



Universidad de Sevilla

Grado en Física

Trabajo fin de Grado

MATERIALES GALÁCTICOS



Realizado por:

M^a Teresa Delgado Zambrano

Supervisado y dirigido por:

Diego Gómez García

Francisco Cumbreñas Hernández

Departamento de Física de la Materia Condensada

Facultad de Física

5 de Septiembre de 2022

Publicado el 5 de Septiembre de 2022
por M^a Teresa Delgado Zambrano
teresadelzam@gmail.com

DECLARACIÓN DE AUTORÍA TFG

Yo, M^a Teresa Delgado Zambrano con NIF 20538006H, alumna del Grado en Física por la ilustre Universidad de Sevilla declaro mi autoría del Trabajo Fin de Grado que se presenta. Toda fuente empleada para la realización del mismo ha sido citada en la memoria de este documento que tiene por título:

Materiales galácticos

Lo cual firmo,



Fdo. D. M^a Teresa Delgado Zambrano
en la Universidad de Sevilla

05/09/2022

A toda mi familia, por todo su apoyo y cariño a lo largo de mi formación académica y personal.

A Miguel, por todo su amor y comprensión durante estos años, por compartir el tiempo, la física y la vida de la manera más bonita y sana posible.

A mis amigas de siempre y a mis compañeros del grado en Física que se han ido convirtiendo en grandes amigos a lo largo de estos años. Gracias por amenizarme el recorrido.

A mis tutores, Diego y Paco, por guiarme en este trabajo.

RESUMEN

Este trabajo se centra en la caracterización de fragmentos de distintos meteoritos con el objetivo de identificar mediante la difracción de Rayos X las fases cristalinas presentes. Una vez obtenidos los espectros de difracción de Rayos X se utiliza el programa X-Pert High Score que permite identificar los posibles candidatos de fases cristalinas de la muestra estudiada. Posteriormente, se aplica el Método de Rietveld, que es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas basada en un ajuste de mínimos cuadrados entre el perfil de difracción observado y el modelo teórico que depende de parámetros globales, estructurales y de perfil. El software empleado para llevar a cabo dicho método es Fullprof. Además, se realiza un análisis elemental de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) con la finalidad de conocer la composición química de las muestras a estudiar.

ABSTRACT

This work analyses the characterisation of fragments of different meteorites with the aim of identifying the crystalline phases by means of X-ray diffraction. Once the X-ray diffraction spectra have been obtained, the X-Pert High Score programme is used to identify the possible candidates for crystalline phases in the studied sample. Subsequently, the Rietveld Method through the software Fullprof is applied, which is a crystal structure refinement technique based on a least-squares fit between the observed diffraction profile and the theoretical model that depends on global, structural and profile parameters. In addition, an elemental analysis of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is carried out in order to identify the samples chemical composition.

ÍNDICE GENERAL

1. Introducción	1
2. Fundamento teórico	3
2.1. Método de Rietveld	3
2.2. Factor de estructura cristalina	4
2.3. Difracción de Rayos X	5
2.4. FullProff	6
2.5. XPS	8
2.6. X-Pert High Score	9
2.7. Conceptos estructuras cristalográficas de los sólidos	9
3. Resultados	15
3.1. Siderito	15
3.2. Sericho	28
4. Discusión	37
5. Conclusión	40
Referencias bibliográficas	42

1. Introducción

El objetivo de este trabajo es caracterizar la microestructura de diferentes piedras extraterrestres. En la *Figura 1* se muestran los tres tipos de meteoritos disponibles: uno que proviene del núcleo, otro del manto, y otro de la corteza del objeto celeste.

En concreto, el meteorito procedente del núcleo se conoce con el nombre de Siderito. Los sideritos son meteoritos metálicos muy pesados. Destacan sus propiedades magnéticas puesto que cualquier imán se adhiere a ellos con gran facilidad. El meteorito más grande del mundo que se encuentra en Hoba, Namibia, (66 toneladas) y es un Siderito, puesto que son los meteoritos que mejor resisten al calentamiento sufrido por la atmósfera y presentan mayor dificultad para fragmentarse [1]. Este tipo de meteoritos se componen principalmente de aleaciones de hierro y níquel, entre las que destacan la kamacita y la taenita. Los patrones cristalinos dentro de los meteoritos se conocen como patrones de Widmanstätten, y fueron descubiertos por el austriaco Alois Von Widmanstätten en 1808 [2]. Estos patrones están formados por bandas entrelazadas de kamacita (ferrita) y taenita (austenita), que se formaron durante millones de años de enfriamiento [3]. La muestra de Siderito estudiada fue hallada en Argentina, y el meteorito original se fragmentó hace unos 4500 años, creando cientos de fragmentos que dieron lugar a unos 26 cráteres.

