
47	A5	A5	101	B2	B2
48	B1	B1	102	B2	A5
49	B2	B2	103	B1	A5
50	A5	A5	104	A5	A5
51	A5	A5	105	B2	B2
52	B2	A5	106	B2	B2
53	A5	A5	107	B2	B2
54	B1	A5	108	A3	A5

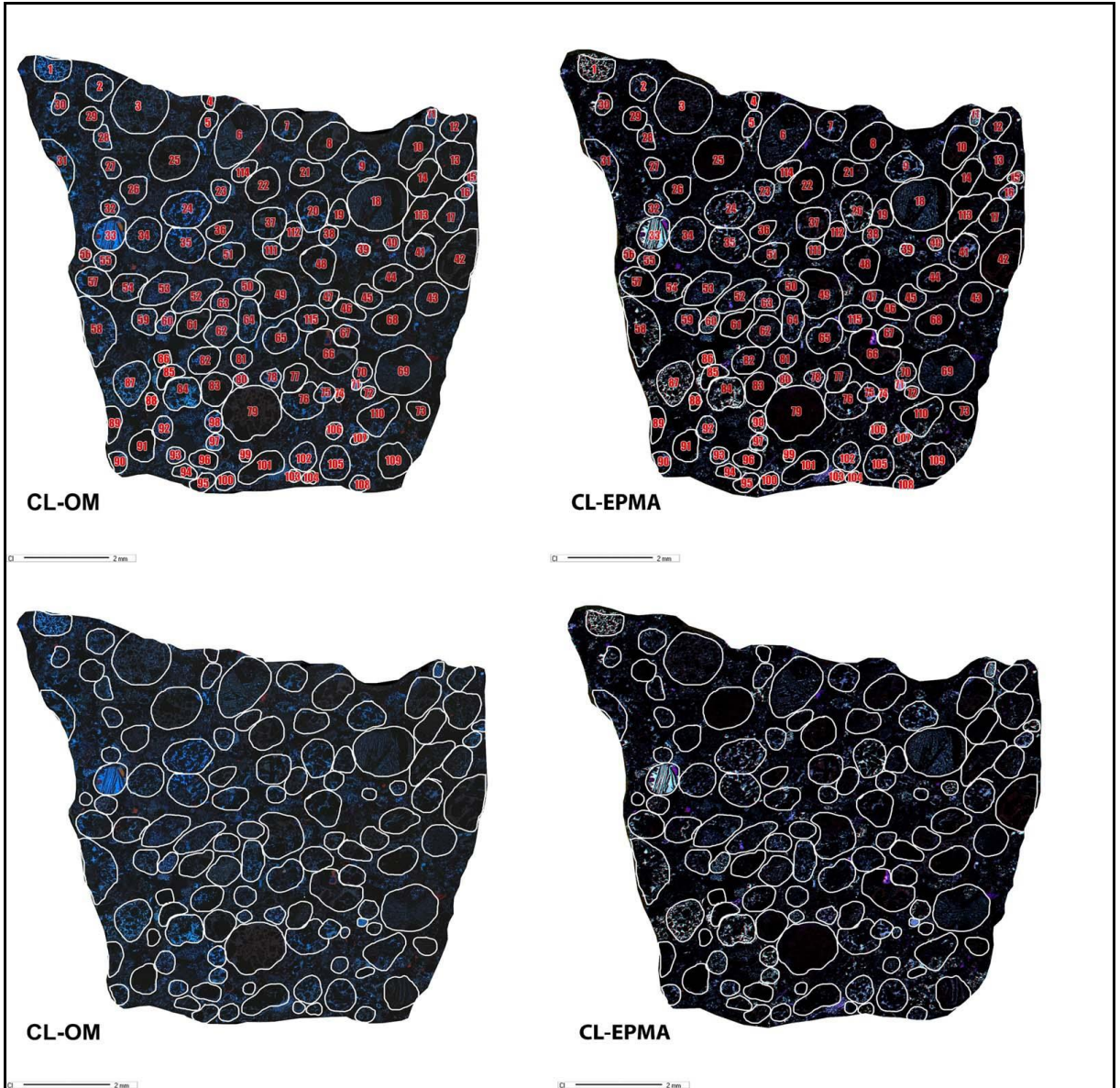
METEORITO CHAINPUR LL 3.4



Apêndice C – Classificação dos Côndrulos do Mezo-Madaras

MEZO-MADARAS L 3.7					
nº Côndrulo	CL-OM	CL-EPMA	nº Côndrulo	CL-OM	CL-EPMA
1	A5	A5	59	A5	A5
2	A5	A5	60	A5	A5
3	A5	A5	61	B1	B1
4	B1	B1	62	A5	A5
5	A5	A5	63	A5	A5
6	A5	A5	64	A5	A5
7	A5	A5	65	A5	A5
8	B3	B3	66	B3	B3
9	A5	A5	67	B3	B3
10	B3	B3	68	B3	B3
11	A5	A5	69	B2	A5
12	A5	A5	70	B3	B3
13	A5	A5	71	A5	A5
14	B2	B2	72	B3	B3
15	A5	A5	73	B3	B1
16	A5	A5	74	A5	A5
17	A5	A5	75	A5	A5
18	B2	B2	76	A5	A5
19	A5	A5	77	B2	B2
20	A5	A5	78	A5	A5
21	B3	B3	79	B3	B1
22	B3	B3	80	A5	A5
23	A5	A5	81	B2	B2
24	A5	A5	82	A5	A5
25	B3	B3	83	B3	B1
26	B3	A5	84	A5	A5
27	A5	A5	85	B2	B1
28	A5	B3	86	B1	B1
29	B3	A5	87	A5	A5
30	A5	A5	88	B1	B1
31	A5	A5	89	B1	B1
32	A5	A5	90	A5	A5
33	A5	A5	91	B1	B1
34	A5	A5	92	A5	A5
35	A5	B3	93	A5	A5
36	B3	B3	94	B2	B2
37	B3	B3	95	B2	B2
38	A5	A5	96	B2	B2
39	A5	A5	97	A5	A5
40	A5	A5	98	A5	A5
41	A5	A5	99	B2	B2
42	B3	B3	100	A5	A5
43	B2	B2	101	B2	B2
44	A5	A5	102	A5	A5
45	B3	B3	103	B2	B2
46	B3	B3	104	A5	A5
47	A5	A5	105	A5	A5
48	A5	A5	106	A5	A5
49	A5	A5	107	B1	B1
50	A5	A5	108	A5	A5
51	A5	A5	109	B3	B2
52	A5	A5	110	A5	A5
53	A5	A5	111	A5	A5
54	A5	A5	112	B3	B1
55	A5	A5	113	B2	B2
56	B2	B2	114	B3	B3
57	A5	A5	115	B2	B2
58	A5	A5			

METEORITO MEZO-MADARAS L 3.7



Apêndice D – Classificação dos Côndrulos do Hedjaz

HEDJAZ L 3.7-6								
nº Côndrulo	CL-OM	CL-EPMA	nº Côndrulo	CL-OM	CL-EPMA	nº Côndrulo	CL-OM	CL-EPMA
1	B1	B1	65	A5	A5	129	A5	A5
2	B2	B2	66	A5	A5	130	B1	B1
3	A5	A5	67	B2	B2	131	A5	A5
4	A5	A5	68	A5	A5	132	A5	A5
