



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Bruno Leonardo do Nascimento Dias

Caracterização Mineraloquímica de meteoritos marcianos por técnicas não destrutivas: Contribuições para estudos de reconstrução paleoambiental de Marte

JUIZ DE FORA
2021

Bruno Leonardo do Nascimento Dias



Caracterização Mineraloquímica de meteoritos marcianos por técnicas não destrutivas: Contribuições para estudos de reconstrução paleoambiental de Marte

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física como requisito para obtenção do Título de Doutor em Física – Instituto de Ciências Exatas – ICE, Departamento de Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora – UFJF.

Orientador: Prof. Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos

JUIZ DE FORA
2021

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Nascimento Dias, Bruno Leonardo .

Caracterização Mineraloquímica de meteoritos marcianos por técnicas não destrutivas : Contribuições para estudos de reconstrução paleoambiental de Marte / Bruno Leonardo Nascimento Dias. -- 2022.

145 f. : il.

Orientador: Virgílio dos Anjos

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2022.

1. Astrobiologia. 2. Meteoritos. 3. Marte. 4. Física do Estado Sólido. 5. Espectroscopia Raman. I. dos Anjos, Virgílio , orient. II. Título.

Bruno Leonardo do Nascimento Dias

"Caracterização Mineraloquímica de meteoritos marcianos por técnicas não destrutivas: contribuições para estudos de reconstrução paleoambiental de Marte".

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Física. Área de Concentração: Física.

Aprovada em 23 de julho de 2021.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora



Prof.ª Dr.ª Maria Elizabeth Zucolotto
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof. Dr. Nilton de Oliveira Rennó
Michigan University



Prof.ª Dr.ª Maria José Valenzuela Bell
Universidade Federal de Juiz de Fora



Prof. Dr. Wallon Anderson Tadaiesky Nogueira
Universidade Federal de Juiz de Fora

DEDICATÓRIA

Os nossos pais amam-nos porque somos seus filhos, é um fato inalterável. Nos momentos de sucesso, isso pode parecer irrelevante, mas nas ocasiões de fracasso, oferecem um consolo e uma segurança que não se encontram em qualquer outro lugar. Assim, começo dedicando este trabalho a uma constelação muito especial em minha vida, que é composta pelos os meus pais Elaine Sampaio, Antônio Carlos e ao meu irmão Leandro, que sempre me incentivaram a cada dia a persistir com os meus objetivos, dando-me forças para alcançar minhas metas e principalmente, nos momentos mais difíceis por terem guiado o meu caminho me auxiliando a refletir sempre sobre que decisão tomar, fosse através de conversas ou através de conselhos, tal como se fossem minha constelação do Cruzeiro do Sul.

Dedico ainda este trabalho, em memória, a todos os meus familiares que já se foram (aos meus tios Roberto, Eliane e ao meu avô Francisco) e que hoje são poeira das estrelas fazendo parte da vasta imensidão cósmica deste Universo, mas que contribuíram no processo da síntese da formação deste que vos escreve.

Por fim, dedico este trabalho também para todos aqueles que olham para o alto direcionado ao céu à procura de descobertas e para todos que infelizmente ainda não fazem ou não sabem o porquê deveriam fazê-lo.

*“Estamos todos conectados:
biologicamente uns com os outros;
quimicamente com a Terra
e atômicamente com o resto do universo.”
(Neil deGrasse Tyson)*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, ELE NÃO! Dito isto, gostaria de agradecer por estar vivo para realizar este sonho. Agradeço a todos, apesar desse momento estar acontecendo em meio a tempos estranhos, onde o mundo anda diferente devido ao afastamento social causado pela pandemia de COVID-19. Muitos, inclusive, já se foram. Este ano ainda permanece no Brasil a briga contra a COVID-19, em que mais de 500 mil vidas já foram perdidas, isso não é banal!

Gostaria também de agradecer a todas as pessoas que passaram pela minha vida acadêmica (aos meus alunos, aos professores, orientadores, colegas de graduação e pós-graduação, não podendo deixar de mencionar Domingos na secretaria da UFJF, aos técnicos de laboratório e em especial Igor, aos funcionários da limpeza e vigias do campus). Aquele que é feliz, espalha felicidade. Dessa forma, a você que está lendo esta tese, saiba que existe dentro de nós uma força capaz de mudar nossas vidas, precisamos lutar, pois todo dia floresce um novo amanhecer de esperança. A primavera chegará, mesmo que ninguém mais saiba seu nome, nem acredite no calendário, nem possua jardim para recebê-la.

Não importa o que as pessoas lhe digam, só se aprende com a experiência e você tem que viver, cometer seus próprios erros para aprender. Neste sentido, gostaria de poder agradecer individualmente a cada um daqueles que verdadeiramente tentaram, positivamente, me ajudar ou com palavras de incentivo ou auxiliando nesta pesquisa. Uma das lições que aprendi durante esse período foi a de sempre permanecer verdadeiro consigo mesmo e nunca deixar que as palavras distraiam nossos objetivos.

Em especial, gostaria de agradecer à Ciência por ter me proporcionado as oportunidades diversas que até este momento tive em minha vida. Sou imensamente grato e tenho buscado viver intensamente todos esses momentos durante anos, entre vitórias e derrotas, entre alegrias e tristezas, do doce ou amargo sabor de fazer ciência neste país. Especialmente, neste momento e local levanto a minha voz, não para que eu possa gritar, mas para que aqueles sem voz possam ser ouvidos.

Agradeço ao meu orientador, o professor Dr. Virgílio dos Anjos por me guiar nesta empreitada e ter me aceito mediante a certas adversidades acadêmicas, impostas inclusive, durante essa minha trajetória. Agradeço por aprender a pensar com meus predecessores acadêmicos (Ronald Shellard, José Helayel, Mariana Penna Lima, Vitor Luiz Bastos de Jesus, Henrique Lins de Barros, Marcelo Gleiser, Cleber Haubrichs, Claudia Lage, Alexandre Rosado) amar a ciência, mostrando a importância de fazer os alunos serem ensinados a pensar e não o que pensar. Também agradeço aos meus queridos alunos/filhos que a vida me deu. Afinal, (Aline Bruck, Amanda Hellen, Ana Carolina Guinodi, Bruna Mayato, Caique Roque, Carolina Bento, Fabianna Yatti, Francielle Antonio, Guilherme Teixeira, Hella Ortiz, Heluane Meire, Izabela Dias, Juliana Bruns, Lorena Melo, Lucas Rosa, Mayra Marques, Milena Vale, Natalia de

Leão, Natalia Rosestolato, Robert Souza, Suzana Marins, Talita de Sá, Tatiane Peters, Thaise Silva e Vivian Maciel) nossos filhos não precisam necessariamente vir de nós, mas passar por nós de forma que façamos o melhor para que eles cresçam.

Bem, caso você tenha algum interesse por ciência, nunca deixe de explorar, pois a curiosidade e a imaginação são o que movem os maiores cientistas. Ambas, acredito eu, são mais importantes do que o próprio conhecimento. O conhecimento é limitado, enquanto a imaginação abraça o mundo inteiro, estimulando o progresso, dando luz à evolução. A imaginação não exclui o conhecimento. Na verdade, pelo contrário, ela juntamente com a curiosidade é, rigorosamente falando, um fator real na pesquisa científica diária que amplia nossa visão na busca por respostas, aprimorando os nossos conhecimentos. A única possibilidade de descobrir os limites do possível é aventurar-se um pouco além deles, para o impossível. Por isso, a todo e em todo momento de minha vida e trabalho não posso parar de pensar em explorar e em cada término da exploração, voltar e chegar ao ponto de partida, para conhecer esse lugar, já explorado, como se fosse à primeira vez.

Por fim, agradeço a todos da família GE2M (orientador e amigos de laboratório), a UFJF, as agências de fomento CAPES, CNPq e FAPEMIG. Finalizo deixando esta mensagem de que: “Ninguém sabe o que realmente é a vida e talvez isso não tenha tanta importância assim. O que realmente importa é ter curiosidade e a vontade de explorar o mundo. Quase tudo é realmente interessante se você entrar de cabeça. Trabalhe tão duro e intensamente quanto você quiser nas coisas que você gosta de fazer. Não pense no que você quer ser, mas o que você quer fazer de maneira a manter apenas algum tipo de tempo mínimo com outras coisas. Afinal, para um homem de princípios e grandes realizações, vida ou morte pouco importa! O que realmente tem importância é o legado que se deixa. Um legado que seja capaz de transformar vidas de forma a tornar o mundo um lugar melhor e mais digno para seus filhos. Lembrando que eles não precisam vir de você, apenas passar e aprender com você!”.

“Não busque se tornar um homem de sucesso, mas tente se tornar um homem de valor...”
(Albert Einstein)

Tornamos nosso mundo significativo
pela coragem de nossas perguntas e
pela profundidade de nossas respostas.

Afinal,
quando você considera o número
quase infinito de bifurcações
que levam a uma única pessoa a nascer,
deve ser grato pelo o que você é,
neste exato segundo.

Pense no enorme número de
potenciais universos alternativos, onde,
por exemplo, seus bisavós nunca se encontraram
e você nunca veio a existir.

Além disso, você tem o prazer de viver em um planeta
onde evoluímos para respirar o ar, beber a água,
e amar o calor da estrela mais próxima (Sol).

Você está conectado com as gerações através do DNA
e, ainda mais distante, com o universo,
porque cada célula do seu corpo
foi cozido no coração das estrelas.

“Nós somos poeiras das estrelas.”

Quem sabe disto,
ama tão apaixonadamente as estrelas
que não tem medo da noite (a morte).

*Trecho da conversa sobre “O que é morte”
entre Carl Sagan e sua filha Sasha Sagan*

RESUMO

Nascimento-Dias, B. L. *Caracterização Mineraloquímica de meteoritos marcianos por técnicas não destrutivas: contribuições para estudos de reconstrução paleoambiental de Marte*. 2021. 149f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Minas Gerais, 2021.

A humanidade é extremamente fascinada por Marte. Isso se deve ao fato dele ser o planeta rochoso em nosso sistema solar mais parecido com a Terra. Hodiernamente, a planetologia comparada tem se desenvolvido bastante através da combinação de dados obtidos por sondas e rovers que realizam levantamentos detalhados da superfície do planeta vermelho, de modo a fornecer informações espectrométricas e fotométricas de alta resolução das diversas distribuições mineralógicas em uma base de escala global. Esses resultados obtidos de modo observacional e/ou *in situ* podem ser combinados e complementados a partir de análises obtidas de meteoritos marcianos por meio de técnicas analíticas. Desta forma, foram realizadas análises e as implicações que os meteoritos marcianos Zagami e NWA 6963 possuem para o contexto histórico evolutivo da geologia de Marte. Ambos os meteoritos são do grupo denominado shergotitos basálticos, por serem rochas ígneas oriundas de Marte. Os métodos escolhidos para desenvolver o trabalho de análise das amostras de meteoritos foram baseados em técnicas analíticas não destrutivas, Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X, Difração de raios X, espectroscopia Raman e absorção de Infravermelho por Transformada de Fourier. Da mesma forma que as rochas presentes na Terra são constituídas por minerais, o mesmo ocorre com os meteoritos marcianos. Destarte, a partir da comparação dos espectros de minerais puros em bancos de dados com os resultados obtidos, foi possível gerar atribuições sobre a composição mineraloquímica dos meteoritos Zagami e NWA 6963. Com base nos resultados foi realizado o levantamento de várias ideias e hipóteses acerca de como as informações destes minerais podem fornecer implicações para o estudo da reconstrução paleoambiental de Marte. Embora os dados mineralógicos isoladamente não suportem um modelo específico de toda história evolutiva do planeta Marte, a combinação de dados laboratoriais e observacionais podem ser utilizadas para inferir alguns aspectos evolutivos do planeta, gerando concepções dos possíveis aspectos ambientais da história de Marte.

Palavras-Chave: Meteoritos, Marte, Astrobiologia

ABSTRACT

Nascimento-Dias, B. L. *Mineralochemical characterization of Martian meteorites by non-destructive techniques: Contributions to Mars paleoenvironmental reconstruction studies*. 2021. 149f. Thesis (PhD in Physics) - Department of Physics, Federal University of Juiz de Fora, Minas Gerais, 2020.

Humankind is extremely fascinated by Mars. This is because it is the most Earth-like rocky planet in our solar system. Nowadays, comparative planetology has developed a lot through the combination of data obtained by probes and rovers that carry out detailed surveys of the surface of the red planet, in order to provide high resolution spectrometric and photometric information of the diverse mineralogical distributions on a global scale basis. . These results obtained in an observational and/or in situ way can be combined and complemented from analyzes obtained from Martian meteorites through analytical techniques. Thus, analyzes were carried out and the implications that the Martian meteorites Zagami and NWA 6963 have for the evolutionary historical context of the geology of Mars. Both meteorites belong to the group called basaltic shergottites, as they are igneous rocks from Mars. The methods chosen to develop the work of analyzing meteorite samples were based on non-destructive analytical techniques, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, X-Ray Diffraction, Raman spectroscopy and Fourier Transform Infrared absorption. In the same way that the rocks present on Earth are made up of minerals, the same happens with the Martian meteorites. Thus, from the comparison of the spectra of pure minerals in databases with the results obtained, it was possible to generate attributions on the mineralochemical composition of the Zagami and NWA 6963 meteorites. Based on the results, a survey of various ideas and hypotheses about how information from these minerals can provide implications for the study of the paleoenvironmental reconstruction of Mars. Although mineralogical data alone do not support a specific model of the entire evolutionary history of the planet Mars, the combination of laboratory and observational data can be used to infer some evolutionary aspects of the planet, generating conceptions of possible environmental aspects of the history of Mars.

Keywords: Meteorite, Mars, Astrobiology

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mapa topográfico de Marte obtido pela Mars Orbiter Laser Altimeter (MOLA)	26
Figura 2 – Gráfico mostrando a cronologia comparada entre os modelos da lua e Marte	27
Figura 3 – Ilustração esquemática da escala comparativa entre os tempos geológicos de Marte e Terra.	28
Figura 4 – Ilustração dos processos atmosféricos de Marte	32
Figura 5 – Esquema da interação do evento do vento solar, do fluxo UV e da Partícula Energética Solar com a atmosfera superior / ionosfera de Marte	33
Figura 6 – Ilustração esquemática do tempo geológico de Marte, contendo os diversos processos de vulcanismo, atividade fluvial, a formação de bacias e crateras	34
Figura 7 – Comparação da composição da atmosfera marciana ao nível do solo com gases retidos em vidro fundido em meteoritos marcianos.	36
Figura 8 – Classificação de meteoritos marcianos	38
Figura 9 – História de cristalização esquemática dos shergottitos basálticos.	39
Figura 10 – História de cristalização esquemática do shergotito lherzolítico	41
Figura 11 – Mapa marciano da região de Tharsis mostrando as localizações (indicadas por pontos) de crateras candidatas para os meteoritos de 1.3 Ga a 180 Ma SNC	44
Figura 12 – Ilustração da amostra com o espectrômetro e suas implicações eletrônica	49
Figura 13 – Níveis eletrônicos a partir do núcleo até o nível de vácuo, passando pelo nível de Fermi (esquerda) e o correspondente espectro de XPS (direita)	52
Figura 14 – Espalhamento por um átomo num cristal	53
Figura 15 – Interpretação geométrica das condições de Laue.	54
Figura 16 – Esquema pictórico do dispositivo para difração de raios X.	55
Figura 17 – Representação ilustrativa da Lei de Bragg	56
Figura 18 – Sete sistemas cristalinos: a) cúbica b) tetragonal c) ortorrômbico) monoclinico e) triclínico af) trigonal e) hexagonal. Dentro dos sistemas cristalinos temo	57

	11
Figura 19 – Demonstração do esquema geral dos possíveis processos de espalhamento	59
Figura 20 – modelo de oscilador harmônico representativo de duas partículas com massas m_1 e m_2 ligadas por uma mola	63
Figura 21 – Foto do fragmento do meteorito Zagami	64
Figura 22 – Foto do fragmento do meteorito mariano NWA 6963	65
Figura 23 – A Fotografia do equipamento da SPECS no laboratório do CBPF	66
Figura 24 – HSA - Partindo da amostra passando pelas lentes eletrostáticas, até a entrada da casca esférica, onde o elétron será selecionado através da trajetória até alcançar o detector	68
Figura 25 – Esquema do detector DLD retirado do manual SPECS Delay Line Detector.	68
Figura 26 – Representação da realização do experimento, a partir da excitação do elétron pelo fóton, depois o caminho do fotoelétron pelo analisador até ser detectado	69
Figura 27 – Representação ilustrativa de um difratômetro	70
Figura 28 – A Fotografia do equipamento do Raman Confocal Bruker Senterra na UFJF	71
Figura 29 – Microscópio acoplado ao espectrômetro Raman	71
Figura 30 – Modelo representativo de um FTIR	72
Figura 31 – Espectro XPS do meteorito Zagami.	75
Figura 32 – Espectro XPS 2 do meteorito Zagami.	76
Figura 33 – Espectro de alta resolução de XPS da região do Oxigênio e do Carbono do meteorito Zagami	77
Figura 34 – Difratoograma obtido do meteorito marciano Zagami	77
Figura 35 –Comparativo do difratograma obtido do meteorito marciano Zagami	78
Figura 36 – Espectro Raman obtido do meteorito Zagami no LNLS	79
Figura 37 – Imagem comparativa entre os espectros do meteorito Zagami e o mineral puro Hedenbergite	80
Figura 38 – Espectro Raman obtido do meteorito Zagami no LNLS	81
Figura 39 – Imagem comparativa entre os espectros de minerais puro Hedenbergite e a Hematita	82
Figura 40 – Espectro Raman obtido do meteorito Zagami na UFJF	83

Figura 41 – Comparação entre espectro de Raman obtido por Seifert et al. (2010) e deste trabalhos	83
Figura 42 – Espectro Raman obtido por Seifert et al. (2010)	84
Figura 43 – Espectros Raman da bandas D e G	85
Figura 44 – Mostra os espectros Raman de hematita e espectro carbonáceo de primeira ordem sp ²	85
Figura 45 – Espectro Raman obtido do meteorito Zagami na UFJF	86
Figura 46 – imagem comparativa entre os espectros do meteorito Zagami e minerais puros.	86
Figura 47 – imagem comparativa entre os espectros do meteorito Zagami e minerais puros.	87
Figura 48 – imagem comparativa entre os espectros do meteorito Zagami e minerais puros.	88
Figura 49 – Espectro do meteorito NWA 6963 no LNLS	89
Figura 50 – imagem comparativa entre os espectros do meteorito NWA 6963 e Titano-Augita pura	90
Figura 51 – Espectro do meteorito NWA 6963 no LNLS	91
Figura 52 – Comparativo entre os espectros do meteorito NWA 6963 e Pigeonita	92
Figura 53 – Espectro de identificação dos minerais Augita e Calcita	93
Figura 54 – Espectro de identificação dos minerais Piroxênios e Plagioclásio	93
Figura 55 – Espectros IR de transmissão do meteorito Zagami	94
Figura 56 – Espectro de FTIR de óxido de ferro obtido por Lakshmi Reddy et al. (2015)	95
Figura 57 – Espectro de FTIR de óxido de ferro obtido por Cui et al. (2013)	95
Figura 58 – O espectro infravermelho do meteorito Zagami Mars mostra prontamente a presença de hidrocarboneto alifático por Anderson et al. (2005).	97
Figura 59 – Comparativo entre os espectros IR de transmissão do meteorito Zagami	98
Figura 60 – Esker em Marte	106
Figura 61 – Eskers provenientes da margem de Breiðamerkurjökull na Islândia, comparados com imagem na cratera Gale em Marte	106
Figura 62 – Mapa geológico da região de Dorsa Argéntea em Marte	107
Figura 63 – Concepção esquemática da cristalização de piroxênios em Marte	110

Figura 64 – Esquema um ambiente habitável que poderia se formar devido a processos hidrotermais associados à atividade magmática intrusiva.	111
Figura 65 – Concepção esquemática de modelo hidrológico marciano	113
Figura 66 – Gama de ambientes superficiais como possíveis alvos astrobiológicos	114
Figura 67 – Seção transversal hipotética através dos estratos deposicionais marcianos	115
Figura 68 – Mapas de identificação das regiões em que foram detectados carbonatos em Marte	117
Figura 69 – Desenho esquemático do mecanismo de formação de minerais de alta pressão em veios de fusão induzidas pelo choque (veios de choque) em meteoritos.	118
Figura 70 – Esquema do resultado entre misturas orgânicas e minerais de óxido de ferro	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Alguns dados básicos da atmosfera marciana	24
Tabela 2 – Alguns dados básicos sobre Marte	25
Tabela 3 – Regiões espectrais no infravermelho.	61
Tabela 4 – Ânodo e as respectivas linhas, energia e largura a meia altura (resolução) de cada fonte encontrados na literatura.	67
Tabela 5 – Comparativo entre os modos vibracionais do Hedenbergite e do Zagami	76
Tabela 6 – Comparativo entre os modos vibracionais da Hematita, Hedenbergite e este trabalho.	80
Tabela 7 – Comparativo entre os modos vibracionais da Hematita, Magnetita e Wustita	82
Tabela 8 – Comparativo entre os modos vibracionais de minerais	83
Tabela 9 – Comparativo entre os modos vibracionais de minerais	87
Tabela 10 – Comparativo entre os modos vibracionais de minerais	88
Tabela 11 – Comparativo entre os modos vibracionais de minerais	89
Tabela 12 – Comparativo entre os modos vibracionais da Titano-Augita	90
Tabela 13 – Comparativo entre os modos vibracionais da Pigeonita	92
Tabela 14 – Tabela comparativa entre os modos vibracionais da Augita e Calcita	93
Tabela 15 – Tabela dos modos vibracionais do Piroxênio e Plagioclásio	94
Tabela 16 – Comparativo entre as bandas de FTIR	96
Tabela 17 – Composição das bandas obtidas do Zagami por FTIR	99

Tabela 18 – Minerais Essenciais do meteorito Zagami	100
Tabela 19 – Minerais Essenciais do meteorito NWA 6963	101
Tabela 20 – Minerais Acessórios do meteorito Zagami	102
Tabela 21 – Minerais Acessórios do meteorito NWA 6963	103
Tabela 22 – Minerais Secundários do meteorito Zagami	104
Tabela 23 – Minerais Secundários do meteorito NWA 6963	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GE2M	Grupo de Engenharia e Espectroscopia de Materiais
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
NASA	National Aeronautics and Space Administration
ExoMars	Missão não tripulada da Agência Espacial Europeia para explorar Marte
μ Raman	Micro Raman
INAA	Análise Instrumental de Ativação de Neutrônica
ICP-MS	Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente
SNC	Abreviatura para Shergottitos, Nakhlitos e Chassignitos
NWA	Abreviatura para descrição de meteoritos de <i>Northwest Africa</i>
h	Constante de Planck
c	Velocidade da luz
e	Carga do elétron
V	Potencial acelerador
q	Carga de partículas em unidades da carga de elétrons
Z	Número atômico do material alvo
T	Energia cinética das partículas
M_0	Massa restante da partícula
m_0	Resto da massa do elétron
I	Intensidade medida com o elemento atenuador
I_0	Intensidade medida sem o elemento atenuador
μ	Coefficiente linear de atenuação
keV	Quilo elétron-Volts

μm	Micrômetro
μA	MicroAmpère
g	Gramma

SUMÁRIO

Introdução	21
1. Revisão de literatura	24
1.1. Marte	24
1.1.1. Contexto histórico e suas principais características	24
1.1.2. O que se sabe sobre a geologia e as condições ambientais de Marte?	26
1.2.1. Meteoritos marcianos	35
1.2.1.1. Eles são realmente de Marte?	35
1.2.1.2. Como são classificados?	37
1.2.1.3. Quais são as possíveis relações entre os meteoritos e o ambiente marciano?	42
1.2. A relação de algumas descobertas físicas com as técnicas analíticas	46
2. Fundamentação teórica introdutória	48
2.1. Técnicas analíticas	48
2.2. Métodos teóricos e experimentais de XPS	49
2.3. Métodos teóricos e experimentais de Difração de raios X	52
2.4. Métodos teóricos e experimentais do Raman	58
2.5. Métodos teóricos e experimentais do FTIR	61
3. Materiais	63
3.1. Zagami	63
3.2. NWA 6963	65
4. Métodos	66
4.1. XPS	66
4.2. Difração de raios X	69
4.3. μ Raman	71
4.4. FTIR	72

5.	Resultados comentados	75
5.1.	XPS	75
5.2.	Difração de raios X	77
5.3.	μ Raman	78
5.3.1.	Meteorito Zagami	79
5.3.2.	Meteorito NWA 6963	89
5.4.	FTIR	94
6.	Discussão	100
6.1.	Minerais essenciais ou majoritários	100
6.1.1.	Meteorito Zagami	100
6.1.2.	Meteorito NWA 6963	101
6.2.	Minerais acessórios	101
6.2.1.	Meteorito Zagami	101
6.2.2.	Meteorito NWA 6963	103
6.3.	Minerais secundários	103
6.3.1.	Meteorito Zagami	103
6.3.2.	Meteorito NWA 6963	104
6.4.	Implicações do estudo mineraloquímico para reconstrução paleoambiental de Marte	105
	Conclusões	120
	REFERÊNCIAS	122
	APÊNDICE A - CLASSIFICAÇÃO DE METEORITOS	133
	APÊNDICE B - ESTRUTURAS DOS MINERAIS	141

Introdução

A humanidade tem se mostrado, com o decorrer dos tempos, cada vez mais fascinada por Marte. Possivelmente, isso se deve ao fato dele ser o planeta rochoso em nosso sistema solar mais parecido com a Terra (NYQUIST, et.al. 1979; MISCHNA e PIQUEUX, 2020). Segundo Sagan e Mullen (1972); Jakosky (2021), existem fortes evidências para apoiar essa alegação de que há milhões de anos atrás, Marte era muito semelhante ao planeta Terra em termos de condições ambientais.

Por conta das semelhanças geológicas, a NASA passou a realizar diversas missões exploratórias e observacionais buscando obter informações e aprimorar seus conhecimentos sobre o planeta vermelho (STARR e MUSCATELLO, 2020). De acordo com Klein (1978), a sonda espacial Viking I foi o primeiro instrumento científico a pousar com sucesso na superfície marciana. Desde então, a agência americana e outros colaboradores internacionais passaram a promover inúmeras pesquisas científicas em busca de informações relacionadas à atmosfera, geologia, gravidade, magnetosfera e temperatura de Marte (DREIBUS e WANKE 1988; RENNO et al., 2009; KONOPLIV et al., 2016, BANERDT, 2020).

Atualmente, a planetologia comparada tem se desenvolvido bastante (YONGYUN, 2014) por conta de dados obtidos por sondas e rovers que realizam levantamentos detalhados da superfície do planeta vermelho (MUSTARD et al, 2008). Esse banco de dados fornece informações espectrométricas e fotométricas de alta resolução das diversas distribuições atmosféricas e mineralógicas em uma escala global. Esses resultados obtidos de modo observacional e/ou *in situ* podem ser combinados e complementados a partir de análises de meteoritos marcianos por meio de técnicas analíticas (EHLMANN e EDWARDS, 2014)

A utilização de técnicas analíticas em materiais extraterrestres tem como finalidade fornecer a formação estrutural da amostra, a composição química e mineralógica (NASCIMENTO-DIAS et al. 2018; MCSWEEN JR e TREIMAN, 2018). Com base nisso, diversos grupos de áreas distintas, em muitos países, têm desenvolvido pesquisas com diferentes abordagens (BRIDGES et al., 2001; PAPIKE, et al., 2009; KUROKAWA et al., 2014; BLAMEY et al., 2015; BECK, P. et al, 2015; MILOJEVIC et al., 2021). Entre os vários enfoques existentes, o estudo laboratorial de meteoritos pode auxiliar as ciências planetárias a complementar as interpretações de dados obtidos

via observações telescópicas ou via missões de sondas espaciais (EHLMANN et al., 2008; EHLMANN e EDWARDS, 2014; NILES et al, 2015; ODY et al., 2015). Por exemplo, Hutchinson *et al.* (2014) investigaram a viabilidade de se estudar amostras de meteoritos marcianos através de técnicas analíticas, motivados pelos preparativos da nova missão para Marte, cuja sonda – Perseverance – está equipada com vários desses instrumentos científicos modernos para análise química, física, biológica e mineralógica.

Além disso, a análise científica de meteoritos marcianos têm fornecido informações relevantes sobre Marte e sobre o nosso próprio planeta, de forma a gerar fortes implicações vinculadas ao estudo da vida em nosso sistema solar (MCSWEEN JR e TREIMAN, 2018). Nesse sentido, pode ser dito também que o estudo e a análise realizada em meteoritos possuem conexões com a área da Astrobiologia que, segundo Blumberg (2003), é a área que estuda a origem, a evolução da vida na Terra, a distribuição e o futuro da vida no universo. Destarte, embora os dados mineralógicos isoladamente não suportem um modelo específico de toda história evolutiva do planeta Marte, a combinação de dados laboratoriais, observacionais e testes com simulações podem ser utilizadas para restringir alguns aspectos evolutivos do planeta. Assim, a reconstrução paleoambiental pode gerar concepções dos vários aspectos ambientais da história evolutiva de Marte.

O trabalho foi desenvolvido através das amostras de meteoritos marcianos NWA 6963 (FILIBERTO et al, 2018; NASCIMENTO-DIAS et al., 2018) e Zagami (MARTI et al., 1995; NASCIMENTO-DIAS et al., 2021). A amostra do meteorito marciano Zagami foi fornecida pela Dra. Maria Elizabeth Zucolotto, professora, pesquisadora e curadora do acervo do Museu Nacional vinculado à UFRJ. A amostra do meteorito marciano NWA 6963 foi fornecida por Paulo Anselmo Matioli, pesquisador e curador do Museu Jóias da Natureza-SP.

No desenvolvimento metodológico utilizou-se como uma das técnicas de análise nas amostras a espectroscopia de fotoelétrons por raios X ou XPS (XPS, sigla em inglês para *x-ray photoemission spectra*) a partir da instrumentação disponível no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). O intuito foi realizar a análise multielementar de cada uma das amostras de meteoritos marcianos. O equipamento de XPS foi operado pela Mestra Jade Barreto, doutoranda do CBPF, sendo os resultados analisados e fornecidos pela própria Mestra Jade Barreto e pelo Doutor Fernando Stavale

pesquisador do CBPF. Além disso, foram realizadas análises de Difração de Raios X (XRD, sigla em inglês para *x-ray diffraction*) no departamento de Química da UFJF, os quais foram gerados com a ajuda do químico Kaique Alexandre D'Oliveira. Os resultados de XRD forneceram dados sobre composições mineralógicas de cada uma das amostras dos meteoritos. Com base nessas informações, foram feitas análises por espectroscopia de μ Raman, com o suporte do químico Hugo Camarano, sendo essas medidas também realizadas no departamento de Química da UFJF. Os resultados foram obtidos de maneira eficiente e sem o requerimento de qualquer preparação das amostras. Como resultado, foram geradas bandas dos modos vibracionais das moléculas presentes nas amostras que se relacionam diretamente com os aspectos mineralógicos de cada um dos meteoritos marcianos.

Objetivos

Objetivo Geral

Analisar a composição química e mineralógica dos meteoritos marcianos, buscando contribuir com informações sobre a evolução histórica de Marte.

Objetivos Específicos

- a) Averiguar a composição química elementar dos meteoritos marcianos por meio da técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X;
- b) Analisar os meteoritos e suas composições químicas e mineralógicas através da técnica de espectroscopia Raman;
- c) Analisar a composição química molecular buscando obter os modos vibracionais por meio de absorção óptica do meteorito Zagami utilizando o equipamento de Infravermelho por Transformada de Fourier;
- d) Examinar a composição estrutural e mineralógica do Zagami através da Difração de Raios X.

O desenvolvimento deste trabalho está dividido em capítulos com os seguintes tópicos:

- a) Capítulo 1: Revisão da literatura sobre o tema do estudo;
- b) Capítulo 2: Discussão sucinta de alguns conceitos introdutórios fundamentais necessários para a compreensão do desenvolvimento dessa pesquisa;
- c) Capítulo 3: Apresentação de uma descrição individual de cada meteorito marciano utilizado como material neste trabalho;
- d) Capítulo 4: Apresentação dos equipamentos utilizados em cada um dos métodos usados para obter os resultados de cada meteorito;
- e) Capítulo 5: Apresentação dos resultados comentados;
- f) Capítulo 6: Apresentação das análises e a discussão dos resultados obtidos;
- g) Conclusões

1. Revisão da literatura

1.1. Marte

1.1.1. Contexto histórico e suas principais características

Muito antes de saber que Marte era o planeta do Sistema Solar que mais se assemelhava com a Terra, a humanidade já possuía um grande fascínio e curiosidade pelo pálido ponto vermelho que se distinguia no céu noturno (COCKELL, 2015). Destarte, por conta de sua coloração, Marte, cujo nome foi atribuído para homenagear o Deus da Guerra da Roma Antiga durante o século VIII a.C, também é chamado de planeta vermelho (CORNEILLE, 2005). Hoje em dia, sabe-se que essa coloração avermelhada, na verdade, se deve a grande quantidade de óxido de ferro e sais de cloreto que estão presentes no planeta em escala global (HUNTEN, 1979; OSTERLOO et al., 2008.)

Nas últimas décadas, devido às diversas missões desenvolvidas, tanto em órbita quanto em solo marciano, o nosso conhecimento sobre a atmosfera e a estratigrafia de Marte tem se ampliado e aprimorado significativamente. Atualmente, por exemplo, é de conhecimento que a atmosfera marciana é relativamente fina, sendo composta majoritariamente por gás carbônico (CO₂), além de pequenas porções de Nitrogênio (N₂), Argônio (Ar) e outros compostos apresentados na Tabela 1 (OWEN et al., 1977). Além disso, têm-se a anuência de que o campo magnético do planeta é praticamente inexistente. Desse modo, a superfície marciana fica exposta e desprotegida às radiações ultravioleta, raios cósmicos e ventos solares que, ocasionalmente, atingem a árida superfície do planeta (MOLINA-CUBEROS et al., 2001; COCKELL, 2015).

Tabela 1 - Alguns dados básicos da atmosfera marciana

Principais constituintes atmosféricos	Valor
CO ₂	0,95
N ₂	0,027
Ar	0,016
H ₂ O	0,0003
O ₂	0,0013
CO	700 ppm
Ne	2,5 ppm

Fonte: Owen et al. 1977 e Hartmann et al. 2001.

Fundamentalmente, todas essas informações são oriundas de observações que são feitas de Marte de forma extremamente cuidadosa. Além disso, é necessário destacar como ponto crucial, a grande evolução tecnológica que com o passar dos anos aprimoraram as técnicas analíticas, os telescópios e as sondas. Esta por sinal, talvez seja o principal fator que contribui com os detalhes em alta resolução e perspectivas espectroscópicas dos dados obtidos em escala global de gases e da distribuição mineralógica presentes no planeta vermelho (BIBRING et al. 2005; EHLMANN e EDWARDS, 2014). Outras características de Marte obtidas por esse desenvolvimento metodológico tais como, a temperatura média, a gravidade, a pressão, além de outras informações podem ser observadas na Tabelas 2.

Tabela 2 - Alguns dados básicos sobre Marte.

Principais parâmetros de Marte	Valor
Diâmetro	6794 km
Massa	$6,42 \times 10^{23}$ kg
Aceleração gravitacional	3,73 m/s ²
Distância até o Sol	1,524 UA
Período de rotação	24h 39min 35s (aproximadamente 1 Sol)
Temperatura de superfície	140 - 295 K
Pressão na superfície	6,5 mbar

Fonte: Hartmann et al., 2001

1.1.2. O que se sabe sobre a geologia e as condições ambientais de Marte?

Marte é um planeta que apresenta condições geológicas bem distintas em larga escala. De modo geral, em seu hemisfério sul existem terrenos com muitas crateras e no hemisfério norte, em contrapartida, é uma região plana e pouco acidentada. É possível ver através da Figura 1 essa diferença geológica conhecida como dicotomia crustal (NIMMO et al., 2008).

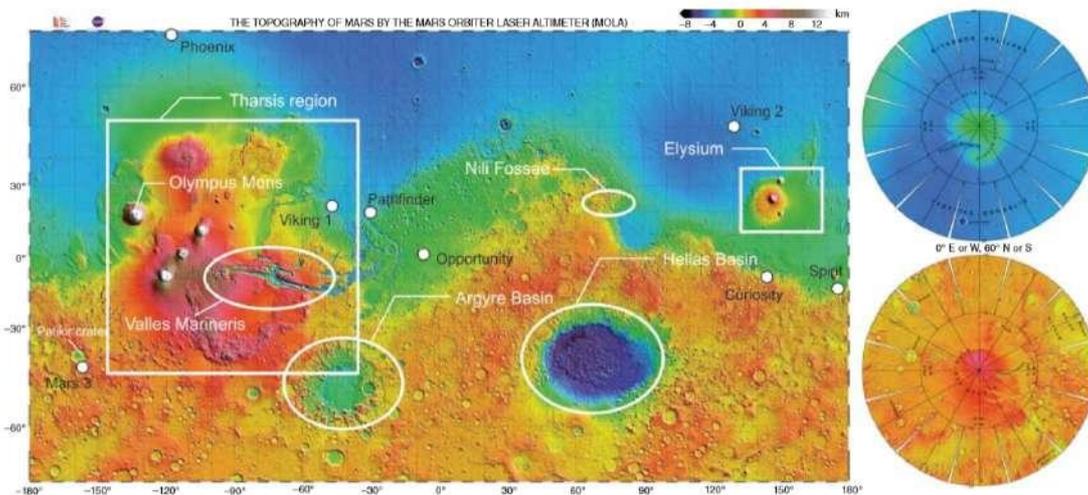


Figura 1 – Mapa topográfico de Marte obtido pela Mars Orbiter Laser Altimeter (MOLA). Legenda: Os pontos em destaque mostram crateras e regiões vulcânicas. As regiões com colorações diferentes representam a diferença de latitude, em que regiões mais avermelhadas são mais altas e azuladas as mais baixas. Fonte: Cockell, 2015 modificada de Nimmo et al., 2008.

Segundo Cockell (2015), embora não exista um consenso sobre o motivo dessa dicotomia, essa característica é utilizada como método para inferir a datação das épocas geológicas do planeta. Resumidamente, a análise é feita através da contagem de crateras de impacto, que são calibradas por idades absolutas baseadas em extrapolações do fluxo de impacto em relação as crateras existentes na Lua e pela datação radiométrica (STOFFLER e RYDER, 2001). É importante ressaltar problemas que existem nas incertezas temporais no registro do impacto lunar, a extrapolação da taxa de produção de crateras lunares para Marte e os processos de superposição que destroem as crateras resultando em incertezas, que podem chegar a centenas de milhões de anos na idade absoluta dos terrenos marcianos (NIMMO et al., 2008). Porém, segundo Ehlmann e Edwards (2014), é possível utilizar a superposição e as relações geológicas entre as unidades, juntamente com as estatísticas das crateras para discernir as

respectivas idades relativas. Assim, é possível ver na Figura 2 como essa metodologia comparada entre os eons (uma unidade de tempo igual a um bilhão de anos ou 1 Giga-anos) da Lua, geram os eons de Marte.

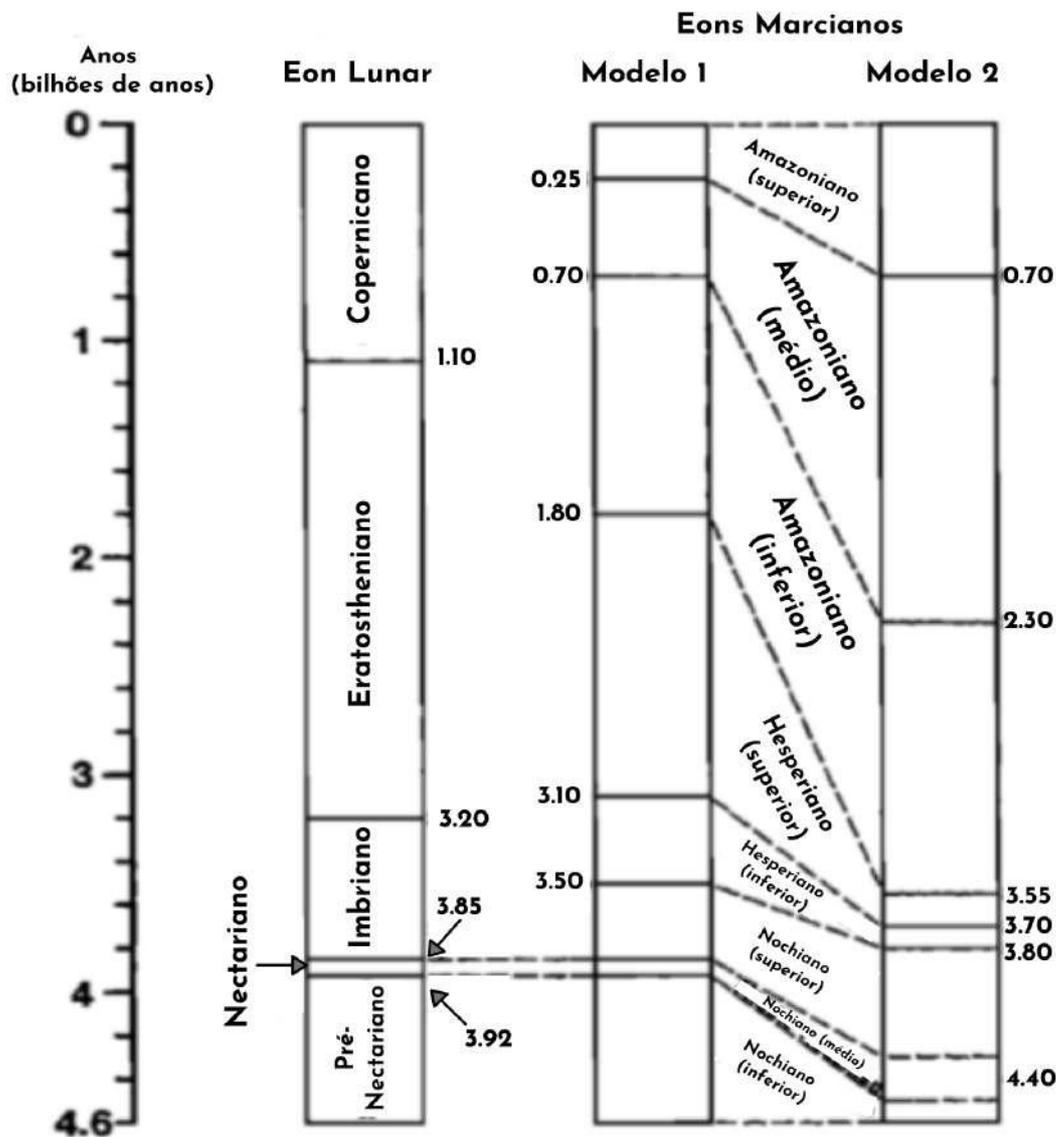


Figura 2 - Gráfico mostrando a cronologia do modelo para a lua e Marte.

Fonte: modificada de TANAKA, 1986.

Em suma, a partir da metodologia que relaciona a densidade de crateras e as superposições foram estabelecidos os eons de Marte: Nochiano (>3,7 G.a), Hesperiano (3,7 - 3,1 G.a) e Amazoniano (< 3,1 G.a) (CARR e CLOW 1981; TANAKA, 1986; COCKELL, 2015). Vale ressaltar que cada um desses eons, então, distingue momentos iniciais e finais de transformações que ocorreram em Marte. Assim, com base nessas escalas de tempo é possível através da Figura 3 realizar comparações entre os eons de Marte e Terra.