El meteorito procedente del manto de grandes asteroides es conocido como Sericho, es un tipo de meteorito metalorocoso o Pallasita. Recibe el nombre de Sericho dado que fue la región de Kenia (África) en la que tuvo lugar el impacto. Las Pallasitas pertenecen a un grupo escaso, ya que representan menos del 2% de los meteoritos conocidos. Suelen estar formados por una parte de silicatos, otra de hierro metálico y en ocasiones sulfuros [1].

El meteorito de la corteza se denomina NWA (North West Africa, en español Noroeste de África), y es un meteorito rocoso de tipo condrita. El tratamiento de este tipo de muestras es complejo ya que se fragmentan con facilidad, son blandos y porosos. Por ello, no se realiza la difracción de Rayos X de esta muestra al no ser posible pulirla y prepararla adecuadamente debido a sus características. Alrededor del 86% de los meteoritos caídos en la Tierra son condritas, y contienen entre un 5% y un 20% de hierro metálico. Suelen estar formadas por cóndrulos, pequeñas esferas de minerales como olivino y piroxenos [1]. Esta muestra fue hallada en el Sáhara en 2015 pero son rocas tan antiguas como el Sistema Solar (4.600 millones de años). Se suelen encontrar más fácilmente en lugares desérticos o antárticos en los cuales hay menos piedras en la superficie ya que su aspecto es similar al de las rocas terrestres.

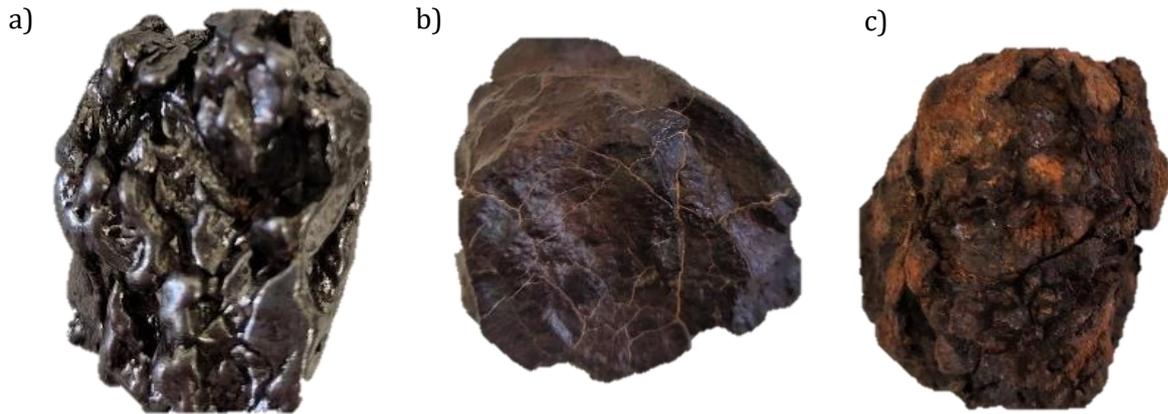


Figura 1. Muestras de meteoritos a) Tipo Siderito. b) Tipo Pallasita/Sericho. c) Tipo Condrita.

Se realiza una Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X, (XPS), un método de análisis cuantitativo útil para determinar la composición elemental de los materiales sólidos de manera precisa. Al presentar una alta sensibilidad y una amplia ventana de análisis que abarca todos los elementos de la tabla periódica, a excepción del Hidrógeno y del Helio, es la técnica más extendida empleada para la caracterización química de recubrimientos y superficies de películas delgadas en el ámbito de la investigación y en aplicaciones industriales [4].

Mediante la difracción de Rayos X se obtuvo información sobre las fases de minerales tanto cualitativamente como cuantitativamente del objeto celeste abordado. Todos los sólidos exhiben un espectro de difracción de Rayos X representativo que permite abordar la identificación de fases cristalinas, transiciones de fase, el tamaño de las partículas, los diagramas de fase de los materiales, etc.

La técnica empleada para el análisis de los espectros ha sido el método de Rietveld, una herramienta que determina con precisión parámetros de red, posiciones atómicas, cuantifica las fases cristalinas presentes en la muestra, aunque haya superposición de picos de difracción, etc. Este método es útil para la caracterización estructural de materiales cristalinos, en concreto en el refinamiento de estructuras cristalinas de patrones de difracción de neutrones y difracción de rayos-X [5]. Se trabaja con difracción de rayos-X, una técnica basada en la interferencia constructiva de los rayos-X dispersados elásticamente por la nube electrónica de los átomos del material, obteniendo el patrón de difracción característico de la estructura cristalina estudiada. Los máximos de difracción se pueden expresar mediante la **condición de Laue (1)** dada por:

$$\Delta\vec{k} = \vec{G} \quad (1)$$

Donde $\Delta\vec{k}$ es el vector de Scattering y \vec{G} es un vector cualquiera de la red recíproca.