5	A5	A5	69	B2	B2	133	A5	A5
6	A5	A5	70	70	B2	134	A5	A5
7	A5	A5	71	B2	A5	135	B2	B2
8	A5	A5	72	A5	A5	136	A5	A5
9	B2	B2	73	A5	A5	137	A5	A5
10	A5	A5	74	B2	B2	138	B2	B2
11	B2	B1	75	B2	B2	139	B2	B2
12	A5	A5	76	A5	A5	140	B2	B2
13	A5	A5	77	B2	B2	141	B2	B2
14	A5	A5	78	A5	A5	142	A5	A5
15	A5	A5	79	B2	B2	143	A5	A5
16	A5	A5	80	A5	A5	144	A5	A5
17	B2	B1	81	A5	A5	145	A5	A5
18	B1	B1	82	A5	A5	146	A5	A5
19	A5	A5	83	A5	A5	147	A5	A5
20	B2	B2	84	A5	A5	148	A5	A5
21	B2	B2	85	A5	A5	149	B2	B2
22	B2	A5	86	B1	B1	150	A5	A5
23	B2	B1	87	A5	A5	151	A5	A5
24	B2	A5	88	A5	A5	152	B2	B2
25	B2	B2	89	A5	A5	153	A5	A5
26	B2	B2	90	A5	A5	154	A5	A5
27	A5	A5	91	B2	B1	155	A5	A5
28	B2	B1	92	B2	B1	156	B2	B1
29	A5	A5	93	A5	A5	157	A5	B2
30	B2	B2	94	A5	A5	158	B2	A5
31	A5	A5	95	A5	A5	159	A5	A5
32	B2	B1	96	B2	B2	160	A5	A5
33	B1	B1	97	A5	A5	161	A5	A5
34	B2	B2	98	A5	A5	162	B2	B2
35	A5	A5	99	B2	B1	163	A5	A5
36	A5	A5	100	A5	A5	164	A5	A5
37	B2	B2	101	A5	A5	165	A5	A5
38	A5	A5	102	B2	B2	166	A5	A5
39	B2	B2	103	A5	A5	167	B2	B2
40	B2	B2	104	A5	A5	168	B1	B1
41	A5	A5	105	B2	B2	169	A5	A5
42	B2	B2	106	A5	A5	170	B2	A5
43	A5	A5	107	A5	A5	171	B1	B1
44	A5	A5	108	A5	A5	172	B2	B2
45	A5	A5	109	A5	A5	173	A5	A5
46	A5	A5	110	A5	A5	174	B1	B1
47	A5	A5	111	A5	A5	175	B1	B1
48	A5	A5	112	B1	B1	176	A5	A5
49	B2	B1	113	A5	A5	177	A5	A5
50	A5	A5	114	A5	A5	178	B2	B2
51	A5	A5	115	B2	B2	179	A5	A5
52	B2	B2	116	B1	B1	180	B1	B1
53	A5	A5	117	A5	A5	181	A5	A5
54	B2	B2	118	B1	B2	182	A5	A5
55	A5	A5	119	A5	A5	183	A5	A5
56	B2	B1	120	A5	A5	184	A5	A5
57	B2	B2	121	A5	A5	185	B2	B2
58	A5	A5	122	A5	A5	186	A5	A5
59	A5	A5	123	B2	B2	187	A5	A5
60	A5	A5	124	A5	B2	188	A5	A5
61	B2	B1	125	B2	B1	189	A5	A5
62	B2	B1	126	A5	B2	190	A5	A5
63	B2	B1	127	A5	A5			
64	B2	B1	128	A5	B2			

METEORITO HEDJAZ L 3.7-6