Figura 3 – Ilustração esquemática da escala comparativa entre os tempos geológicos de Marte e Terra. Legenda: A primeira linha refere-se às mudanças ambientais em escalas globais (temperatura, superfície, magnetosfera entre outros). A segunda linha refere-se a mudanças evolutivas geológicas do planeta Marte, enquanto a terceira linha refere-se a mudanças ambientais do planeta Terra. Fonte: modificada de Bibring, 2006 e Cockell, 2015.

Eon Pré-Nochiano

O primeiro eon, o pré-Nochiano (antes de 4,1 G.a), é vinculado ao início da formação planetária. Foi quando os primeiros filossilicatos estavam começando a se formar. Essas alterações geoquímicas de escalas planetárias também é o que caracteriza, na outra escala de tempo geológico de Marte, o eon Phyllociano (SCOTT e KING, 1984; TANAKA, 1986). É importante ressaltar que o final do eon pré-Nochiano é marcado pelo aparecimento dos primeiros solos argilosos em ambientes ricos em água (COCKELL, 2015).

Eon Nochiano

O eon Nochiano (4,1 G.a - 3,7 G.a) é caracterizado pelas altas taxas de crateras, erosão e a formação de vales (CARR e HEAD, 2010). Devido ao Nochiano ter regiões muito mais erodidas que outros terrenos mais jovens, possivelmente, podem ter ocorrido durante esse momento muitos processos naturais planetário ou oriundo do Sistema Solar (CRADDOCK e HOWARD, 2002).

Recentemente, foram descobertos filossilicatos difundidos em terrenos do eon Nochiano. Para Squyres e Kasting (1994) isso seria um forte indício de que esses minerais teriam sido formados em ambientes abaixo da superfície marciana, em que havia circulação de aquíferos hidrotermais. Embora existam indicações da existência de períodos quentes e úmidos no início de Marte, isto ainda permanece como um tópico que gera grandes debates.

Existem certas dificuldades em, por exemplo, conciliar a necessidade de uma atmosfera de CO₂ espessa para permitir a estabilidade da água na superfície com a falta de evidências de um mecanismo de CO₂ em épocas mais recentes (CARR e HEAD, 2010). Para tentar combater esse problema, a maioria das hipóteses, invocam a presença de gases de efeito estufa, incluindo o anidrido sulfuroso ou dióxido de enxofre (SO₂), Sulfeto de hidrogênio ou gás sulfídrico (H₂S) e o Sulfeto de Carbonila (OCS), para elevar a temperatura da superfície acima do congelamento (KASTING, 1991; SQUYRES e KASTING, 1994; HALEVY et al., 2007).

Este eon chama a atenção, pois a vida em Marte poderia ter surgido durante o Nochiano. De acordo com Checinska Sielaff e Smith, (2019), o sulfeto de carbonila, também conhecido como oxissulfeto de carbono, pode ter desempenhado um papel significativo na origem da vida na Terra e talvez em Marte. O motivo principal, segundo esses autores, está relacionado à capacidade do gás OCS, de catalisar a formação de peptídeos a partir de aminoácidos. Resumidamente, esta reação foi averiguada em uma extensão do experimento de Urey-Miller (CHECINSKA SIELAFF e SMITH, 2019). Assim, tendo como base esse cenário, sugere-se que a água apenas começaria a se dissipar e congelar após o Nochiano.

Eon Hesperiano

O eon posterior, o Hesperiano (entre 3,7 a 3,0 G.a. atrás), é apontado como o momento em que as mudanças de condições ambientais teriam começado a ocasionar os

primeiros problemas para o planeta vermelho. Durante o Hesperiano as misturas de gases sulfurosos durante esse tempo teriam levado o planeta a ter formações geológicas ácidas de sais de sulfato e de sulfato de ferro, caracterizando assim, na outra escala geológica Marciana, o eon Theiikian (COCKELL, 2015).

Durante essa transição inicial de eons, a taxa relacionada ao nível de água da superfície do planeta Marte teria reduzido drasticamente por conta das condições ambientais. Em paralelo a isso, sugere-se que também tenha ocorrido a diminuição na taxa de formação de vales. Contudo, grandes cânions e canais de fluxo, incluindo o sistema Valles Marineris, teriam começado a aparecer, devido à liberação rápida e sob pressão de grandes volumes de água subterrânea (GHATAN et al., 2005; CARR e HEAD, 2010).

Foram detectados minerais do grupo das olivinas difundidas em superfícies pós-nochianas (BANFIELD et al., 2000). Segundo os autores, isso poderia ser interpretado como evidência de baixas taxas de intemperismo a 3,7 bilhões de anos atrás da história de Marte. Ademais, para Bibring et al. essas observações também podem indicar a transição das condições de pH neutro para ácido na superfície marciana (BIBRING et al, 2005).

Destarte, o Hesperiano pode ser caracterizado como o momento de declínio acentuado da formação de filossilicatos, pela baixa taxa de erosão e pela acentuada taxa de formação de depósitos de sulfatos, particularmente, no hemisfério ocidental (BIBRING et al., 2005, 2006; CARR e HEAD, 2010). Por fim, vale ressaltar que foi nesse momento que a atividade vulcânica teve maior intensidade em Marte, sendo os principais protagonistas os vulcões Tharsis e Elysium (COCKELL, 2015).

Eon Amazoniano

O último eon marciano é denominado Amazoniano, com seu início por volta de 3 G.a. se estendendo até os dias de hoje (CARR e CLOW 1981). Neste tempo, de aproximadamente 3 bilhões de anos, alguns processos geológicos foram diminuindo de modo lento e progressivo, ocasionando entre outras coisas, o declínio do vulcanismo em Marte (CARR e HEAD, 2010). Segundo Golombek et al., (2006), a redução das atividades geológicas no planeta estão acopladas diretamente com a baixa taxa de reestruturação da superfície marciana. Por conta disto, a maioria das crateras

encontradas em Marte estaria relacionada, principalmente, aos processos de erosão e intemperismo por impacto.

No decorrer do Amazoniano existem ainda outros processos ambientais que são mais evidentes do que em outros momentos anteriores da história de Marte. Dentre esses processos podem ser destacados o vento e o gelo. De acordo com Jakosky e Carr (1985), ambos os processos possuem conexão com a obliquidade do planeta vermelho e são fenômenos proeminentes deste eon. A obliquidade de Marte está relacionada diretamente com a inclinação axial do planeta de aproximadamente 25.2° em relação ao plano orbital. Desse modo, tal como ocorre na Terra, a obliquidade marciana determina as estações do ano.

Marte possui uma excentricidade significativa de 0.02, que faz com que haja uma incidência variada de radiação à medida que o planeta gira ao redor do Sol. Por conta disto, os invernos no hemisfério sul são longos e frios, enquanto os do hemisfério norte são mais curtos e mais quentes (LASKAR et al., 2004). Desse modo, a formação de depósitos de gelo em Marte é diferente entre os pólos. Além disso, segundo Forget et al., (2006), o gelo é atualmente instável na superfície, exceto perto dos pólos.

Embora Marte, hoje em dia, não possua características que favoreçam a existência de água em sua superfície, no passado, há fortes evidências de que esta se fez presente no planeta. Na região de Tharsis existem crateras de 2 a 140 Ma que, no passado, devem ter servido como canais de escoamento. De acordo com Berman e Hartmann (2002), estes seriam locais em que a água líquida deveria ter existido e que poderia inclusive ser trazida para a superfície, se caso houvesse atividade tectônica ou vulcânica. Além disso, Mellon e Jakosky, 1995, sugerem a possibilidade do gelo de água ser estável em muitos locais, desde que este esteja dentro de poucos centímetros da superfície.

Ademais, é interessante mencionar algumas pesquisas atuais que relacionam as características ambientais do solo marciano com a viabilidade de formação de gelo e água na superfície do planeta. Em relação ao solo, podem ser destacados os sais de percloratos que foram detectados graças às diversas missões espaciais enviadas à Marte (LENTON et al., 2017). No que concerne à questão ambiental, pode ser realçado as temperaturas na região equatorial ao longo do verão marciano que ficam em torno de 20°C , enquanto nos pólos é de -20°C . Assim, de acordo com Ojha et al. (2015), a concatenação desses fatores favorecem a existência de um ambiente propício à

formação estável de água líquida na superfície marciana, por conta dos sais percloratos diminuírem o ponto de congelamento da água. Desse modo, podem existir fluxos de salmouras periódicos na superfície de Marte.

Outro fenômeno proeminente deste con que merece ser discutido é a questão das interações dos ventos com o ambiente marciano. De acordo com Chassefière e Leblanc (2004) o escape da atmosfera marciana ocorre por mecanismos térmicos (escape de hidrogênio), mas também por processos não-térmicos envolvendo o vento em Marte, tais como fuga fotoquímica, sputtering, perda de íons (Figura 4).

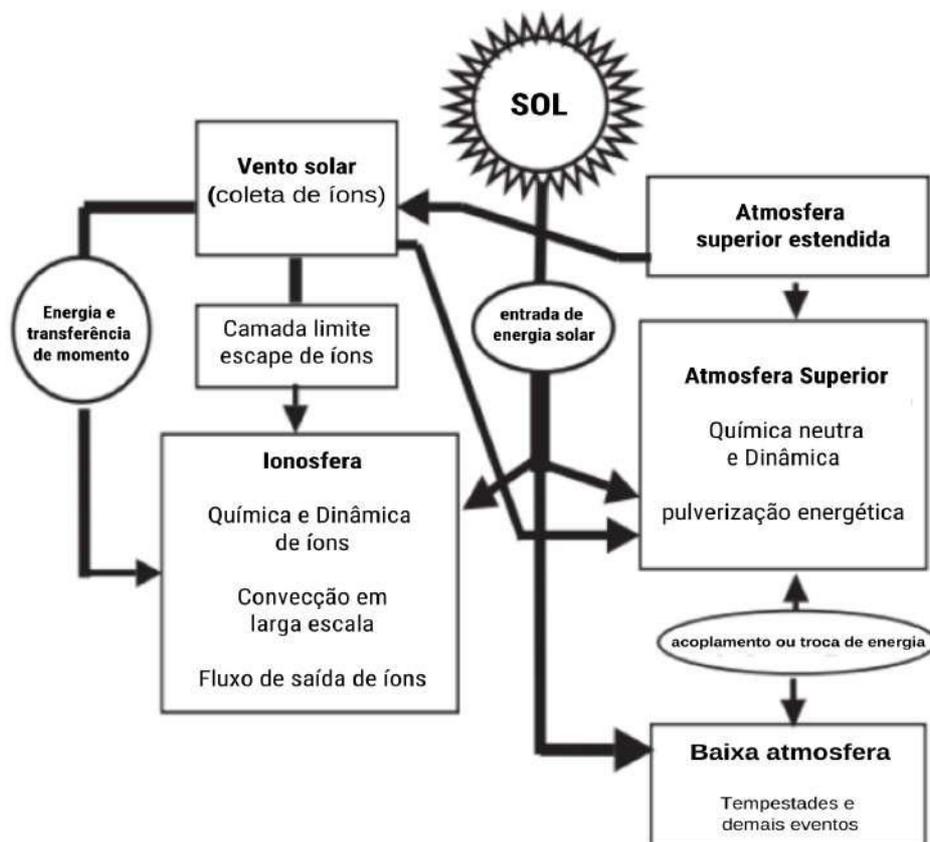


Figura 4 – Ilustração dos processos atmosféricos de Marte. Fonte: Brain et al., 2010.

De acordo com Brain et al. (2010), esse tipo de mecanismo tornou a atmosfera marciana mais fina por conta, em resumo, da perda de partículas da atmosfera superior

que teriam sido levadas pelo vento solar. Este vento solar interagiria diretamente com a ionosfera marciana (Figura 5). Destarte, a pulverização de gases da atmosfera marciana induzida por vento solar e pelos processos fotoquímicos teriam assim, tornado Marte, um planeta frio e seco.

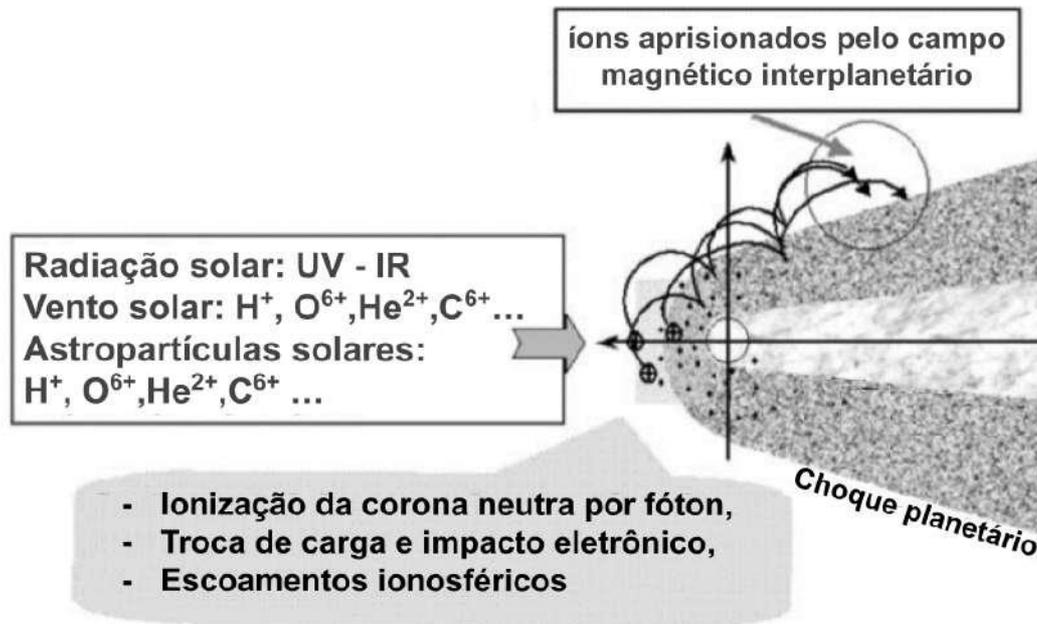


Figura 5 – Esquema da interação do evento do vento solar, do fluxo UV e da Partícula Energética Solar com a atmosfera superior / ionosfera de Marte. Fonte: Chassefière e Leblanc (2004).

O Amazoniano se caracteriza assim por ser o momento histórico em que Marte tornou-se um planeta desértico e gelado. Este cenário, que começou a aproximadamente 3 bilhões de anos atrás, na outra escala geológica do planeta vermelho, vincula-se ao chamado eon Siderikano. Todas essas mudanças drásticas permanecem até hoje. A compilação de todos os eons e os respectivos processos ambientais estão ilustrados na Figura 6.

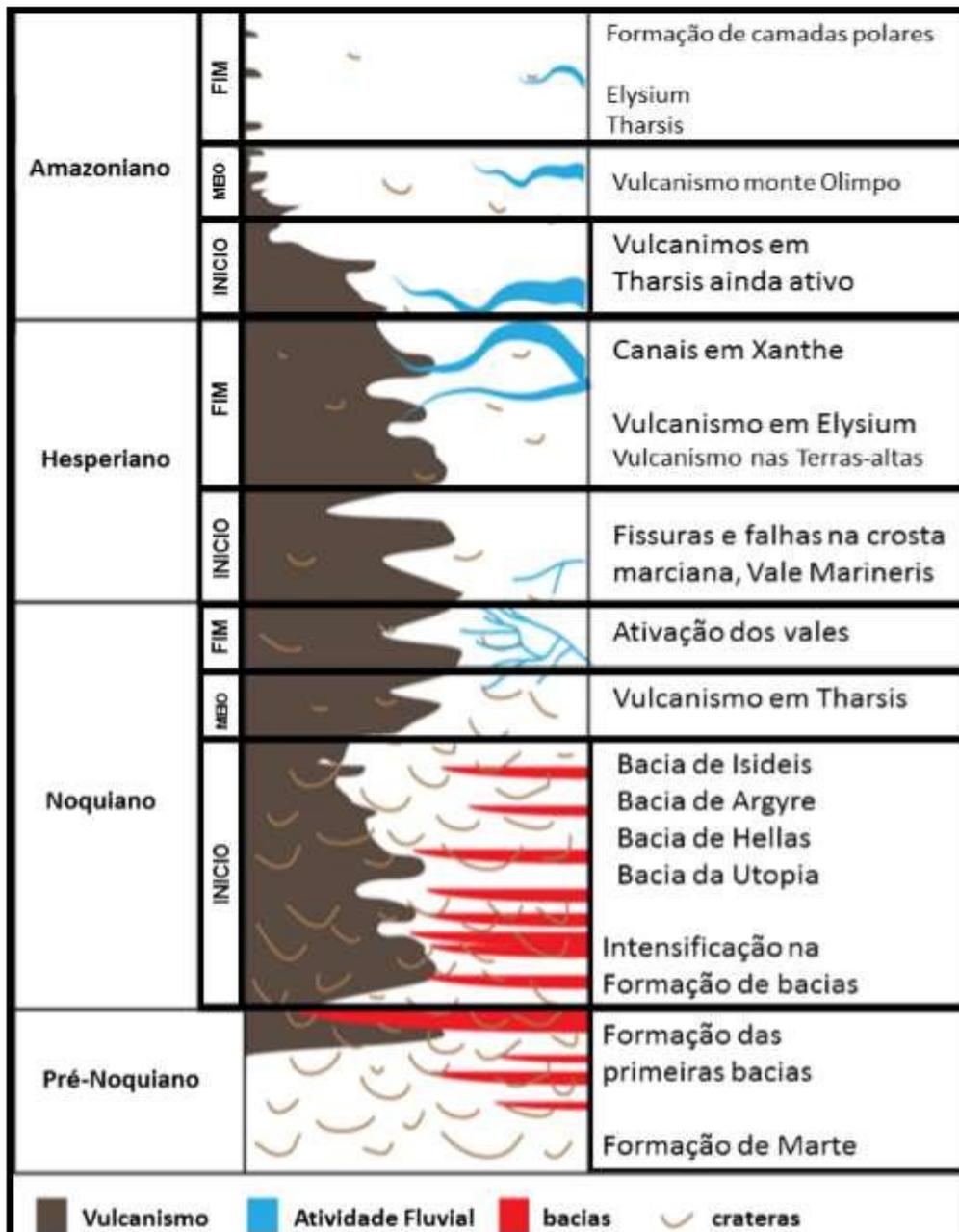


Figura 6 – Ilustração esquemática do tempo geológico de Marte, contendo os diversos processos de vulcanismo, atividade fluvial, a formação de bacias e crateras. Fonte: LAKDAWALLA, 2013. Modificada pelo autor

1.2.1. Meteoritos marcianos

1.2.1.1. Eles são realmente de Marte?

Para que haja um bom entendimento acerca deste tópico, primeiramente, é necessário que algumas considerações sejam feitas em relação a certas terminologias. Embora, os termos meteoróide, meteoro e meteorito tenham a mesma raiz grega “meta”, a qual gerou ‘meteor(o)’ e serem o mesmo material astrofísico, existem certas diferenças e conceitos que os distinguem entre si (ZUCOLOTTO et al, 2013).

De forma geral, temos que os meteoroides são corpos que se encontram no Universo com tamanhos variados, em torno de 10 μm a alguns milhares de metros. Esses objetos que orbitam o meio interplanetário podem ter sua trajetória suscetível a uma rota de colisão com a Terra devido à ação da gravidade. Quando esses objetos celestes entram em nosso planeta, basicamente, provocam um fenômeno visual de rastros luminosos, o qual é associado à sua passagem através da atmosfera terrestre. Em geral, é mais fácil de se observar esses clarões cruzando rapidamente e repentinamente o céu em cidades distantes, com baixa poluição luminosa, em praias ou em campos durante noites límpidas e sem luar. Esse fenômeno, popularmente conhecido como “estrela cadente”, na verdade, são os corpos celestes cientificamente denominados meteoros. Por fim, os meteoróides que conseguem “vencer” a atmosfera terrestre, por conta de ter tamanho e resistência suficiente para sobreviver à queima como meteoro, e que caem sobre a superfície terrestre são chamados de meteoritos (NASCIMENTO-DIAS, 2018). Dessa forma, os meteoritos são artefatos astrofísicos que podem ser provenientes de materiais ejetados de planetas, satélites ou de corpos celestes como meteoroides, asteroides e cometas. Informações relacionadas a todas essas diferentes categorias (Classe, Clã, Grupo e Queda) em que são divididos os meteoritos serão apresentadas separadamente no **Apêndice A**.

A maior parte dos meteoritos datados até então apresentam idades de formação de aproximadamente 4,5 bilhões de anos (KROT et al., 2014). No entanto, é possível destacar, entre esses materiais extraterrestres, um grupo de acondritos cuja cristalização ocorreu a cerca de 1,3 bilhões de anos atrás. Essa idade de cristalização tardia desses objetos extraterrestres e a dificuldade de detectar atividade ígnea tão tardia em outros corpos geológicos, segundo McSween JR e Treiman (2018), serviram como base inicial para inferir que estes eram oriundos de um planeta.

Com base nessas diferenças, estes meteoritos, então, foram alocados em um grupo denominado SNC (shergotitos, nakhlitos e chassignitos). Posteriormente, foi possível observar que os SNC possuem uma composição isotópica de Carbono (C), Nitrogênio (N), Oxigênio (O) e gases nobres diferentes dos outros meteoritos. De acordo com Bogard and Johnson, (1983), a composição de gases encontrados na atmosfera marciana pela sonda Viking em 1976 é idêntica, dentro da margem de erro do espectrômetro de massa à composição isotópica de gases detectados em shergotitos. Trabalhos posteriores de Bogard et al. (1984); Becker e Pepin, (1984) mostraram que uma variedade de componentes presos em meteoritos possuíam abundâncias moleculares e composições isotópicas que combinavam com diversos gases da atmosfera de Marte (Figura 7).

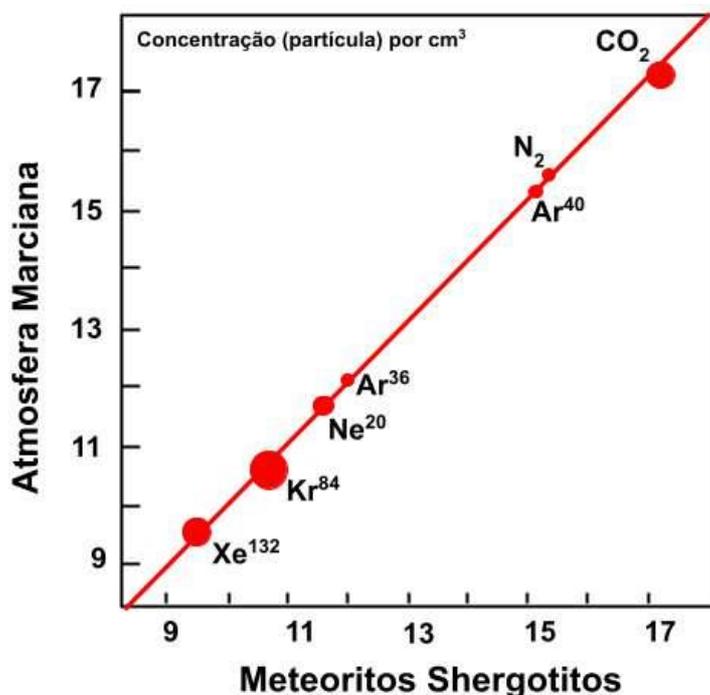


Figura 7 – Comparação da composição da atmosfera marciana ao nível do solo com gases retidos em vidro fundido em meteoritos marcianos. Legenda: Incertezas analíticas, principalmente nas medições atmosféricas da Viking, são indicadas pelos tamanhos dos pontos. Fonte: adaptada de McSween 1994.

De acordo com Ashwal et al. (1982), análises realizadas acerca das crateras marcianas mostram que as correntes de lava na periferia dos vulcões Monte Olimpo e Tharsis têm entre 1,1 e 1,6 bilhões de anos. Com base nisso, os SNC poderiam ser amostras oriundas dessas regiões. Além disso, análises dessas crateras com mapas fotogeológicos dos vulcões marcianos mostraram que nenhuma outra região de Marte é jovem o suficiente para ter originado os SNC. A cerca de 170 milhões de anos atrás,

uma cratera de impacto se formou na região, impactando os plagioclásios com uma intensidade suficientemente grande para transformá-los em minerais de alta pressão, como a masquelinita. Esses impactos podem ser os responsáveis pela ejeção das amostras de SNC para fora da superfície marciana.

Conforme McSween Jr. (1994), essas seriam evidências mais que convincentes acerca da origem marciana dessas rochas. É importante frisar que a ideia de que os meteoritos SNC são rochas marcianas, se baseia em um bom número de observações. Além disso, sendo os meteoritos SNC as únicas amostras de Marte disponíveis na Terra, averiguar e analisar as propriedades presentes nesses materiais se torna uma tarefa importante. Resumidamente, isto auxilia na busca por respostas sobre que tipos de processos podem ter ocorrido durante a formação e a evolução do planeta vermelho. A seguir, será brevemente descrita a mineralogia, petrografia e geoquímica de meteoritos marcianos.

1.2.1.2. Como são classificados?

Em geral, os meteoritos marcianos são divididos em 4 grandes grupos constituídos por Nakhilitos, Chassignitos, Ortopiroxenitos e os Shergotitos que subdividem-se em 2 sub-grupos, um basáltico e um de lherzolítico (MCSWEEN, 1994; NYQUIST et al. 2001; KROT et al, 2014) (Figura 8).

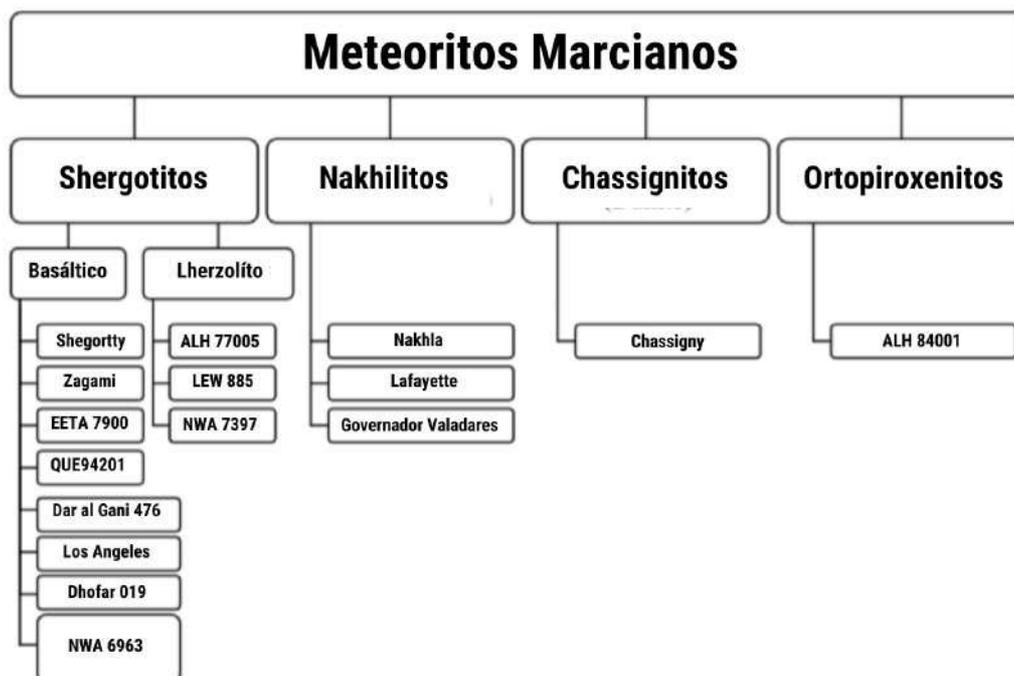


Figura 8 – Classificação de meteoritos marcianos. Fonte: Nyquist et al. 2001

Os meteoritos marcianos, em sua maioria, são considerados rochas ígneas oriundas de materiais basálticos e ultramáficos de Marte. Aparentemente, foram cristalizados em fluxos de lava como rochas ultramáficas ou máficas. Posteriormente, será brevemente detalhado cada um dos grupos de meteoritos marcianos.

Shergotitos basálticos

Os shergotitos basálticos são constituídos, em sua maioria, por clinopiroxênios, orientados de forma irregular na direção de uma borda rica em ferro (STOLPER E MCSWEEN, 1979). Em geral, nesses meteoritos é comum encontrar nos piroxênios, pequenas quantidades de plagioclásios em forma de masquelinita, inclusões e outros minerais mesostáticos. Segundo Nyquist et al. (2001), comparados aos basaltos terrestres, os shergotitos basálticos são caracterizados por uma alta razão de $Fe/(Fe + Mg)$ e baixa concentração de Al_2O_3 . Todos os meteoritos desse grupo têm padrões complexos de elementos de terra rara, com deficiências distintas de elementos leves de terra rara e, com exceção da água, existe uma quantidade abundante de elementos voláteis (Wänke and Dreibus, 1988; Lodders, 1998; Zipfel et al., 2000; Rubin et al., 2000). Composições isotópicas iniciais de Sr, Nd e Pb são variáveis entre os shergotitos basálticos, possivelmente refletindo diferentes fases da reação entre a crosta marciana e magma isotopicamente homogêneo.

Em relação à granulometria, as rochas pertencentes a esse grupo são compostas, geralmente, por grãos pequenos e finos (MCSWEEN, 1994). O tamanho relativamente pequeno dos grãos dos piroxênios, de acordo com Stolper e McSween (1979), sugere que o alinhamento deve ter ocorrido por meio do fluxo da lava, e não por acumulação na câmara magmática abaixo da superfície. No entanto, existem casos interessantes, como o meteorito marciano Shergotty. Embora alguns autores tenham concluído que a granulação do Shergotty é significativamente mais grossa do que a maioria dos shergotitos basálticos, por exemplo, o Zagami, ambos pertencem ao mesmo grupo (NYQUIST, 2001).

No grupo dos shergotitos basálticos ainda existem casos como o meteorito EET79001, que possui duas diferentes litologias, que são chamadas de "A" e "B", unidas por um contato plano e sem brechas. Elas são similares entre si e aos demais shergotitos basálticos em termos de mineralogia. Porém, diferem entre si no tamanho de seus grãos, sendo a granulação da litologia B mais grossa, em relação à litologia A. Segundo Mittlefehldt et al. (1997), a grande diferença entre essas unidades seria devido

a presença de xenocristais de olivina, ortopiroxênio e cromita na litologia A, cuja formação pode ter acontecido por meio de uma fusão de impacto. Isso demonstra que não existe contradição entre Zagami e Shergotty, mas um processo natural que precisa ser melhor compreendido e desvendado.

De acordo com Stolper e McSween (1979), uma via possível de evolução mineralógica seria através de um cenário que iniciar-se-ia com a cristalização dos grãos de clinopiroxênios e sua concentração em meio ao magma (Figura 9a) seguida da cristalização dos piroxênios, ao redor dos grãos de plagioclásios, que ocorre de forma intersticial (Figura 9b). Por fim, o magma remanescente continuaria a se cristalizar, formando os minerais como magnetita, ilmenita e materiais mesostáticos (Figura 9c).

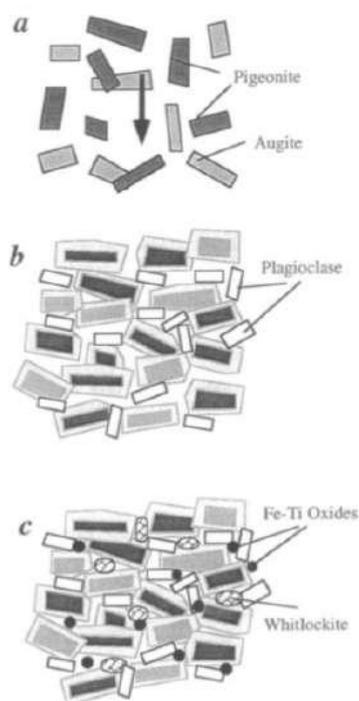


Figura 9 – História de cristalização esquemática de shergottites basálticos. Legenda: (a) Processo inicial de cristalização dos grãos (b) cristalização dos piroxênios (c) formação de óxidos de ferro e materiais mesostáticos Fonte: McSween, 1994.

Shergotitos Iherzolíticos

Shergotitos Iherzolíticos são majoritariamente constituídos por olivinas de granulação média e por cromitas localizadas no interior de grandes cristais de ortopiroxênios. Essas olivinas são extremamente ricas em ferro por estarem em

equilíbrio com os ortopiroxênios coexistentes. Além disso, nos lherzolíticos também há masquelinita, clinopiroxênios e outros minerais compondo os espaços entre os principais constituintes dessas rochas extraterrestres (MCSWEEN, 1994).

De acordo com Stolper e McSween (1979), a cristalização dos shergotitos lherzolíticos provavelmente teve início com a cristalização das olivinas, cromitas e de alguns ortopiroxênios em baixa concentração de Fe. Em seguida, estruturas de cristalização abertas formadas por esses minerais permitiriam a acumulação de outros cristais e o acesso de magma em seu interior, o que culminou na cristalização de grandes ortopiroxênios. Conforme os piroxênios e plagioclásios cristalizam-se nos espaços intersticiais, os espaços iam sendo preenchidos e se fechando. E, por fim, os líquidos remanescentes cristalizaram-se e reagiram com os minerais (Figura 10).

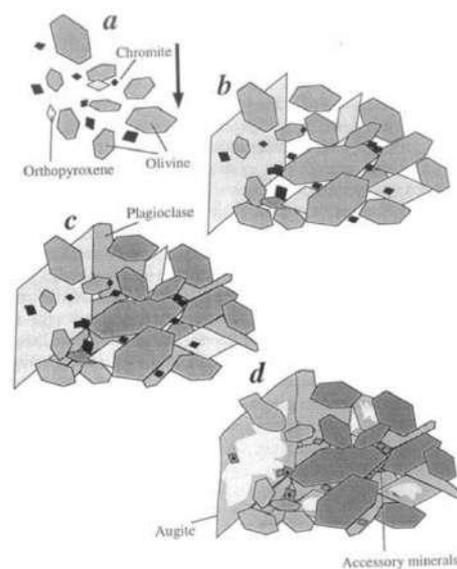


Figura 10 - História de cristalização esquemática dos Shergotitos lherzolíticos. Legenda: (a) Cristalização de olivinas e óxidos de ferro (b) cristalização aberta (c) formação de plagioclásios (d) cristalização a partir de líquidos remanescentes. Fonte: McSween 1994.

Assim, como os shergotitos basálticos, os lherzolíticos são rochas deficientes em elementos leves de terra-rara. Os isótopos radiogênicos de alguns dos meteoritos desse grupo são consistentes com a cristalização destas rochas no mesmo magma, que é semelhante em termos de elementos de terra-rara e composição isotópica ao shergotito basáltico EET79001, mas diferente em relação ao Shergotty e ao Zagami.

Nakhlitos

Os nakhlitos possuem sua formação estrutural composta por piroxênios ricos em magnésio com pequenas quantidades de olivinas ricas em ferro dispostas em uma mesóstase microcristalina. A mesóstase é constituída por pigeonita, ferroaugita, plagioclásios, feldspatos alcalinos. A história do resfriamento desse grupo de meteoritos marcianos é consistente com um modelo de crescimento de cristalização que tenha ocorrido ainda na sub-superfície, a partir de um resfriamento em torno de 1 a 5 anos aproximadamente. A cristalização dos nakhlitos provavelmente começou com grãos de piroxênios e olivina, seguido da formação de uma estrutura de cumulos. Esses cumulos são agrupamentos de olivinas e piroxênios com o líquido magmático. Por fim, o processo final de cristalização teria os líquidos remanescentes reagindo com os demais minerais (MCSWEEN, 1994).

Chassigny (dunito)

Meteoritos dessa classe possuem olivina rica em ferro, em pequenas quantidades de pigeonita, augita, feldspato, cromita e ilmenita. Particularmente, nesse grupo a cromita chama a atenção por ter em sua constituição o Fe^{3+} . Essa característica indica que o material passou por condições oxidativas. Embora as olivinas não apresentem uma orientação preferida, a textura e abundância desses minerais indicam que esse meteorito é um cumulo. A cristalização de ortopiroxênios e clinopiroxênios, nesse grupo parece ter uma ligação forte entre os chassignitos e os shergotitos. Porém, tal como os nakhlitos, os meteoritos chassignitos são ricos em elementos de terra-rara (MCSWEEN, 1994).

ALH84001 (ortopiroxenito)

O ALH84001 é um ortopiroxenito cataclástico de granulometria grossa. A sua composição mineralógica é formada por cromitas, e, em suas regiões cataclásticas, há plagioclásio, ortopiroxênio, apatita e pirita. Análises posteriores identificaram também olivinas e carbonatos em pequenas quantidades. Sua composição mineralógica é similar à dos shergotitos lherzolíticos e dos nakhlitos, e o fato da olivina estar presente sugere uma ligação mais próxima a esses meteoritos. Porém, segundo Mittlefehldt (1994), ALH84001 seria um membro único das amostras de Marte, e a elucidação de sua idade poderá fortalecer essa afirmação (MCSWEEN, 1994).

1.2.1.3. Quais são as possíveis relações entre os meteoritos e o ambiente marciano?

Há tempos, busca-se a localização dos terrenos marcianos que podem ter idade apropriada que coincida com a época de ejeção dos meteoritos SNC. Esse interesse está ligado à tentativa de inferir quais regiões em Marte poderiam ter sido o sítio proveniente desses materiais. De acordo com Singer e McSween (1993), os shergotitos basálticos poderiam ser tipos comuns de lava na superfície marciana. As texturas dos shergottitos basálticos, segundo Nyquist et al. (2001), em geral são consistentes com as texturas esperadas para fluxos de lava basáltica na superfície.

No entanto, o shergotito basáltico Zagami aparenta ter um processo de cristalização em duas etapas. De acordo com McCoy et al. (1992), a primeira teria ocorrido em uma câmara magmática de esfriamento lento, já que a presença de anfíbola nos núcleos dos cristais de piroxênios requerem pressões que são encontradas em profundidades maiores que 7,5 km em Marte. Durante a segunda etapa do processo, os cristais de piroxênios deveriam estar entranhados em um magma que, ou se esfriou próximo da superfície em um dique relativamente fino, ou foi para a superfície e cristalizou-se em um fluxo de lava com espessura maior que 10 m.

Aparentemente, essas observações para a cristalização do Zagami são consistentes com as estruturas e fluxos encontrados na região de Tharsis em Marte. Em geral, de acordo com McSween (1994), existe um consenso de que a região de Tharsis, na Figura 11, seria o único terreno jovem o suficiente para ter dado origem aos SNC mais recentes. Porém, segundo McSween Jr (1994), até o momento não foi detectada nenhuma região similar ao grupo dos nakhlitos na superfície de Marte.

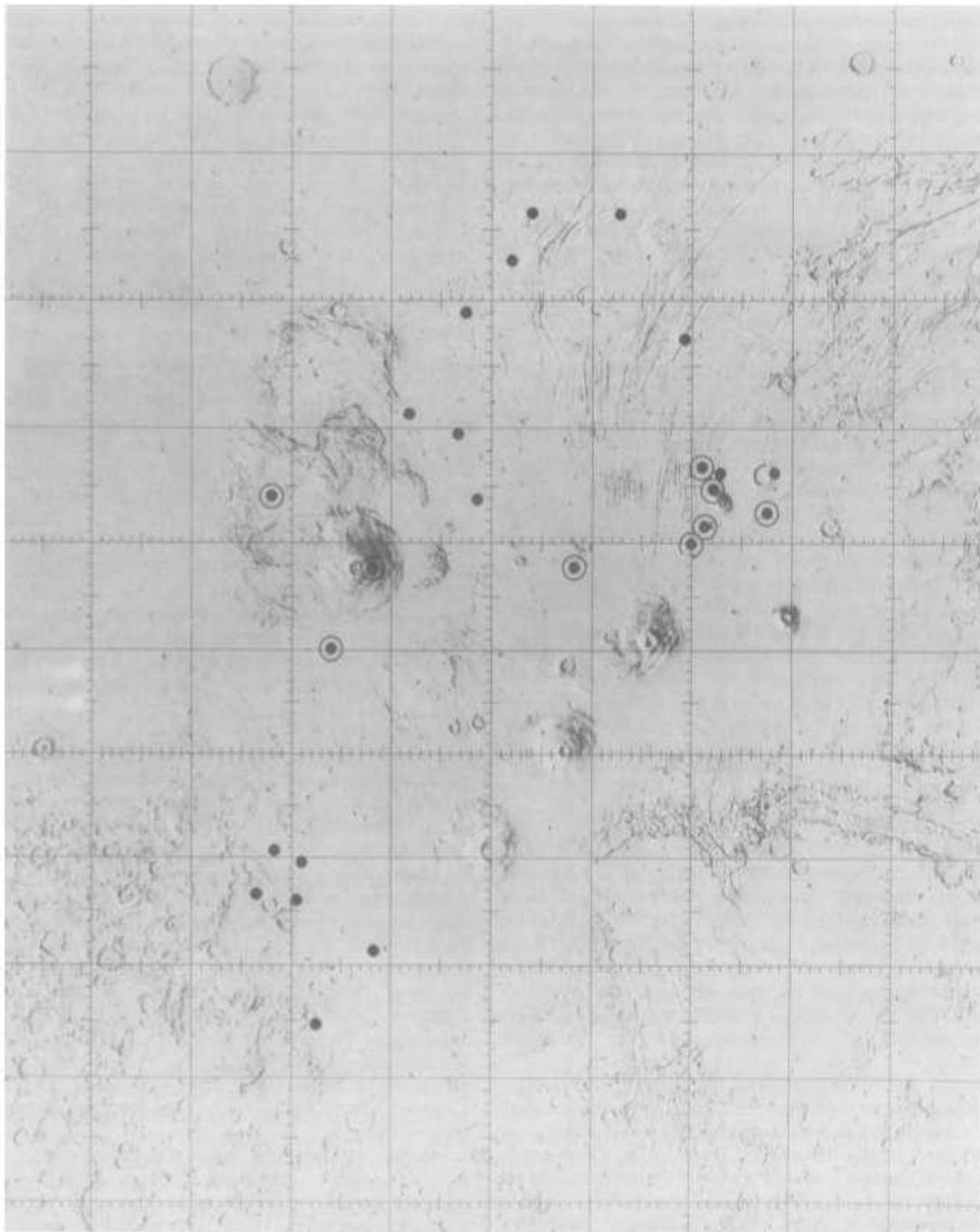


Figura 11 – Mapa marciano da região de Tharsis mostrando as localizações (indicadas por pontos) de crateras candidatas para os meteoritos de 1.3 Ga a 180 Ma SNC, após Mougini-Mark et al. (1992). As crateras mais plausíveis para amostragem de shergottitas mais jovens são indicadas por pontos circulados

Em resposta a isso, McSween (1994) sugere a possibilidade de esses materiais estarem limitados às exposições erosivas ou tectônicas da sub-superfície. Esse argumento parece ser viável, pois é importante lembrar que não é esperado que nenhum

dos meteoritos cuja origem seja, aparentemente, plutônica, sejam encontrados comumente na crosta do planeta.