2. Fundamento teórico

2.1 Método de Rietveld

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas que en nuestro caso emplearemos en patrones de difracción de rayos-X para estudiar la muestra que tenemos. Consiste en ajustar teóricamente parámetros estructurales o de red que dependen de las condiciones experimentales. Estos parámetros se ajustan de manera iterativa hasta lograr que coincidan los valores de las intensidades experimentales con el modelo teórico [5].

A partir del empleo del método de mínimos cuadrados se pretende establecer un ajuste entre un modelo teórico y un patrón experimental de rayos-X [6]. El residuo, definido χ^2 (2), es la función a minimizar con el método de mínimos cuadrados a partir de:

$$\chi^2 = \sum_i W_i (y_{i(\text{obs})} - y_{i(\text{cal})})^2, \quad (2)$$

siendo $W_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$, el peso dado a estas intensidades con σ_i^2 como varianza de la intensidad observada [4]. La intensidad observada experimentalmente en el paso i -ésimo de la difracción realizada es $y_{i(\text{obs})}$, y_{cal} es la intensidad calculada en el paso i -ésimo a partir del módulo al cuadrado de los factores de estructura $|\mathbf{F}_k|^2$, y viene dada por (3):

$$y_{\text{cal}} = s \sum_k L_k |\mathbf{F}_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) \mathbf{O}_k \mathbf{A} + y_{\text{bi}} \quad (3)$$

En la ecuación (3), s es un factor de escala que depende de la cantidad irradiada, la eficiencia del detector, y la intensidad de radiación; L_k hace referencia a los factores de Lorentz, polarización y de multiplicidad, \mathbf{K} indica los índices de Miller, ϕ representa la función perfil. Los valores de los factores de estructura \mathbf{F}_k se determinan con el modelo estructural. Cuando los cristales no se encuentran en la disposición aleatoria que queremos es importante el término de orientación preferencial que viene dado por \mathbf{O}_k . El ángulo de difracción es $2\theta_i$ alrededor de una posición teórica de Bragg $2\theta_k$, \mathbf{A} es un factor de absorción que depende de la geometría de la difracción y del espesor de la muestra, el valor del fondo para el i -ésimo punto viene dado por y_{bi} [6].

En el refinamiento por el método de Rietveld es necesario definir los picos de difracción mediante una función perfil, modelar la anchura total a mitad de altura, la orientación preferencial, la asimetría, y el fondo, entre otros parámetros [7].

El método de Rietveld genera un modelo teórico inicial de la estructura de las fases presentes en la muestra utilizando estructuras atómicas conocidas, por lo que es necesario identificar previamente estas fases. Gracias al modelo inicial el método de Rietveld refina los parámetros estructurales con el análisis de mínimos cuadrados hasta lograr concordancia con el modelo experimental, produciendo resultados cuantitativos precisos, reproducibles y equilibrando la inexactitud de la intensidad de un pico de difracción por la orientación preferencial [8]. La posición de los átomos en la celda unitaria, la estructura cristalina, el grupo espacial, los parámetros de celda, la concentración de las fases presentes, y los factores instrumentales se incluyen en el modelo teórico. En este trabajo se utiliza el programa Fullprof para el refinamiento de estructuras cristalinas basándose en el Método de Rietveld [7].

2.2 Factor de estructura cristalina

La intensidad difractada es proporcional al cuadrado del módulo del factor de estructura y viene dado por el factor atómico de dispersión de los átomos de la fase j -ésima y la posición de los átomos en la celda unidad [6]. Tomamos el factor de estructura para la k -ésima reflexión de Bragg como (4):

$$\mathbf{F}_k(\mathbf{h}) = \sum_j^n N_j \mathbf{f}_j(\mathbf{h}) e^{\{2\pi i(\mathbf{h}x_j + ky_j + lz_j)\}} e^{\left[-\frac{B_j \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right]} \quad (4)$$

El factor de estructura cristalográfico \mathbf{F}_h (5) determinado en el programa de FullProf viene dado por la fórmula (5):

$$\mathbf{F}_h = \sum_{j=1}^n \mathbf{O}_j \mathbf{f}_j(\mathbf{h}) e^{-\frac{B_j |\mathbf{h}|}{4}} \sum_{s=1}^m \mathbf{T}_{js}(\mathbf{h}) e^{\{2\pi i(\mathbf{h}^T \mathbf{S}_s \mathbf{r}_j + \mathbf{h}^T \mathbf{t}_s)\}} \quad (5)$$

En (5) el número de átomos de la unidad asimétrica es \mathbf{n} , el factor de ocupación de los átomos de la fase j viene dado por \mathbf{O}_j , y el número del conjunto reducido de operadores de simetría es \mathbf{m} . El factor de dispersión del átomo j es $\mathbf{f}_j(\mathbf{h})$. La posición del vector del átomo j en la celda unitaria es \mathbf{r}_j , \mathbf{B}_j es el parámetro de temperatura isotrópico que está relacionado con la vibración de los átomos debido al efecto de la temperatura [4]. El operador de simetría viene dado por \mathbf{S}_s . La matriz fila con los elementos de los índices de Miller (hkl) que producen la difracción viene dada por \mathbf{h}^T . El factor de temperatura viene definido por (6):

$$\mathbf{T}_{js}(\mathbf{h}) = e^{\{-\mathbf{h}^T \mathbf{S}_s \beta_j \mathbf{S}_s^T \mathbf{h}\}} \quad (6)$$

donde β_j es la matriz simétrica que representa el parámetro de temperatura anisotrópica del átomo j [4].

Como el módulo al cuadrado del factor de estructura es proporcional a la intensidad del haz difractado en la dirección dada por la Ley de Bragg, no hay difracción si el factor de estructura es nulo aunque se cumpla la condición de Bragg [7].

2.3 Difracción de Rayos X

Los Rayos X son radiación electromagnética ionizada que se encuentran en el rango del orden de los keV-100 keV, y presentan una longitud de onda del orden de los Angstroms. Tienen su origen en des-excitaciones electrónicas en el caso de que el espectro de Rayos X sea característico mientras que los Rayos X que presentan un espectro continuo se deben a la radiación de frenado. Presentan la misma naturaleza que la luz, pero la longitud de onda de la luz visible se encuentra en el orden de 6000 Å mientras que los Rayos X empleados en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0.5-2.5 Å [9].

El tubo de Rayos X genera los Rayos X de manera que la energía radiada cambia desde cero hasta la máxima energía del electrón cuando se alcanza el ánodo. Al alcanzar los electrones dicho objetivo se crean los Rayos X mediante Bremsstrahlung o por emisión característica de los Rayos X [9]. La radiación electromagnética producida por la desaceleración o la aceleración de una partícula cargada es lo que se conoce como Bremsstrahlung, y radia energía en el rango de los Rayos X presentando un espectro continuo. Por otro lado, en caso de que el electrón disponga de suficiente energía puede expulsar un electrón de la capa interna del átomo, dejando una vacante. Esta vacante es ocupada por un electrón de una de las capas externas emitiendo en el proceso un Rayo X característico de la muestra. El resultado es la aparición de picos de intensidad en el espectro que se corresponden a las longitudes de ondas características del material del ánodo [9].

La red tridimensional formada por un conjunto de átomos es el sólido cristalino a estudiar. Al incidir en el sólido la radiación de una longitud de onda del orden de la distancia interatómica es difractada esta radiación X.

Los átomos se comportan como emisores puntuales cuando la radiación incide sobre ellos, de manera que la radiación emitida por cada átomo es una onda esférica que interfiere con el resto de ondas emitidas por los distintos átomos. En determinadas direcciones esta radiación es difractada [9].

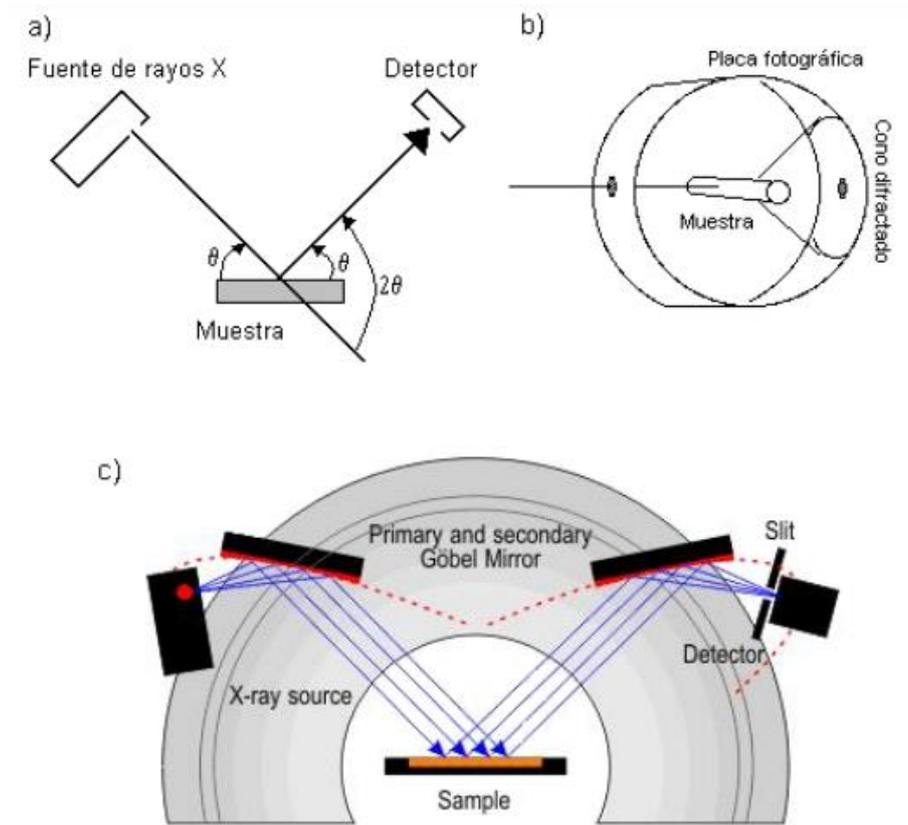


Figura 2. Geometrías de los difractómetros de Rayos-X. a) Geometría Bragg-Brentano, b) Geometría de Debye-Scherrer, c) Espejo Göbel.