Além disso, é válido frisar que de acordo com Wilson and Parfitt (1989), as características eruptivas estão condicionadas à reologia do magma, gravidade e pressão atmosféricas. Destarte, temos que a densidade do magma afeta sua habilidade para chegar à superfície e sua diferenciação por cristalização fracionada. Ademais, devido à baixa gravidade que o planeta Marte apresenta, a velocidade de ascensão do magma se reduz e segundo Wilson e Head (1988), dariam origem a grandes reservatórios magmáticos na sub-superfície. Apenas a título de curiosidade as densidades para os magmas que, possivelmente, deram origem aos SNC foram calculadas:

- Shergottitos basálticos entre 2.75 e 2.83 g/cm³;
- Nakhla aproximadamente 2.92 g/cm³;
- Chassigny aproximadamente 2.79 g/cm³

Esses cálculos foram realizados por Longhi (1991) e complementados posteriormente por Harvey e McSween (1992). No geral, os magmas dos SNC são considerados mais densos que os basaltos terrestres e um pouco menos densos que os basaltos lunares.

Com base em todas essas questões, posteriormente, passou-se a ser realizadas análises em crateras marcianas formadas por impacto oblíquo. O intuito dessas análises é dar suporte a um modelo, no qual as rochas marcianas poderiam ter sido arrancadas por um impacto oblíquo de um grande corpo (NYQUIST, 1983). Foram priorizadas crateras cujas morfologias indicassem ter menos de 180 milhões de anos. Entre 25 crateras identificadas na região de Tharsis, apenas 9 delas parecem ser jovens o suficiente para terem originado os shergotitos. Também foi constatado que nenhuma dessas crateras poderia ter originado, simultaneamente, fragmentos com idades de 1,3 bilhões de anos e de 180 milhões de anos. Este é um ponto crucial, o qual apresenta ser contrário à ideia de que todos os SNC foram originados por um mesmo impacto.

Por fim, é importante ressaltar que essas análises não levam em conta questões de camadas estratigráficas, ou seja, de que as amostras de idades diferentes podem ter se originado de profundidades diferentes. Todavia, McSween (1994) relata que a maioria dos tipos de impacto que ocorreram em Marte, provavelmente ejetaram apenas rochas próximas à superfície. Além disso, até o momento nenhuma das crateras estudadas

estavam próximas de ter mais do que 100 km de diâmetro, tamanho favorecido por estudos dinâmicos acerca da ejeção dos SNC (NYQUIST et al., 2001; MCSWEEN 1994).

1.2. A relação de algumas descobertas físicas com as técnicas analíticas

Embora muitos físicos proeminentes ao final do século XIX acreditassem que a natureza do mundo físico estava substancialmente esclarecida, este paradigma logo foi rompido com uma série de descobertas. Ainda durante esta época, ocorreram diversas descobertas como a do elétron, raios X e a do efeito fotoelétrico. Todas estas descobertas proporcionaram avanços à ciência tanto teórica, quanto experimental (NASCIMENTO-DIAS et al., 2017).

Em 1894, o físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen por meio dos raios catódicos, observou experimentalmente, a geração de uma radiação que por conta de sua natureza desconhecida foi chamada por ele de “raios X” (SAITOVICH, 1995). Posteriormente, Joseph John Thomson em 1897, demonstrou que os raios catódicos estudados por Roentgen eram compostos por pequenas partículas negativamente carregadas, as quais foram denominadas elétrons.

Pouco tempo depois, outro fenômeno bastante relevante foi “descoberto” próximo a esta época, o efeito fotoelétrico. Apesar de já ter sido descrito, por Henrich Hertz entre os anos de 1886 e 1887, a concepção por conceitos clássicos deste fenômeno não era eficaz. A aclaração do efeito fotoelétrico apenas se deu décadas à frente através dos conceitos modernos apresentados por Albert Einstein em 1905. Dentre as propostas apresentadas por Einstein vale destacar, a concepção de energia concentrada em pacotes (fótons), ao invés da previsão clássica em ondas, além da possibilidade de um elétron poder ser ejetado de uma dada superfície (SAITOVICH, 1995).

Entre a descoberta de Roentgen e Einstein, a natureza eletromagnética dos raios X, durante esta época, ainda não estava estabelecida de forma sólida. Para tanto, era necessário comprovar, tal como previsto por Helmholtz, se algum dos feixes produzidos pela radiação X sofreria interferência, por ser um fenômeno exclusivo de ondas.

Foi apenas por volta de 1912, que o físico alemão Max von Laue, juntamente com Friedrich e Knipping, conseguiram obter o primeiro difratograma de difração, se

baseando nos estudos de Ewald sobre cristais. Vale ressaltar que ainda durante esta época, William Henry Bragg e William Lawrence Bragg formularam uma equação, a qual se conhecendo as distâncias interplanares, seria possível determinar a estrutura cristalina do material (AGUILAR-MARÍN et al, 2020).

Por fim, vale destacar a observação experimental feita anos mais tarde por C.V Raman e K.S. Krishnan. Embora o fenômeno do espalhamento de luz monocromática com mudança na frequência tenha sido previsto teoricamente por Adolf Smekal em 1923, apenas em 1928 através de um conjunto de equipamentos, formado por uma câmara com lentes e filtros construído por Raman e Krishnan que o processo de espalhamento foi observado (RAMAN e KRISHNAN, 1928)

Na época, Raman e Krishnan observaram que quando um feixe de luz monocromático com frequência ω transpunha um material, o espalhamento era composto por uma série de linhas de diferentes intensidades $\omega - \omega_1, \omega - \omega_2, \omega - \omega_3$ e $\omega + \omega_1, \omega + \omega_2, \omega + \omega_3 \dots$ Este efeito foi detectado para mais de 60 tipos de fluídos diferentes. Destas observações, entre 1930 e 1940, surgiu a espectroscopia Raman que se caracterizou em utilizar a vibração das moléculas para gerar seus dados (ROSTRON et al, 2016). Resumidamente, o espalhamento Raman ou a técnica de Raman fornece a identificação das amostras através do comprimento de onda gerado e característico de cada amostra, oriundo do espalhamento inelástico de luz monocromática que se dá durante o processo de interação de uma radiação eletromagnética com o material.

O presente trabalho tem como base conceitos vinculados às descobertas mencionadas anteriormente. Para maior elucidação, será apresentada uma breve síntese dos efeitos físicos que decorrem da produção destes processos.

2. Fundamentos teóricos introdutórios

2.1. Técnicas analíticas

Técnicas analíticas são métodos de se buscar informações através de equipamentos, os quais são construídos com base em princípios físicos ou químicos. Dentre as diversas técnicas existentes, especificamente, no desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas a Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS), Difração de Raios X (DRX), espectroscopia Raman e absorção de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). O intuito principal na utilização dessas técnicas é realizar a caracterização das amostras de meteoritos marcianos Zagami e NWA 6963.

A Difração de Raios X tem como finalidade fornecer as características estruturais das amostras. Nesta técnica são gerados dados com informações sobre a matriz cristalográfica das amostras e com base nisto é possível atribuir os tipos de constituintes mineralógicos que podem estar presentes nas amostras.

As técnicas de Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X tem como objetivo gerar dados sobre a composição química elementar dos meteoritos. Esta é uma técnica de superfície que detecta elétrons emitidos por uma amostra após esta ter sido exposta a uma radiação eletromagnética. Sendo assim, a informação obtida é proveniente das camadas mais superficiais da amostra.

Outras técnicas como Raman e a FTIR, são consideradas espectroscopias vibracionais. Apesar de ambas terem como características a geração de dados através da detecção dos modos vibracionais de moléculas presentes nas amostras, o Raman e o FTIR fornecem respostas complementares que dependem de regra de seleção envolvendo a interação da radiação com a matéria. Enquanto Raman é um processo de dois fótons (absorção e emissão), no caso do FTIR é gerado apenas um fóton é absorvido no processo de interação radiação-matéria.

Assim, nos tópicos seguintes serão apresentadas algumas descobertas históricas de conceitos físicos fundamentais para as técnicas citadas. Além disso, serão descritos como esses princípios físicos e a utilização deles podem auxiliar na obtenção de resultados.

2.2. Métodos teóricos e experimentais de XPS

O equipamento utilizado na técnica de XPS é composto por uma fonte de luz, anodos, um porta amostra e um espectrômetro. Basicamente, todo o processo tem seu início através da fonte de luz que, neste caso, emite uma radiação eletromagnética na ordem de 10^{18} Hz (em Raios X). A partir desta emissão de energia ω produzida pela fonte, é preciso ter o cuidado de se escolher o anodo apropriado para se obter a medida. Dentre os ânodos do equipamento tem se disponível os de $AlK\alpha$ (Energia de 1486 eV, largura de linha de 4 eV) e $MgK\alpha$ (Energia de 1253 eV, Largura de linha de 6 eV). Desse modo, o espectrômetro que faz parte do equipamento tem como finalidade analisar os fotoelétrons ejetados (HUFNER, 2013). A Figura 12 reproduz de forma ilustrativa um esquema de como o efeito fotoelétrico ocorre no experimento de XPS.

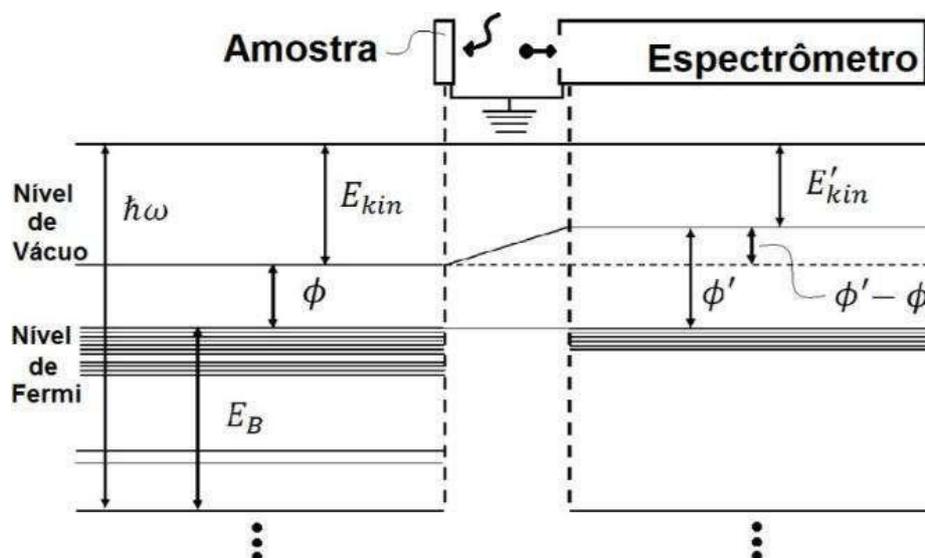


Figura 12 – Ilustração da amostra com o espectrômetro e suas implicações eletrônicas.

Tendo o conhecimento deste processo, de acordo com Lüth (2001), a fotocorrente ou corrente fotoelétrica pode ser calculada através de um modelo aproximativo de três passos do processo de fotoemissão:

Primeiramente, ocorre o processo de criação de fotoelétrons, sendo este considerado de modo aproximadamente instantâneo. O átomo da superfície do material absorve os fótons, levando elétrons de um estado eletrônico inicial para um estado eletrônico excitado. As mudanças que podem acontecer nas distribuições eletrônicas,

tal como nos orbitais são negligenciadas para diminuição de complexidade. Desse modo, a mudança do estado inicial de um elétron para um estado final, como um fotoelétron, pode ser dada pela probabilidade de transição W :

$$(1) W \approx C \delta_k (E_f - E_i - \hbar\omega) m_{fi} ,$$

Nesta equação, C é uma constante que depende das condições de contorno do problema. A função delta de Kronecker δ_k representa a conservação de energia. A variável m_{fi} é caracterizada por um termo matricial ou elemento de matriz ($\langle \varphi_f | r | \varphi_i \rangle$) que denota probabilidade de transição, dada por:

$$(2) M_{fi}^2 = \langle \varphi_f | r | \varphi_i \rangle^2 A(\mathbf{k}, E).$$

O termo relacionado a probabilidade da transição entre o estado inicial $|\varphi_i\rangle$, para o final $\langle \varphi_f|$, é expressado pelo módulo ao quadrado de elementos de matriz $|c_s|^2$. A soma de todas as probabilidades resulta na função espectral, lado direito da equação 3, dada por:

$$(3) A(\mathbf{k}, E) = \sum |c_s|^2$$

No experimento de XPS a função espectral é a quantidade mensurada. Para sistemas de elétrons não interagentes, temos:

$$(4) A(\mathbf{k}, E) = \delta_d(E - E^0(k)) / \pi$$

em que a delta de Dirac δ_d , exige que a energia detectada E , seja igual a energia de um elétron livre ($E^0(k) = \hbar^2 k^2 / (2m)$). A equação 4 equivale a energia de ligação de Koopman, que diz que a energia de ligação é igual a energia negativa do estado do qual o elétron foi ejetado, isto é.

$$(5) E_B \approx -\epsilon , \text{ onde } E_B \text{ é a energia de um elétron ligado.}$$

O segundo momento a ser calculado é após o elétron absorver o fóton. Ele percorre a rede cristalina até chegar à superfície. Os elétrons que chegarem à superfície sofrendo apenas colisões elásticas irão contribuir para o pico. A probabilidade de um elétron chegar à superfície sem perder energia é proporcional ao livre caminho médio, ou seja (HUFNER, 2013),

$$(6) \quad Y \cong \lambda(\mathbf{k}, E)$$

O comportamento do livre caminho médio em função da energia cinética demonstra a sensibilidade de superfície de medidas da técnica de XPS. A equação de Lambert-Beer (equação 7) relaciona a intensidade de luz (I) incidida, com o livre caminho médio λ , de uma amostra com espessura d, da seguinte forma:

$$(7) \quad I = I_0 e^{(-d/\lambda \cos\theta)}$$

em que I_0 se refere a intensidade em uma amostra com espessura "infinita". Com a geometria do experimento excitando elétrons em uma incidência normal o ângulo θ em relação a normal da superfície é zero. Na incidência rasante o ângulo θ será diferente de zero, nesse caso os fotoelétrons percorrem um caminho maior, $d/\lambda \cos\theta$, em relação a uma incidência normal, cujo caminho era d/λ . Uma medida com geometria de incidência rasante é mais sensível à superfície e a intensidade dos picos no espectro é reduzida (LUTH, 2001).

Por fim, o terceiro processo está relacionado com a ejeção do fotoelétron do material. Unindo os resultados dos três passos, a fotocorrente será expressa por (LUTH, 2001; HUFNER, 2013):

$$(8) \quad I(E, \mathbf{k}) \cong \sum_i m_{fi}^2 Y \delta_k(E_f - E_i - h\omega) \delta_d(E - E_f(\mathbf{k})) \times F(E_i) T(k_{\parallel}, E) \delta_k(\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{g})$$

em que $F(E_i)$ é a função de Fermi, que garante que o estado inicial esteja ocupado. $T(k_{\parallel}, E)$ é a taxa de transmissão dos fotoelétrons. $E\delta_D$ é a mesma delta de Dirac do passo 1 (equação 4). Com base na teoria do processo de fotoemissão apresentada, é possível serem obtidas informações e interpretações na prática através do espectro de fotoemissão oriundo de todo esse processo (LUTH, 2001). As informações sobre os átomos presentes na amostra são obtidas através da análise da energia de ligação dos

fotoelétrons gerados durante o processo de fotoemissão. Essa análise pode ser feita através da equação do efeito fotoelétrico ou através da aproximação de Koopman.

Na Figura 13 são apresentados os níveis de energia de um sólido que foram interpretados por um espectrômetro como um espectro de fotoemissão. Vale ressaltar que no espectro de XPS, os picos se referem aos fotoelétrons que saíram de uma camada, e de um átomo, específico.

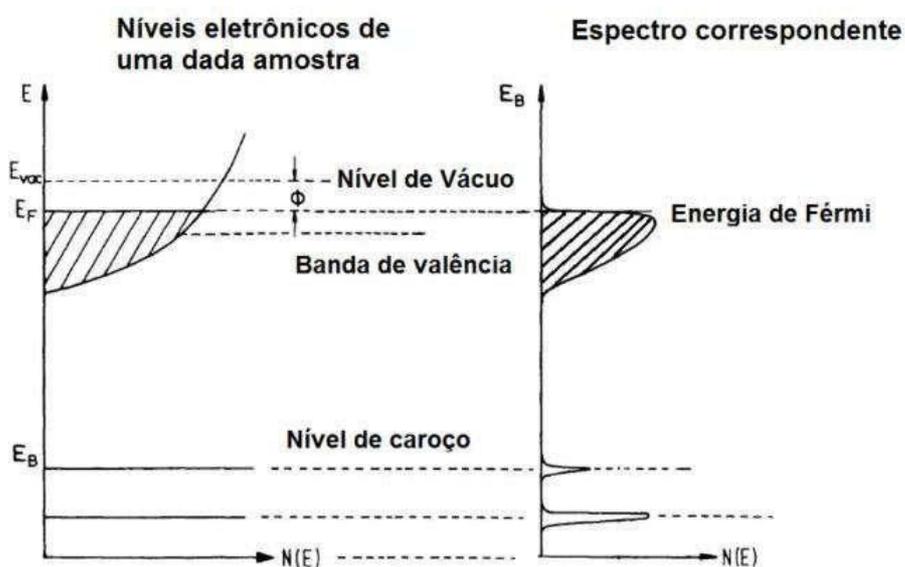


Figura 13 – Níveis eletrônicos a partir do núcleo até o nível de vácuo, passando pelo nível de Fermi (esquerda) e o correspondente espectro de XPS (direita).

2.3. Métodos teóricos e experimentais de Difração de raios X

A difração de raios X é um processo decorrente de uma dispersão coerente em que a mudança de comprimento de onda é muito pequena, de modo que a interação pode ser considerada elástica. Nesse tipo de interação, o fóton muda apenas a sua trajetória após a colisão, porém mantém a mesma fase e a mesma energia da radiação incidente (DA SILVA, 2020; JENKINS & SNYDER, 1996; KAPLAN, 1978).

De forma geral, pode se dizer que o fenômeno da difração de raios X ocorre

quando a radiação incidente possui um comprimento de onda comparável ao espaçamento entre os elementos da rede i.e., dos átomos que compõem o material analisado e que possuem algum ordenamento geométrico seja de curto alcance, como em materiais amorfos, seja de longo alcance como em uma estrutura cristalina. Nestes casos, é possível observar combinações de ondas eletromagnéticas oriundas do processo de espalhamento que criam um padrão de interferência espacial (difração) que reflete informações sobre a geometria (distribuição atômica) do material estudado (CULLITY & STOCK, 2001).

Max Von Laue, por volta de 1912, concebeu as formulações iniciais sobre como realizar a difração de raios X utilizando uma estrutura cristalina como rede tridimensional periódica. Antes de descrever o método de Laue é necessário fazer algumas considerações teóricas sobre redes periódicas no espaço dos vetores de onda ou espaço recíproco .

Em geral, no cenário de Laue, a rede no espaço dos vetores de onda é gerada por meio de translações de três vetores base não-coplanares \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 , \mathbf{b}_3 , que geram sítios \mathbf{K} (rede recíproca). Será adotada neste trabalho a notação dos vetores recíprocos em termos dos vetores base da estrutura cristalina subjacente no espaço direto (espaço euclidiano):

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) / (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3);$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) / (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3);$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) / (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3).$$

É importante destacar que os vetores base da rede recíproca são perpendiculares ao plano definido por dois vetores base da rede direta. Por exemplo, o vetor \mathbf{b}_1 , por definição, é perpendicular ao plano formado pelos vetores base \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 . Além disso, o vetor \mathbf{b}_1 possui dimensão de (comprimento)⁻¹ (ex: medida em Å⁻¹), ou seja, o recíproco da dimensão de comprimento. De fato da definição dos vetores base da rede recíproca o numerador tem dimensão de área (produto vetorial) e o denominador tem dimensão de volume (produto misto). Com base nas informações anteriores se obtém uma relação importante entre os vetores base da estrutura cristalina e os vetores base da rede recíproca, sendo este processo expresso pelo produto escalar:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

Essas informações serão importantes para o desenvolvimento de conceitos mais à frente.

O método de Laue é uma das formulações possíveis da difração de raios x por materiais cristalinos, sendo este caracterizado pelo uso de um feixe colimado de raios x de espectro contínuo, em que a detecção é feita por meio de sensor, sobre o qual são obtidas as chamadas “manchas de Laue” (Figura 14). Em última análise as “manchas de Laue” correspondem a uma Transformada de Fourier da estrutura cristalina. Desta forma, para se ter ideia da geometria da última basta que seja feita uma transformada de Fourier inversa .

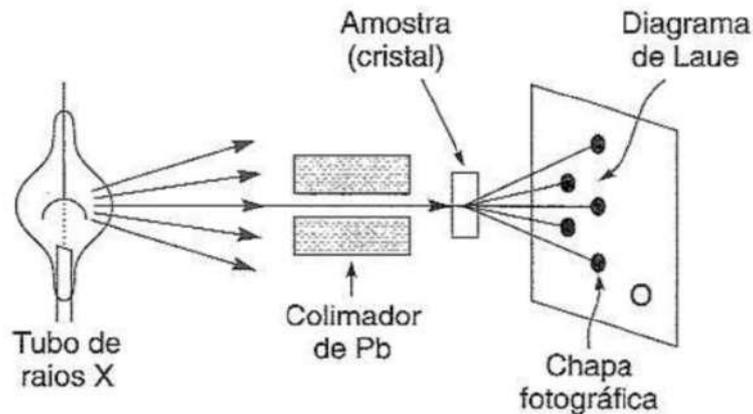


Figura 14 - Esquema pictórico do dispositivo para difração de raios X. Fonte: Nussenzveig (2013).

Ao considerar um feixe colimado de raios X incidente sobre um cristal, este pode ser representado por uma onda plana (NUSSENZVEIG, 2013):

$$v_0(\mathbf{r}) = Ae^{i\mathbf{k}\hat{u}_0 \cdot \mathbf{r}}$$

Este feixe espalhado pelos átomos que compõem o cristal, geram ondas esféricas que se superpõem. Ao somarmos todas as contribuições, obtém-se uma onda total. É importante salientar que apenas as ondas para os quais os raios espalhados de todos os pontos da rede interferiram de forma construtiva ou parcialmente construtiva serão observados (Figura 15).

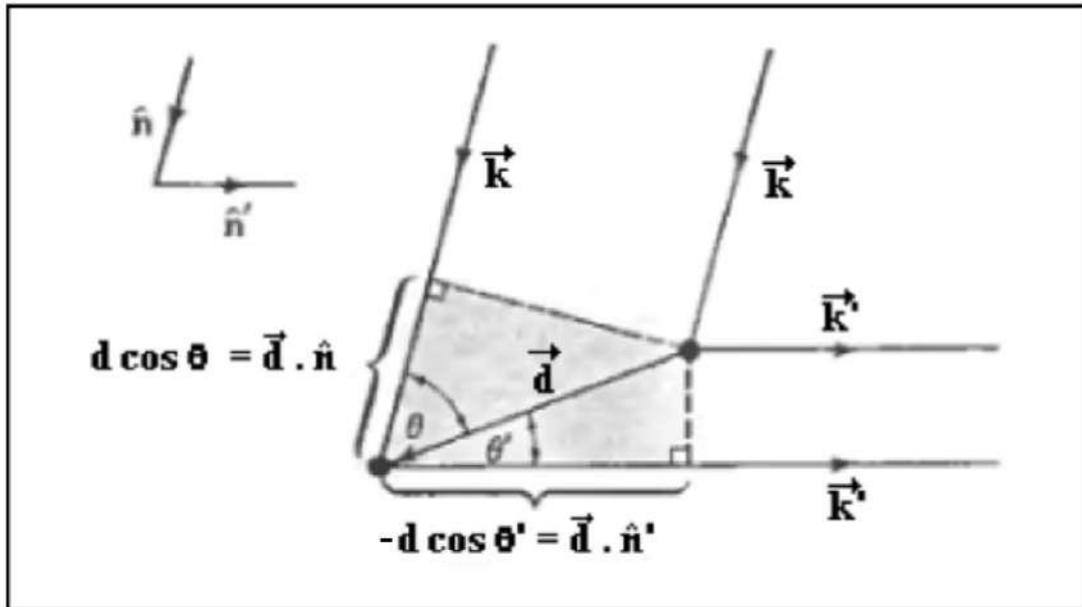


Figura 15 - Ilustração da diferença de caminho para raios espalhados a partir de dois pontos separados por uma distância “d”. Fonte: Ashcroft, 1976.

Observando os feixes incidentes em dois pontos da rede e os respectivos processos de espalhamento a diferença de caminho é dada por:

$$\mathbf{d} \cdot \mathbf{n} - \mathbf{d} \cdot \mathbf{n}'$$

Quando a diferença entre os caminhos é um múltiplo inteiro do comprimento de onda, os feixes espalhados interferem construtivamente seguindo:

$$\mathbf{d} \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{n}') = m\lambda$$

multiplicando ambos os lados por $2\pi / \lambda$, é possível re-escrever a condição de interferência construtiva como:

$$\mathbf{d} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m$$

Considerando agora a rede de sítios espalhadores, têm-se que eles podem ser descritos pelos vetores base que descrevem a rede cristalina $\mathbf{R} = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3$ gerando $\mathbf{R} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m$, onde m e os m_i são inteiros. Vale ressaltar que o vetor de onda de espalhamento $(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ em princípio pode pertencer à rede recíproca. Se este for o caso, $\mathbf{R} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = m_1h + m_2k + m_3l$. Sendo h, k, l inteiros, o lado direito da equação anterior também será inteiro resultando que podemos escrever:

$$\exp(i\mathbf{R} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}')) = 1.$$

Como conclusão temos que, caso o vetor de onda de espalhamento seja um vetor da rede recíproca (\mathbf{H}), a difração de raios X fornecerá uma “mancha de Laue” quando ocorrer uma interferência construtiva.

Sendo o espalhamento elástico e ocorrendo interferência construtiva,

$H = |\mathbf{k}' - \mathbf{k}|$ ou $k = |\mathbf{k} - \mathbf{H}|$ pode ser escrito como:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{H} = H/2 .$$

Essa última equação nos diz que para que haja interferência construtiva na difração de raios X a componente do vetor de onda incidente da radiação na direção de um vetor da rede recíproca deve ser igual à metade do módulo deste. Dessa maneira, um vetor de onda incidente irá satisfazer a condição de Laue se, e somente se, sua extremidade estiver situada sobre um plano bissetor perpendicular a um vetor \mathbf{H} da rede recíproca. Tais planos são chamados de planos de Bragg (Figura 16). O plano de Bragg associado a um pico particular de difração na formulação de Laue é identificado portanto por um vetor da rede recíproca (perpendicular ao plano) e faz parte de uma família de planos paralelos da rede direta responsáveis pelo pico de difração na formulação de Bragg (conforme trataremos a seguir).

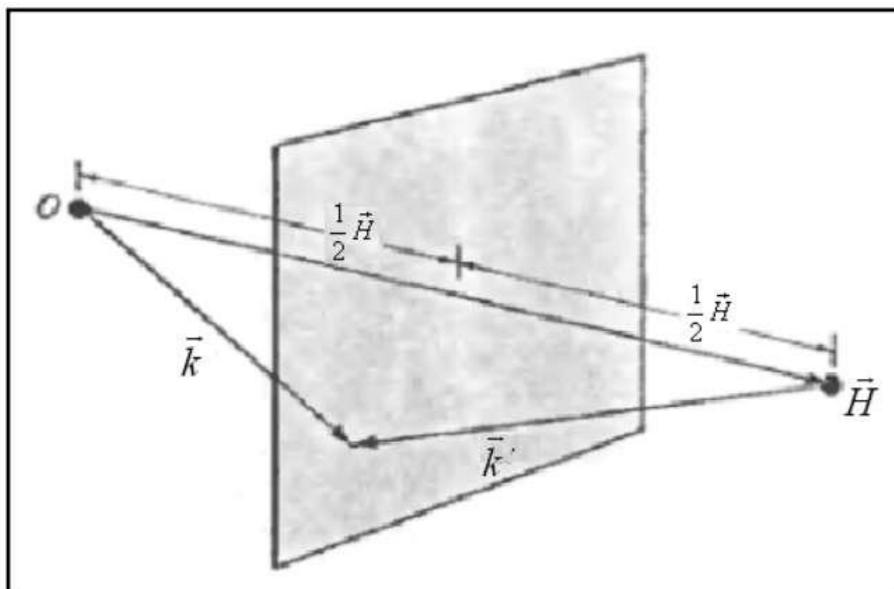


Figura 16 - Ilustração gráfica da condição de Laue. Fonte: Ashcroft, 1976.

Uma construção bastante instrutiva para visualização da condição de difração foi proposta por Ewald. Ela consiste em representar, no espaço da rede recíproca

conjuntamente os vetores de onda incidente e espalhada, ilustrando a condição de Laue. Tal construção é denominada de construção de Ewald (Figura 17).

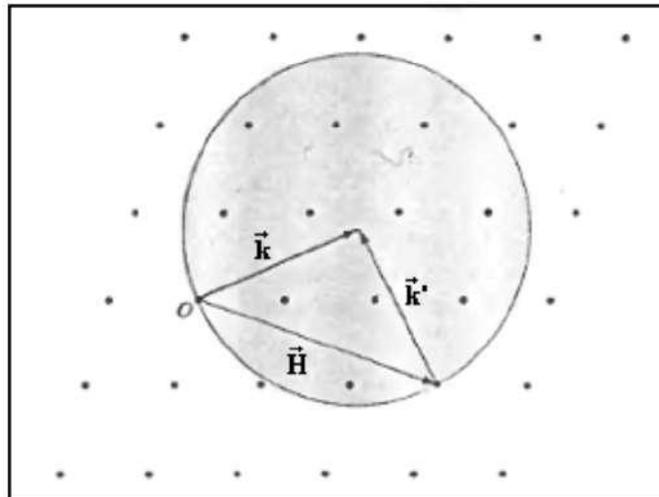


Figura 17 - Representação da esfera de Ewald. Fonte: Ashcroft, 1976.

Nela um ponto da rede recíproca é eleito como uma origem. A partir desta origem, traça-se o vetor de onda incidente k , e na sua extremidade fica localizado o centro da esfera de Ewald (ou esfera de reflexão) que possui raio k . Então, existirá um vetor k' que irá satisfazer a condição de Laue se, e somente se, existir um ponto da rede recíproca na superfície da esfera, de forma que os vetores representados formem um triângulo fechado. Neste caso, existirá interferência construtiva quando o vetor de espalhamento for igual ao vetor de rede recíproca H (Figura 17).

Em 1912, Friedrich e Knipping usando um dispositivo experimental conseguiram obter resultados que confirmaram as previsões de Laue e o caráter das ondas eletromagnéticas dos raios X. Posteriormente, William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg, desenvolveram uma nova metodologia de observação de difração de raios X através do que se conhece como radiação X monocromática. Os Braggs utilizaram da variação dos ângulos de incidência (por rotação do cristal) até que fosse possível obter os máximos principais. Com base nessas condições foi possível mostrar que as condições de Laue podem ser interpretadas como se fossem reflexões espaciais dos raios X em planos (planos de Bragg). Conforme Nussenzveig (2013), seguindo essas condições, para que haja interferência construtiva entre essas “reflexões espaciais dos raios X” e a “reflexão” correspondente de um plano vizinho com distância d , é preciso que a diferença de caminho $2d\sin\theta$ seja um múltiplo inteiro de

comprimentos de onda da radiação incidente, λ (ou seja, $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$) (Figura 18). É possível mostrar que a condição de Bragg é equivalente às condições de Laue.

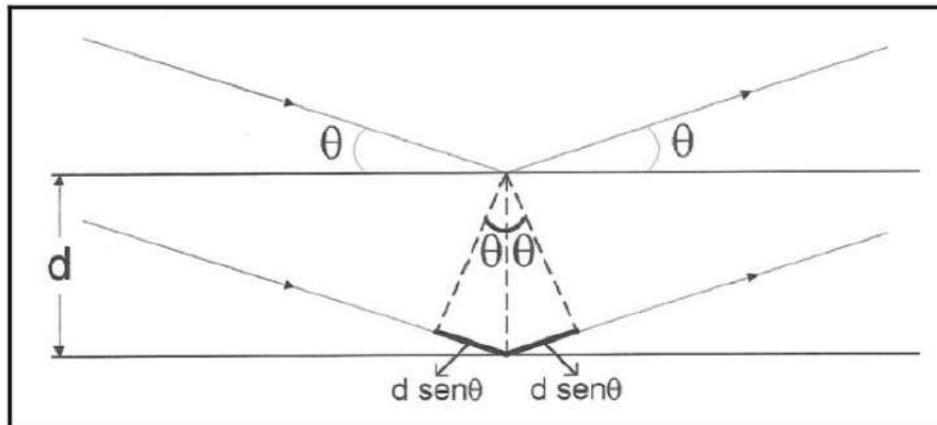


Figura 18 – Representação ilustrativa da Lei de Bragg. FONTE: CULLITY & STOCK, 2001.

Na Figura 18 têm-se que “d” é a distância interplanar para um conjunto de planos paralelos. Para definir um plano cristalino precisamos de no mínimo três pontos de rede não colineares. Isto pode ser feito a partir da interseção do plano com cada um de três eixos cristalinos definidos. O plano então pode ser determinado fornecendo-se a coordenada da interseção com cada eixo em função dos vetores da base, \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 . Para os casos em que o plano é paralelo ao eixo de coordenadas, toma-se a interseção como se dando no infinito (NUSSENZVEIG, 2013). Assim, em uma estrutura cristalina é extremamente importante fazer referência a planos de átomos, seja para estudos de difração de raios X, seja para conhecimento de orientação cristalográfica. Nesses casos, os planos cristalográficos são definidos pelos chamados índices de Miller.

Pode-se provar que para qualquer família de planos separados pela distância “d”, existem vetores perpendiculares aos planos que podem ser usados para definir os últimos. Esses vetores são vetores da rede recíproca conforme definido anteriormente. Os índices de Miller são uma notação utilizada em cristalografia para definir os menores vetores de onda do espaço recíproco que identificam famílias de planos cristalográficos. Na prática existe um esquema simples para definir os índices de Miller. 1) Definem-se eixos cristalográficos por meios das coordenadas cartesianas x, y, z; 2) tomam-se as intersecções do plano cristalográfico em questão com os eixos coordenados em unidades de parâmetro de rede; 3) Adota-se o recíproco das intersecções reduzindo-as aos menores inteiros. Os índices obtidos representados por parênteses, (hkl),

representam os índices de Miller. Uma família de planos equivalentes é representada pelos mesmos números, no entanto entre chaves, i. e., $\{hkl\}$.

Outro conceito fundamental na descrição de qualquer sólido cristalino é a rede de Bravais (Figura 19), a qual é caracterizada pela especificação de todas as operações rígidas (ex: translação, rotação, etc...) que preservam a distância de todos os pontos de rede e que transformam a rede nela própria (ASHCROFT, 1976) a partir do ponto de vista de simetria. Essas operações em Física do Estado Sólido são descritas matematicamente pela chamada Teoria de Grupo Discretos. As operações que o grupo de simetria de uma rede cristalina apresenta são, grosso modo, descritas por (1) translações por meio de vetores, (2) operações que fixam um ponto particular da rede e (3) operações sucessivas do tipo (1) e do tipo (2) (XAVIER e SARVEZUK, 2017).

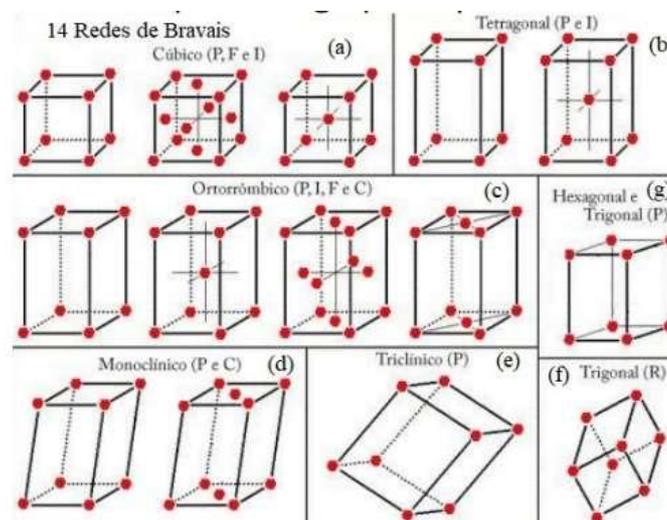


Figura 19 – As 14 redes de Bravais encontradas na natureza que formam sete sistemas cristalinos: a) cúbica b) tetragonal c) ortorrômbico d) monoclinico e) triclínico f) trigonal g) hexagonal. FONTE: ASHCROFT (1976).

Aqui é válido salientar que na difração de raios X, as variáveis λ , n e θ da lei de Bragg ($n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$) são conhecidas, uma vez que a radiação utilizada deve ser monocromática (único comprimento de onda), o ângulo θ pode ser medido no padrão de difração (difratograma) e o número n é característico de cada plano cristalográfico do cristal. Desta forma, a distância “ d ” passa a ser o único valor não determinado (KAHN, 2000). O valor das distâncias interplanares são como assinaturas características próprias de cada substância ou material, tal como índices de refração, densidade, ângulo óptico e outras constantes.

Cada pico de um difratograma representa a intensidade da radiação difratada por um conjunto de planos cristalinos que possuem a mesma distância interplanar. O padrão difratométrico de um material cristalino pode ser entendido, então, como um conjunto de picos individuais cujos parâmetros (intensidade, posição, largura, forma e área) são dependentes do tipo de átomos e de sua posição no agrupamento atômico repetitivo que forma um cristal. Dessa forma, o difratograma funciona como uma impressão digital que permite a identificação das fases cristalinas da amostra (CULLITY & STOCK, 2001; FORMOSO, 1984).

Na metodologia para obter os espectros de Bragg para difração de raios X, o cristal em forma de pó é montado sobre uma plataforma giratória que permite variar o ângulo de incidência θ . Este foi o método desenvolvido para este trabalho, em que consiste em ajustar o difratograma obtido através de diversos difratogramas padrões que permitem relacionar a estrutura cristalina estudada com estruturas conhecidas (LUTTEROTTI, 2019; ZHOU et al, 2018; ANIS et al, 2018; CORREA et al.; 2017). É importante destacar que os padrões de DRX são constituídos por picos de difração em diferentes posições angulares. Eles se formam por um escaneamento do ângulo incidente e de detecção (2θ) dos feixes de raios X que incidem sobre a amostras. O método Rietveld consiste na aplicação matemática do método dos mínimos quadrados para refinar os perfis teóricos dos picos de difração até que esses perfis estejam muito próximos dos perfis experimentais (XAVIER e SARVEZUK, 2017). Outros métodos similares conhecidos são: 1) o método de Laue; 2) o método do cristal girante; 3) método do pó ou método de Debye-Scherrer.

2.4. Métodos teóricos e experimentais de espectroscopia Raman

Quando uma radiação monocromática de frequência ω_0 incide em um material pode ocorrer espalhamentos coerentes ou incoerentes. O espalhamento Raman é um fenômeno de espalhamento de luz por moléculas (ou sólidos) caracterizado pelo processo inelástico, ou seja, espalhamento incoerente, em que a frequência emitida pode ser maior ou menor que a radiação incidente. É importante ressaltar que esta diferença de energias corresponde, em geral, a energias de transição vibracional molecular ou de sólidos.

A espectroscopia Raman vibracional é um processo de terceira ordem em teoria de perturbação na interação radiação e matéria. Quando uma molécula se encontra em

um estado fundamental, ao interagir com o fóton passa para um estado virtual com a formação de um par elétron-buraco. Uma das partículas (elétron ou buraco) ou ambas podem interagir com a rede do material excitando uma vibração molecular (fônon). Em seguida, ocorre a aniquilação do par elétron-buraco com a emissão de um fóton espalhado de energia menor do que o fóton inicial. Nesse caso temos que as linhas dos espectros correspondentes a estes fótons são chamadas de linhas Stokes (QUIRICO, 2003).

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_0 - \Delta E \quad , \text{ em que } \Delta E > 0. \quad (1)$$

Um outro processo possível é quando o material fornece energia vibracional para o par elétron-buraco. Nesse caso, o fóton espalhado tem energia maior do que o fóton incidente. Os espectros correspondentes são chamados de espectros anti-Stokes (QUIRICO, 2003).

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_0 + \Delta E \quad , \text{ em que } \Delta E > 0. \quad (2)$$

Quanto ao espalhamento Rayleigh, ao final da interação fóton-matéria, o fóton emitido possui o mesmo estado de energia que tinha inicialmente, esse processo representa o processo de espalhamento elástico. A representação ilustrativa dos processos mencionados são esquematizados na Figura 20.

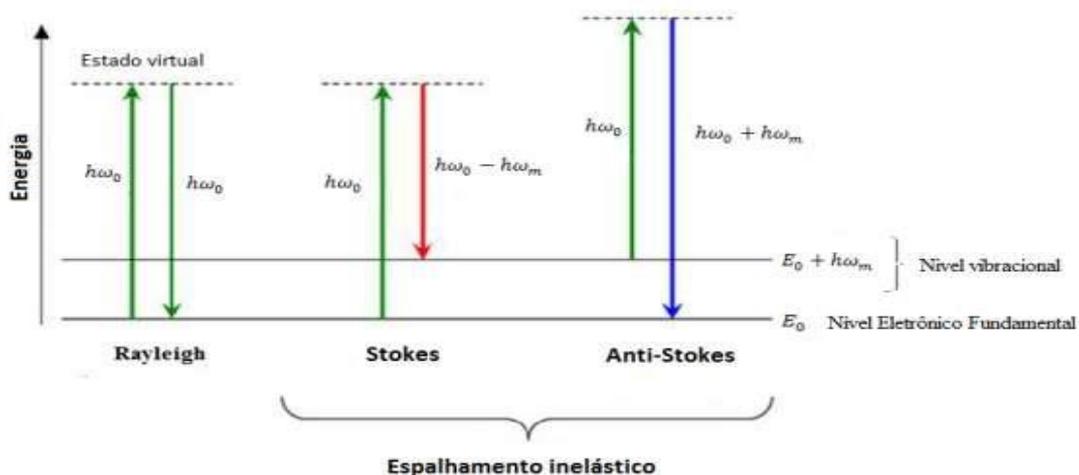


Figura 20 - Demonstração do esquema geral dos possíveis processos de espalhamento.

No presente trabalho é válido salientar que os dados obtidos através da espectroscopia Raman possuem alta resolução espacial (micrômetros), além de serem obtidos de forma rápida e não invasiva. (SKOOG et al, 2002; NASDALA, 2004). Ela é uma técnica analítica pela qual é possível averiguar moléculas formadas por átomos

fundamentais usados na composição estrutural da vida como Carbono (C), Hidrogênio (H), Oxigênio (O), Fósforo (P), enxofre (S), também conhecidos como “CHONPS” e outras moléculas, a partir de grupos moleculares presentes na amostra a ser analisada (NASCIMENTO-DIAS, 2020). Além disso, é possível sugerir e atribuir a composição estrutural mineralógica presente na amostra.

Os grupos moleculares possuem vários modos de vibração que correspondem aos estados de energia vibracionais específicos da molécula. Dessa maneira, através do μ Raman é possível medir níveis vibracionais de uma molécula, identificando assim os modos de forma quase inequívoca.

Os picos ou bandas obtidos no espectro Raman possuem intensidade proporcional ao número de moléculas de volume excitado, dentre outros fatores. Dessa maneira, com os padrões adequados, é possível, além de identificar, também quantificar as espécies moleculares presentes no objeto analisado.