Las direcciones de difracción vienen dadas por la **ley de Bragg (7)**, puesto que son las direcciones de las reflexiones en los planos atómicos de la red:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (7)$$

En la ecuación (7) la distancia interplanar de una familia de planos viene representada por d_{hkl} , la longitud de onda de la radiación incidente por λ y el ángulo difractado por la radiación es 2θ [9].

En la *Figura 2*, se observan tres tipos distintos de geometría de los difractómetros. En el programa Full-Prof se trabaja con la opción de geometría Bragg – Brentano.

2.4 Full-Prof

Existen varios programas para desarrollar el método Rietveld, pero se realiza el estudio con el software **Fullprof**, que permite aplicar modelos complejos que tienen en cuenta la simetría de la red, la forma del pico de difracción o la posición de los átomos.

Se compara el espectro de difracción experimental obtenido con el simulado por el programa refinando los parámetros por el método de mínimos cuadrados. La función **Pseudo- Voigt (pV) (8)** es empleada para ajustar la forma funcional de los picos. Esta función es una combinación lineal de una función Gaussiana y una Lorentziana [4].

$$pV = \eta \frac{1}{1 + \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{\Delta}\right)^2} + (1 - \eta) e^{-\left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{\Delta}\right)^2}, \quad (8)$$

siendo la función Lorentziana $L = \frac{1}{1 + \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{\Delta}\right)^2}$, y la función Gaussiana $G = e^{-\left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{\Delta}\right)^2}$.

La posición del máximo ángulo de reflexión viene dado por θ_0 , la anchura por Δ y el parámetro η indica si la forma del pico es Lorentziana en caso de ser igual a la unidad, o si es Gaussiana en caso de anularse este parámetro. La forma del pico será una combinación de ambas funciones si el parámetro η se halla entre 0 y 1 [4]. En la *Figura 3* se representan las funciones perfil en función del valor del parámetro de forma, siendo una función Gaussiana, Pseudo-Voigt o Lorentziana según sea $\eta = 0$, $\eta = 0,5$ o $\eta = 1$ respectivamente [5].

La anchura total a mitad de altura (**FWHM** en inglés *Full Width at Half Máximum*) de las reflexiones de Bragg varía con el ángulo de dispersión siguiendo la expresión (9):

$$FWHM(2\theta)_{\text{Gaussian}} = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{1/2}. \quad (9)$$

Donde los parámetros U, V y W son los coeficientes o parámetros de Cagliotti. Estos parámetros son refinados para conocer la anchura del pico en cada caso [10].

En difracción de rayos X el carácter Lorentziano de la forma de los picos aumenta al incrementarse el ángulo de difracción. Cuando las funciones Pseudo-Voigt son funciones de 2θ las funciones perfil se ajustan mejor a los picos de la difracción de Rayos- X [5].

El programa Fullprof es una herramienta esencial para el análisis Rietveld del refinamiento del perfil de una estructura. Además, se emplea WinPLOTR que es un programa útil para trazar patrones de difracción de Rayos X, y archivos Rietveld creados por el programa de refinamiento de FullProf. La Suite FullProf consta de un conjunto de programas cristalográficos como WinPLOTR, FullProf y EdPCR, que han sido desarrollados con el objetivo de realizar análisis de Rietveld a partir del refinamiento del perfil estructural obtenido gracias a espectros de difracción de rayos X o neutrones, en un paso constante o variable en el ángulo de dispersión 2θ [11].

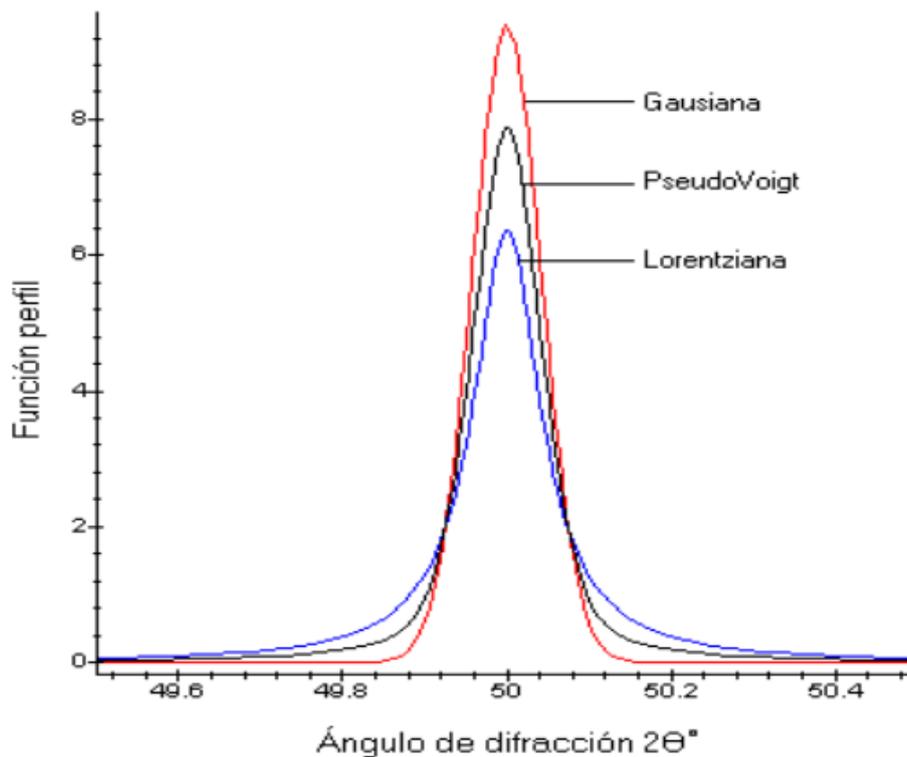


Figura 3. Funciones perfil normalizadas centradas en $2\theta = 50^\circ$.

2.5 XPS. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X

La espectroscopia electrónica para análisis químico basa su funcionamiento en el efecto fotoeléctrico. Al incidir el fotón en la superficie de la muestra la energía del mismo es absorbida por la nube electrónica de los átomos de la muestra [12]. Se ioniza la muestra cuando es suficientemente alta la energía, y se expulsan fotoelectrones, cuya energía cinética puede obtenerse a partir de la diferencia de la energía dada por la ecuación de Einstein $E = h\nu$ y la energía de ligadura de los electrones expulsados (10):

$$E_{\text{cinética}} = h\nu - E_{\text{ligadura}} \quad (10)$$

La energía de ligadura de los electrones de la banda de valencia depende de la fase cristalina, de la composición elemental, y de las características del material entre otros. La energía de enlace de los electrones internos es una característica del nivel electrónico y de la fuente de los átomos. Entonces, la espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X, (XPS), se lleva a cabo utilizando fotones de Rayos X de alta energía para inducir la fotoemisión de los electrones centrales que escapan con una energía cinética asociada al elemento químico emisor [12].

2.6 X-PERT HighScore

El software X-Pert HighScore es una herramienta útil para analizar patrones de difracción de Rayos-X. Combina la identificación de fases y análisis cristalográfico dando lugar a resultados fiables uniendo datos de perfil neto y máximo en una única búsqueda [13].

Presenta un análisis completo cristalográfico, contiene la simetría cristalina, el grupo puntual y las clases de Laue. Además, dispone de las posiciones espaciales de los 230 grupos espaciales estándar y las condiciones de reflexión. Los 150 grupos espaciales no estándar empleados en la base de datos de estructuras ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*, en inglés) se cubren con los datos adicionales [13].

Este paquete de software se utiliza con el objetivo de identificar las fases cristalinas presentes en la muestra y recabar parte de la información cristalográfica de cada una de las posibles fases. Aceptando como posibles fases cristalinas aquellas que presenten un desplazamiento inferior a $2\theta = 0,015^\circ$, y realizando restricciones en los elementos químicos en función de los resultados obtenidos en el análisis de composición química realizado.

2.7 Conceptos estructuras cristalográficas de los sólidos.

El cristal presenta propiedades de simetría características de la base estructural y que tienen que ser compatibles con la simetría de traslación de la red directa. Las 11 clases de Laue junto con las 14 redes cristalinas compatibles y los 230 grupos espaciales forman los sistemas cristalinos. Existen 7 sistemas cristalinos puesto que el número de posibles celdas unidad tridimensionales es 14 debido a la compatibilidad entre las simetrías de la red directa y de la base estructural [14].

El sistema cristalino de mayor simetría es el cúbico que se caracteriza porque sus aristas son perpendiculares y tienen la misma longitud, es decir, presentan el mismo parámetro de red ($a = b = c$, y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Con esta simetría tenemos tres tipos de celdas unidad compatibles: cúbica simple, cúbica centrada en el interior (bcc) y cúbica centrada en las caras (fcc). En la celda cúbica simple cada vértice está compartido por ocho celdas unidad, solo contiene un nudo, mientras que en el sistema cúbico centrado en el interior (bcc) la celda contiene los nudos en los vértices y un nudo situado en el centro del cubo. Estas celdas se denotan con la letra I y son múltiples de orden 2. Por último, la celda centrada en las caras presenta nudos en cada vértice y un nudo en el centro de cada cara. Se denotan con la letra F y son múltiples de orden 4 [14].