Basicamente, para se realizar medidas através da técnica de μ Raman são necessários três componentes: uma fonte de luz de excitação, um sistema dispersivo capaz de decompor a radiação espalhada pela amostra e um fotodetector. Há também equipamentos não dispersivos, baseados em interferometria, como os FT-Raman no infravermelho. A técnica de espectroscopia Raman possui certas características extremamente interessantes para o estudo de materiais, tais como:

- ✓ Grande eficiência na identificação da presença de carbono nas amostras ou materiais.
- ✓ Permite a análise de níveis vibracionais cuja excitação é proibida em 1ª ordem e que são invisíveis por FTIR.

Para o desenvolvimento de análises e estudos de meteoritos através da técnica de Raman é possível realizar medidas a partir de dois tipos de metodologias:

- ✓ A primeira é através da comparação dos espectros obtidos das amostras de meteoritos com espectros adquiridos a partir de amostras de minerais puros, verificando se há variações na posição e na forma dos picos.

✓ A segunda abordagem concentra-se nas bandas atribuídas à presença de carbono (Bandas G e D), uma vez que elas quantificam o estado de grafitação e fornece informações a respeito do grau de metamorfismo experimentado pelo meteorito (QUIRICO, 2003).

Por fim, as limitações desta análise residem na: 1) coexistência da fluorescência com sinal Raman. A fluorescência por ser um processo de primeira ordem em teoria de perturbação possui intensidade muito maior do que o sinal Raman. Assim, se os dois sinais coexistem na mesma região espectral, a fluorescência pode obliterar o sinal Raman. 2) Intensidade baixa ou alta dispersão do sinal Raman. Nesse caso, os espectros do objeto que estão a ser analisadas, possuem uma relação sinal-ruído grande. 3) O modo vibracional não é Raman-ativo.

2.5. Métodos teóricos e experimentais de absorção por FTIR

A espectroscopia na região de infravermelha pode ser baseada no processo de absorção óptica em moléculas. Em geral, quando um material é exposto à radiação infravermelha, transições roto-vibracionais podem ocorrer. Essas transições acontecem quando a frequência da radiação infravermelha incidente é próxima a frequência de vibração das moléculas que constituem o material. A faixa de energia do espectro eletromagnético que corresponde a radiação infravermelha está compreendido em três regiões: 1) infravermelho próximo (*NIR*, sigla em inglês), 2) infravermelho médio (*MIR*, sigla em inglês) e 3) infravermelho distante (*FIR*, sigla em inglês) (Tabela 3).

Tabela 3 - Regiões espectrais no infravermelho.

Faixas	λ (μm)	Nº de onda (cm^{-1})	Frequência (THz)	Energia (eV)
Próxima (NIR)	0,78	12.800	380	1,6
	2,5	4000	120	0,5
Mediano (MIR)	2,5	4000	120	0,5
	50	200	6,0	0,02
Distante (FIR)	50	200	6,0	0,2
	1000	10	0,3	0,002

Um espectro de infravermelho é uma apresentação em duas dimensões das características de absorção de uma molécula que aparece como bandas ou picos e podem ser descritos em termos de três variáveis: posição, intensidade e forma. O eixo da abscissa (eixo x) corresponde às posições onde as bandas aparecem e são expressas

geralmente em termos de comprimento de onda (λ) em micrômetros (μm) ou módulo do vetor de onda (k) em cm^{-1} que é mais usado. A conversão de comprimento de onda para número de onda é dada pela expressão:

$$k (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\mu\text{m})} \times 10^{-4}$$

A intensidade é dada pela quantidade de energia absorvida pela amostra ao ser exposta à radiação infravermelha que é proporcional ao número de moléculas que interagem com a radiação absorvida. A intensidade é dada em termos de transmitância (T) que mede a razão da potência radiante transmitida (I) pela potência radiante incidente (I_0). A intensidade pode ser também dada em absorbância (A) que é usada em análises quantitativas.

Transmitância $T = I/I_0$

Absorbância $A = \log (1/T) , A = -\log (I/I_0)$

onde I_0 é a intensidade da radiação incidente e I é a intensidade da radiação transmitida. Geralmente, o espectro é apresentado em %T, sendo assim, a absorbância é expressa como:

$$A = 2 - \log (T)$$

É válido ressaltar que por conta da absorção da radiação infravermelha resultar em vibrações nas ligações moleculares (ligações covalentes), cada grupo funcional tende a absorver na mesma frequência em que seus átomos vibram. A frequência de vibração para uma molécula, por exemplo, diatômica pode ser compreendida usando um modelo simples de oscilador harmônico.

Resumidamente, pode ser dito que o processo de vibração consiste no movimento periódico das partículas sobre o eixo que contém a mola. Dessa forma, seria possível representar este modelo de frequência de vibração pela seguinte equação:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Em que μ é a massa reduzida e a constante k é constante elástica da mola que está relacionada com o grau de interação entre os dois átomos. Para finalizar, é plausível dizer e destacar que as informações obtidas através da técnica de FTIR faz com que os correspondentes vetores de onda constituam assinaturas do grupo, permitindo a identificação das respectivas ligações químicas.

3. MATERIAIS

3.1. Meteorito Marciano Zagami

O meteorito Zagami caiu em 3 de outubro de 1962 a cerca de 1,2 km de Zagami Rock, província de Katsina, Nigéria (MARTI et al., 1995; NASCIMENTO-DIAS et al., 2021). Em 1985, a massa principal de 18 kg foi enviada primeiramente para estudos na Geological Survey of Nigeria em Kaduna, porém, a partir de 1988, quando Robert Haag (revendedor de meteoritos) obteve uma grande peça do meteorito Zagami que foi cortado e "distribuído" amplamente.

Este meteorito é classificado como acondrito diferenciado do grupo SNC (Shergotitos, Nakhlitos e Chassignitos), grupo de meteoritos que possuem muitas semelhanças indicando uma mesma origem, possivelmente marciana. Fundamentalmente, essa indicação é baseada na similaridade da composição de gases que foram detectados no interior de minerais pertencentes ao meteorito, sendo esta composição semelhante à da atmosfera de Marte. Vale ressaltar que este objeto foi o segundo meteorito encontrado contendo uma quantidade significativa de atmosfera marciana confinada em seus minerais (MARTI et al., 1995).

De modo geral, o meteorito Zagami na Figura 21, é reconhecido mais especificamente dentro do grupo SNC como do tipo Shergotito. Embora o plagioclásio do meteorito Zagami esteja agrupado com a *masquelinita devido a choques*, e em geral serem petrologicamente e quimicamente diferentes do resto dos acondritos basálticos, tanto os Shergottitos quanto o Zagami, são considerados mineralogicamente análogos aos diabásios terrestres. Basicamente, pelo que agora se conhece sobre Zagami, parece ser uma rocha heterogênea que combina diversas litologias texturalmente distintas. No geral, a sua mineralogia apresenta grãos médios, os quais aparentam ser constituídos por três tipos de litologias basálticas inter-relacionadas e com sinais de metamorfismo de

choque que levaram a formação de pequenos clastos de vidros derretidos (MCCOY et al., 1992).



Figura 21 – Foto do fragmento do meteorito Zagami

Aparentemente, essas veias finas de vidro preto foram formadas por "derramamento de cisalhamento durante o choque" (LANGENHORST e POIRIER, 2000), e poderiam conter informações recentes raras de fases de alta pressão. Todavia, o mais interessante é que no meteorito Zagami já foram encontradas evidências de incorporação ou assimilação de um antigo solo marciano previamente irradiado (HIDAKA et al., 2009). Isso, por exemplo, pode explicar variações na idade e composição isotópica inicial de diferentes litologias encontradas nele (NYQUIST et al., 2010).

O meteorito Zagami utilizado para o desenvolvimento deste projeto foi cedido pelo Museu Nacional do Rio de Janeiro (UFRJ), que nos confirmou que a amostra corresponde à mineralogia e descrição texturizada no *Meteoritical Bulletin*.

Por fim, a título de curiosidade, o meteorito Zagami foi o primeiro meteorito marciano da coleção do Museu Nacional e foi adquirido através de uma permuta por um fragmento do Angra dos Reis (jornal Estadão, 05/09/2000).

3.2. Meteorito Marciano NWA 6963

O Meteorito marciano NWA 6963, apresentado na Figura 22, foi encontrado em setembro de 2011 no Marrocos mais precisamente em Guelmim-Es-Semara e é considerada uma rocha ígnea de origem basáltica, devido à sua composição mineralógica e características de textura. Na verdade, ele é representado por numerosos fragmentos e rochas quebradas parcialmente, das quais juntas compõem aproximadamente 8 a 10 kg de meteoritos (FILIBERTO et al, 2018).



Figura 22 – Foto do fragmento do meteorito mariano NWA 6963

Este meteorito é classificado como um acondrito pertencente ao grupo SNC (Shergottitos, Nakhlitos e Chassignitos), sendo reconhecido mais especificamente como um Shergottito em meio ao grupo de meteoritos oriundos do planeta vermelho. Fundamentalmente, essa inferência foi feita com base na sua composição de massa, química mineralógica e atestada através da similaridade de compostos isotópicos de oxigênio encontrados no interior de minerais da rocha pertencente ao meteorito NWA 6963, os quais são semelhantes aos gases da atmosfera de Marte (BOYCE et al., 2012).

Para o desenvolvimento deste projeto, foi adquirido um fragmento deste meteorito com o Museu Jóias da Natureza, que confirmou a sua correspondência mineralógica e descrição texturizada no *Meteoritical Bulletin*.

4. MÉTODOS

4.1. XPS

A técnica de XPS funciona através de um equipamento composto por três câmaras: Introdução de amostras (*Load Lock*), preparação e análise (Figura 23). Especificamente, a XPS é processada na câmara de análise, em que nela estão presentes duas fontes de raios X, o analisador e o detector de elétrons. É de extrema importância enfatizar que esta técnica necessita de vácuo para poder operar, pois o livre caminho médio dos elétrons, em pressão ambiente, é muito curto devido às colisões que ocorrem com moléculas presentes no ar. Desse modo, foi utilizado durante a aquisição de dados um regime nomeado de ultra alto vácuo (UHV), o qual é possível atingir um nível de vácuo de até 10^{-10} mbar.

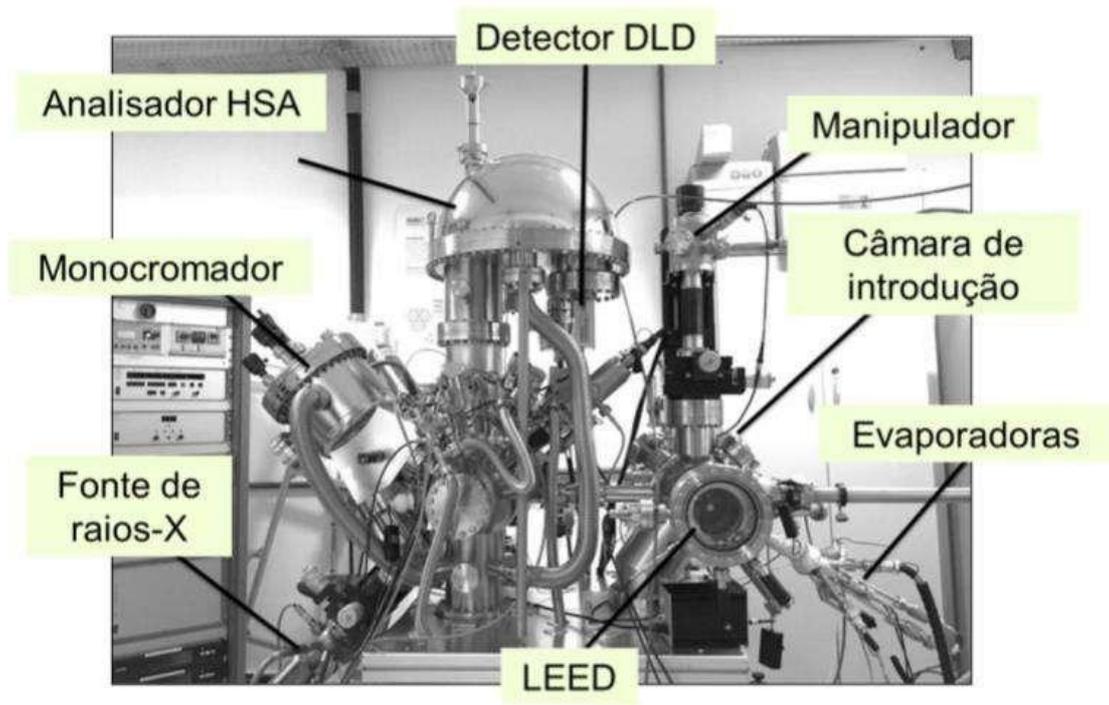


Figura 23– A Fotografia do equipamento da SPECS no laboratório do CBPF. Legenda: À esquerda, câmara de análise com fonte, monocromador, analisador e detector.

A fonte de raios X, tal como mencionado anteriormente, é um dos componentes da câmara de análises. Essencialmente, é composta por um filamento (chamado de cátodo), em que por diferença de potencial aplicado são gerados elétrons. Então, estes elétrons são acelerados contra um alvo (denominado ânodo), com voltagem de aceleração na ordem de 14 kV. Em resumo, parte dos elétrons guiados

para o ânodo são desacelerados durante a colisão e isto produz fótons de raios X contínuo de menor intensidade e de raios X característico do material do ânodo. Para a análise de amostras, linhas específicas do espectro de raios x característicos podem ser selecionadas através do monocromador. Este processo melhora a resolução dos espectros, pois reduz significativamente a largura de linhas no espectro de fotoemissão direcionada à amostra. A Tabela 4 ilustra a energia, a largura e a meia altura para os três ânodos que se encontram no equipamento utilizado.

Tabela 4 – Ânodo e as respectivas linhas, energia e largura a meia altura (resolução) de cada fonte encontrados na literatura.

Anodo linha	Energia (eV)	Largura de linha (eV)
<i>MgK_α</i>	1253	0,7
<i>AlK_α</i>	1486	0,7
<i>AgK_α</i>	2984	2,6

Por vezes nos espectros obtidos pode acontecer a sobreposição de picos, ou seja, dois picos que estão próximos um do outro podem aparecer como apenas um ou com uma espécie de “ombro” mal definido. Em geral, isto pode ocorrer entre os picos Auger-Meitner com os picos de interesse. Todavia, como os picos de Auger-Meitner sofrem deslocamentos de energia, mudando e sendo feita análise com diferentes ânodos, por exemplo, de *MgK_α* para *AlK_α*, tal problema pode ser minimizado ou até resolvido.

Outro componente do equipamento que precisa ser mencionado é o analisador. O analisador do aparelho é de deflexão esférica (HSA - Hemispherical Spherical Analyser), que faz uso desta deflexão para realizar uma retardação prévia (pass energy) por meio de lentes eletrostáticas antes dos elétrons entrarem. Na Figura 24 é apresentado um esquema ilustrativo interno do analisador da SPECS PHOIBOS 100/150. Resumidamente, os elétrons com a energia escolhida pelo analisador irão chegar até o outro lado, caso contrário serão desviados.

Deste processo o analisador, que é composto por duas metades de cascas esféricas com cargas opostas e concêntricas, seleciona elétrons pela energia cinética controlando os potenciais das cascas esféricas.

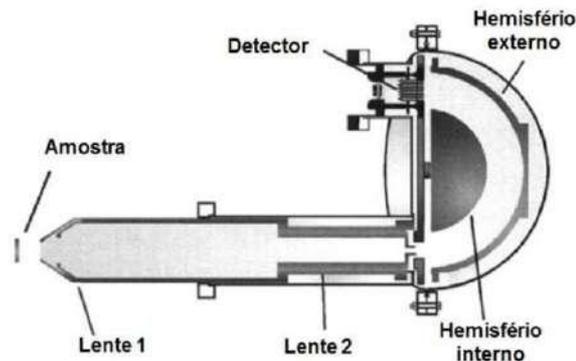


Figura 24 – HSA - Partindo da amostra passando pelas lentes eletrostáticas, até a entrada da casca esférica, onde o elétron será selecionado através da trajetória até alcançar o detector.

Por fim, no outro extremo do analisador encontra-se o outro componente do XPS que é o detector DLD. Basicamente, é composto por placas de microcanais para amplificar o sinal recebido, e uma leitura que consiste de uma linha de atraso. Com o uso de duas redes rodadas de 90° os sinais elétricos detectados por essa grade são convertidos em pixels para formar o espectro. Um desenho esquemático do funcionamento deste detector extraído do manual SPECS é apresentado através da Figura 25.

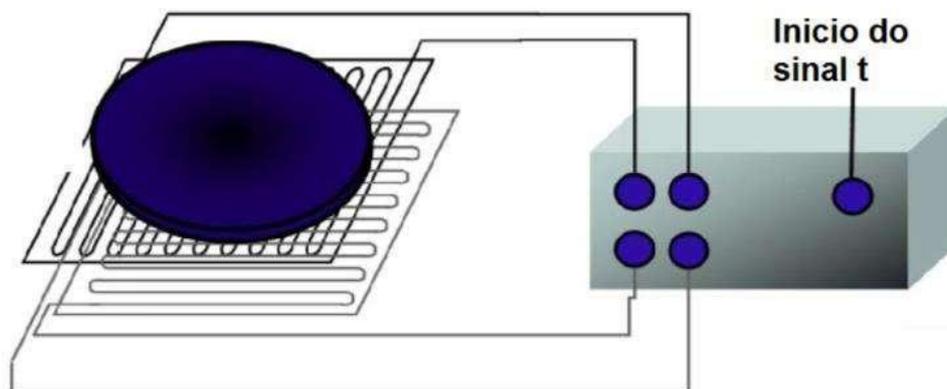


Figura 25 – Esquema do detector DLD retirado do manual SPECS Delay Line Detector.

Assim, os espectros são gerados pelo aparelho por meio desses procedimentos técnicos e processos físicos descritos. Resumidamente, o processo será iniciado com a radiação eletromagnética oriunda da fonte de raios X atingindo a superfície da amostra, ocasionando em seguida a ejeção de fotoelétrons, os quais são selecionados

por faixa de energia através do analisador, que ao final chegam ao detector. A Figura 26, mostra ilustrativamente uma representação de todos esses processos descritos durante a realização da técnica de XPS.

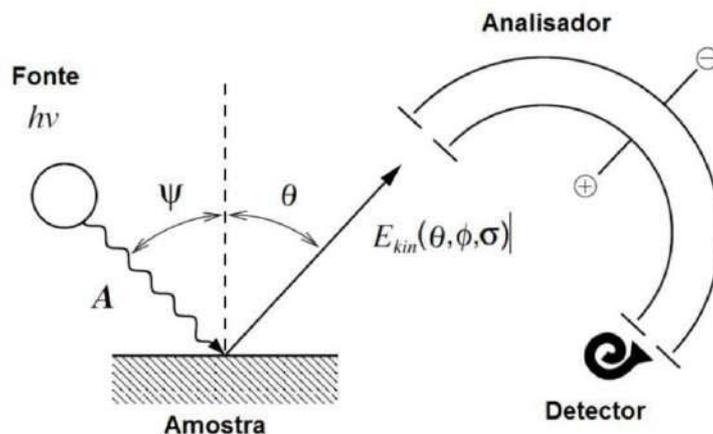


Figura 26 – Representação da realização do experimento, a partir da excitação do elétron pelo fóton, depois o caminho do fotoelétron pelo analisador até ser detectado.

4.2. Difração de raios X

O equipamento de difração de raios X, também conhecido como difratômetro, é constituído basicamente por um goniômetro, um tubo de raios X, um porta amostras onde incide a radiação e um detector cujo eixo contém a amostra e gira no plano de incidência. Em geral, a radiação emitida pelo tubo de raios X possui as linhas $K\alpha$ e $K\beta$ características do anodo. Destes são seleccionados apenas fótons referentes à linha $K\alpha$, de modo que para atenuar os efeitos da linha $K\beta$ é utilizado um filtro.

Utilizando estes parâmetros de seleção usa-se a radiação com energia dada pela linha $K\alpha$, menos energética que às da linha $K\beta$, para incidir sobre a amostra. Após a incidência na amostra ocorre o fenômeno de difração causado pelos fatores mencionados na seção anterior. A intensidade da radiação espalhada é assim medida para diferentes ângulos de espalhamento.

De modo geral, os difratômetros mais comuns apresentam geometria Bragg-Brentano. Nessa geometria o goniômetro e o suporte da amostra são acoplados de forma que quando o eixo da fonte gira de um ângulo Θ , simultaneamente o eixo do detector que coleta os dados da difração desloca-se de 2Θ , conforme esquema representado na Figura 27.

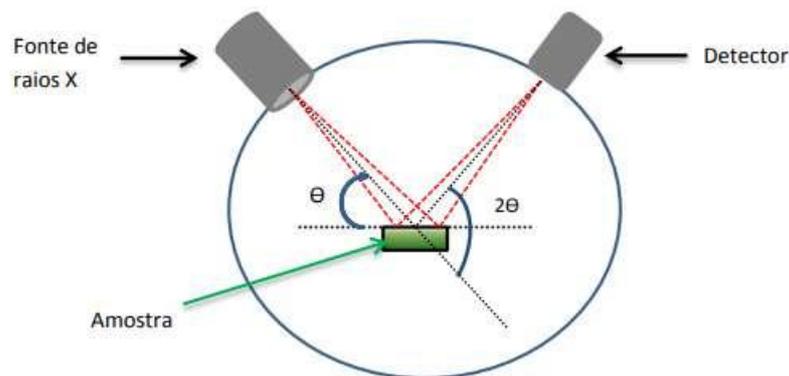


Figura 27 – Representação ilustrativa de um difratômetro.

Os dados apresentados nesta dissertação foram obtidos no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Química da UFJF. O difratômetro utilizado é do modelo D8 Discovery, fabricado pela Bruker. Seu sistema é composto por um tubo de raios X com anodo de cobre ($\lambda = 1,5518 \text{ \AA}$), um filtro de níquel e um detector Lynxeye.

Uma medida preliminar é feita para identificar os picos de maior destaque. Essa identificação é importante para que o programa de aquisição Diffrac.Eva v3 possa calcular o tempo de aquisição necessário. A intensidade da radiação difratada foi obtida para ângulos de espalhamento entre 10° e 90° , com passo de varredura de $0,02^\circ$, e tempo de aquisição de 2,5 s por passo. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

4.3. μ Raman

As medidas de Raman foram conduzidas através de um equipamento Raman Confocal Bruker Senterra acoplado a um microscópio Olympus (objetivas 10X, 20X, 50X e 100X), disponível no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), conforme mostrado na Figura 28.



Figura 28– A Fotografia do equipamento do Raman Confocal Bruker Senterra na UFJF.

Os fragmentos de meteoritos foram analisados no microscópio (Figura 29), incididos por um laser 633 nm através de uma lente objetiva de 20X. A potência de saída foi de 20 mW e o tempo de integração da medida de 10 s, com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

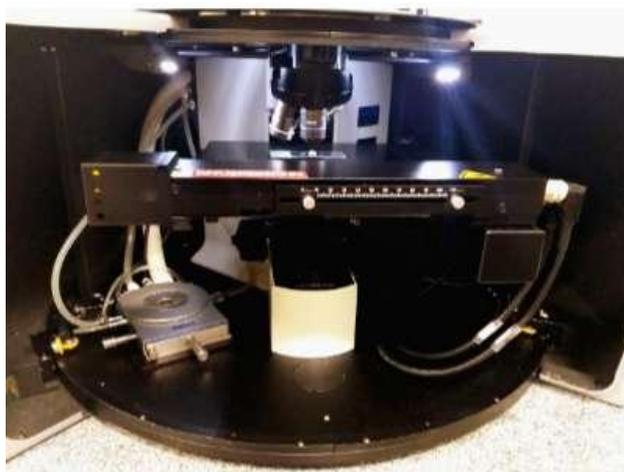


Figura 29 – Microscópio acoplado ao espectrômetro Raman

O programa OriginPro 8 foi utilizado para ajustar e realizar a deconvolução dos picos registrados nos espectros. A interpretação dos espectros Raman consistiu em compará-los com espectros de minerais puros, identificando os picos semelhantes ao mesmo tipo de vibração. Dessa forma, os espectros obtidos foram comparados com os bancos de dados das plataformas RRUFF e Handbook of Raman Spectra para identificação dos modos vibracionais.

4.4. FTIR

Os equipamentos de infravermelho que se baseiam na obtenção de dados por FTIR, operam através de um princípio chamado interferometria. Basicamente, o traçado do caminho óptico neste tipo de equipamento produz diversos sinais em forma de ondas que são detectadas e depois lidas por um espectrômetro (Figura 30). Em geral, os espectros gerados pela instrumentação de FTIR são gráficos de intensidade *versus* frequência, por apresentarem claramente as bandas vibracionais de grupos funcionais.

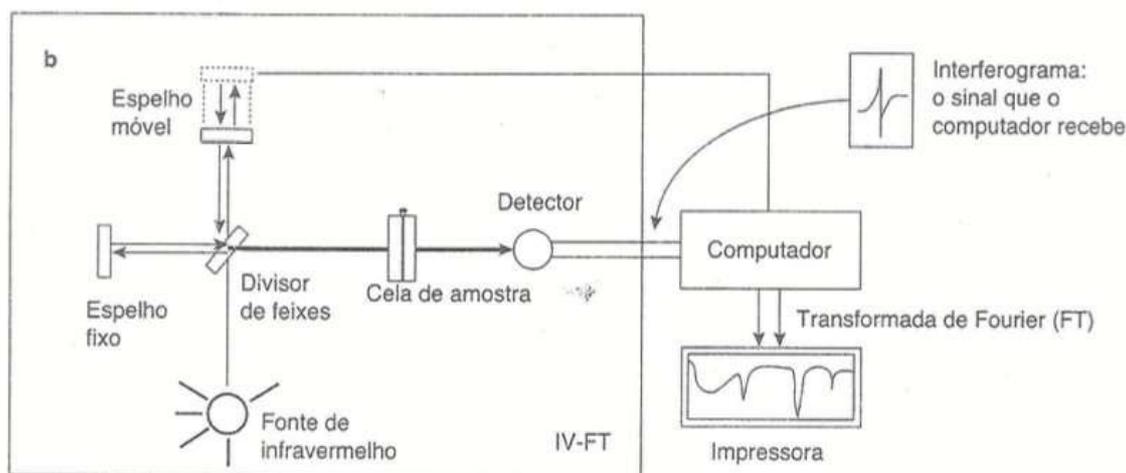


Figura 30 – Modelo representativo de um FTIR.

Um espectrômetro infravermelho é composto basicamente por: i) uma fonte de radiação infravermelha, ii) um dispositivo óptico responsável pela análise do feixe de radiação infravermelha e iii) um detector. Em um espectrômetro de infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR), a radiação eletromagnética contendo todos os comprimentos de onda de interesse ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) é emitida de uma fonte cerâmica de alta intensidade ou por lâmpada halógena.

Dentre as vantagens de um equipamento de FTIR está a produção de interferogramas em pouquíssimo tempo, sendo possível guardá-los e sobrepor cada um deles. Este tipo de procedimento permite obter espectros com uma razão aprimorada de

sinal/ruído.

A obtenção destes dados é feita através, inicialmente, pela emissão da radiação gerada pela fonte. Posteriormente, a energia emitida atravessa um espelho posicionado em um ângulo de 45° em relação ao feixe emitido, para funcionar como uma espécie de divisor de feixes. Desse modo, a radiação inicial é separada em dois feixes perpendiculares a este divisor, em que parte segue na direção original, enquanto outro é desviado em uma direção a 90°. O feixe desviado na direção de 90°, segue uma trajetória para um espelho fixo, sendo este refletido de volta para o divisor de feixes. O feixe que não sofreu desvio vai no sentido e ao encontro de um espelho móvel, em que este também é refletido para o divisor de feixes. Quando os dois feixes se encontram, a recombinação pode gerar interferências construtivas ou destrutivas.

Assim, com base neste processo o equipamento gera o espectro de infravermelho, sendo válido salientar que o espectro apenas é produzido quando a interferência entre os feixes é construtiva ou, fisicamente falando, quando o número do comprimento de onda é um número inteiro (1, 2, 3 e etc...). Quando isto acontece, o padrão de interferência resultante é digitalizado e suas informações são utilizadas na composição de um espectro da intensidade da luz em função da diferença de caminhos ópticos.

Neste trabalho foi utilizado o espectrômetro infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (Alpha II, Bruker Optics, Ettlingen, Alemanha). Os espectros da amostra foram coletados em condições ambientais na faixa entre 4000-400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e adquirido através de uma média de 128 varreduras. Além disso, foi utilizado o Hyperion 3000-VORTEX 70. Este equipamento possui um acessório de refletância total atenuada por diamante (ATR) e o software OPUS (v. 6.5, Bruker Optics, Ettlingen, Alemanha) foi usado para controle instrumental e para aquisição espectral.

A análise do fragmento de meteorito Marciano seguiu alguns procedimentos/protocolos, os quais foram elencados e explicados. Primeiramente, foi preparada uma pastilha contendo apenas brometo de potássio (KBr). Este tipo de material possui uma janela de transmissão de 100% na faixa do número de ondas (4000-400 cm^{-1}) para FTIR.

Com base nisto foi realizada uma medida para a obtenção do espectro de infravermelho apenas da pastilha de KBr. O objetivo desta medida é retirar qualquer contribuição negativa ou impureza que eventualmente possa estar presente no aparelho ou no KBr utilizado. Dessa forma, os resultados obtidos contendo o analito desconsideram essas possíveis contribuições durante as medidas. O brometo de potássio,

nesse caso, age como “branco”. Posteriormente, toda essa informação será subtraída do espectro final.

Preparo da pastilha

O Kbr empregado na análise foi previamente seco em uma estufa a aproximadamente 150 °C e mantido em um dessecador para evitar contaminações e umidade. Uma pequena quantidade do sal seco foi macerada, com o auxílio de um almofariz de ágata e um pistilo, até a obtenção de um fino pó. Este pó foi adicionado a um pastilhador de metal e levado à uma prensa manual na qual uma força é aplicada até o medidor da prensa atingir um valor ideal de pressão que é mantida por aproximadamente 5 minutos para a formação de uma pastilha fina, translúcida e homogênea. A pastilha então é inserida no porta amostras e levada para a análise no aparelho de infravermelho.

5. Resultados comentados

5.1. XPS

Utilizando XPS foram obtidos os dados, cujas medições foram realizadas com a fonte de Al. Ao serem efetuadas, as medidas apresentaram um forte efeito de carga e na Figura 31 mostra um deslocamento de cerca de 47 eV. Desta forma, foi necessário o uso de um neutralizador, ou seja, um *flood gun*. Os espectros de levantamento foram realizados com energia de passagem de 50 eV e 1 eV de passo. Espectros de alta resolução para os picos foram realizados com energia de passagem de 15 eV, passo de 0,05 eV e para os mesmos espectros foram feitas mais de uma varredura.

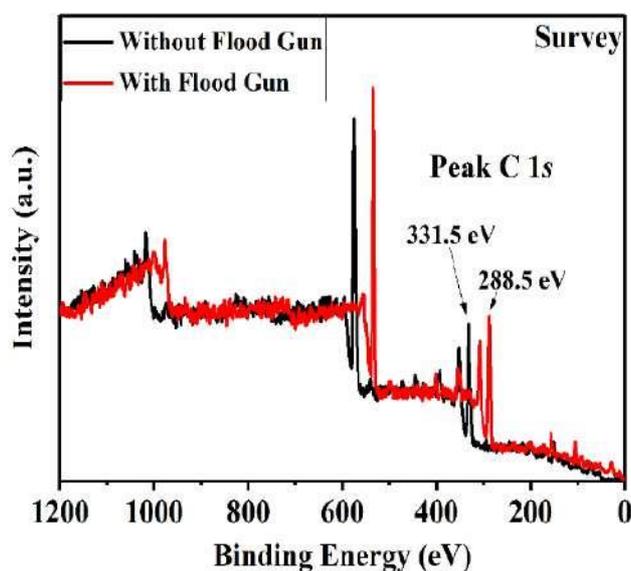


Figura 31 - Espectro XPS do meteorito Zagami. Legenda: Espectro obtido com e sem *flood gun*.

Os resultados de XPS na Figura 32 mostram espectros de alta resolução e a presença de picos de Fe 2p, Cu 2p, Mg KLL, Ca 2p, Si 2p, C 1s e O 1s. A análise de espectros foi feita primeiro calibrando o pico de referência (284,8 eV para C 1s). Em segundo lugar, os elementos foram identificados e rotulados. Em seguida, subtraindo-se o fundo ao pico mais intenso de cada elemento presente, obtivemos a posição, largura total na metade do máximo, área corrigida, massa e concentração atômica relativa. Esses detalhes são mostrados na Tabela 5.

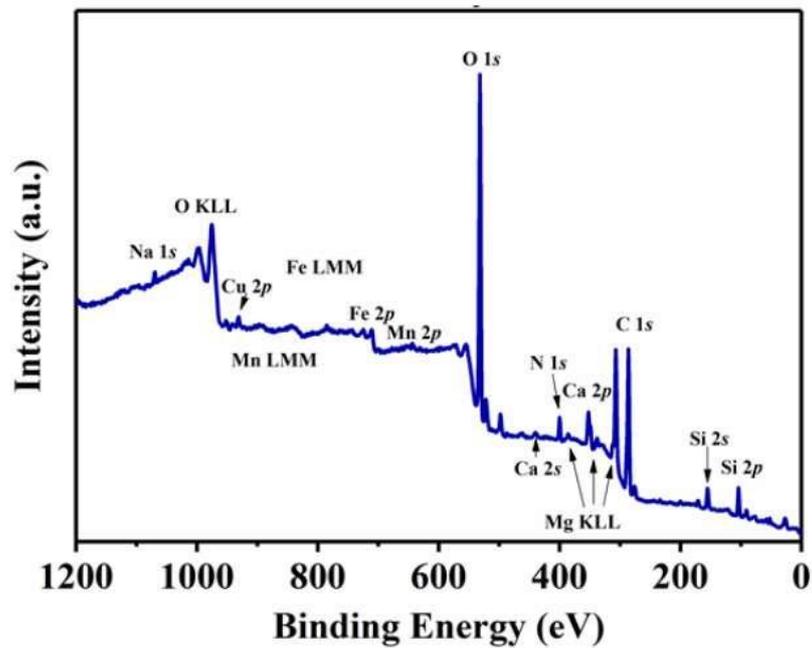


Figura 32 - Espectro XPS do meteorito Zagami.

Tabela 5 - pico mais intenso de cada elemento presente, massa e concentração atômica relativa

Name	Position	FWHM	$\frac{Area}{(RSF * T * MFP)}$	% Mass Conc	%At Conc
O 1s	530.80	3.041	13136.3	37.466	36.496
C 1s	284.80	3.305	17960.5	38.456	49.899
Si 2p	102.80	2.477	2887.61	14.457	8.023
Cu 2p	929.80	4.179	139.538	1.581	0.388
Na 1s	1067.80	2.761	173.948	0.713	0.483
N 1s	398.80	2.684	1280.99	3.198	3.559
Fe 2p	708.80	5.947	414.753	4.129	1.152

Através da análise de alta resolução do pico de carbono e oxigênio na Figura 33, foi possível fornecer algumas atribuições sobre o carbono e o oxigênio presentes no meteorito marciano. Ambos os elementos detectados parecem ter origens diferentes (endógena e exógena), mas sendo C 1s compostos por CC (Jana, et al, 2014) e / ou C = O (Jeong, et al .; 2008), e segundo Shukla et al. ., (2001) O1s compostos por MOx (M pode ser um qualquer metal) e C = O (Jeong, et al .; 2008).

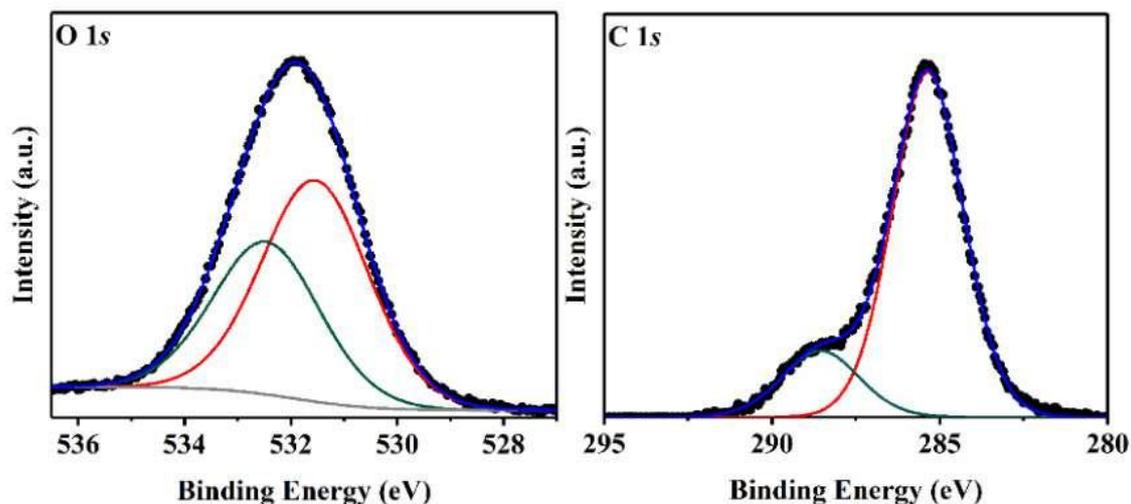


Figura 33 - Espectro de alta resolução de XPS da região do Oxigênio e do Carbono do meteorito Zagami.

5.2. Difração de raios X

A difração de raios X (XRD, sigla em inglês) é uma técnica analítica rápida usada principalmente para a identificação de minerais cristalinos. Usando esta técnica foi obtido o difratograma do meteorito marciano Zagami mostrado na Figura 34.

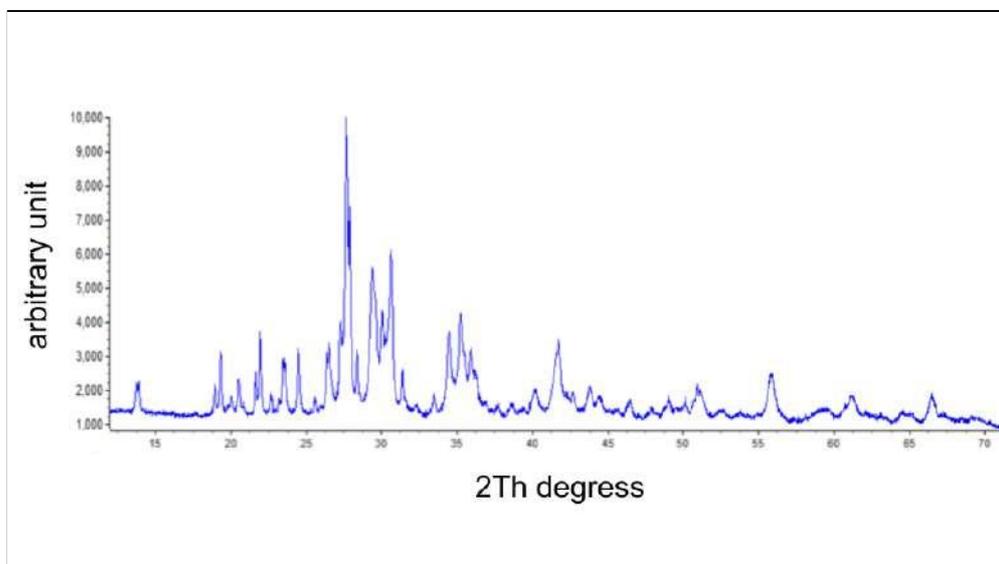


Figura 34 – Difratograma obtido do meteorito marciano Zagami

Analisando o difratograma usando o software Topas 2.0 da Bruker, foram detectados os minerais: quartzo, olivina, faialita, augita e ferrossilita. As representações da identificação de cada mineral são mostradas nas Figuras 35.

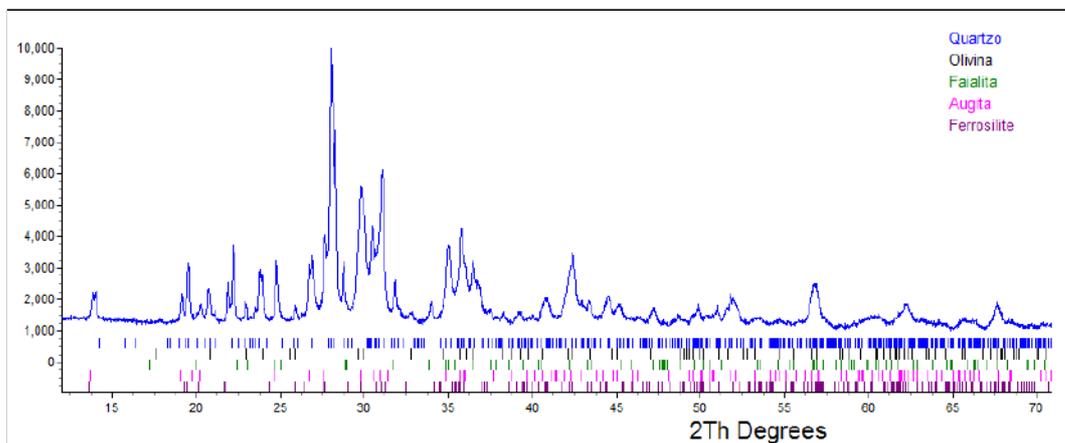


Figura 35 – Comparativo do difratograma obtido do meteorito marciano Zagami. Legenda: os dados comparativos de minerais detectados são representados por diferentes linhas (linha azul para quartzo, linha preta para olivina, linha verde para fayalita, linha rosa para augita, linha roxa para ferrossilita).

5.3. Raman

A coleta de um bom espectro requer um tempo de aquisição que varia de apenas alguns segundos para minerais com boa resposta Raman (quartzo e hematita) ou alguns minutos para minerais com sinal Raman fraco ou muito ruidoso (por exemplo, alguns espectros sobrepostos entre minerais). Os efeitos de fluorescência podem ser evitados selecionando um comprimento de onda de excitação de laser adequado. Vale ressaltar que alguns picos de deslocamento Raman podem ser produzidos por conta do aquecimento de peças metálicas durante a aquisição dos resultados.

Em diversos estudos a espectroscopia Raman (ANDÒ e GARZANTI, 2014) é caracterizada como uma técnica complementar particularmente poderosa, bastante eficaz e de bom tempo de aquisição de dados (ANDÒ e GARZANTI, 2014). As informações químicas preciosas para diversas pesquisas podem ser obtidas rapidamente, em amostras de grãos e diretamente em meteoritos sem a necessidade de preparação do

material. Assim, é possível avaliar a técnica de Raman como quali-quantitativa para a química (WANG et al. 2004; BERSANI et al. 2010), como também complementar na identificação de minerais, tais como Piroxênios e alguns outros.

Os espectros de Raman dos meteoritos marcianos Zagami e NWA 6963 foram adquiridos entre as faixas de 200 a 1300 cm^{-1} . Apesar de o Raman não ser uma técnica de visualização direta, é possível utilizá-la como método de apoio complementar na detecção de minerais em meteoritos quando combinada com outras técnicas analíticas. Assim, serão apresentados a seguir os respectivos dados obtidos dos meteoritos Zagami e NWA 6963 no laboratório de Luz Síncrotron (LNLS) e no departamento de Química da UFJF.

5.2.1. Meteorito marciano Zagami

A análise do meteorito marciano Zagami, foi realizada através da variação da posição pontual do feixe por regiões da amostra. Na figura 36 é apresentado o espectro de Raman obtido do Zagami, em que foram detectados picos nas faixas de 325 cm^{-1} , 376 cm^{-1} , 395 cm^{-1} , 535 cm^{-1} , 664 cm^{-1} , 1014 cm^{-1} .