El sistema cristalino tetragonal es el segundo con mayor simetría, las tres aristas son perpendiculares pero una de ellas no presenta la misma longitud, de manera que los parámetros de red son $a = b \neq c$, y los ángulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Se distinguen la celda primitiva tetragonal y la celda tetragonal centrada en el interior.

El sistema cristalino ortorrómbico se caracteriza por presentar vectores perpendiculares pero con longitudes diferentes por lo que todos los parámetros reticulares son distintos $a \neq b \neq c$, y sus ángulos son $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Podemos distinguir cuatro redes ortorrómbicas: la centrada en el interior, la centrada en las caras, la celda centrada en dos caras paralelas entre sí y la primitiva. En el caso en el que las caras con nudos en sus centros sean perpendiculares al eje \vec{c} , al \vec{a} o al \vec{b} se conocen como celdas tipo C, A o B respectivamente [14].

A partir del sistema ortorrómbico podríamos obtener el sistema cristalino monoclinico, distorsionando uno de los ángulos rectos del paralelepípedo, siendo los parámetros de celda distintos entre sí $a \neq b \neq c$, y los ángulos $\alpha = \gamma = 90^\circ$, y $\beta \neq 90^\circ$. Podemos distinguir celdas primitivas y tipo C.

El sistema triclinico es el de menor simetría puesto que las condiciones que satisfacen los parámetros de red son $a \neq b \neq c$, y los ángulos son $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$. Solo acepta celdas primitivas. El sistema trigonal también es solo compatible con una celda primitiva también denominada celda romboédrica y que viene dada por parámetros de red iguales $a = b = c$ pero los ángulos son $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$, sería como una celda cúbica estirada por sus diagonales.

Un gran número de sustancias cristalizan en el sistema hexagonal que solo es compatible con una celda primitiva conocida como hexagonal simple y cuyas condiciones son $a = b \neq c$, y $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

Las catorce redes de Bravais tridimensionales se clasifican en estos siete sistemas cristalinos definidos previamente. Para definir los 32 grupos puntuales de simetría se emplea la notación internacional siguiendo reglas como que los planos de reflexión aislados se representan con la letra m , los ejes de rotación propios se describen con el número natural que define dicho eje, las combinaciones de ejes y planos se definen según la orientación relativa entre ellos, un eje de rotación impropio se denota con el símbolo \bar{n} , y el símbolo n/\bar{n} indica un eje de rotación propio y uno impropio a lo largo de la misma dirección [14].

Grupos puntuales		Clase de Laue	Grupo puntual de la red	Sistema cristalino
Acéntricos	Centrosimétricos			
1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	Triclínico
2	m	$2/m$	$2/m$	Monoclínico
222	$2mm$	mmm	mmm	Ortorrómbico
4	4	$4/m$	$4/m$	Tetragonal
422	$4mm, 4_2m$	$4/mmm$	$4/mmm$	
3		3	3	Trigonal
322	$3m$	$3m$	$3m$	
6	$3/m$	$6/m$	$6/m$	Hexagonal
622	$6mm, 6_2m$	$6/mmm$	$6/mmm$	
233		$m\bar{3}$	$m\bar{3}$	Cúbico
432	4_3m	$m\bar{3}m$	$m\bar{3}m$	

Tabla 1. Clasificación de los grupos puntuales.

Los grupos céntricos son aquellos que tienen un centro de inversión, y son 11 grupos céntricos de los 32 grupos puntuales existentes para cristales tridimensionales que fueron definidos por Johann F. C. Hessel en 1830 [14]. Estos 11 grupos son importantes ya que los experimentos físicos son invariantes bajo inversiones. La clase de Laue es el conjunto de grupos puntuales que se distinguen en la presencia de un centro de inversión, y se denotan con el símbolo del grupo puntual céntrico que presenta. Los grupos acéntricos son aquellos grupos espaciales que carecen de centro de inversión y de planos especulares, de los que existen 63.

Las clases cristalinas mmm , 222, y $2mm$ contienen tres ejes de rotación binarios mutuamente perpendiculares entre sí, el sistema cristalino correspondiente a estas clases es el ortorrómbico [14].

Los cristales que presentan 4 ejes ternarios como las diagonales de un cubo con las clases 23, 432, 4_3m , $m\bar{3}$, $m\bar{3}m$, se pueden definir con un conjunto de tres vectores ortogonales paralelos a las aristas del grupo, de manera que las tres direcciones son equivalentes y por tanto el sistema cristalino asociado es el cúbico.