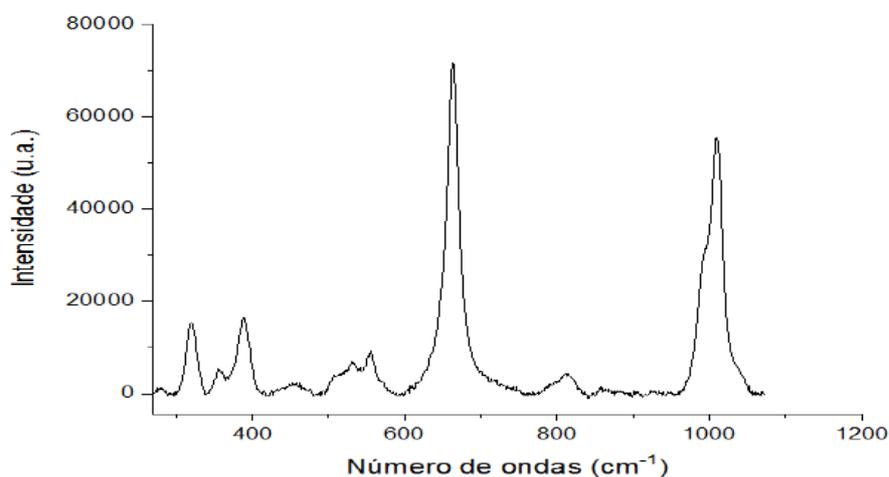


Figura 36 – Espectro Raman obtido do meteorito Zagami no LNLS

Com base nos picos do espectro do meteorito Zagami foi feita a comparação com o espectro de um mineral puro denominado Hedenbergite [$\text{CaFe}^{+2}\text{Si}_2\text{O}_6$]. Este tipo de metodologia, também conhecida como análise comparada, foi utilizada para atribuir e caracterizar a presença deste mineral na amostra. As semelhanças entre os espectros

podem ser vistas através da Figura 37 e a similaridade entre as bandas obtidas na Tabela 6.

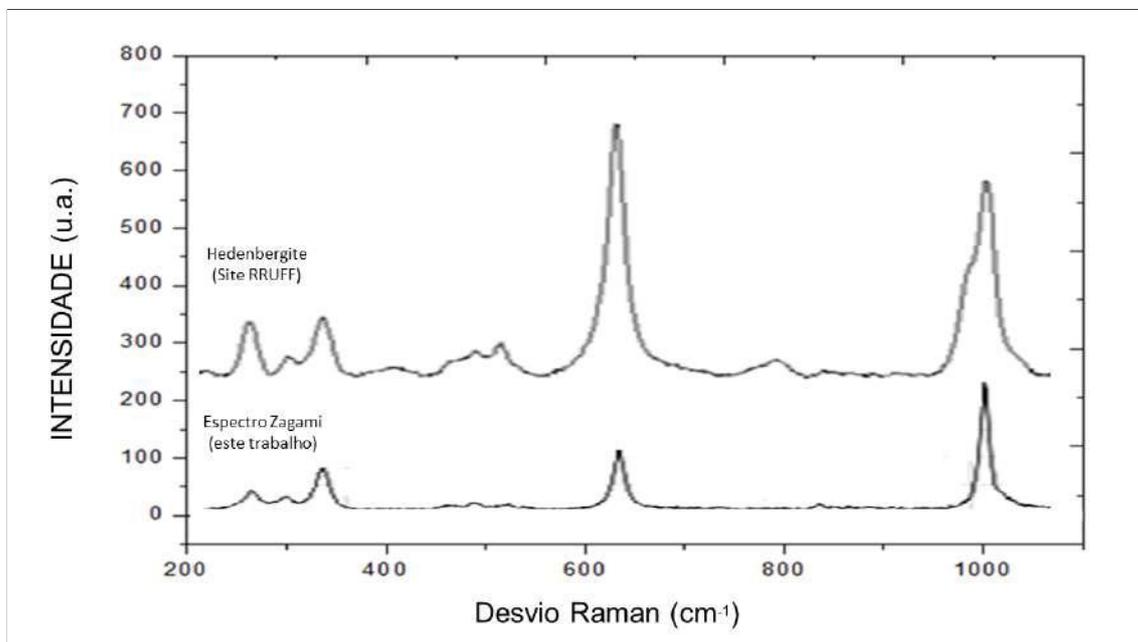


Figura 37 – imagem comparativa entre os espectros do meteorito Zagami e o mineral puro de Hedenbergite.

Tabela 6 – Comparativo entre os números de onda do Hedenbergite e do Zagami

NÚMERO DE ONDA ESPERADO	
Este trabalho	Hedenbergite
325	326
376	380
395	395
535	-
664	665
1014	1014

Na Figura 38 o espectro do meteorito Zagami é apresentado e seus respectivos picos representativos são compostos pelas frequências 220 cm^{-1} , 290 cm^{-1} , 325 cm^{-1} , 400 cm^{-1} , 666 cm^{-1} , 1014 cm^{-1} e 1328 cm^{-1} .

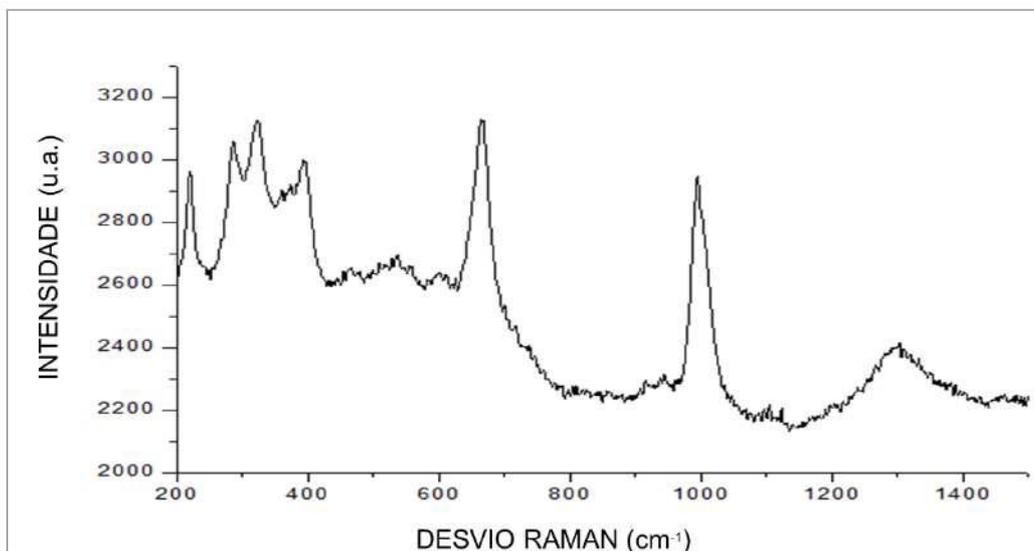


Figura 38 – Espectro Raman obtido do meteorito Zagami no LNLS

Com base na comparação entre os dados obtidos e os espectros de referência de minerais puros de Hedenbergite e da Hematita tentou-se caracterizar o espectro obtido. Na Figura 39 é possível constatar semelhanças entre o espectro obtido com os minerais puros. Além disso, esta combinação de dois minerais presentes em um mesmo espectro pode ser atribuída a um possível intercrescimento entre ambos os minerais por conta da sobreposição de alguns picos como 660 cm^{-1} (Hematita) e 667 cm^{-1} (Hedenbergite) ou 1005 cm^{-1} (Hematita) e 1014 cm^{-1} (Hedenbergite) ilustrados a seguir (Tabela 7).

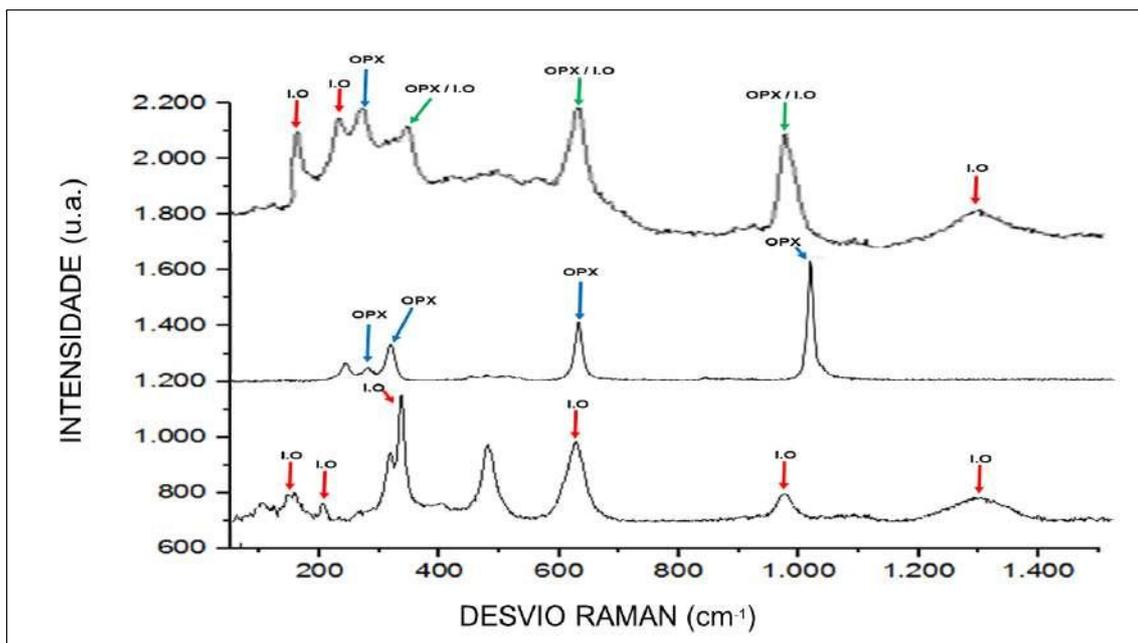


Figura 39 – imagem comparativa entre os espectros de minerais puro Hedenbergite e a Hematita
 Legenda: Hematita está representada como óxido de ferro através da sigla I.O. em inglês e Hedenbergite como piroxênio através da sigla PX.

Tabela 7 –Tabela comparativa entre os números de onda da Hematita, Hedenbergite e este trabalho.

NÚMERO DE ONDA ESPERADO		
Este trabalho	Hematita	Hedenbergite
285	290	-
325	329	326
365	-	359
395	400	390
664	660	665
1014	-	1014
1287	1300	-

Outro espectro de Raman do meteorito Zagami detectou a presença de óxido de ferro na amostra, tal como ilustra a Figura 40. Os números de onda encontrados foram 1300 cm^{-1} , 600 cm^{-1} , 660 cm^{-1} , 400 cm^{-1} , 275 cm^{-1} , e 220 cm^{-1} .

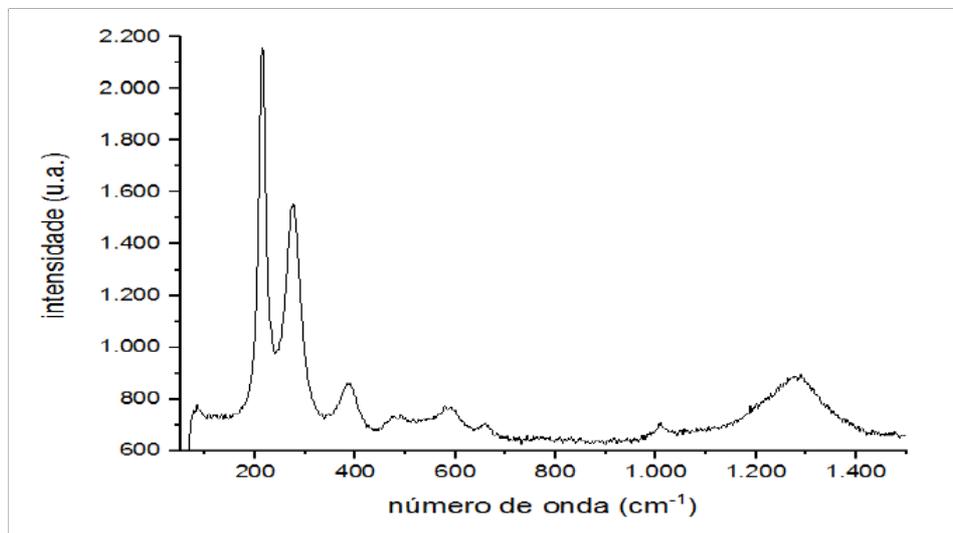


Figura 40– Espectro Raman obtido do meteorito Zagami na UFJF

Neste caso a comparação do resultado obtido foi feita com um artigo publicado por Seifert et al. (2010), em que os mesmos modos vibracionais foram detectados. Na Figura 41 o espectro resultante da análise do meteorito Zagami foi comparado com o de Seifert et al. (2010).

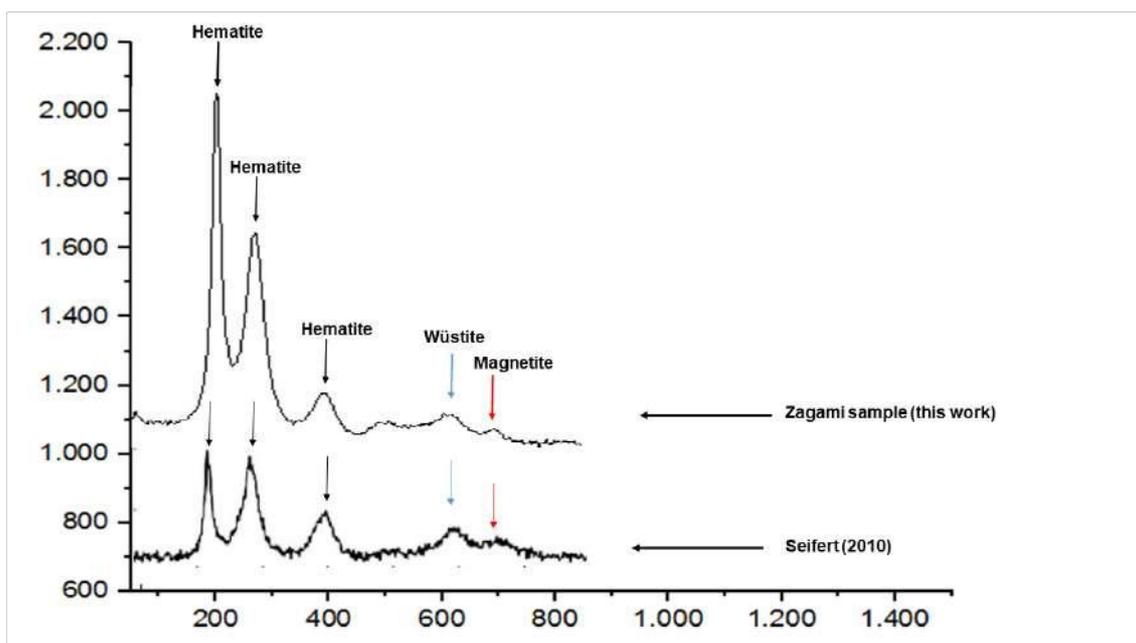


Figura 41 – Comparação entre espectro de Raman obtido por Seifert et al. (2010) e deste trabalho.

De acordo Seifert et al. (2010) a hematite, por vezes, pode ser encontrada juntamente com os minerais magnetite e wustite. Na Figura 42 é apresentado o espectro de hematite, wustite e magnetite obtido por Seifert. Os números de onda comparados estão na Tabela 8.

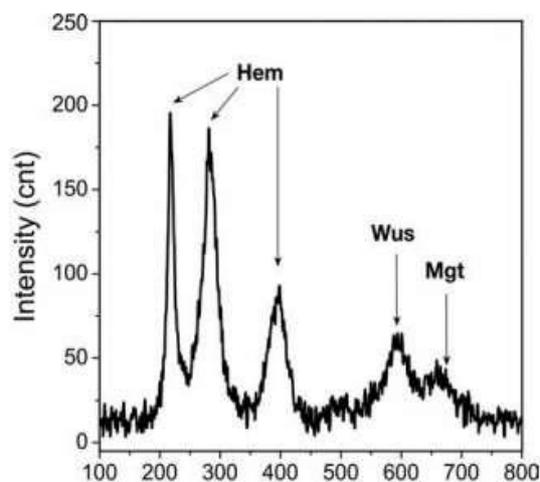


Figura 42 – Espectro Raman obtido por Seifert et al. (2010)

Tabela 8 –Comparativo entre os números de onda da Hematita, Magnetita e Wustita.

NÚMERO DE ONDA ESPERADO			
Este trabalho	Hematita	Magnetita	Wustita
215	215	-	-
274	277	-	-
386	388	-	-
590	-	-	595
657	-	655	-
1280	1300	-	-

Em geral, a banda de 1300 cm^{-1} é associada à presença de material orgânico. Este modo vibracional é caracterizado em meteoritos como banda D (desorganização do carbono), a qual é atribuída aos defeitos estruturais da rede de carbono (Brolly et al., 2015). Segundo Tuinstra e Koenig (1970) outra banda característica que aparece associada com a Banda D ocorre em 1600 cm^{-1} e é denominada como Banda G, que está relacionada ao grau de grafitação do carbono como mostra a Figura 43.

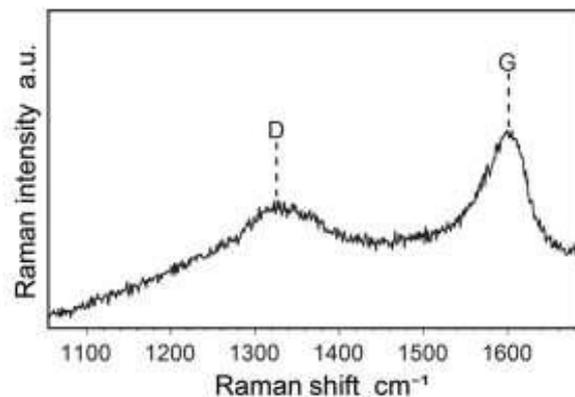


Figura 43 – Espectros Raman da bandas D e G. Legenda: apresentando as bandas de querogênio mostrando as bandas desordenadas (D) e gráficas (G). O eixo x (deslocamento Raman) está em centímetros recíprocos (cm^{-1}), e o eixo y (intensidade Raman) está em unidades arbitrárias (a.u.). A banda G representa vibrações planas de carbonos aromáticos na estrutura gráfica. Banda D atribuída a defeitos estruturais. A relação dessas duas bandas fornece informações sobre a ordem e maturidade térmica.

Todavia, não foi detectado número de onda 1600 cm^{-1} nos dados coletados e que seriam correspondentes a banda G. Desta forma, o número de onda 1300 cm^{-1} detectado pela técnica de Raman pode ser atribuído ao defeito estrutural do óxido de ferro presente na amostra. De acordo com Marshall and Olcott Marshall (2013), nesses materiais, bandas espectrais oxidadas podem ocorrer na frequência 2LO da hematita (Figura 44).

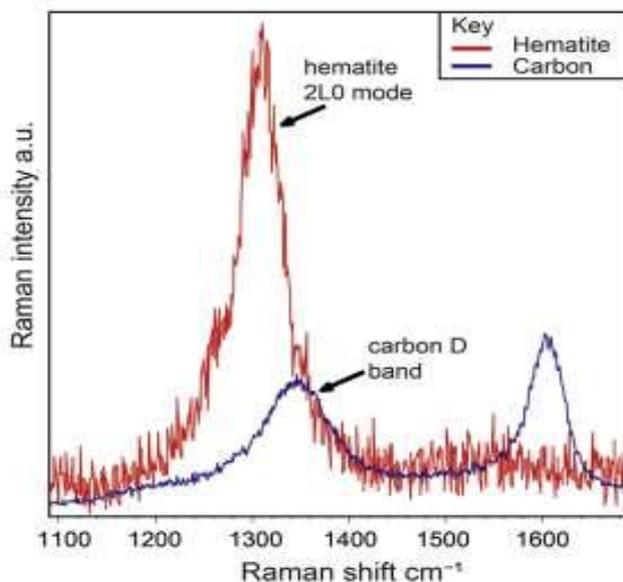


Figura 44 – Mostra os espectros Raman de hematita e espectro carbonáceo de primeira ordem sp^2 . Fonte: Marshall and Olcott Marshall (2013).

Na Figura 45 são apresentados os modos vibracionais adquiridos como resultados do espectro de Raman do meteorito Zagami. As bandas detectadas foram 325 cm^{-1} , 395 cm^{-1} , 535 cm^{-1} , 664 cm^{-1} , 1002 cm^{-1} .

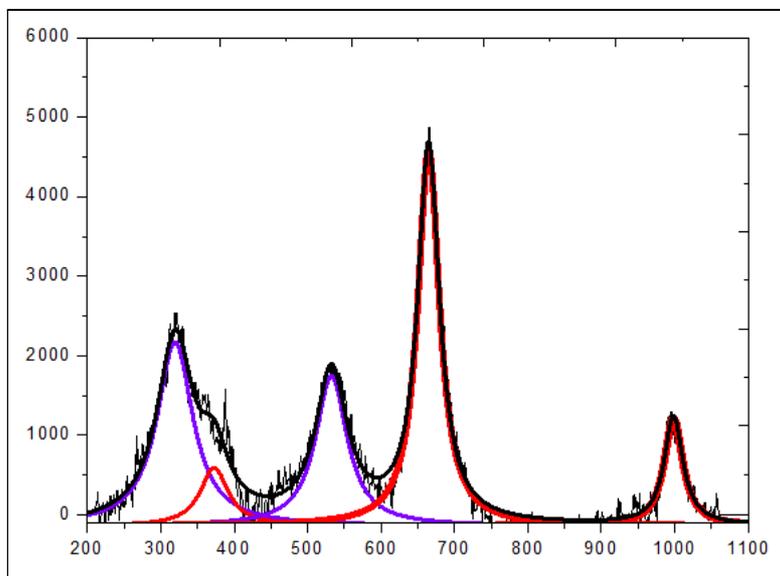


Figure 45 – Espectro Raman obtido do meteorito Zagami na UFJF

No entanto, ao realizar o aprimoramento na qualidade e resolução das curvas obtidas foi possível constatar bandas adicionais. Este procedimento é denominado deconvolução e a imagem gerada é expressa na Figura 46 já sendo utilizada para ser comparada com espectros de minerais puros do banco de dados Raman do departamento de Geologia da Universidade de Lyon (Tabela 9).

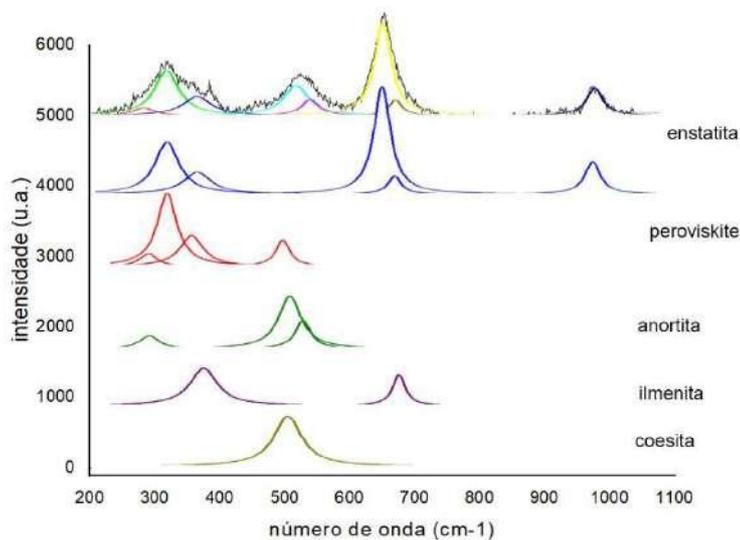


Figure 46 – imagem comparativa entre os espectros do meteorito Zagami e minerais puros.

Tabela 9 – Comparativo entre os números de onda de minerais.

NÚMERO DE ONDA ESPERADO				
Este trabalho	Enstatita	Anortita	Ilmenita	Coesita
283	-	283	-	-
320	320	-	-	-
368	369	-	370	-
524	-	-	-	525
549	549	550	-	-
663	663	-	-	-
680	-	-	680	-
1002	1002	-	-	-

O processo de aprimoramento da resolução das curvas geradas na coleta de dados pela técnica de Raman foi utilizado em outros resultados. Nas Figuras 47 e 48 foram realizadas deconvoluções de picos e seus respectivos números de onda comparados com os de minerais puros de referência do banco de dados de Raman do departamento de Geologia da Universidade de Lyon. Esses estão alocados nas Tabelas 10 e 11.

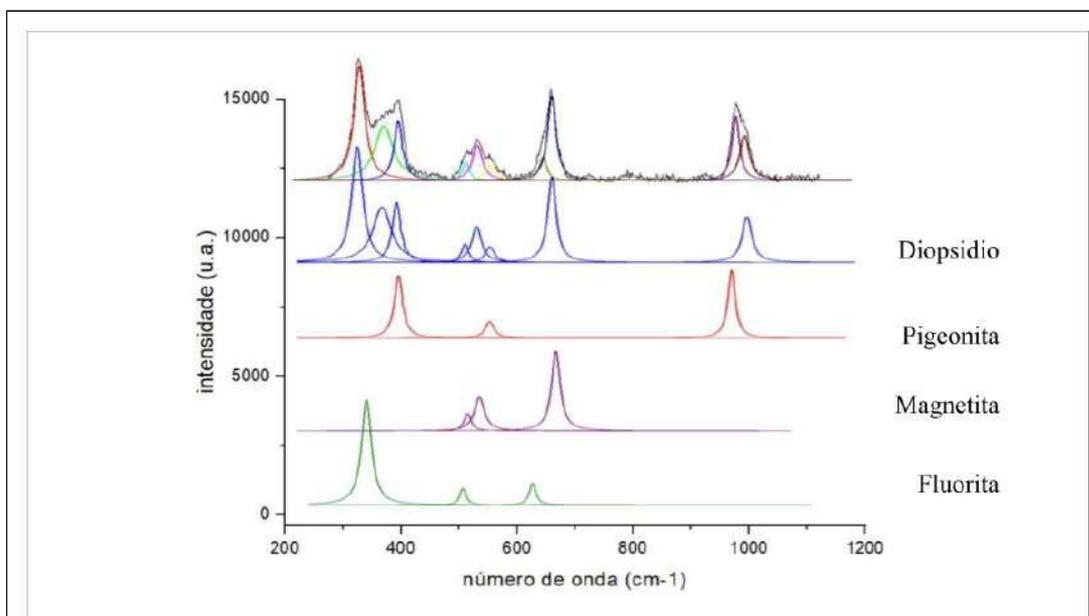


Figura 47 – Imagem comparativa entre os espectros do meteorito Zagami e minerais puros.

Tabela 10 – Comparativo entre os números de onda de minerais.

NÚMERO DE ONDA ESPERADO			
Este trabalho	Diopsídio	Magnetita	Pigeonita
283	-	283	-
320	320	-	325
368	369	-	-
523	-	525	-
549	549	550	-
663	663	655	-
680	-	-	670
1005	1008	-	1005

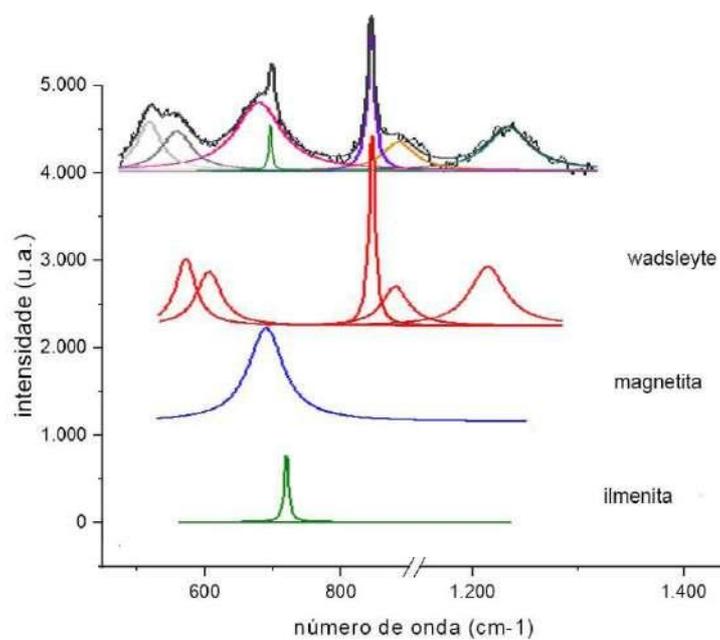


Figura 48 – Imagem comparativa entre os espectros do meteorito Zagami e minerais puros.

Tabela 11 – Comparativo entre os números de onda de minerais Wadsleyta, Magnetita e Ilmenita

NÚMERO DE ONDA ESPERADO			
Este trabalho	Wadsleyta	Magnetita	Ilmenita
550	550	550	-
583	583	-	-
660	620	665	-
680	-	-	681
725	722	-	-
780	778	-	-
920	918	-	-

5.2.2. Meteorito marciano NWA 6963

O meteorito marciano NWA 6963 foi analisado através da variação da posição pontual do feixe por regiões da amostra. Na figura 49 é apresentado um dos espectros Raman coletados em que foram detectados os picos nas faixas de 325 cm^{-1} , 376 cm^{-1} , 395 cm^{-1} , 535 cm^{-1} , 664 cm^{-1} , 825 cm^{-1} , 1012 cm^{-1} .

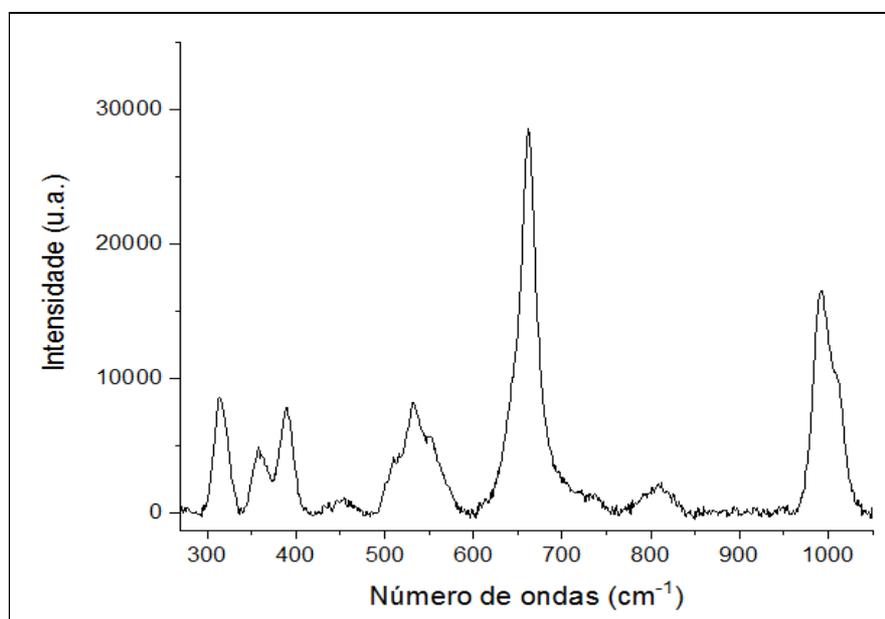


Figura 49 – Espectro do meteorito NWA 6963 no LNLS

Com base nos picos do espectro do meteorito NWA 6963 foi feita a comparação com o espectro de um mineral puro denominado Titano-Augita. As semelhanças entre

os espectros podem ser vistas através da Figura 50 e a similaridade entre as bandas obtidas na Tabela 12.

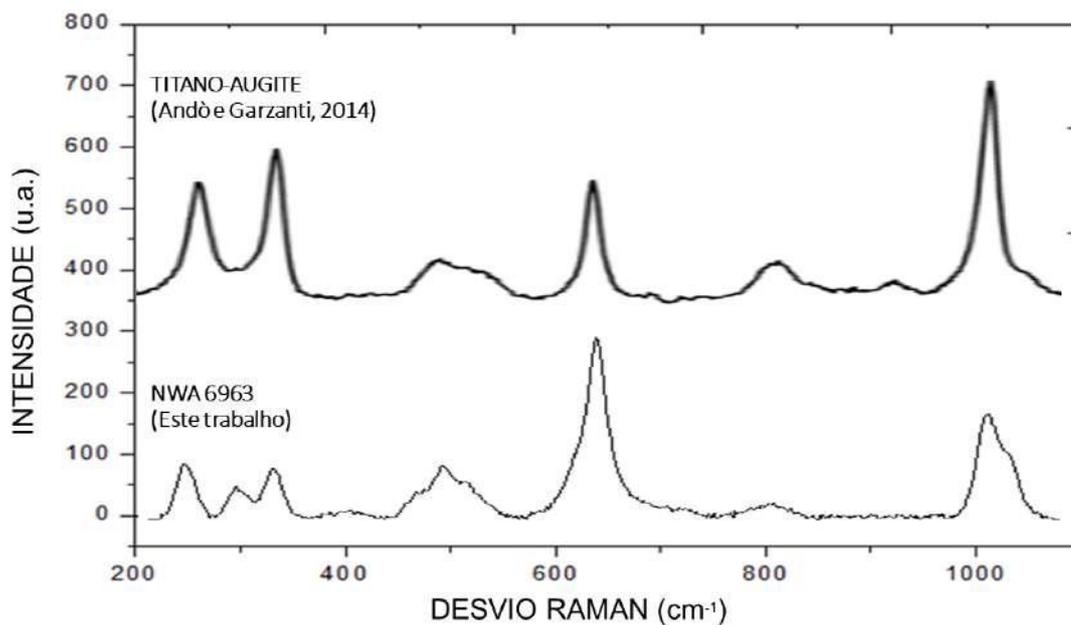


Figura 50 – imagem comparativa entre os espectros do meteorito NWA 6963 e Titano-Augita pura.

Tabela 12 –Comparativo entre os números de onda do NWA 6963 e Titano-Augita.

NÚMERO DE ONDA ESPERADO	
Este trabalho	Titano-Augita
325	323
376	-
395	390
535	531
664	665
825	827
1012	1012

Na Figura 51 o espectro do meteorito NWA 6963 é apresentado e seus respectivos picos representativos são compostos pelos números de onda 325 cm^{-1} , 535 cm^{-1} , 665 cm^{-1} e 1005 cm^{-1} .

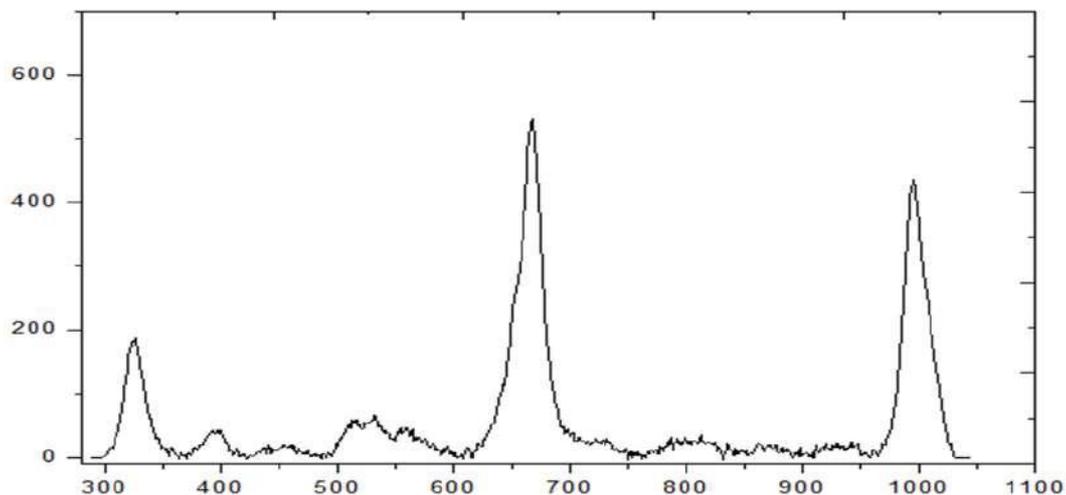


Figura 51 – Espectro do meteorito NWA 6963 no LNLS.

Com base na comparação entre os dados obtidos e os espectros de referência do banco de dados RRUFF tentou-se caracterizar o espectro coletado. Na Figura 52 é possível constatar semelhanças entre o espectro obtido com o mineral Pigeonita. Posteriormente, é apresentada a Tabela 13 com os números de onda detectados comparado com o mineral, o qual foi associado.

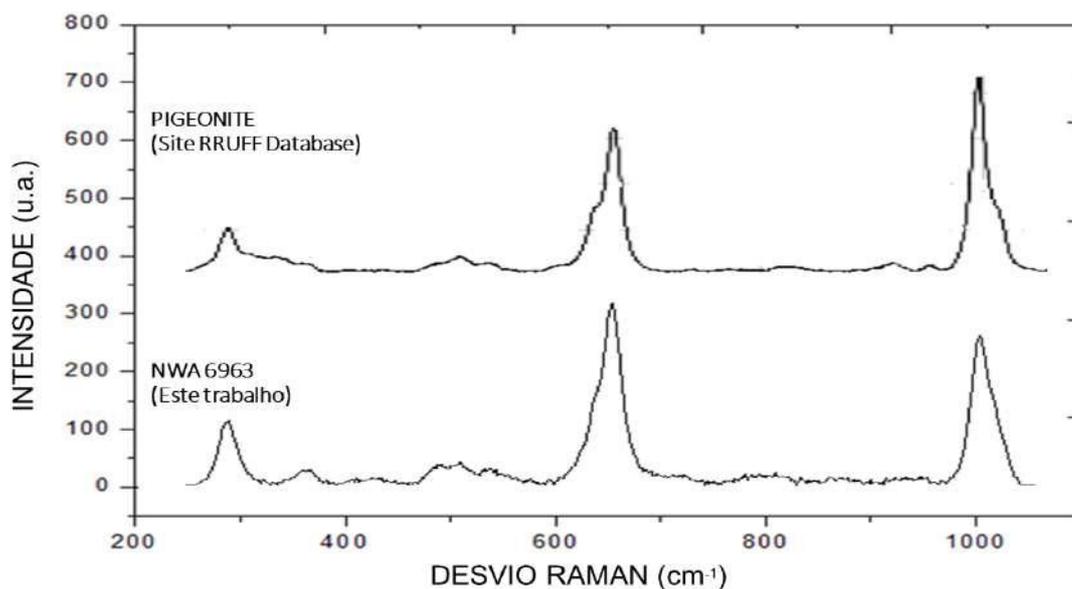


Figura 52 – Comparativo entre os espectros do meteorito NWA 6963 e Pigeonita.

Tabela 13 –Tabela comparativa entre os números de onda do NWA 6963 e Pigeonita.

NÚMERO DE ONDA ESPERADO	
Este trabalho	Pigeonita
325	323
535	537
667	670
1005	1005

Outro resultado da coleta de dados é apresentado na Figura 53. Os números de onda adquiridos como resultados do espectro Raman do meteorito NWA 6963 são descritos na Tabela 14 e comparados com os minerais puros do banco de dados do departamento de geologia da Universidade de Lyon. É possível constatar semelhanças entre o espectro obtido com os minerais puros. Além disso, esta combinação de dois minerais presentes em um mesmo espectro pode ser atribuída a um possível intercrescimento entre ambos os minerais.

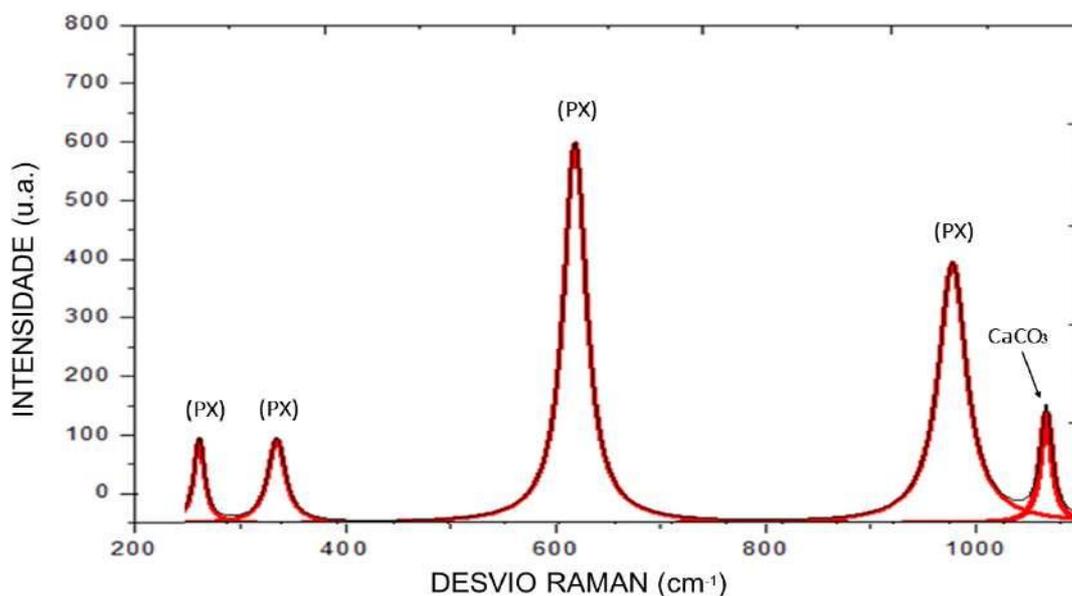


Figura 53 – Espectro de identificação dos minerais Augita e Calcita. Legenda: O mineral Augita está simbolizado por PX (Piroxênio) e a Calcita por (CaCO₃)

Tabela 14 – Comparativo entre os números de onda da augita e calcita.

NÚMERO DE ONDA ESPERADO		
Este trabalho	Augita	Calcita
325	324	-
390	391	-
665	665	-
1012	1012	-
1086	-	1086

Por fim, na Figura 54 é apresentado um último espectro coletado do meteorito NWA 6963. Os respectivos picos representativos são compostos pelas frequências 325 cm^{-1} , 353 cm^{-1} , 393 cm^{-1} , 525 cm^{-1} , 550 cm^{-1} , 665 cm^{-1} , 1008 cm^{-1} e 1012 cm^{-1} . As comparações com os números de onda dos dados obtidos com os minerais puros do banco de dados estão descritas na Tabela 15.

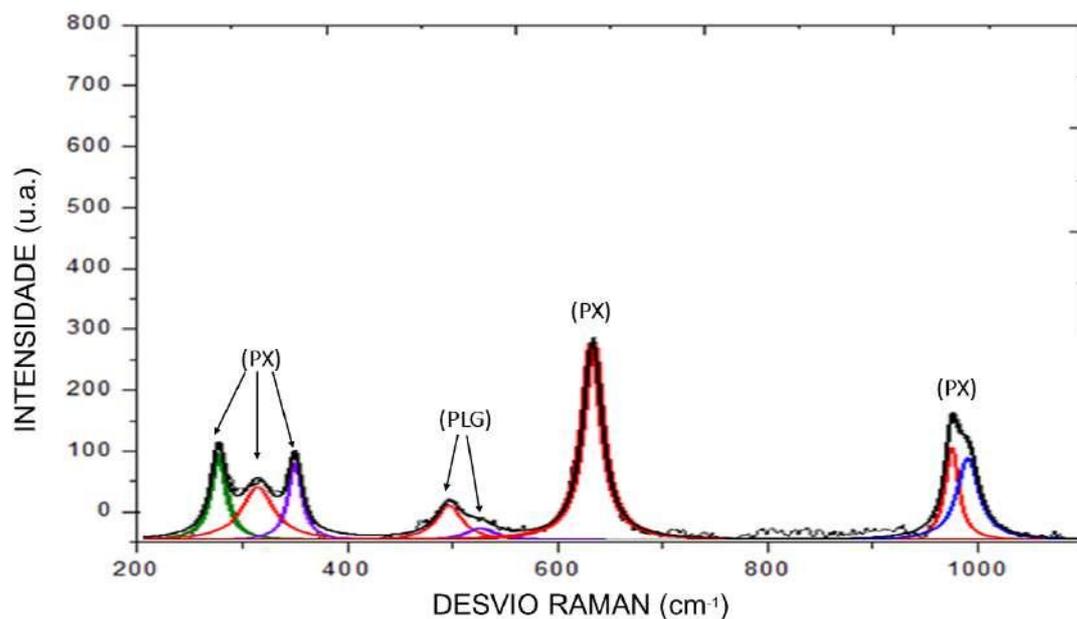


Figura 54 – Espectro de identificação dos minerais Piroxênios e Plagioclásio. Legenda: Os minerais Augita e Piogenite estão simbolizados por PX (Piroxênio) e a PLG (Plagioclásio).

Tabela 15 –Comparativo entre os números de onda.

NÚMERO DE ONDA ESPERADO			
Este trabalho	Augita	Pigeonita	Anortita
325	325	325	-
353	353	-	-
393	390	-	-
525	-	535	525
550	-	-	550
670	665	670	-
1005	-	1005	-
1012	1012	-	-

5.4. FTIR

Os espectros de infravermelho (IR) dos meteoritos marcianos Zagami e NWA 6963 foram adquiridos na região de infravermelho médio (MIR) (de 4000 a 400 cm^{-1}). Embora a técnica de FTIR não seja comumente utilizada para estudo de minerais em meteoritos, é possível obter informações importantes a respeito da composição da amostra. Apenas o espectro do Zagami será apresentado aqui (Figura 55).

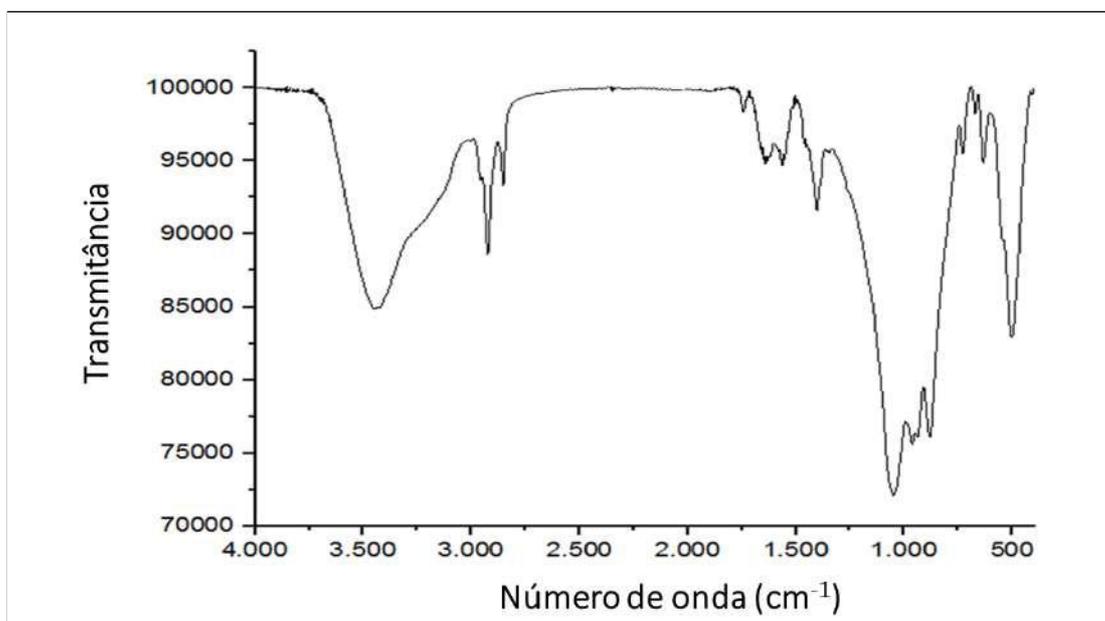


Figura 55 – Espectros IR de transmissão do meteorito Zagami.

O espectro FTIR mostra as bandas na região de maior comprimento de onda em, 1642 cm^{-1} , 1742 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , and 3455 cm^{-1} e região de menor comprimento de onda em 500 cm^{-1} , 635 cm^{-1} , 672 cm^{-1} , 725 cm^{-1} , 880 cm^{-1} , 936 cm^{-1} , 962 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , 1344 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} . Com base nesse resultado, foi feita uma análise comparada entre espectros com o intuito de caracterizar e tentar fornecer a composição química.

A caracterização do composto químico obtido do meteorito Zagami por IR foi averiguado e comparado com o espectro da Figura 56 e 57. As bandas de ambos os espectros estão descritas na Tabela 16.

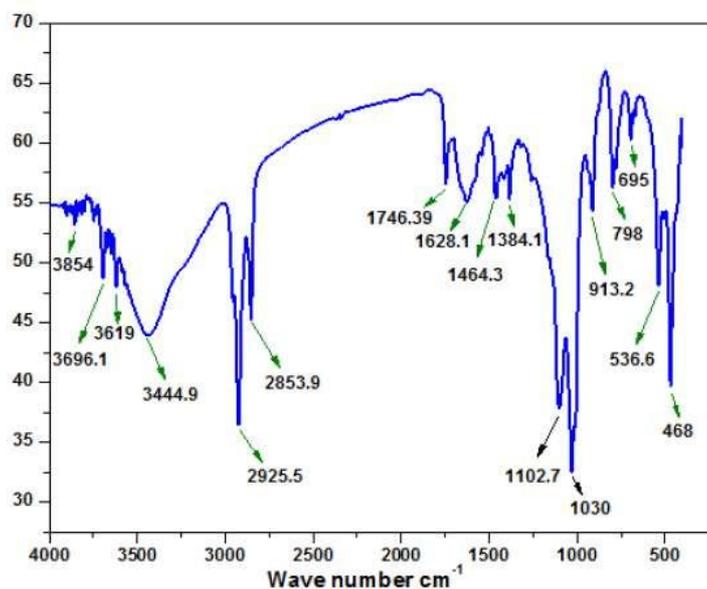


Figura 56 - Espectro de FTIR de óxido de ferro obtido por Lakshmi Reddy et al. (2015)

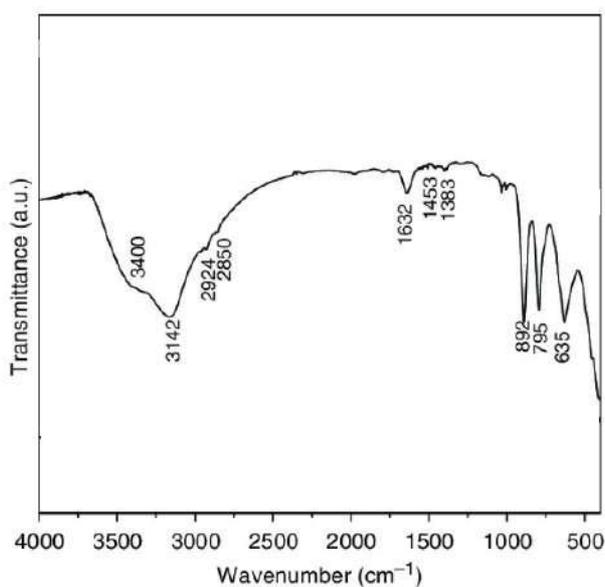


Figura 57 - Espectro de FTIR de óxido de ferro obtido por Cui et al. (2013)

Tabela 16 – Comparativo entre as bandas de FTIR.

FTIR Zagami (cm⁻¹) (Este trabalho)	Iron oxide FTIR (cm⁻¹) (referência A)	Iron oxide FTIR (cm⁻¹) (referência B)
3450	3445	3400
2920	2925	2924
2850	2853	2850
1742	1746	-----
1632	1628	1632
1400	1384	1453
1344	-----	1383
1050	1030	-----
962	-----	-----
920	913	-----
880	-----	892
725	798	795
685	695	-----
635	-----	635
510	536	-----

Legenda: Referência A é de Reddy et al. (2015), e a referência B é de Cui et al. (2013)

Os resultados apresentados acima mostram o potencial de técnicas vibracionais como o FTIR para discriminação de minerais em uma amostra heterogênea, como o meteorito marciano Zagami. Todavia, vale ressaltar, alguns resultados peculiares que registraram a presença de compostos orgânicos no meteorito Zagami. Segundo Anderson et al. (2005), usando FTIR foi registrada no meteorito Zagami a presença de hidrocarboneto alifático como mostrado na Figura 58.

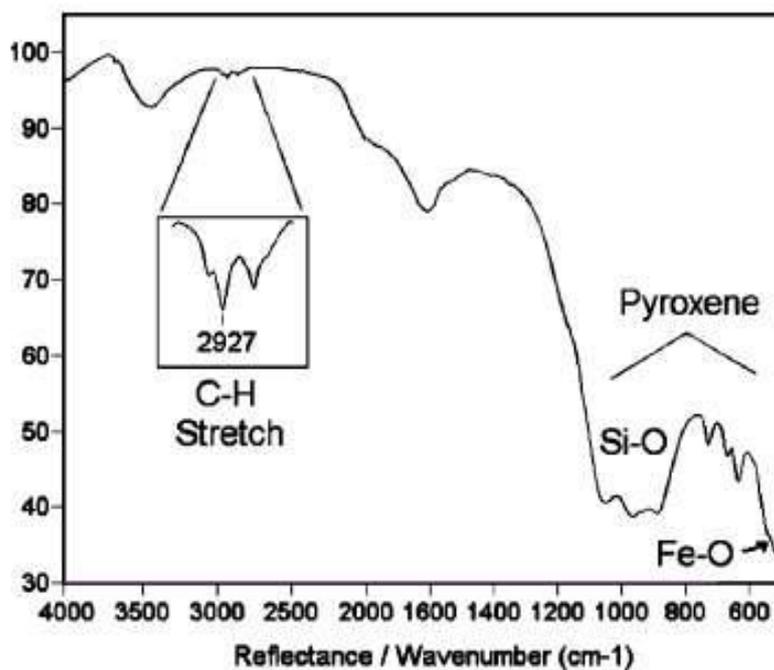


Figura 58 - O espectro infravermelho do meteorito marciano Zagami mostrando a presença de hidrocarboneto alifático por Anderson et al. (2005).

Outro estudo realizado por Palomba, Rotundi, Colangeli (2006), obteve resultados semelhantes confirmando este tipo de composto químico ao longo da amostra. De acordo com os autores, esta poderia ser uma indicação rigorosa de características orgânicas e hídricas no meteorito Zagami relacionada a compostos heterogêneos, descartando a possibilidade de contaminação na amostra. Porém, embora este trabalho tenha obtido a mesma banda de 2920 cm^{-1} , é possível ter uma interpretação pouco diferente quanto à presença de compostos orgânicos (Figura 59).

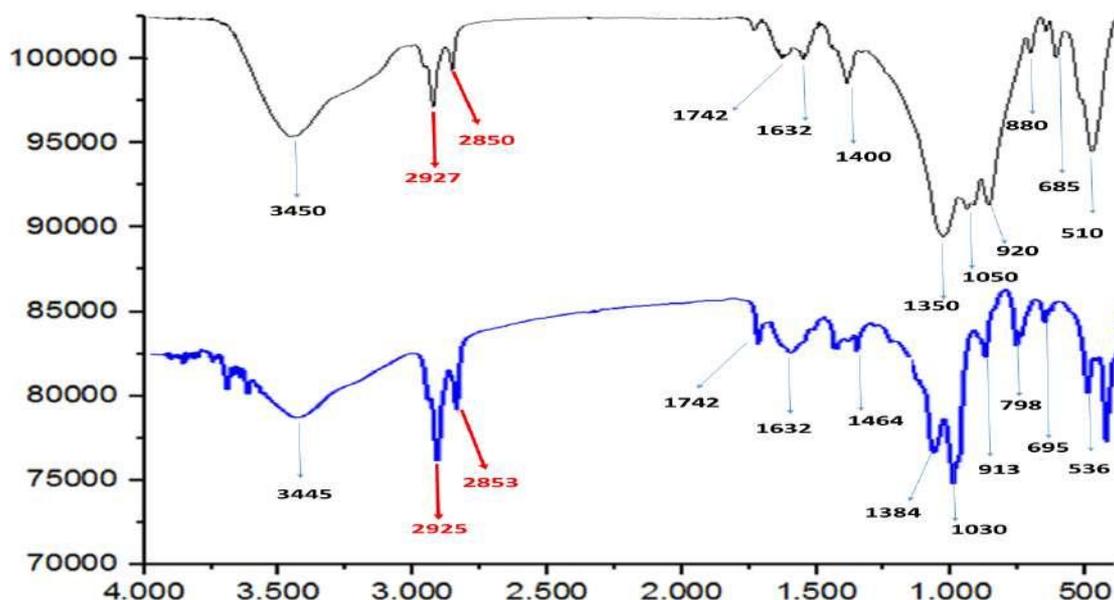


Figura 59 – Comparativo entre os espectros de IR por transmissão no meteorito Zagami.

Uma banda larga em 3450 cm^{-1} no mineral é atribuída ao alongamento OH (ν_3) de grupos hidroxila estruturais e uma provável existência de água presente na amostra. Isso indica a possibilidade da ligação da hidroxila entre as camadas octaédricas. Além disso, a 1632 cm^{-1} é observada uma banda nítida e intensa, que se deve ao ν_2 do trecho OH assimétrico (modo de deformação) da água e é uma parte estrutural do mineral. A banda nítida observada em 1400 cm^{-1} também pode ser devido ao estiramento OH da água.

Como vimos, a banda de 2920 cm^{-1} encontrada em trabalhos anteriores vincula e atribui a detecção de uma possível presença de compostos orgânicos e/ou ligações de carbono alifáticas. Porém, também é possível que esta banda de 2920 cm^{-1} tenha surgido devido ao óxido de ferro presente na amostra. De acordo com Bikiaris et al. (2000), a presença de minerais do grupo óxido de ferro, como hematita, goethita e / ou magnetita, indicam que a banda de 2920 cm^{-1} pode ser atribuída ao grupo funcional FeOOH, assim como a banda em 2850 cm^{-1} .

A banda de absorção em 1050 cm^{-1} é característica da vibração de alongamento Si-O-Fe e Si-O-Si, que desempenha um papel importante na amostra. A banda observada em 920 cm^{-1} é atribuída ao modo de deformação OH de Fe-OH. Na região de vetor de onda baixo (abaixo de 700 cm^{-1}), o óxido de ferro tem as seguintes absorções de IR: Estiramentos de Fe-O (modos de rede de FeO_6) na região de $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ e

450–475 cm^{-1} . Assim, as duas bandas observadas em 685 e 635 cm^{-1} são atribuídas ao modo de alongamento Fe-O (Vahur, Teearu e Leito, 2010). De acordo com Gupta et al. (2014), a banda observada em 510 cm^{-1} corresponde a (ν_2), o modo de deformação do grupo Fe-O-Si. Em geral, de acordo com Reddy et al (2015), uma banda em 1356 cm^{-1} pode ser atribuída ao sobretom de (ν_4) de SiO_4 (Tabela 17).

Tabela 17 – Composição das bandas obtidas do Zagami por FTIR.

Region (cm^{-1})	Function Group	Vibrational mode
3450	OH	Stretching
2920	FeOOH	
2850	FeOOH	
1742	OH	asymmetric stretch
1632	OH	asymmetric stretch
1400	OH	Strech
1344	SiO_4	Overtone
1050	Si-O-Fe / Si-O-Si	Strech
962	Si-O	Strech
920	Fe-OH	OH deformation mode
880	Si-O	Stretch
725	Si-O	Strech
685	Fe-O	Stretching
635	Fe-O	Stretching
510	Fe-O-Si	

6. DISCUSSÃO

6.1. MINERAIS ESSENCIAIS OU MAJORITÁRIOS

Os minerais essenciais ou majoritários conferem basicamente o caráter da rocha ou meteorito e determinam a sua designação, por serem considerados componentes indispensáveis à caracterização e classificação desses materiais rochosos (TEIXEIRA et al., 2010; DEER et al., 2010; KLEIN e DUTROW, 2009). Os meteoritos rochosos basálticos marcianos possuem uma composição bastante semelhante às rochas basálticas terrestres, e por conta disto são constituídos por minerais essenciais, tais como: piroxênios e plagioclásios (ZUCOLOTTO et al, 2013).

6.1.1. Meteorito Zagami

Dentre os minerais essenciais detectados pela técnica de espectroscopia Raman e pela Difração de raios X no meteorito Zagami, foram constatadas as presenças de piroxênios e plagioclásios. Os piroxênios são um grupo de minerais e possuem quantidades variadas de Ca, Fe e Mg em sua composição química mineralógica $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$. Dentre os plagioclásios foi possível detectar a Anortita. A seguir na Tabela 18 são apresentados os minerais essenciais e suas respectivas fórmulas químicas.

Tabela 18 – Minerais Essenciais do meteorito Zagami

GRUPO	MINERAL	FÓRMULA	TÉCNICA INSTRUMENTAL
Piroxênios	Diopsídio	$\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$	Raman
	Augita		Raman, XRD
	Enstatite		Raman
Plagioclásio	Anortita	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	Raman

6.1.2. Meteorito NWA 6963

No meteorito NWA 6963 foi apenas utilizada a técnica de Raman devido à pouca quantidade de amostra e, dentre os minerais essenciais, foram constatadas as presenças de piroxênios e plagioclásios. Do grupo de minerais dos piroxênios foi detectada a presença de Diopsídio, Augita e Pigeonita. Entre os plagioclásios foi possível detectar a Anortita. A seguir na Tabela 19 são apresentados os minerais essenciais e suas respectivas fórmulas químicas.

Tabela 19 – Minerais Essenciais do meteorito NWA 6963

GRUPO	MINERAL	FÓRMULA	TÉCNICA INSTRUMENTAL
Piroxênios	Diopsídio	$\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$	Raman
	Augita		Raman
	Pigeonita		Raman
Plagioclásio	Anortita	$\text{Ca}(\text{AlSi}_2\text{O}_8)$	Raman

6.2 MINERAIS ACESSÓRIOS

Minerais acessórios são aqueles que não afetam o aspecto fundamental da rocha. De forma geral, ocorrem em quantidades diminutas e, geralmente, só são visíveis ao microscópio (TEIXEIRA et al., 2010; DEER et al., 2010; KLEIN e DUTROW, 2009). Os meteoritos marcianos também são constituídos por minerais considerados acessórios, tais como: Olivina, Ilmenita, Magnetita e a Troilita (ZUCOLOTTO et al, 2013

6.2.1. Meteorito Zagami

Através da técnica difração de raios x foram constatados picos característicos do grupo de minerais das olivinas. As olivinas variam em sua composição através da

quantidade de Fe e Mg presentes em sua estrutura química em combinação com os átomos de silício-oxigênio. Desta forma, as olivinas são caracterizadas pela fórmula química $(\text{Fe, Mg})_2\text{SiO}_4$. É válido ressaltar que, segundo Wadhwa et al. (1993), a olivina é um material incomum na litologia de certos meteoritos marcianos, mais especificamente, para o Zagami é considerado um mineral raro.

Outro grupo de mineral presente no meteorito Zagami, são os minerais de óxido de ferro (FeO). Com base nas análises dos dados dos modos vibracionais obtidos pela espectroscopia Raman foram detectadas a Ilmenita e a Magnetita, tal como o mineral de sulfeto de ferro (FeS), a Troilita. A seguir na Tabela 20 são apresentados os minerais acessórios e suas respectivas fórmulas químicas.

Por meio dos resultados obtidos através da difração de raios x foi constatada a presença de Quartzo no meteorito Zagami. O quartzo possui uma composição estrutural cristalina de dióxido de silício (SiO_2). Este mineral é o segundo mais abundante no planeta Terra, perdendo apenas para o grupo dos feldspatos. Finalmente, também foram detectados os minerais Fluorita e a Peroviskita. A seguir na Tabela 9 são apresentados os minerais acessórios e suas respectivas fórmulas químicas.

Tabela 20 - Minerais Acessórios do meteorito Zagami

GRUPO	MINERAL	FÓRMULA	TÉCNICA INSTRUMENTAL
Sílica	Quartzo	SiO_2	Difração de Raios X
Óxidos de Ferro	Magnetita	Fe_3O_4	Raman
	Ilmenita	FeTiO_3	Raman
	Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Raman
Olivina	Faialita	FeSiO_4	Difração de Raios X
Haleto	Fluorita	CaF_2	Raman

6.2.2. Meteorito NWA 6963

No meteorito NWA 6963 foi constatada a presença de Calcita por meio da técnica de espectroscopia Raman com base nas análises dos dados dos modos vibracionais. A seguir na Tabela 21 são apresentados os minerais acessórios e suas respectivas fórmulas químicas.

Tabela 21- Minerais Acessórios do meteorito NWA 6963

GRUPO	MINERAL	FÓRMULA	TÉCNICA INSTRUMENTAL
Carbonatos	Calcita	CaCO ₃	Raman

6.3 MINERAIS SECUNDÁRIOS

Minerais secundários são aqueles que se formam através ou pela alteração de minerais primários. De forma geral, ocorrem principalmente devido ao intemperismo (TEIXEIRA et al., 2010; DEER et al., 2010; KLEIN e DUTROW, 2009). Destarte, nos meteoritos basálticos de Marte alguns minerais secundários semelhante aos de rochas ígneas basálticas terrestres podem aparecer, tais como a Hematita, Coesita, Ferrosilita e outros que serão destacados a seguir (ZUCOLOTTO et al, 2013).

6.3.1. Meteorito Zagami

Por meio da técnica de espectroscopia Raman foi constatada a presença de alguns minerais formados por alta pressão como a coesita (SiO₂), Wadsleyite, Coesita, Titano-Augita, Peroviskita e a Ferrosilita no meteorito Zagami. Além disso, o FTIR obteve um dado representativo de um espectro que poderia estar relacionado com um possível óxido de ferro, sendo a Hematita, Goethita e a Lepidocrocita os candidatos possíveis. A seguir na Tabela 22 são apresentados os grupos de minerais secundários e suas respectivas fórmulas químicas.

Tabela 22 - Minerais Secundários do meteorito Zagami.

GRUPO	MINERAL	FÓRMULA	TÉCNICA INSTRUMENTAL
Sílica	Coesita	SiO ₂	Raman
Piroxênios	Titano-augita	Fe ₃ O ₄	Raman
	Ferrosilita	FeTiO ₃	Raman e XRD
Olivina	Wadsleyite	(Mg,Fe) ₂ SiO ₄	Raman
Óxidos de Ferro	Wüstite	FeO	Raman
	Peroviskita (Alta pressão)	MgSiO ₃	Raman

6.3.2. Meteorito NWA 6963

Dentre os minerais secundários foi constatada a presença de alguns minerais formados por alta pressão, tais como a Ferrosilita no meteorito NWA 6963. A seguir na Tabela 23 são apresentados os grupos de minerais secundários e suas respectivas fórmulas químicas.

Tabela 23 - Minerais Secundários do meteorito NWA 6963

GRUPO	MINERAL	FÓRMULA	TÉCNICA INSTRUMENTAL
Piroxênio	Ferrosilita	FeSiO ₃	Raman

6.4 Implicações do estudo mineraloquímico para reconstrução paleoambiental de Marte

Os meteoritos são fontes inestimáveis de informações de processos físicos e químicos que aconteceram durante a formação do sistema solar. Desta forma, as análises dos resultados baseados em espectros de minerais puros estão relacionadas a uma estratégia de tentar entender como esses minerais podem gerar dados importantes para a Astrobiologia. Resumidamente, por meio do conhecimento já existente acerca dos minerais que se formam e existem no planeta Terra serão realizadas as atribuições presentes aqui neste trabalho para e sobre o planeta Marte.

Atualmente, a meteorítica é desenvolvida por grupos de pesquisadores de diversas áreas, em muitos países e com diferentes abordagens. Entre os vários enfoques existentes, o estudo laboratorial de meteoritos pode auxiliar as ciências planetárias a complementar as interpretações de dados obtidos via observações telescópicas ou via missões de sondas espaciais.

Por exemplo, Hutchinson et al. (2014) investigaram a viabilidade de se estudar amostras de meteoritos marcianos através de técnicas analíticas, motivados pelos preparativos da nova missão para Marte, cuja sonda Perseverance está equipada com vários desses instrumentos científicos modernos para análise química, física, biológica e mineralógica.

As terras altas do sul mais antigas são predominantemente basálticas, compostas de olivinas, piroxênios e plagioclásios, com alto teor de Fe, Mg moderado, enquanto as terras baixas do norte mais jovens são consideradas mais andesíticas por natureza, embora basaltos intemperizados ofereçam uma interpretação alternativa (BIBRING et al, 2005).

Apesar da geologia marciana ser complexa, certas características estão associadas a processos distintos de formação de terreno (BIBRING et al, 2005; EHLMANN e EDWARDS, 2014), tais como as planícies de deposição que tendem a apresentar características de baixo relevo; ou as planícies vulcânicas que tendem a ser onduladas com cristas enrugadas. Outras formações geológicas conhecidas como drumlin também se fazem presentes em Marte (SHAW et al, 1989; KARGEL e STROM, 1992). Elas possuem uma configuração de colina alongada em forma de dorso

de baleia formada pela ação de glaciares, além de planícies aluviais (MARTÍNEZ-ALONSO, 2011; NUSSBAUMER, 2012).

Existem ainda as planícies glaciais que estão repletas de materiais provenientes de erosão provocada pelo degelo glacial, uma estrutura de depósito de material geológico conhecido como esker. De fato, em diversas regiões em Marte é possível observar cristas sinuosas muito semelhantes em escala e morfologia aos eskers, que preenchem túneis sub ou glaciais e que são preservados durante o recuo do gelo (Figura 60 e 61).



Figura 60 - Esker em Marte (Fonte: <https://hirise.lpl.arizona.edu>)

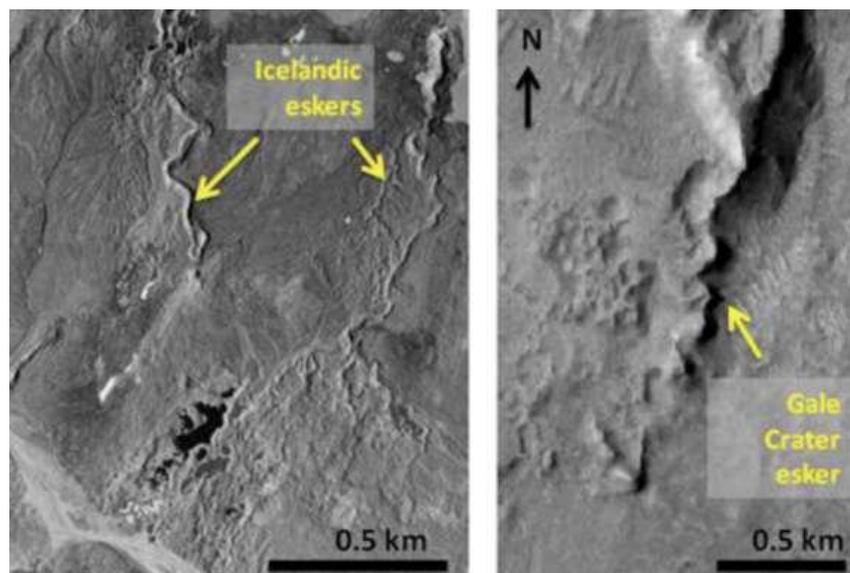


Figura 61 - Eskers provenientes da margem de Breiðamerkurjökull na Islândia, comparados com a imagem na cratera Gale em Marte. Fonte: Evans e Twigg, (2002)

Importantes processos de glaciação são documentados nas regiões circumpolares em parte, sendo o caso da Formação Dorsa Argétea na Figura 62. Esta região é constituída por depósitos formados pela ação glacial e também por águas de derretimento, dos quais atribui-se processos de fusão, sublimação e movimento para frente e para trás (SPALLETTI, 2016). A prevalência de climas úmidos durante o Hesperiano se manifesta na escavação de cânions, enquanto importantes oscilações climáticas são definidas a partir da geração episódica de grandes corpos d'água, os quais podem ter sido grandes lagos ou mares.

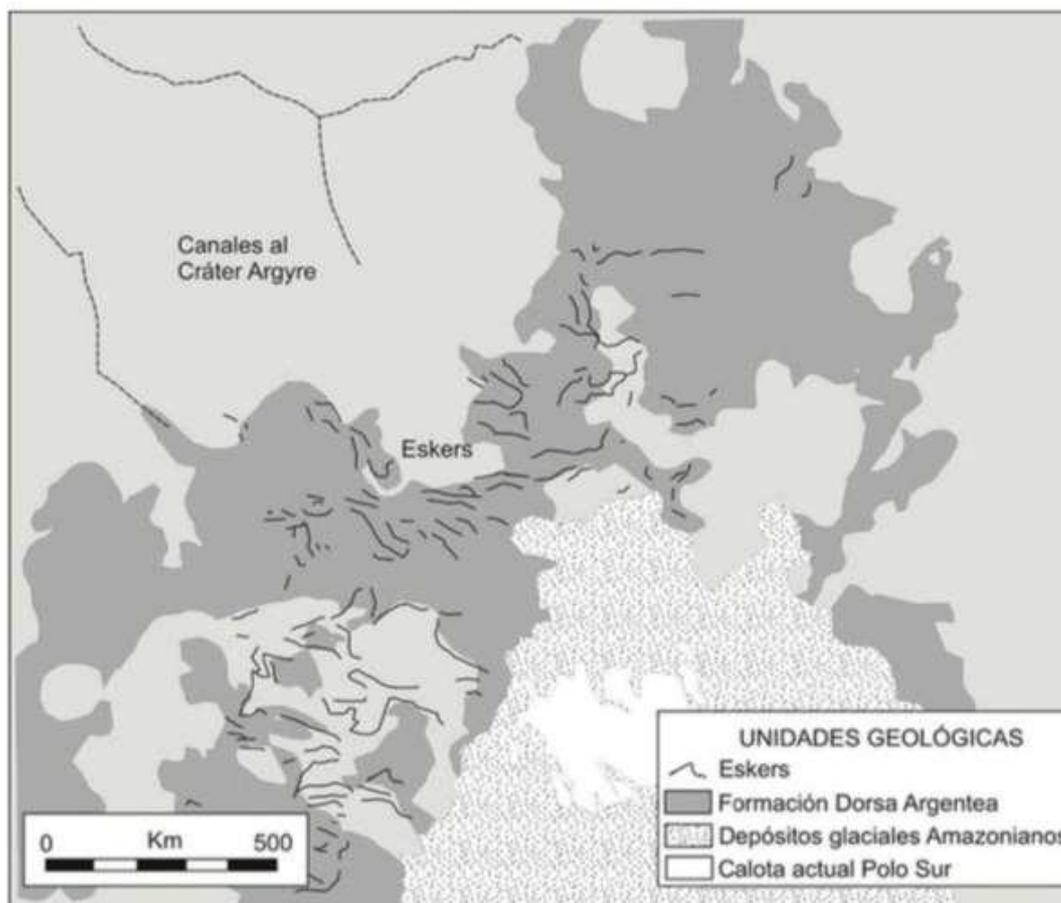


Figura 62 - Mapa geológico da região de Dorsa Argétea em Marte. Legenda: A distribuição dos depósitos polares amazônicos e o desenvolvimento da Formação Dorsa Argétea com acumulações glaciais, lacustres e de canais gerados pelas águas de derretimento (eskers) (Scanlon et al., 2014).

Além disso, a topografia acidentada que é observada em associação com os eskers, complexos de leques e planícies aluviais em Marte seria característica dos primeiros planos glaciais, onde o gelo enterrado teria sido derretido para formar uma série de elevações e depressões (Evans e Twigg, 2002). Frequentemente, as geleiras contêm rios internos de gelo derretido que fluem ao longo de sua base, onde o gelo encontra o solo. Estes rios subglaciais podem carregar quantidades enormes de rochas e sedimentos do solo, depositando-os ao longo de sua extensão (SCANLON et al, 2014; DE HON e PANI, 1992). Quando a geleira recua, deixa atrás de si uma crista estreita de sedimentos de leito de rio que permanecem acima da superfície vizinha.

Esta interpretação glacial também é uma característica linear, tais como as estrias glaciais, sendo possível observar que a morfologia é quase idêntica às características análogas às encontradas na Terra (WHALLEY e AZIZI, 2003). Essas características lineares podem ter origem fluvial, tal como podem estar relacionadas a um movimento de massa, como um depósito de deslizamento ou fluxo de detritos.

Com base nisso, há evidências substanciais de que a água líquida já fluiu na superfície marciana em épocas anteriores, como evidenciado por vales fluviais cortados por água e canais de escoamento. Em geral, os vales em Marte de acordo com De Hon e Pani (1992), são classificados em quatro tipos principais:

- (i) canais de fluxo de saída indicam rápida liberação de fluido e perda de fluido a jusante devido à evaporação ou infiltração, por exemplo, Maja Vallis, Ares Vallis;
- (ii) vales sinuosos são canais profundamente incisos sem um vale plano formado por esgotamento de água subterrânea;
- (iii) vales dendríticos de drenagem tributária de alta densidade formado pela liberação de água por meio de chuvas ou oriundas de infiltração perto da sub-superfície.
- (iv) vales desgastados são vales amplos, de piso plano e de paredes íngremes formadas por vales sinuosos.

De acordo com Carr (1986) os pequenos vales fluviais sugerem a formação por escoamento das águas subterrâneas, os quais seriam geotermicamente aquecidos por correntes de água subterrâneas esculpindo túneis subterrâneos. Embora a maioria dos

registros geológicos em Marte tenham sido destruídos, assim como aconteceu na Terra, a evolução geológica da superfície marciana, suas informações físicas e características químicas ainda podem ser estudadas através dos meteoritos marcianos (NIMMO; TANAKA, 2004).

Fundamentalmente, a partir desses materiais ejetados da superfície marciana, é possível, através de técnicas analíticas, investigar informações químicas, físicas e geológicas, que podem ajudar, por exemplo, a definir requisitos para missões em Marte (GLADMAN, 1997; 1996) em busca de se entender por exemplo a origem, a formação e a evolução da crosta marciana (HUMAYUN, 2013; SOLOMON *et al*, 2005; NYQUIST *et al*, 2001).

Um grupo de minerais presente formador de rochas terrestres basálticas detectado em ambos os meteoritos foram os piroxênios. Segundo McSween *et al*. (2013), os meteoritos acondritos podem conter piroxênios ricos em ferro como a pigeonita, augita, entre outros. Augita foi detectada por espectroscopia Raman e difração de raios x, sendo ela um importante mineral formador de rocha. Geralmente, é encontrada predominantemente em rochas ígneas, tais como lavas basálticas e são comuns em rochas rapidamente resfriadas, segundo o autor.

De acordo com Mittlefehldt e Lindstrom (1998), rochas basálticas como os shergotitos marcianos contêm pigeonita de baixo Ca com lamelas de augita finamente exsolvidas. Pigeonita também foi detectada por Raman e é estável em altas temperaturas nas rochas ígneas e inverte geralmente quando são expostas à baixas temperaturas para ortopiroxênio (podendo ser ferrosilita ou enstatita) com lamelas de exsolução do tipo augita (Klein & Dutrow, 2012). A ocorrência da Pigeonita é comum em temperaturas elevadas, lavas rapidamente resfriadas, sendo petrologicamente consistente com o meteorito Zagami que é uma rocha extrusiva marciana.

Segundo McSween Jr (2001), a augita quando encontrada em rochas ígneas pode ser um dos primeiros minerais a se cristalizar e se formar. Os núcleos de magnésio homogêneos desses grãos poderiam se originar, por exemplo, bem abaixo da superfície marciana em locais de grandes profundidades e arrastados juntamente com outros minerais do grupo de piroxênios como a pigeonita, através de um processo de intrusão magmática (Figura 63).

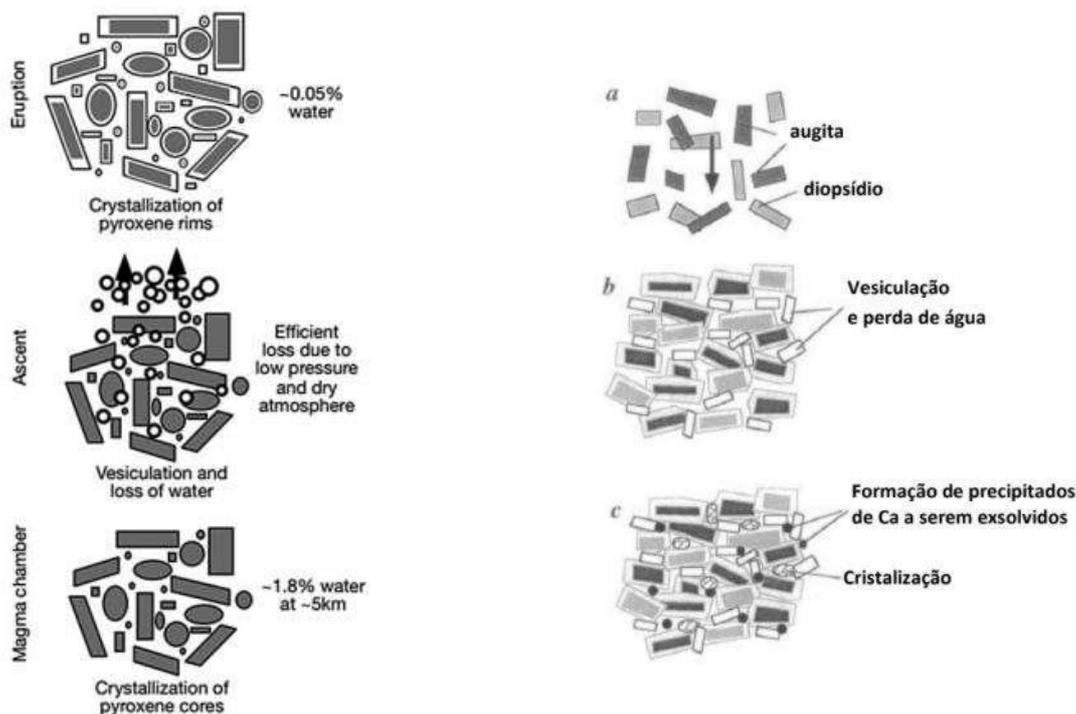


Figura 63 – Concepção esquemática da cristalização de piroxênios em Marte

Então, seguindo este cenário, o meteorito Zagami teria experimentado uma história de cristalização de dois estágios (MCCOY et al., 1992):

- ✓ O primeiro estágio teria ocorrido em uma câmara de magma profunda e resfriada lentamente. Lá, os núcleos homogêneos ricos em Mg dos piroxênios cristalizariam durante o resfriamento relativamente lento. A abundância modesta de núcleos ricos em Mg homogêneos sugeriria que a sedimentação de cristal não desempenhou um papel significativo nesta parte da câmara de magma.
- ✓ No segundo estágio, os piroxênios ricos em Mg seriam arrastados por um magma que se intrometeu na superfície próxima, resfriou em um dique e se cristalizou em um fluxo de lava maior do que 10 m de espessura. Neste cenário, de acordo com Brearley, (1991) é sugerido estimativas de taxas de resfriamento de 0,1–0,5 °C / h, com base nos cristais de plagioclásio e piroxênios.

Neste contexto, a profundidade estimada da câmara magmática para Zagami seria maior do que 7,5 km e a espessura do suposto fluxo de lava seria maior do que 10 m (BREARLEY, 1991). Essas dimensões seriam consistentes com cálculos e observações de construções e fluxos vulcânicos na região de Tharsis em Marte (GREELEY e SPUDIS, 1981; TANAKA et al., 1991).

A olivina é um outro grupo de mineral formador de rochas, podendo variar em quantidade, sendo considerada mineral acessório ou essencial. Em geral, as olivinas são encontradas principalmente em rochas ricas em Mg, como gabros, peridotitos e basaltos, podendo coexistir com plagioclásio e piroxênios (KLEIN e DUTROW, 2009).

Comumente, as olivinas em acondritos como Zagami são produtos primários de cristalizações de fusões (magmas) ricos em Mg e pobres em sílica (WYATT et al., 2001). As olivinas em rochas ígneas básicas geralmente possuem anéis concêntricos em piroxênio. Essa estrutura pode ser resultado da instabilidade da olivina em alta temperatura em transição para uma temperatura mais baixa, em ambientes contendo água, criando assim minerais zonados (HARVEY e MCSWEEN, 1992; ELARDO e SHEARER, 2014).

Dentro desse cenário, seria possível indicar uma visão do interior marciano, em que poderia ter existido um ambiente favorável à habitabilidade na superfície marciana ou ainda existir perto da subsuperfície este tipo de ambiente (Figura 64). Basicamente, a atividade magmática em Marte poderia ter sido intimamente associada à atividade hidrotermal e à entrada de H₂O em uma possível biogeosfera antiga (MCCUBBIN; JONES, 2015).



Figura 64 – Esquema de um ambiente habitável que poderia se formar devido a processos hidrotermais associados à atividade magmática intrusiva.

É possível observar a partir dessa ilustração esquemática, que as regiões adjacentes às intrusões magmáticas fornecem quatro dos principais requisitos para um ambiente habitável:

- (1) uma fonte de energia / nutriente através da química ativa Fe- e S-redox;
- (2) Abrigo para frio e para dessecação com maior proteção em relação à superfície;
- (3) Uma fonte de água sob a forma de um fluido hidrotermal condensado;
- (4) Uma fonte de calor, fornecida pela intrusão e transferida para a “zona habitável”, que transfere essa energia de forma condutora através da rocha e pelo transporte de massa do fluido hidrotérmico.

Um modelo hidrológico marciano frequentemente postulado sugere entre três a quatro épocas de hidratação em Marte (Figura 65) com habitats equivalentes aos da Antártica:

(i) o primeiro ciclo hidrológico (de Nochiano) ~ 4,2–3,8 G.a atrás, com abundantes águas superficiais e subterrâneas e caracterizado por vida. Originando e evoluindo para colônias fotossintéticas de cianobactérias em águas superficiais e leitos de rios;

(ii) o segundo ciclo hidrológico ~ 3,8–3,1 G.a atrás com água de superfície restrita a lagos hipersalinos cobertos de gelo com estromatólitos cianobacterianos bentônicos (depósitos calcificados de tapetes microbianos) abaixo do gelo, semelhantes aos do Lago Hoare, Antártica;

(iii) o terceiro ciclo hidrológico ~ 3,1 - 1,5 G.a atrás com água restrita à umidade em rochas porosas como no arenito Beacon translúcido de Victoria Land, Antártica, que força as comunidades cianobacterianas tolerantes à dessecação a condições de quase fome;

(iv) o quarto ciclo hidrológico (Amazoniano) menor do que 1,5 G.a atrás até o presente, caracterizado pela superfície marciana desertificada sustentada por *permafrost*, possivelmente com micróbios anidrobióticos e vida quimiolitotrófica em profundidades de 2 - 6 km abaixo da superfície.

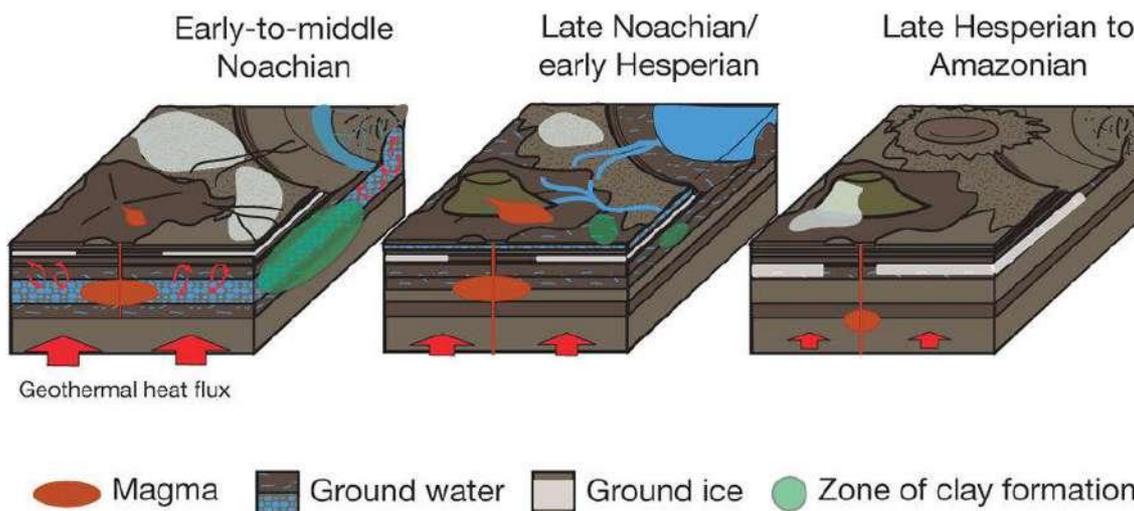


Figura 65 – Concepção esquemática de modelo hidrológico marciano

De acordo com diversos cenários evolutivos de Marte, a perda da atmosfera marciana e o resfriamento gradual seriam os principais fatores que teriam causado o ressecamento das primeiras águas da superfície marciana. Baseando-se nesse contexto as temperaturas teriam caído abaixo de zero, os lagos cobertos de gelo se assemelhariam as regiões de *permafrost* e lagos de gelo da Antártica.

Todavia, ainda é possível especular locais em que a vida primitiva ou até mesmo vida atual pode existir em Marte:

(i) regiões onde existia água por períodos significativos de tempo, como paleolagos e canais de corte de água, incluindo antigos eskers, lagos secos com evidência de camadas sedimentares;

(ii) salmouras hipersalinas, conforme encontradas nos lagos do dry valley da Antártida, ou depósitos de evaporitos, indicativos de deposição de sal mineral na água;

(iii) a interface *permafrost* / água pode potencialmente abrigar vida associada a depósitos glaciais, como a bacia de Argyre no Pólo Sul;

(iv) a atividade vulcânica localizada pode ter criado regiões hidrotérmicas localizadas em profundidades mais rasas, talvez tão rasas quanto 500 m; tais depósitos de água localizados podem persistir como líquidos por até 10 - 100 M.a para sustentar uma ecologia limitada semelhante à vida terrestre primitiva baseada em organismos hipertermofílicos; ambientes análogos encontrados na Antártica como

Fumarole Bay que é uma região vulcânica da ilha Deception.

(v) as crateras de impacto são outra possível fonte de aquecimento hidrotermal, particularmente como locais de lagos de vazamentos catastróficos que poderiam ter persistido por 10.000 - 100.000 anos.

De acordo com Komatsu e Ori (2000), os depósitos sedimentares são indicativos de origem aquosa dentro de tais paleolagos e devem ser alvos primários para missões e investigações astrobiológicas (Figura 66). Os carbonatos também são conhecidos por conterem micro-fósseis e até estromatólitos fossilizados formados por comunidades microbianas; na Terra, cerca de 10% dos carbonatos contêm micro-fósseis, mas isso aumenta para 50% para os carbonatos siliciosos.

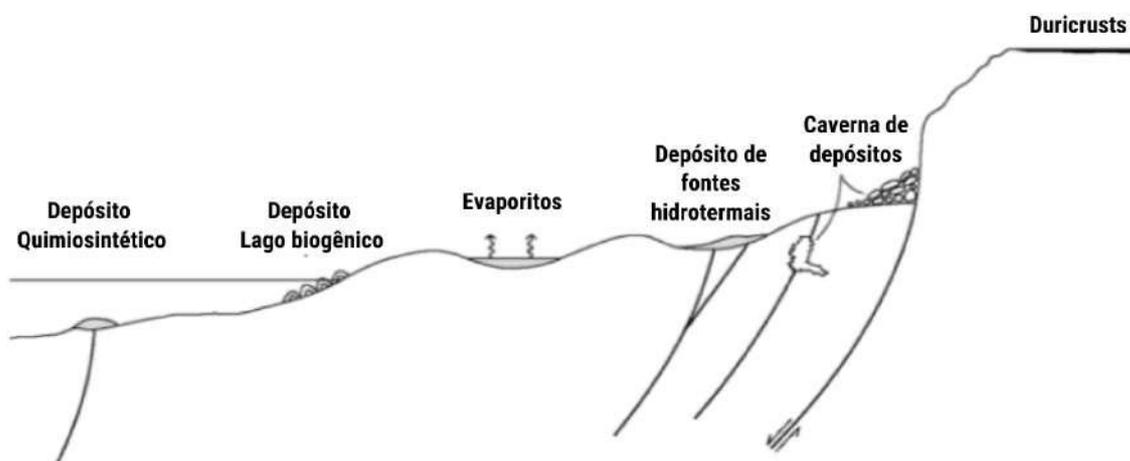


Figura 66 – Gama de ambientes superficiais como possíveis alvos astrobiológicos.

Essas nascentes hidrotermais seriam fluxos superficiais carregados de minerais e água quente que depositariam uma grande variedade de minerais de carbonato e sílica. Segundo Walter e Des Marais, (1993), esses materiais podem conter microrganismos (cianobactérias, bactérias fotossintéticas, bactérias redutoras de sulfato, arqueobactérias, etc.) e podem gerar esteiras microbianas bentônicas cianobacterianas (estromatólitos). Os minerais mais comumente depositados por fontes termais subterrâneas e lagos incluem sílica, sulfetos, sulfatos, carbonatos e óxidos de ferro (Figura 67)

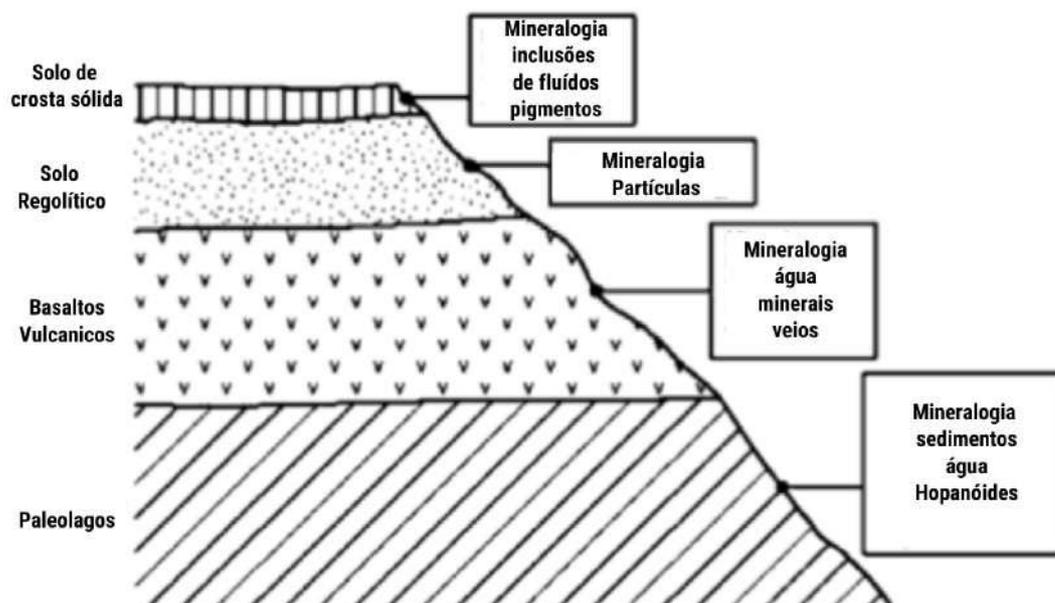
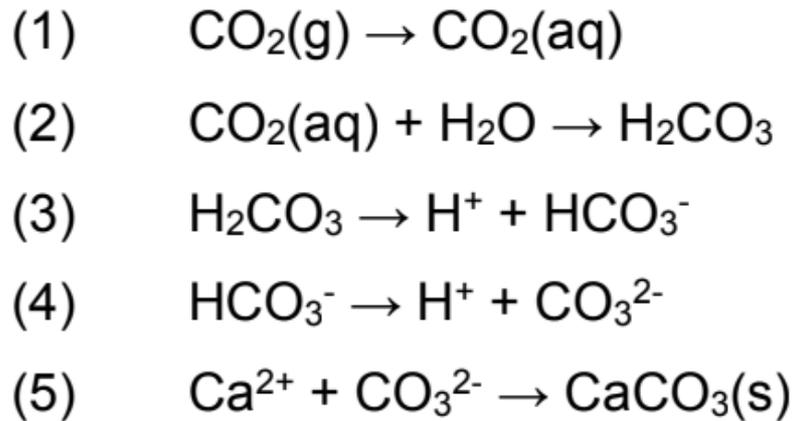


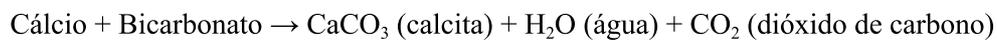
Figura 67 - Seção transversal hipotética através dos estratos deposicionais marcianos.

As fontes termais representam os primeiros ambientes bióticos da Terra e podem oferecer suporte a uma ampla gama de estratégias metabólicas em uma pequena localidade. Os ambientes astrobiológicos mais promissores, como já mencionados, seriam crateras em que teriam existido paleolagos com sedimentos siliciclásticos. Hodiernamente, espera-se que a cratera Jezero tenha uma estrutura geologicamente consistente com sedimentos fluviais alternados com depósitos eólicos, talvez até materiais orgânicos a serem explorados pela sonda Perseverance. Esta cratera é atualmente o alvo para um dos Rovers de Exploração de Marte que, espera-se, obter dados contextuais geoquímicos valiosos em missão astrobiológica que tem previsão de chegou ao planeta em fevereiro de 2021.

A Calcita (CaCO_3), por exemplo, é um carbonato de cálcio que foi detectado em meio de uma das análises realizadas no meteorito marciano NWA 6963 (NASCIMENTO-DIAS et al., 2018; NASCIMENTO-DIAS, 2019; NASCIMENTO-DIAS, et al., 2021). Na Terra este mineral é comumente visto como o principal componente de rochas conhecidas como calcárias, carbonatadas ou carbonáticas (BAU e MOELLER, 1992; ORFINO et al, 1998). Basicamente, essas rochas carbonáticas são formadas pela diagênese de sedimentos ricos em carbonato de cálcio, sedimentos estes que foram depositados, essencialmente, através da precipitação química ou bioquímica em solução aquosa (KLEIN e DUTROW, 2009). Esse processo de reações químicas é ilustrado a seguir:



De modo geral, as rochas carbonatadas possuem uma grande diversidade de bioclastos. No caso do calcário em ambientes marinhos, a calcita pode se formar através da deposição de material calcário com origem biológica como conchas, exoqueletos e por desintegração ou acumulação de organismos inferiores como algas, cianobactérias e foraminíferos. Além disso, é possível encontrar a calcita em rochas carbonatadas, principalmente em meio marinho e no subsolo (cavernas) de origem quimiogênica, a partir de sedimentos químicos através dos processos da seguinte reação:



De acordo com Gooding et al. (1988), a calcita e os primeiros carbonatos foram detectados em meteoritos SNC apenas no fim da década de 80. Todavia, essa descoberta serviu como base motivacional para procurar e se identificar através da espectroscopia rochas calcárias ou carbonato de cálcio e calcita em Marte (Figura 68).

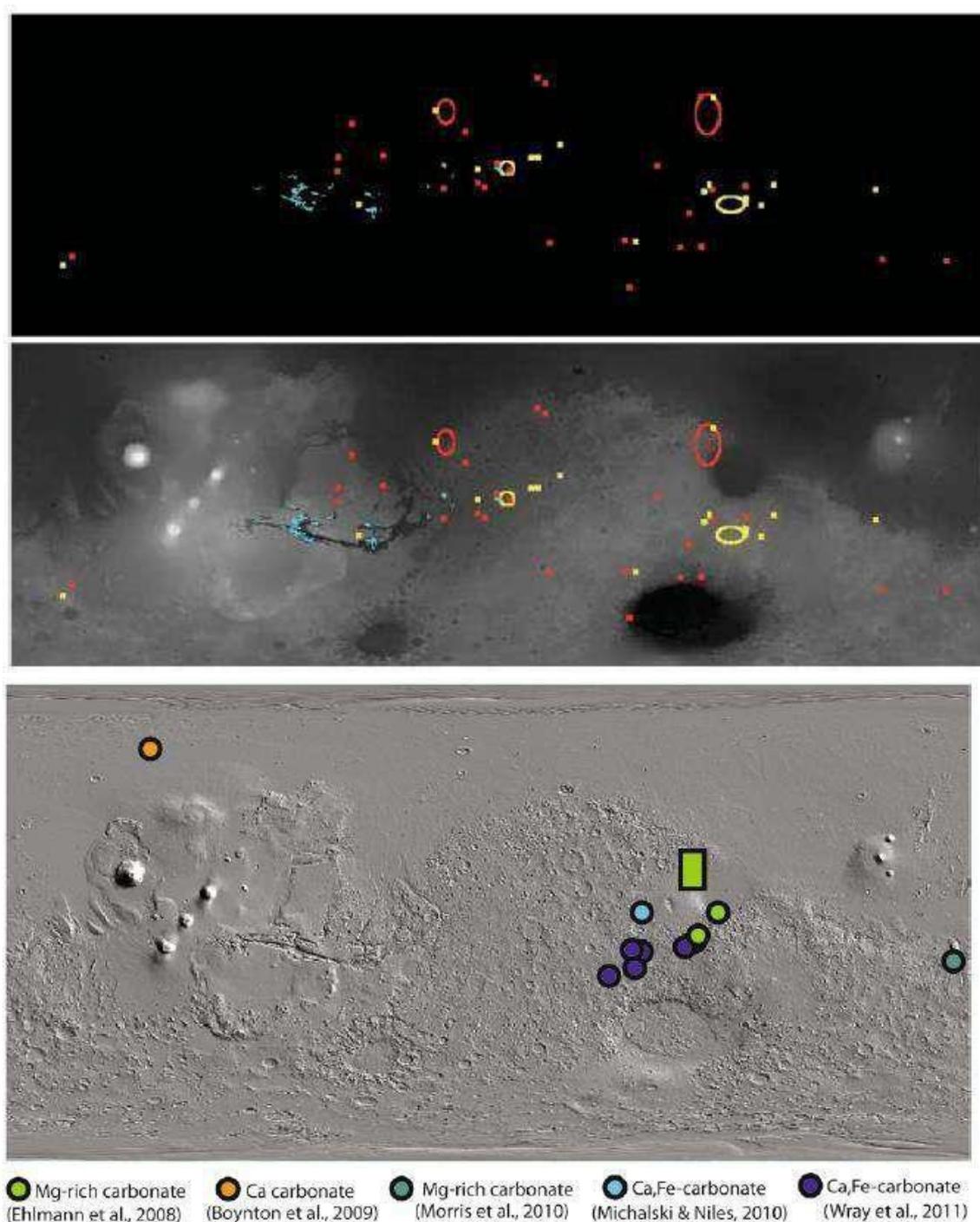


Figura 68 – Mapas de identificação das regiões em que foram detectados carbonatos em Marte.

Um dos minerais mais abundantes na crosta terrestre é o quartzo que é um mineral do grupo dos silicatos (SiO_2) (KLEIN e DUTROW, 2009). Porém, a presença do mineral quartzo em meteoritos é incomum e, segundo Rubin, (1997), sua detecção pode ocorrer em fases acessórias e até mesmo secundárias em meteoritos acondriticos. No caso dos resultados obtidos pelas análises dos meteoritos Zagami e NWA 6963, além do quartzo como acessório, detectado por difração de raios x, também foi

constatada a presença de fases secundárias de SiO_2 através de Raman, como o vidro de sílica e a coesita.

A presença de coesita é observada principalmente como inclusões e nos interstícios entre o plagioclásio e o piroxênio (ZUCOLOTTO et al. 2018). É importante mencionar que segundo Miyahara et al. (2014) e Pang et al. (2016), a coesita em meteoritos basálticos ocorre dentro e ao redor dos veios de choque Figura 69.

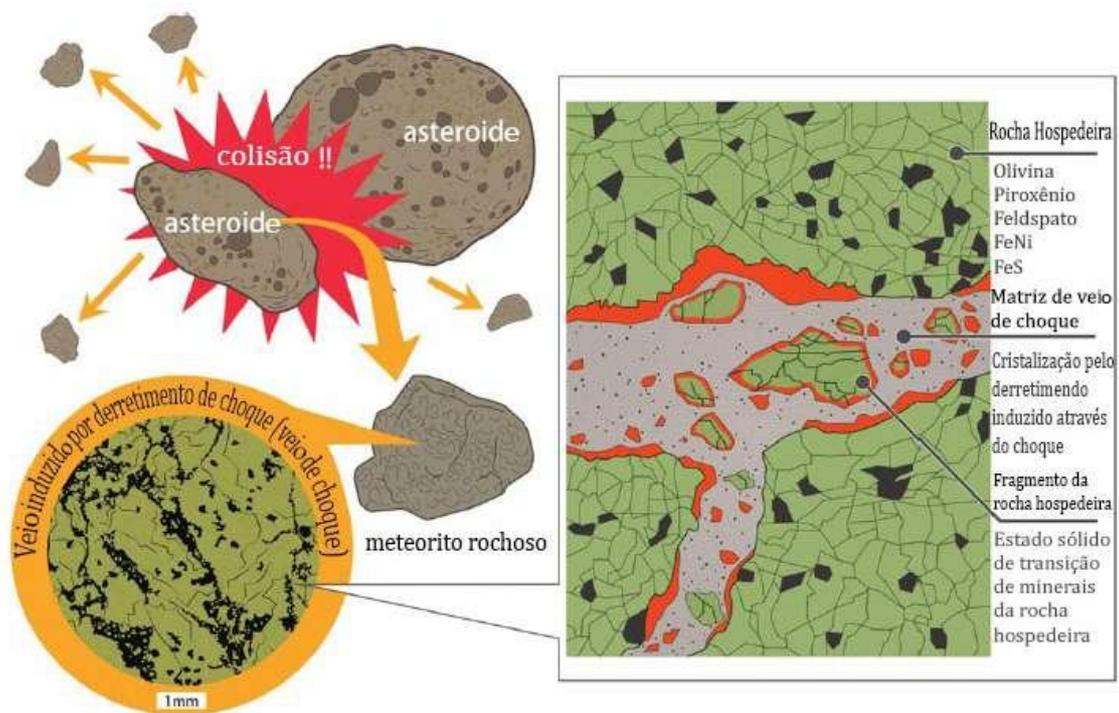


Figura 69 - Desenho esquemático do mecanismo de formação de minerais de alta pressão em veios de fusão induzidas pelo choque (veios de choque) em meteoritos. Legenda: Os minerais de alta pressão formam-se através de dois tipos de mecanismos de formação: Transformação de alta pressão em estado sólido dos minerais de rocha hospedeira e cristalização do derretimento condritico ou monomineral sob alta pressão na matriz de choque de veio

Segundo McCubbin e Jones (2015), vários tipos de meteoritos marcianos foram alterados através de processos secundários na crosta marciana, resultando em formação de fases secundárias, como carbonatos de cálcio, silicatos hidratados e minerais de argila.

Por fim, apesar da presença de estruturas alifáticas em um meteorito marciano poder parecer peculiar, a detecção é possível e não deve ser descartada ou considerada inviável. Nesta seção, algumas hipóteses alternativas serão apresentadas

em relação às bandas detectadas, sejam elas provenientes de matéria orgânica ou não. Em primeiro lugar, é importante enfatizar que a banda relacionada aos defeitos estruturais de carbono (Banda D) e hematita (Modo 2LO) ocorrem na mesma frequência, ou seja, 1300 cm^{-1} (MARSHALL e OLCOTT MARSHALL, 2013). Desse modo, não é possível fazer uma distinção direta e clara sobre o que está realmente sendo detectado.

No entanto, tomando como premissa os resultados obtidos, ainda é possível haver relações entre o carbono e a amostra de meteorito analisada, sejam diretas ou indiretas. A Figura 70 mostra os resultados de experimentos com as misturas de minerais de ferro (Fe) e matéria orgânica, que já foram realizados a fim de entender a relação entre os dois materiais (Posth et al., 2013). Ainda segundo o autor, vários caminhos de produção de magnetita foram observados a partir da mistura de óxido de ferro hidratado e CH_2O (Metanal, aldeído).

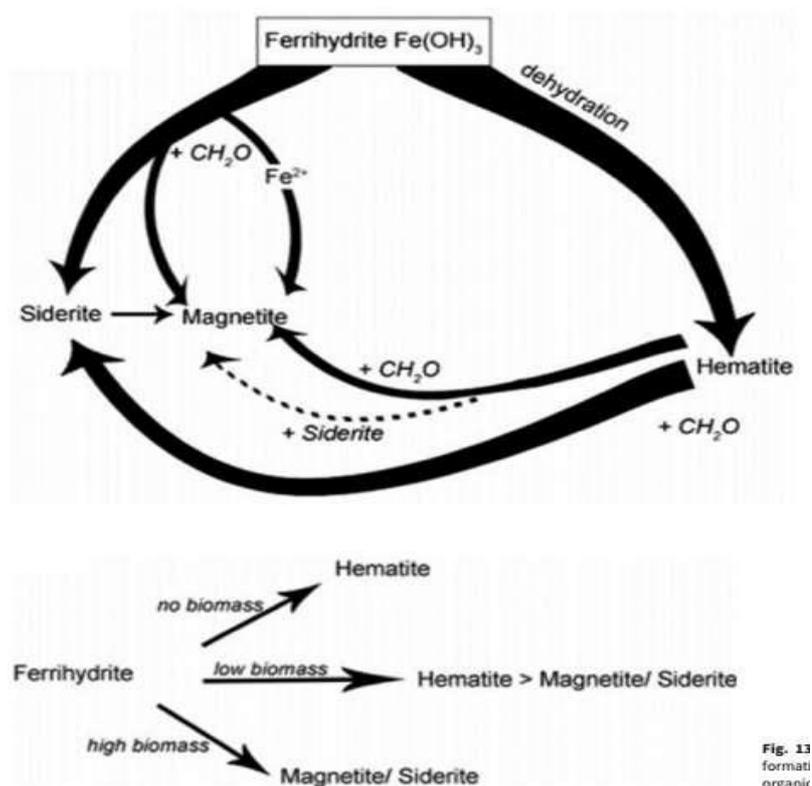


Figura 70 – Esquema do resultado entre misturas orgânicas e minerais de óxido de ferro.

No entanto, deve-se ter cuidado ao interpretar a magnetita como Formações Ferríferas bandadas (BIF), um marcador para a presença primária de matéria

orgânica. De acordo com Ohmoto (2003), as reações entre os minerais Fe (III) e Fe^{2+} em áreas hidrotermais (reações (1) - (2)) também podem formar magnetita.



CONCLUSÕES

Com base nos dados e avaliações realizadas existem fortes evidências que podem ser inferidas sobre a presença de geleiras, rios e paleolagos em regiões da superfície ou perto da sub superfície marciana. Algumas crateras (Gale, Jezero e outras) podem ser apontadas por meio de imagens de alta resolução, como ambientes glácio-fluviais, os quais representam os componentes de um antigo sistema hidrológico frio, ou até uma expressão local do ambiente global “frio e úmido” que caracterizou Marte em seu passado.

Através de muitas observações de missões de órbita de telescópios, há evidências substanciais para argumentar que essa água no estado líquido em algum momento conseguiu atravessar a superfície marciana, tal como pode ainda existir perto da sub superfície de Marte. Os processos hidrotermais na superfície marciana e perto da subsuperfície, como os descritos neste presente trabalho, foram atribuídos através do contexto geológico, a partir da composição volátil das fases de minerais hidratados e de carbonatos.

Seguindo as atribuições de diversas referências e os dados que foram obtidos, tal como analisados, aparentemente o último episódio glácio-fluvial na maioria dos ambientes marcianos devem ter ocorrido durante o eon Hesperiano Superior ou mais tarde. Uma descoberta que tem implicações importantes para a presença de quantidades substanciais de água líquida fluindo e água-gelo em Marte durante os tempos Nochianos. Por meio da sonda Perseverance espera-se que sejam encontradas indicações adicionais de processos glaciais, periglaciais e paleofluviais em escala local na cratera Jezero. Isto contribuiria para a compreensão das histórias climatológicas e hidrogeológicas desta região de Marte, tal como num

aprimoramento de cenários de reconstrução paleoambiental marciana.

Dentre as técnicas analíticas utilizadas, podem ser destacadas positivamente as técnicas de espectroscopia Raman e XRD. A técnica de Raman forneceu uma quantidade significativamente grande de dados químicos e mineralógicos de ambos os meteoritos marcianos sem haver a necessidade de preparo das amostras e nem causando nenhum prejuízo às amostras, que podem assim serem reutilizadas e analisadas por outras técnicas. A Difração de raios X foi a segunda técnica que mais forneceu dados mineraloquímicos. No entanto, esta requer o tratamento da amostra e uma quantidade amostral substancial para realizar medidas. Este segundo fator, inclusive, impossibilitou a obtenção de dados do meteorito NWA 6963.

Em todo caso, as informações geradas pelas técnicas combinadas entre si, tal como com dados existentes sobre Marte, contribuíram bastante para entender os possíveis processos geológicos e cenários evolutivos dos meteoritos, assim como de Marte. Um exemplo disto é o panorama gerado a partir da formação da calcita. Nota-se que as implicações da detecção deste mineral possuem fortes relações com a temática da Astrobiologia. Além disso, este mineral necessita de um lugar aquoso para que haja a formação do mesmo, não podendo ser completamente descartada a possibilidade de sua composição estrutural ser baseada por bioclastos.

Destarte, o trabalho desenvolvido apresenta informações que contribuem de maneira agregadora para o meio acadêmico científico e espera-se que possa servir como modelo a ser utilizado como ponte inicial de outros estudos que possuam relações com a temática aqui desenvolvida. Existem as perspectivas futuras de desenvolver um estudo científico integrador sobre Terra e Marte, através de análises geoquímicas comparadas entre os meteoritos marcianos e ambientes conhecidos como greenstone belts (MORBs, Komatiitos ou outros). O intuito de pesquisas como essa seria de poder contribuir e fornecer uma ideia atributiva de possíveis origens geológicas desses materiais marcianos como também os processos magmáticos que teriam dado origem às amostras.

REFERÊNCIAS

AGUILAR-MARÍN, P., ANGELATS-SILVA, L., NORIEGA-DIAZ, E., CHAVES-BACILIO, M. E., & VERDE-VERA, R. O. (2020). Understanding the phenomenon of X-rays diffraction by crystals and related concepts. *European Journal of Physics*.

ANDERSON, Mark S. et al. Fourier transform infrared spectroscopy for Mars science. *Review of Scientific Instruments*, v. 76, n. 3, p. 034101, 2005.

ANDÒ, Sergio; GARZANTI, Eduardo. Raman spectroscopy in heavy-mineral studies. *Geological Society, London, Special Publications*, v. 386, n. 1, p. 395-412, 2014.

ANIS, Mohd et al. Monocrystal growth and characterization study of α - and γ -polymorph of glycine to explore superior performance of γ -glycine crystal. *Materials Research Innovations*, v. 22, n. 7, p. 409-414, 2018.

ASHCROFT, Neil W.; MERMIN, David. Física do Estado Sólido Tradução de Maria Lucia Godinho de Oliveira. São Paulo: São Paulo: Cengage Learning, 2011. 870 p

ASHWAL, Lewis D.; WARNER, Jeffrey L.; WOOD, Charles A. SNC meteorites: evidence against an asteroidal origin. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 87, n. S01, p. A393-A400, 1982.

BANERDT, W. Bruce et al. Initial results from the InSight mission on Mars. *Nature Geoscience*, v. 13, n. 3, p. 183-189, 2020.

BANFIELD, Don et al. Thermal tides and stationary waves on Mars as revealed by Mars Global Surveyor thermal emission spectrometer. *Journal of Geophysical Research: Planets*, v. 105, n. E4, p. 9521-9537, 2000.

BAU, M.; MOELLER, Peter. Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite. *Mineralogy and Petrology*, v. 45, n. 3-4, p. 231-246, 1992.

BECK, P. et al. A Noachian source region for the “Black Beauty” meteorite, and a source lithology for Mars surface hydrated dust?. *Earth and planetary science letters*, v. 427, p. 104-111, 2015.

BECKER, R. H.; PEPIN, R. O. The case for a Martian origin of the shergottites: Nitrogen and noble gases in EETA 79001. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 69, n. 2, p. 225-242, 1984.

BERMAN, Daniel C.; HARTMANN, William K. Recent fluvial, volcanic, and tectonic activity on the Cerberus plains of Mars. *Icarus*, v. 159, n. 1, p. 1-17, 2002.

BERSANI, Danilo; LOTTICI, Pier Paolo. Applications of Raman spectroscopy to gemology. *Analytical and bioanalytical chemistry*, v. 397, n. 7, p. 2631-2646, 2010.

BIKIARIS, Dimitris et al. Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 56, n. 1, p. 3-18, 2000.

BLAMEY, Nigel JF et al. Evidence for methane in Martian meteorites. *Nature Communications*, v. 6, n. 1, p. 1-7, 2015.

BOGARD, D. Do; JOHNSON, P. Martian gases in an Antarctic meteorite?. *Science*, v. 221, n. 4611, p. 651-654, 1983.

BOGARD, D. D.; NYQUIST, L. E.; JOHNSON, P. Noble gas contents of shergottites and implications for the Martian origin of SNC meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 48, n. 9, p. 1723-1739, 1984.

BOYCE, Joseph M. et al. Origin of small pits in martian impact craters. *Icarus*, v. 221, n. 1, p. 262-275, 2012.

BIBRING, Jean-Pierre et al. Mars surface diversity as revealed by the OMEGA/Mars Express observations. *Science*, v. 307, n. 5715, p. 1576-1581, 2005.

BRAIN, D. et al. A comparison of global models for the solar wind interaction with Mars. *Icarus*, v. 206, n. 1, p. 139-151, 2010.

BREARLEY, A. J. Subsolidus microstructures and cooling history of pyroxenes in the Zagami shergottite. In: *Lunar and Planetary Science Conference*. 1991.

BRIDGES, John C. et al. Alteration assemblages in Martian meteorites: Implications for near-surface processes. *Space Science Reviews*, v. 96, n. 1, p. 365-392, 2001.

BROLLY, Connor; PARNELL, John; BOWDEN, Stephen. Raman spectroscopy: Caution when interpreting organic carbon from oxidising environments. *Planetary and Space Science*, v. 121, p. 53-59, 2016.

CARR, Michael H.; CLOW, Gary D. Martian channels and valleys: Their characteristics, distribution, and age. *Icarus*, v. 48, n. 1, p. 91-117, 1981.

CARR, Michael H. Mars: A water-rich planet?. *Icarus*, v. 68, n. 2, p. 187-216, 1986.

CARR, Michael H.; HEAD III, James W. Geologic history of Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 294, n. 3-4, p. 185-203, 2010.

CHASSEFIÈRE, Eric; LEBLANC, François. Mars atmospheric escape and evolution; interaction with the solar wind. *Planetary and Space Science*, v. 52, n. 11, p. 1039-1058, 2004.

CHECINSKA SIELAFF, Aleksandra; SMITH, Stephanie A. Habitability of Mars: How Welcoming Are the Surface and Subsurface to Life on the Red Planet?. *Geosciences*, v. 9, n. 9, p. 361, 2019.

COCKELL, C. S. *Astrobiology: Understanding Life in the Universe*. John Wiley & Sons, 2015.

CORNEILLE, Philip. Mapping the planet Mars. *Spaceflight*, v. 47, n. 7, p. 270-272, 2005.

CORRÊA, M. M.; DE ARAUJO FILHO, J. C.; FONTES, MPF. Avaliação quantitativa de minerais cristalinos de solos pelo Método Rietveld. Embrapa Solos-Capítulo em livro técnico (INFOTECA-E), 2017.

CRADDOCK, Robert A.; HOWARD, Alan D. The case for rainfall on a warm, wet early Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets*, v. 107, n. E11, p. 21-1-21-36, 2002.

CUI, H, LIU, Y and REN, W (2013) Structure switch between α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ during the large scale and low temperature sol-gel synthesis of nearly monodispersed iron oxide nanoparticles. *Advanced Powder Technology* 24, 93-97

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*, 3 ed, Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001. 678 p

DA SILVA, R. F. A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais. *Revista Processos Químicos*, v. 14, n. 27, p. 73-82, 2020.

DE HON, R. A.; PANI, E. A. Flood surge through the Lunae Planum outflow complex, Mars. In: *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*. 1992. p. 63-71.

DE HON, R. A. Martian lake basins and lacustrine plains. *Earth, Moon, and Planets*, v. 56, n. 2, p. 95-122, 1992.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. *Minerais Constituintes das Rochas—Uma Introdução—2ª edição*. Fundação Calouste Gulbenkian. Coimbra, 2010.

ELARDO, Stephen M.; SHEARER JR, Charles K. Magma chamber dynamics recorded by oscillatory zoning in pyroxene and olivine phenocrysts in basaltic lunar meteorite Northwest Africa 032. *American Mineralogist*, v. 99, n. 2-3, p. 355-368, 2014.

EHLMANN, Bethany L. et al. Orbital identification of carbonate-bearing rocks on Mars. *Science*, v. 322, n. 5909, p. 1828-1832, 2008.

EHLMANN, Bethany L.; EDWARDS, Christopher S. Mineralogy of the Martian surface. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 42, 2014.

EVANS, David JA; TWIGG, David R. The active temperate glacial landsystem: a model based on Breiðamerkurjökull and Fjallsjökull, Iceland. *Quaternary science reviews*, v. 21, n. 20-22, p. 2143-2177, 2002.

FILIBERTO, Justin et al. Shergottite Northwest Africa 6963: A Pyroxene-Cumulate Martian Gabbro. *Journal of Geophysical Research: Planets*, v. 123, n. 7, p. 1823-1841, 2018.

FORMOSO, M. L. L. Difractometria de Raios X. In: GOMES, C. B. (Org.). *Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia*, São Paulo: Edgard Blücher Ltda. 1984, p.1-43

FORGET, F. et al. Formation of glaciers on Mars by atmospheric precipitation at high obliquity. *science*, v. 311, n. 5759, p. 368-371, 2006.

GHATAN, Gil J.; HEAD, James W.; WILSON, Lionel. Mangala Valles, Mars: assessment of early stages of flooding and downstream flood evolution. *Earth, Moon, and Planets*, v. 96, n. 1, p. 1-57, 2005.

GLADMAN, B.J. et.al. The exchange of impact ejecta between terrestrial planets. *Science*. 271, 1378–1392 (1996).

GLADMAN, B. Destination: Earth. Martian meteorite delivery. *Icarus* [S.l.] 130, 228–246. (1997).

GOLOMBEK, Matthew P. et al. Erosion rates at the Mars Exploration Rover landing sites and long-term climate change on Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets*, v. 111, n. E12, 2006.

GOODING, J. L. *et al.* Calcium carbonate and sulfate of possible extraterrestrial origin in the EETA 79001 meteorite. ***Geochimica et Cosmochimica Acta***, [S.l.] v. 52, n. 4, p. 909-915, 1988.

GREELEY, Ronald; SPUDIS, Paul D. Volcanism on mars. *Reviews of Geophysics*, v. 19, n. 1, p. 13-41, 1981.

GROTZINGER, J; JORDAN, TH *Para Entender a Terra*. 4.ed. Bookman, 2006.

HALEVY, Itay; ZUBER, Maria T.; SCHRAG, Daniel P. A sulfur dioxide climate feedback on early Mars. *Science*, v. 318, n. 5858, p. 1903-1907, 2007.

HARTMANN, William K.; NEUKUM, Gerhard. Cratering chronology and the evolution of Mars. *Chronology and evolution of Mars*, p. 165-194, 2001.

HARVEY, Ralph P.; MCSWEEN JR, Harry Y. The parent magma of the nakhlite meteorites: Clues from melt inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 111, n. 2-4, p. 467-482, 1992.

HE, Kai et al. Method for Determining Crystal Grain Size by X-Ray Diffraction. *Crystal Research and Technology*, v. 53, n. 2, p. 1700157, 2018.

HIDAKA, Hiroshi; YONEDA, Shigekazu; NISHIIZUMI, Kunihiko. Cosmic-ray exposure histories of Martian meteorites studied from neutron capture reactions of Sm and Gd isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 288, n. 3-4, p. 564-571, 2009.

HUNTEN, Donald M. Possible oxidant sources in the atmosphere and surface of Mars. *Journal of Molecular Evolution*, v. 14, n. 1, p. 71-78, 1979.

HÜFNER, Stephan. *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*. Springer Science & Business Media, 2013.

HUMAYUN, M. et.al, Origin and age of the earliest Martian crust from meteorite NWA7533, *Nature*, (2013) doi:10.1038/nature12764

HUTCHINSON, Ian B. et al. Raman spectroscopy on Mars: identification of geological and bio-geological signatures in Martian analogues using miniaturized Raman spectrometers. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 372, n. 2030, p. 20140204, 2014.

JAKOSKY, Bruce M.; CARR, Michael H. Possible precipitation of ice at low latitudes of Mars during periods of high obliquity. *Nature*, v. 315, n. 6020, p. 559-561, 1985.

JAKOSKY, Bruce M. Atmospheric Loss to Space and the History of Water on Mars. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 49, 2021.

JENKINS, R.; SNYDER, R. L. *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*. New York: John Wiley & sons, Inc. 1996. 403 p. (Chemical Analysis, v.138).

KAHN, H. *Difração de Raios X*, 2000. 18 p. Disponível em . Acesso em: 21 de setembro de 2012.

KAPLAN, I. *Física Nuclear*. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. 727 p.

KARGEL, Jeffrey S.; STROM, Robert G. Ancient glaciation on Mars. *Geology*, v. 20, n. 1, p. 3-7, 1992.

KASTING, James F. CO₂ condensation and the climate of early Mars. *icarus*, v. 94, n. 1, p. 1-13, 1991.

KLEIN, C.; DUTROW, B. *Manual de ciência dos minerais*. 23 ed. Porto Alegre: Bookman. 716 p, 201, 2009

KOMATSU, Goro; ORI, Gian Gabriele. Exobiological implications of potential sedimentary deposits on Mars. *Planetary and Space Science*, v. 48, n. 11, p. 1043-1052, 2000.

KONOPLIV, Alex S.; PARK, Ryan S.; FOLKNER, William M. An improved JPL Mars gravity field and orientation from Mars orbiter and lander tracking data. *Icarus*, v. 274, p. 253-260, 2016.

KROT, A. N. et al. Classification of meteorites and their genetic relationships. *Meteorites and cosmochemical processes*, v. 1, p. 1-63, 2014.

KUROKAWA, Hiroyuki et al. Evolution of water reservoirs on Mars: Constraints from hydrogen isotopes in martian meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 394, p. 179-185, 2014.

LAKDAWALLA, E. *The Planetary Society*. Editor do *Bill Nye*, 25 de Outubro de 2013. Disponível em: <<http://www.planetary.org/blogs/emily-lakdawalla/2013/10251246-noachian-hesperian-amazonian.html>>. Acesso em : 30/01/2018

LAKSHMI REDDY, S. et al. XRD, TEM, EPR, IR and nonlinear optical studies of yellow ochre. *Journal of Laser Optics and Photonics*, v. 2, p. 120, 2015.

LANGENHORST, Falko; POIRIER, Jean-Paul. Anatomy of black veins in Zagami: clues to the formation of high-pressure phases. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 184, n. 1, p. 37-55, 2000.

LASKAR, Jacques et al. Long term evolution and chaotic diffusion of the insolation quantities of Mars. *Icarus*, v. 170, n. 2, p. 343-364, 2004.

LENTON, Samuel et al. Highly compressed water structure observed in a perchlorate aqueous solution. *Nature communications*, v. 8, n. 1, p. 1-5, 2017.

LODDERS, K. A survey of shergottite, nakhlite and chassigny meteorites whole-rock compositions. *Meteoritics & Planetary Science*, v. 33, n. S4, p. A183-A190, 1998.

LONGHI J. (1991) Complex magmatic processes on Mars: Inferences from the SNC meteorites. *Proc Lunar Planet Sci Conf* 21:695-709

LÜTH, Hans. *Solid surfaces, interfaces and thin films*. Berlin: Springer, 2001.

LUTTEROTTI, Luca et al. Full-profile search-match by the Rietveld method. *Journal of applied crystallography*, v. 52, n. 3, p. 587-598, 2019.

MADDALI, Siddharth et al. High-energy coherent X-ray diffraction microscopy of polycrystal grains: Steps toward a multiscale approach. *Physical Review Applied*, v. 14, n. 2, p. 024085, 2020.

MARSHALL, Craig P.; OLCOTT MARSHALL, Alison. Raman hyperspectral imaging of microfossils: potential pitfalls. *Astrobiology*, v. 13, n. 10, p. 920-931, 2013.

MARTI, K. et al. Signatures of the Martian atmosphere in glass of the Zagami meteorite. *Science*, v. 267, n. 5206, p. 1981-1984, 1995.

MARTÍNEZ-ALONSO, Sara et al. Evidence of volcanic and glacial activity in Chryse and Acidalia Planitiae, Mars. *Icarus*, v. 212, n. 2, p. 597-621, 2011.

MCCOY, Timothy J.; TAYLOR, G. Jeffrey; KEIL, Klaus. Zagami: Product of a two-stage magmatic history. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, n. 9, p. 3571-3582, 1992.

MCCUBBIN, F. M. & JONES, R.H. Extraterrestrial apatite: Planetary geochemistry to astrobiology. *Elements*. 11.3 p.183-188. (2015)

MCDONALD, Samuel A. et al. Tracking polycrystal evolution non-destructively in 3D by laboratory X-ray diffraction contrast tomography. *Materials Characterization*, p. 110814, 2020.

MCSWEEN JR, Harry Y. What we have learned about Mars from SNC meteorites. *Meteoritics*, v. 29, n. 6, p. 757-779, 1994.

MCSWEEN JR, Harry Y.; TREIMAN, Allan H. Martian meteorites. *Planetary materials*, p. 953-1006, 2018.

MELLON, Michael T.; JAKOSKY, Bruce M. The distribution and behavior of Martian ground ice during past and present epochs. *Journal of Geophysical Research: Planets*, v. 100, n. E6, p. 11781-11799, 1995.

Meteoritical Bulletin. *Meteoritics & Planetary Science*. (2017). **Meteoritical Bulletin**. Iniciativa: The Meteoritical Society. Disponível em <<http://www.lpi.usra.edu/meteor/metbull.php>> last acess: 05 de march de 2017.

MILOJEVIC, Tetyana et al. Chemolithotrophy on the Noachian Martian breccia NWA 7034 via experimental microbial biotransformation. *Communications Earth & Environment*, v. 2, n. 1, p. 1-10, 2021.

MISCHNA, Michael A.; PIQUEUX, Sylvain. The role of atmospheric pressure on Mars surface properties and early Mars climate modeling. *Icarus*, v. 342, p. 113496, 2020.

MITTFEHLDT, D. W.; LINDSTROM, M. M. Petrology and geochemistry of lodranite GRA 95209. *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, v. 33, p. A111, 1998.

MITTFEHLDT, David W. et al. An impact-melt origin for lithology A of martian meteorite Elephant Moraine A79001. *Meteoritics & Planetary Science*, v. 34, n. 3, p. 357-367, 1999.

MOLINA-CUBEROS, G. J. et al. Cosmic ray and UV radiation models on the ancient Martian surface. *Icarus*, v. 154, n. 1, p. 216-222, 2001.

MOUGINIS-MARK, Peter J.; WILSON, Lionel; ZUBER, Maria T. The physical volcanology of Mars. *Mars*, p. 424-452, 1992.

MUSTARD, John F. et al. Hydrated silicate minerals on Mars observed by the Mars Reconnaissance Orbiter CRISM instrument. *Nature*, v. 454, n. 7202, p. 305-309, 2008.

NASCIMENTO-DIAS, Bruno L. do; OLIVEIRA, Davi F.; ANJOS, Marcelino J. dos. A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 39, n. 4, 2017.

NASCIMENTO-DIAS, Bruno L. et al. Utilization of nondestructive techniques for analysis of the Martian meteorite NWA 6963 and its implications for astrobiology. *X-Ray Spectrometry*, v. 47, n. 1, p. 86-91, 2018.

NASCIMENTO-DIAS, Bruno L. O que é Astrogeologia. *Revista Física na Escola*, v. 16, n. 1, 2018.

NASCIMENTO-DIAS, Bruno Leonardo. Combination between Ca, P and Y in the Martian Meteorite NWA 6963 could be used as a strategy to indicate liquid water reservoirs on ancient Mars?. *International Journal of Astrobiology*, v. 18, n. 2, p. 151-156, 2019.

NASCIMENTO-DIAS, Bruno. Raman spectroscopy and its peculiarities. *Journal of Experimental Techniques and Instrumentation*, v. 4, n. 01, p. 15-25, 2020.

NASCIMENTO-DIAS, B. L. et al. Possible Interpretations and Implications of the Carbons Detection in Martian Meteorite Zagami. In: *Lunar and Planetary Science Conference*. 2021. p. 1333.

NASCIMENTO-DIAS, B. L.; DO ANJOS, V. C.; ZUCOLOTTI, M. E. Calcium Carbonates Detected in Martian Meteorites May Be Indicative of the Existence of Paleolakes on Mars. In: *Lunar and Planetary Science Conference*. 2021. p. 1308.

NASDALA, L. U. T. Z. et al. Raman spectroscopy: analytical perspectives in mineralogical research. *Spectroscopic methods in mineralogy*, v. 6, p. 281-343, 2004.

NILES, Paul B. et al. Geochemistry of carbonates on Mars: implications for climate history and nature of aqueous environments. *Space Science Reviews*, v. 174, n. 1, p. 301-328, 2013.

NIMMO, F. & TANAKA, K. Early crustal evolution of mars. *Earth planet Sci.*, [S.I] **33**, (2004)

NIMMO, F. et al. Implications of an impact origin for the martian hemispheric dichotomy. *Nature*, v. 453, n. 7199, p. 1220-1223, 2008.

NUSSBAUMER, J. W. Elongated Deposits in Southern Elysium Planitia, Mars. In: *Lunar and Planetary Science Conference*. 2012. p. 1208.

NUSSENZVEIG, H. M. Curso de física básica: Mecânica (vol. 1). Editora Blucher, 2013.

NYQUIST, L. E. et al. Rb-Sr age of the Shergotty achondrite and implications for metamorphic resetting of isochron ages. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 43, n. 7, p. 1057-1074, 1979.

NYQUIST, L. E. Do oblique impacts produce martian meteorites?. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 88, n. S02, p. A785-A798, 1983.

NYQUIST, L. E. et al. Ages and geologic histories of Martian meteorites. *Chronology and evolution of Mars*, p. 105-164, 2001.

- ODY, A. et al. Candidates source regions of martian meteorites as identified by OMEGA/MEx. *Icarus*, v. 258, p. 366-383, 2015.
- OJHA, Lujendra et al. Spectral evidence for hydrated salts in recurring slope lineae on Mars. *Nature Geoscience*, v. 8, n. 11, p. 829-832, 2015.
- OROFINO, V. et al. The infrared optical constants of limestone particles and implications for the search of carbonates on Mars. *Planetary and space science*, v. 46, n. 11-12, p. 1659-1669, 1998.
- OSTERLOO, M. M. et al. Chloride-bearing materials in the southern highlands of Mars. *Science*, v. 319, n. 5870, p. 1651-1654, 2008.
- OWEN, Tobias et al. The composition of the atmosphere at the surface of Mars. *Journal of Geophysical research*, v. 82, n. 28, p. 4635-4639, 1977.
- PALOMBA, Ernesto; ROTUNDI, Alessandra; COLANGELI, Luigi. Infrared micro-spectroscopy of the martian meteorite Zagami: Extraction of individual mineral phase spectra. *Icarus*, v. 182, n. 1, p. 68-79, 2006.
- PAPIKE, J. J. et al. Silicate mineralogy of martian meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 73, n. 24, p. 7443-7485, 2009.
- POSTH, Nicole R.; KONHAUSER, Kurt O.; KAPPLER, Andreas. Microbiological processes in banded iron formation deposition. *Sedimentology*, v. 60, n. 7, p. 1733-1754, 2013.
- RAMAN, Chandrasekhara Venkata; KRISHNAN, Kariamanikkam Srinivasa. A new type of secondary radiation. *Nature*, v. 121, n. 3048, p. 501-502, 1928.
- RENNÓ, Nilton O. et al. Possible physical and thermodynamical evidence for liquid water at the Phoenix landing site. *Journal of Geophysical Research: Planets*, v. 114, n. E1, 2009.
- RENNÓ, Nilton O. et al. Martian and terrestrial dust devils: Test of a scaling theory using Pathfinder data. *Journal of Geophysical Research: Planets*, v. 105, n. E1, p. 1859-1865, 2000.
- ROSTRON, Paul; GABER, Safa; GABER, Dina. Raman spectroscopy, review. *laser*, v. 21, p. 24, 2016.
- RUBIN, Alan E. et al. Los Angeles: The most differentiated basaltic martian meteorite. *Geology*, v. 28, n. 11, p. 1011-1014, 2000.
- SAGAN, Carl; MULLEN, George. Earth and Mars: Evolution of atmospheres and surface temperatures. *Science*, v. 177, n. 4043, p. 52-56, 1972.
- SAITOVITCH, Henrique. Cem anos da descoberta dos raios-X: caracterização estrutural de sólidos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 17, n. 3, 1995.
- SCANLON, Kathleen E. et al. Volcano-ice interactions in the Arsia Mons tropical mountain glacier deposits. *Icarus*, v. 237, p. 315-339, 2014.

SCOTT, D. H.; KING, J. S. Ancient surfaces of Mars: The basement complex. In: Lunar and Planetary Science Conference. 1984. p. 736-737.

SEIFERT, Wolfgang et al. Origin of coexisting wustite, Mg-Fe and REE phosphate minerals in graphite-bearing fluorapatite from the Rumburk granite. *European Journal of Mineralogy*, v. 22, n. 4, p. 495-507, 2010.

SINGER, R. B.; MCSWEEN JR, H. Y. The igneous crust of Mars: compositional evidence from remote sensing and the SNC meteorites. *Resources of near-Earth space*, p. 709-736, 1993.

SHAW, John; KVILL, Donald; RAINS, Bruce. Drumlins and catastrophic subglacial floods. *Sedimentary Geology*, v. 62, n. 2-4, p. 177-202, 1989.

SKOOG, Douglas A. et al. *Princípios de análise instrumental*. 2002.

SOLOMON, S.C. et al. New perspectives on ancient mars, *Science*, **307**, 1214 DOI: 10.1126/science.1101812, (2005).

SPALLETTI, Luis Antonio. *Geología de Marte, nuestro inquietante vecino*. Museo, 2016.

SQUYRES, Steven W.; KASTING, James F. Early Mars: How warm and how wet?. *Science*, v. 265, n. 5173, p. 744-749, 1994.

SZABÓ, G.A.J.; BABINSKI, M.; TEIXEIRA, W. Rochas ígneas. In: *Decifrando a Terra*. Ed: TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. 2ª ed. IBEP, 2010, p. 327-346.

STARR, Stanley O.; MUSCATELLO, Anthony C. Mars in situ resource utilization: a review. *Planetary and Space Science*, v. 182, p. 104824, 2020.

STOLPER, Edward; MCSWEEN JR, Harry Y. Petrology and origin of the shergottite meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 43, n. 9, p. 1475-1498, 1979.

STÖFFLER, Dieter; RYDER, G. Stratigraphy and isotope ages of lunar geologic units: Chronological standard for the inner solar system. *Chronology and evolution of Mars*, p. 9-54, 2001.

TANAKA, Kenneth L. The stratigraphy of Mars. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 91, n. B13, p. E139-E158, 1986.

TANAKA, Kenneth L.; GOLOMBEK, Matthew P.; BANERDT, W. Bruce. Reconciliation of stress and structural histories of the Tharsis region of Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets*, v. 96, n. E1, p. 15617-15633, 1991.

TUINSTRA, F.; KOENIG, J. Lo. Raman spectrum of graphite. *The Journal of chemical physics*, v. 53, n. 3, p. 1126-1130, 1970.

WADHWA, M. et al. The chemical and physical evolution of late-stage melt in Zagami. *Meteoritics*, v. 28, 1993.

WALTER, M. R.; DES MARAIS, David J. Preservation of biological information in thermal spring deposits: developing a strategy for the search for fossil life on Mars. *Icarus*, v. 101, n. 1, p. 129-143, 1993.

WANG, Alian et al. Mineralogy of a Martian meteorite as determined by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 35, n. 6, p. 504-514, 2004.

WÄNKE, H.; DREIBUS, G. Chemical composition and accretion history of terrestrial planets. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, v. 325, n. 1587, p. 545-557, 1988.

WYATT, Michael B. et al. Analysis of terrestrial and Martian volcanic compositions using thermal emission spectroscopy: 1. Determination of mineralogy, chemistry, and classification strategies. *Journal of Geophysical Research: Planets*, v. 106, n. E7, p. 14711-14732, 2001.

WHALLEY, W. Brian; AZIZI, Fethi. Rock glaciers and protalus landforms: Analogous forms and ice sources on Earth and Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets*, v. 108, n. E4, 2003.

WILSON, L.; PARFITT, E. A. The influence of gravity on planetary volcanic eruption rates: A reappraisal. In: *Lunar and Planetary Science Conference*. 1989.

XAVIER, L. M.; SARVEZUK, P. W. C. Física da difração de raios x aplicada à engenharia ambiental. *Revista Eletrônica Científica Inovação e Tecnologia*. v. 8, n. 20, 2017.

VAHUR, Signe; TEEARU, Anu; LEITO, Ivo. ATR-FT-IR spectroscopy in the region of 550–230 cm⁻¹ for identification of inorganic pigments. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 75, n. 3, p. 1061-1072, 2010.

YONGYUN, Hu et al. Recent Progresses in Comparative Planetology——Summary of the Session of Comparative Planetology at the 3rd Conference of Earth System Sciences. *Advances in Earth Science*, v. 29, n. 11, p. 1298-1302, 2014.

ZIPFEL, Stephan et al. Long-term prognosis in anorexia nervosa: lessons from a 21-year follow-up study. *The Lancet*, v. 355, n. 9205, p. 721-722, 2000.

ZHOU, X. et al. XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review. *Solid Earth Sciences*, v. 3, n. 1, p. 16-29, 2018.

ZUCOLOTTI, Maria Elizabeth. FONSECA, Ariadne do Carmo. ANTONELLO, Loiva Lízia. *Decifrando os Meteoritos*. Rio de Janeiro: Museu Nacional - Série Livros 52, 2013. 160 p. ISBN: 9978-85-7427-049-4.

APÊNDICE A - CLASSIFICAÇÃO DE METEORITOS

Primeiramente, em relação à nomenclatura que esses objetos recebem é feita referenciando-se o nome do local onde caíram ou onde foram encontrados. Posteriormente, os meteoritos identificados são registrados no *Meteoritical Bulletin Database* e pela *The Meteoritical Society*.

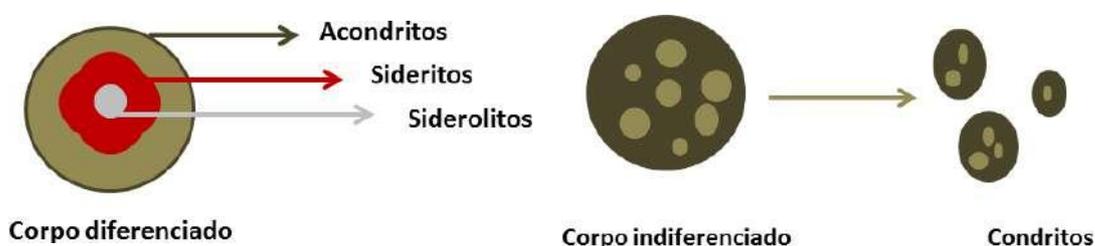
No que cerne os critérios adotados para a classificação de meteoritos, elas se referem à sua entrada na atmosfera, gênese, origem, composição, textura e seus processos, podendo ser abordadas sob as técnicas mais diversificadas, que vão desde as mais simples até as mais complexas. Atualmente, a classificação dos meteoritos segue a proposta de Krot *et al.* (2014), que tem por objetivo reunir os meteoritos em grupos de origem similar e com histórico de formação parecido, na tentativa de relacioná-los a possíveis corpos parentais.

Todos os meteoritos recebem sua primeira classificação em relação a sua entrada na atmosfera e sua queda em nossa superfície terrestre. Quando a queda do meteorito é observada e o fragmento é encontrado, de forma a ser vinculado com o evento na atmosfera, este é classificado como meteorito de **queda**. No entanto, quando sua queda não é observada e este é encontrado, sem que seja possível determinar quando caiu, este é denominado como meteorito **achado**.

Posteriormente, a classificação mais básica dos meteoritos é baseada na composição primária dos meteoritos, a qual se considera a concentração de ferro e silicatos. Dessa forma, os meteoritos são, inicialmente, divididos em três tipos: **rochoso ou aerolitos** (formados majoritariamente de silicatos), **metálicos ou sideritos** (basicamente liga ferro-níquel) e **mistos ou siderolitos** (silicato e ferro-níquel em proporções equivalentes), em que os dois últimos passaram por episódios de fusão responsáveis pelo processo chamado de diferenciação.

Dessa forma, quando os meteoritos são analisados e classificados em relação a sua origem, pode se dizer que os sideritos são oriundos de núcleos de corpos diferenciados e os siderolitos são forjados a partir da transição núcleo-manto desses mesmos tipos de corpos. Porém, os meteoritos rochosos podem ou não ter experimentado esse processo de **diferenciação planetária**. De modo geral, esses aerólitos são classificados como acondritos quando passaram por esse processo e como condritos quando estes são indiferenciados, ou seja, não passaram pelo processo de diferenciação planetária que são representados de forma ilustrativa na Figura A1. Assim, a principal divisão feita no sistema proposto por Krot *et al.* (2014), é dividida em dois tipos: os **condritos** e os **não condritos**.

Figura A1 – Representação esquemática das diversas origens dos meteoritos



Fonte: NASCIMENTO-DIAS, 2018.

Os critérios adotados à classificação de meteoritos podem variar de acordo com cada autor. Neste trabalho utilizou-se a proposta de Krot *et al.* (2005) exibida nas Tabelas TA1, TA2 e TA3.

Tabela TA1 – Organização das diferentes classes, clãs e grupos dos meteoritos condritos

Classe	Clã	Grupo	Queda	Total
Condritos	Enstatita	CI	5	10
		CM	15	446
		CR	3	140
		CO	6	322
		CV	7	224
		CK	2	214
		CH	0	21
	Ordinários	CB	1	10
		H	353	16615
		L	476	20592
	Enstatita	LL	83	5443
		EH	9	168
	R	EL	8	106
		-	1	19
		K	-	1

Legenda: O Total refere-se ao número absoluto de *quedas* ocorridas sendo estas observadas
 Fonte adaptada: Krot *et al.* (2014)

Tabela TA2 – Organização das diferentes classes, clãs e grupos dos Acondritos, Sideritos e Siderolitos.

Classe	Clã	Grupo	Queda	Total	
Acondritos e outros meteoritos ígneos	Acondritos primitivos	-	1	60	
		Acapulcoitos	Lodranitos	1	38
	Acondritos diferenciados		Winoaitos	1	24
			Angritos	1	20
			Aubritos	9	68
			Brachnitos	0	27
			Ureilitos	6	307
	Meteoritos HED		Eucritos	34	617
			Howarditos	166	222
		Diogenitos	11	243	
Classe	Clã	Grupo	Queda	Total	
Siderolitos (Metálicos e Rochosos)	Palasitos	Grupo Principal	3	48	
		Eagle Station	0	3	
		Outros	0	41	
		Mesosideritos	7	175	
Sideritos (Metálicos)	IAB	-	10	257	
	IC	-	0	12	
	IIAB	-	6	117	
	IIC	-	0	8	
	IID	-	3	21	
	IIE	-	2	22	
	IIF	-	1	6	
	IIG	-	0	6	
	IIIAB	-	11	289	
	IIIE	-	0	15	
	IIIF	-	0	9	
	IVA	-	4	74	
	IVB	-	0	13	
	Não agrupados	-	4	113	
Não classificados	-	7	97		

Legenda: O Total refere-se ao número absoluto de *quedas* ocorridas sendo estas observadas

Fonte adaptada: Krot *et al.* (2014)

Tabela TA3 – Organização das diferentes classes, clãs e grupos dos meteoritos Planetários

Classe	Clã	Grupo	Queda	Total	
Planetários	Marcianos	Shergotitos	3	87	
		Nakhlitos	1	13	
		Chassignitos	1	2	
		Ortopiroxenitos	0	1	
	Lunares		Breccias	0	30
			Basaltos	-	4
			Gabbros	-	5

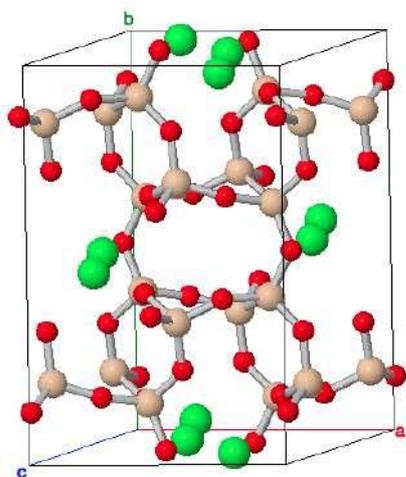
Legenda: O Total refere-se ao número absoluto de *quedas* ocorridas sendo estas observadas

Fonte adaptada: Krot *et al.* (2014).

APÊNDICE B - ESTRUTURA DOS MINERAIS

Em geral, minerais são compostos químicos inorgânicos formados naturalmente e que apresentam uma estrutura molecular bem definida que, quando agrupados, dão origem aos diferentes tipos de rochas. Dentre os minerais detectados neste trabalho, a composição estrutural da rede cristalina de átomos foi desenvolvida a partir do software VESTA e será apresentada a seguir em ordem alfabética:

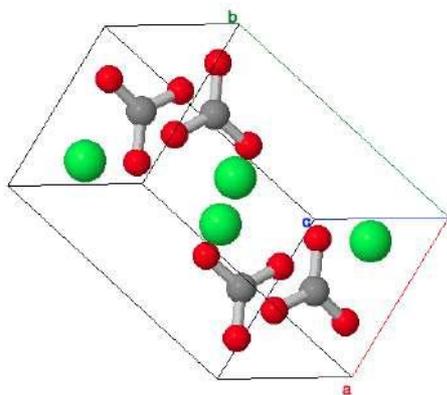
ANORTITA ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)



Informações sobre os elementos químicos do mineral:

A estrutura da anortita está representada por átomos de oxigênio em vermelho, silício em tom de palha e o cálcio em verde.

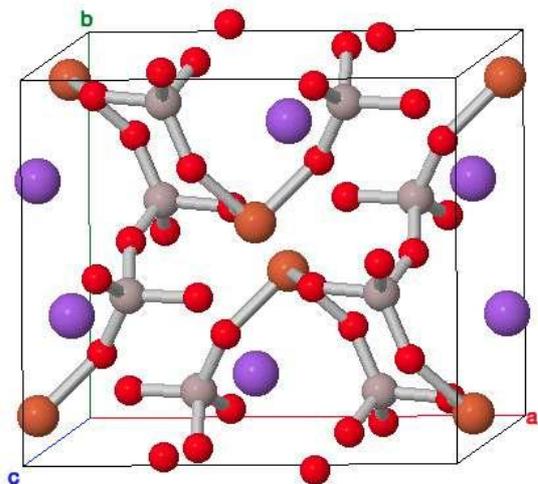
ARAGONITA (CaCO_3)



Informações sobre os elementos químicos do mineral:

A estrutura da aragonita está representada por átomos de oxigênio em vermelho, carbono em cinza e o cálcio em verde.

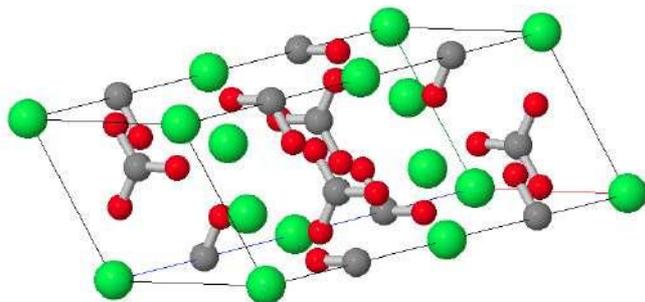
AUGITA ((Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si,Al)₂O₆)



Informações sobre os elementos químicos do mineral:

A estrutura da augita está representada por átomos em vermelho representam oxigênio, átomos em laranja podem representar (ferro, magnésio, alumínio ou titânio), em cinza são representados os átomos (silício ou alumínio) e por fim, em roxo são representados os átomos (cálcio ou sódio).

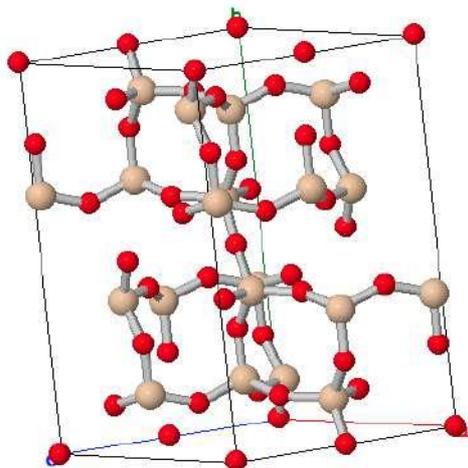
CALCITA (CaCO₃)



Informações sobre os elementos químicos do mineral:

A estrutura da calcita está representada por átomos de oxigênio em vermelho, carbono em cinza e o cálcio em verde.

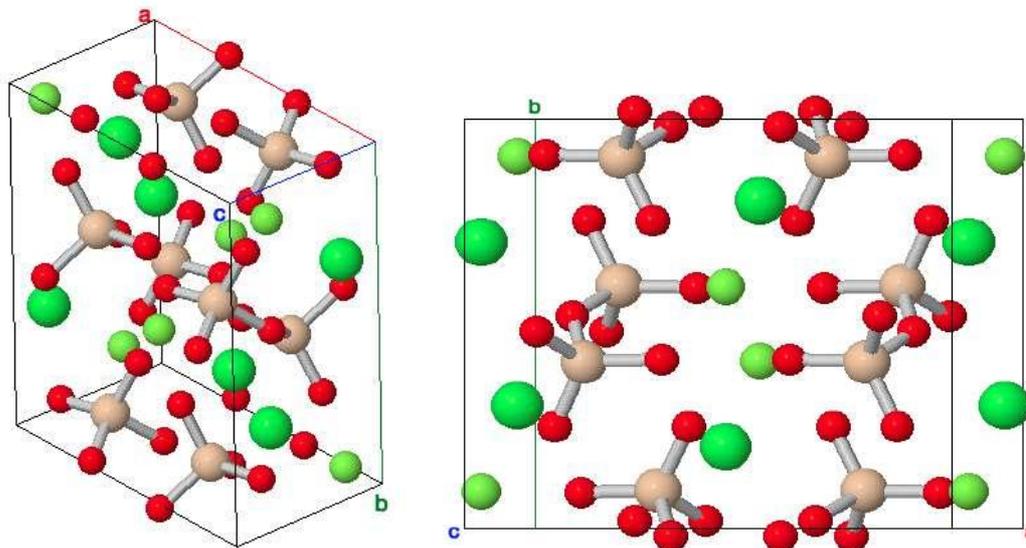
COESITA (SiO₂)



Informações sobre os elementos químicos do mineral:

A estrutura da coesita está representada por átomos de oxigênio em vermelho, silício em tom de palha.

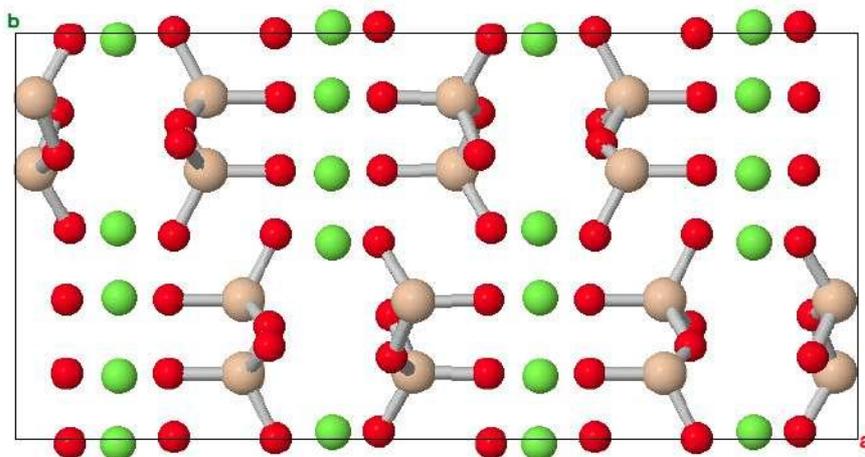
DIOPSÍDIO (MgCaSi₂O₆)



Informações sobre os elementos químicos do mineral:

A estrutura da diopsídio está representada por átomos de oxigênio em vermelho, silício em tom de palha, cálcio em verde escuro e magnésio em verde claro e esferas menores.

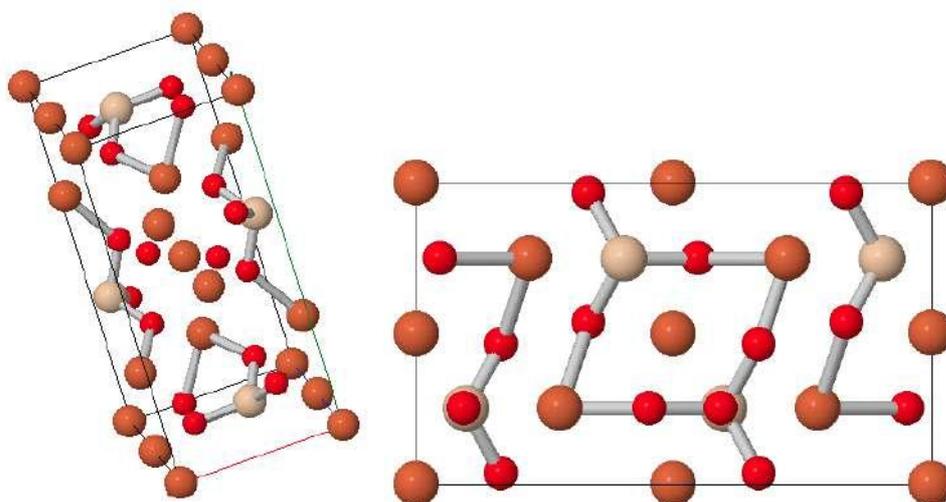
ENSTATITA (MgSiO_3)



Informações sobre os elementos químicos do mineral:

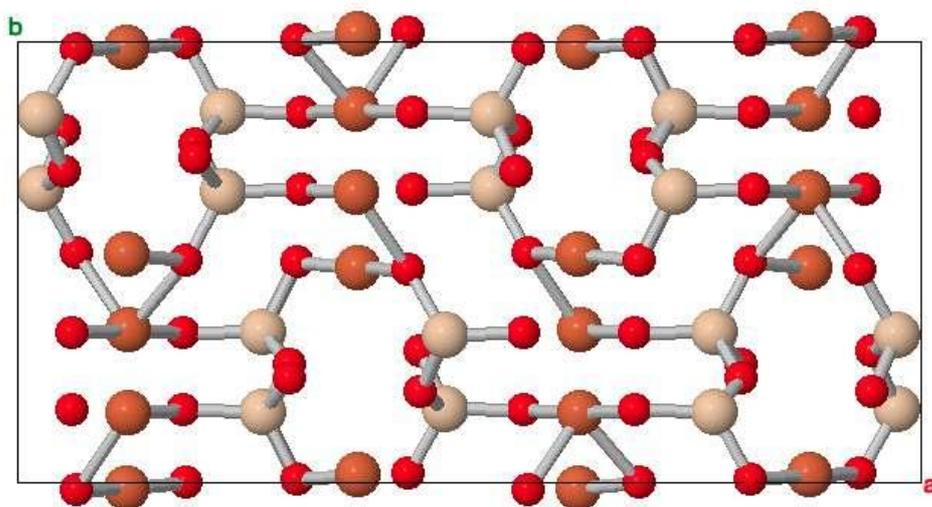
A estrutura da enstatita está representada por átomos de oxigênio em vermelho, silício em tom de palha, magnésio em verde.

FAIALITA (Fe_2SiO_4)

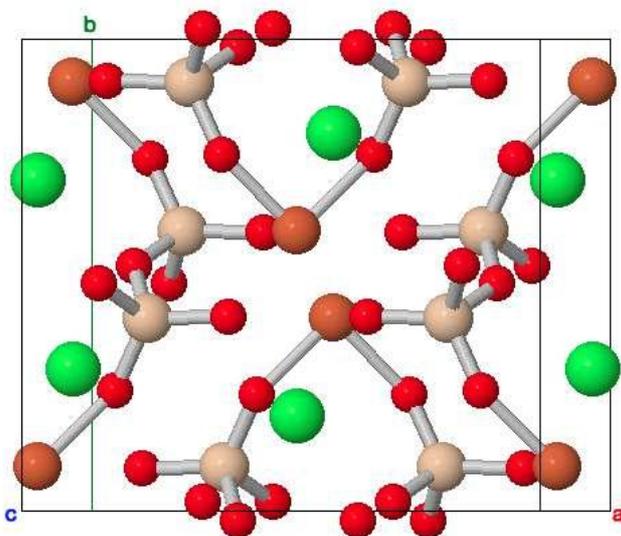


Informações sobre os elementos químicos do mineral:

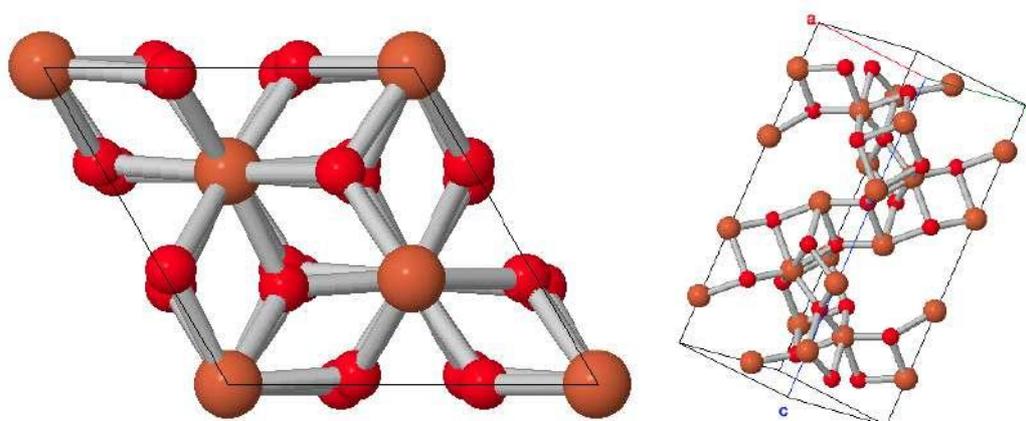
A estrutura da faialita está representada por átomos de oxigênio em vermelho, silício em tom de palha, ferro em laranja.

FERROSILITA (FeSiO₃)**Informações sobre os elementos químicos do mineral:**

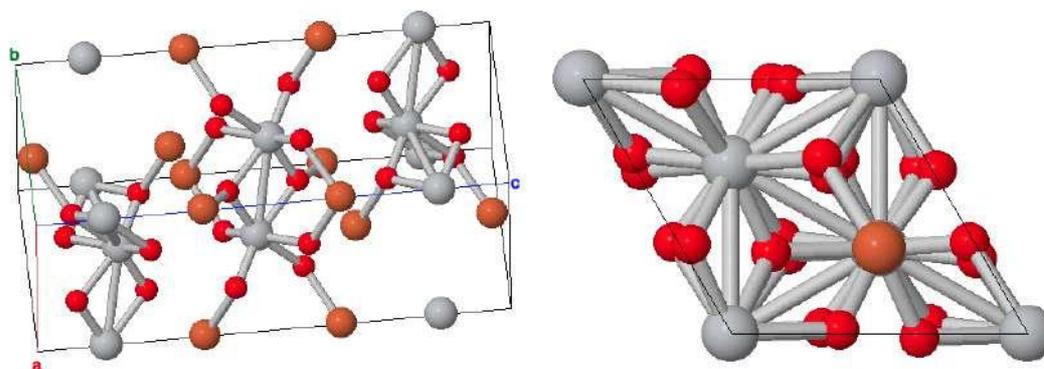
A estrutura da ferrosilite está representada por átomos de oxigênio em vermelho, silício em tom de palha, ferro em laranja.

HEDENBERGITE (CaFeSi₂O₆)**Informações sobre os elementos químicos do mineral:**

A estrutura da hedenbergite está representada por átomos de oxigênio em vermelho, silício em tom de palha, ferro em laranja e cálcio em verde.

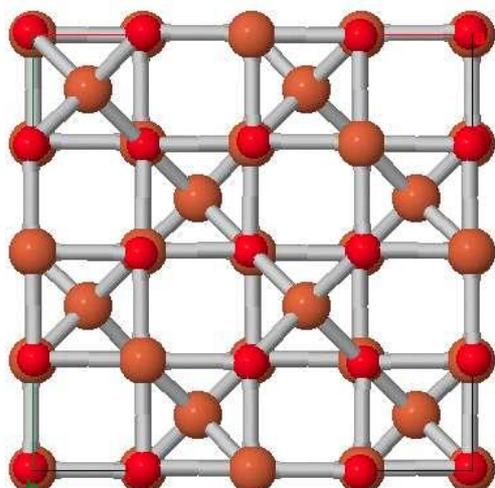
HEMATITA (Fe_2O_3)**Informações sobre os elementos químicos do mineral:**

A estrutura da hematita está representada por átomos de oxigênio em vermelho e o ferro em laranja.

ILMENITA (FeTiO_3)**Informações sobre os elementos químicos do mineral:**

A estrutura da ilmenita está representada por átomos de oxigênio em vermelho, ferro em laranja e em cinza o átomo de titânio.

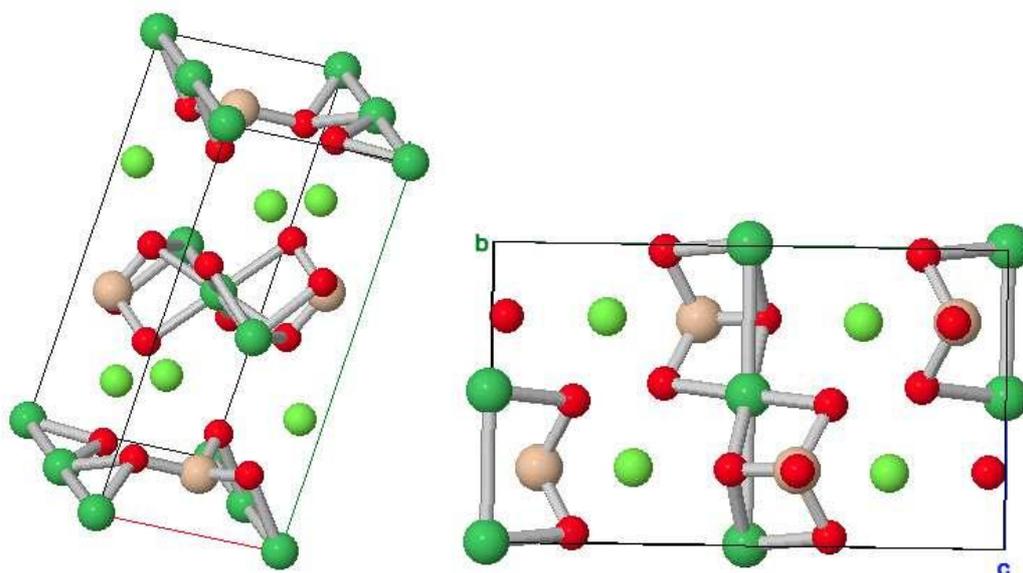
MAGNETITA (Fe_3O_4)



Informações sobre os elementos químicos do mineral:

A estrutura da magnetita está representada por átomos de oxigênio em vermelho e o ferro em laranja.

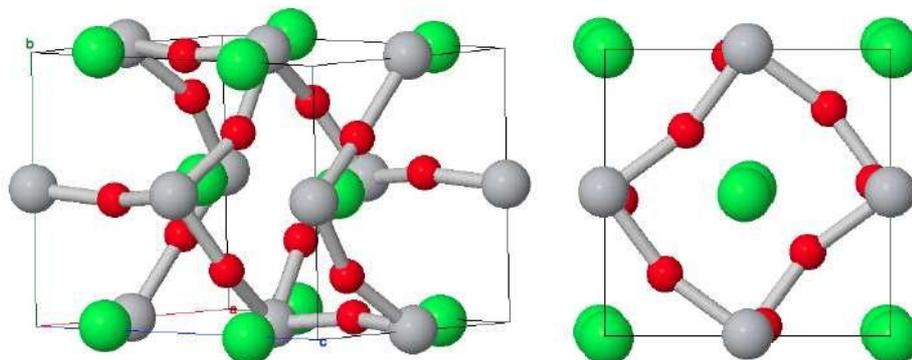
OLIVINA (Mg,Fe) $_2\text{SiO}_4$



Informações sobre os elementos químicos do mineral:

A estrutura da olivina encontrada está representada por átomos de oxigênio em vermelho, silício em tom de palha, ferro ou magnésio em verde escuro, além de um elemento dopante de (ferro, magnésio e níquel) em verde claro.

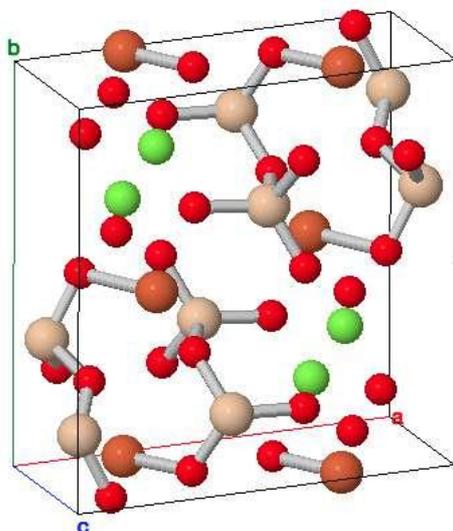
PEROVSKITA (CaTiO_3)



Informações sobre os elementos químicos do mineral:

A estrutura da perovskita está representada por átomos de oxigênio em vermelho, em cinza são representados os átomos de titânio e em verde os átomos de cálcio.

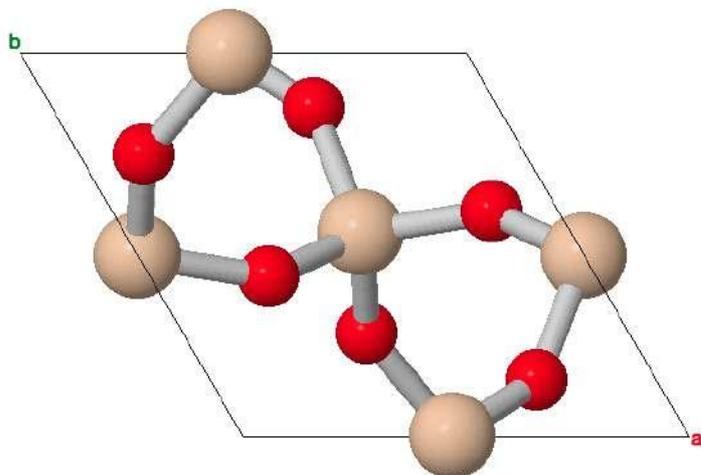
PIGEONITA ($\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$)



Informações sobre os elementos químicos do mineral:

A estrutura da pigeonita está representada por átomos de oxigênio em vermelho, o ferro é representado pela cor laranja, silício pela cor no tom de palha e o magnésio por verde.

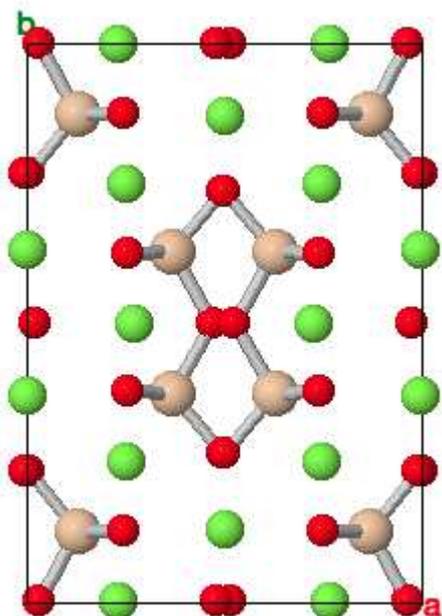
QUARTZO (SiO₂)



Informações sobre os elementos químicos do mineral:

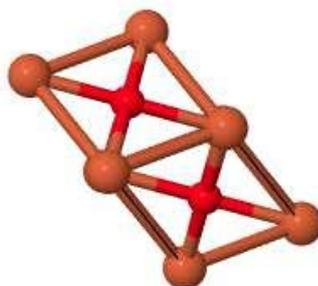
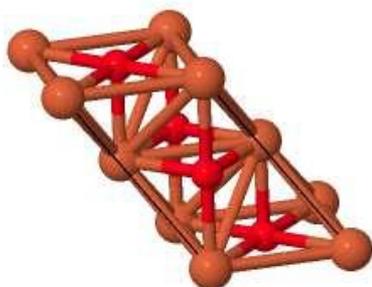
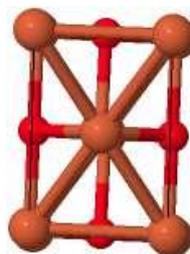
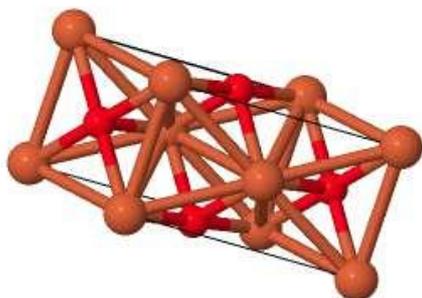
A estrutura da quartzo está representada por átomos de oxigênio em vermelho, silício em tom de palha de palha

WADSLEYITA (β - (Mg, Fe)₂SiO₄)



Informações sobre os elementos químicos do mineral:

A estrutura da wadsleyita está representada por átomos de oxigênio em vermelho, silício em tom de palha e magnésio em verde.

WUSTITE (FeO)**Informações sobre os elementos químicos do mineral:**

A estrutura da coesita está representada por átomos de oxigênio em vermelho e o ferro em laranja.