Como consecuencia de que existen solo 32 grupos puntuales que dan lugar a 11 clases de Laue como vemos en la Tabla 1 justificamos la existencia de los siete sistema cristalinos.

El sistema cristalino es por tanto el conjunto de grupos puntuales con las mismas características geométricas.

El grupo espacial de simetría está constituido por el conjuntos de todas las operaciones de simetría de un cristal, sean puntuales o no. Existen 230 grupos espaciales de simetría que fueron definidos independientemente por Evgraf Fedorox en 1890 y por Arthur Schönflies en 1891 [14]. Nosoteros empleamos la notación internacional por lo que los grupos espaciales se denotan con una letra que indica el tipo de celda unidad que describe la red directa y caracteres que definen el conjunto mínimo de operaciones de simetría que dan lugar a todas las que presenta dicho grupo [14].

La combinación de los 32 grupos puntuales con las 14 redes de Bravais generan 73 grupos espaciales denominados grupos simmórficos. Sustituyendo los ejes de rotación propios o impropios por ejes helicoidales del mismo orden y los planos de reflexión por planes de deslizamiento podemos obtener el resto de grupos espaciales, teniendo en cuenta las condiciones de compatibilidad que tienen que tener las operaciones [14].

Los 230 grupos espaciales los podemos ver en la *Tabla 2*, en la cual están clasificados en función del sistema cristalino al que corresponden. Los grupos puntuales que están subrayados son aquellos que carecen de planos de reflexión o de centros de inversión. Podemos determinar el grupo puntual correspondiente a partir del grupo espacial de un cristal omitiendo el símbolo que indica el tipo de red y sustituyendo los ejes helicoidales y planos de deslizamiento por los ejes propios y planos de reflexión correspondientes [14].

Ralph Wyckoff fue el responsable de la notación asignada a las posiciones equivalentes para cada grupo espacial de simetría, que se encuentran tabuladas (por ejemplo, en *Bilbao Crystallographic Server* o en *International Tables of Crystallography*) [15]. Es necesario emplear teoría de grupos para definir las posiciones de Wyckoff lo cual está más allá del objetivo de este trabajo, y por ello nos limitamos a indicar su notación. Las posiciones de Wyckoff se dan con una notación en la que a cada conjunto de posiciones equivalente por simetría puntual se le asigna un número correspondiente a la multiplicidad de la posición y una letra minúscula que indica el grado de simetría, siendo la letra *a* asignada a la posición de menor simetría, y las siguientes posiciones por las letras *b*, *c*, etc.

Sistema	Grupo puntual	Grupos espaciales
Triclínico	1	P1
	$\bar{1}$	$P\bar{1}$
Monoclínico	$\underline{2}$	P2, $P2_1$, C2
	m	Pm, Pc, Cm, Cc
	2/m	P2/m, $P2_1/m$, C2/m, P2/c, $P2_1/c$, C2/c
Ortorrómbico	$\underline{222}$	P222, $P222_1$, $P2_12_12$, $P2_12_12_1$, $C222_1$, C222, F222, I222, $I2_12_12_1$
	2mm	Pmm2, $Pmc2_1$, Pcc2, $Pma2_1$, $Pca2_1$, $Pnc2_1$, $Pmn2_1$, Pba2, $Pna2_1$, Pnn2, Cmm2, $Cmc2_1$, Ccc2, Amm2, Abm2, Ama2, Aba2, Fmm2, Fdd2, Imm2, Iba2, Ima2
	mmm	Pbnm, Pmmm, Pnnn, Pccm, Pban, Pmma, Pnna, Pmna, Pcca, Pbam, Pccn, Pbcm, Pnnm, Pmnm, Pbcn, Pbca, Pnma, Cmcm, Cmca, Cmmm, Ccm, Cmma, Cca, Fmmm, Fdd, Immm, Ibam, Ibca, Imma
Tetragonal	$\underline{4}$	P4, $P4_1$, $P4_2$, $P4_3$, I4, $I4_1$
	$\bar{4}$	$P\bar{4}$, $I\bar{4}$
	4/m	P4/m, $P4_2/m$, P4/n, $P4_2/n$, I4/m, $I4_1/a$
	$\underline{422}$	P422, $P42_12$, $P4_122$, $P4_12_12$, $P4_222$, $P4_22_12$, $P4_322$, $P4_32_12$, I422, $I4_222$
	4mm	P4mm, P4bm, $P4_2cm$, $P4_2nm$, P4cc, P4nc, $P4_2mc$, $P4_2bc$, I4mm, I4cm, $I4_1md$, $I4_1cd$
	$\bar{4}m$	$P\bar{4}2m$, $P\bar{4}c$, $P\bar{4}2_1m$, $P\bar{4}2_1c$, $P\bar{4}m2$, $P\bar{4}c2$, $P\bar{4}b2$, $P\bar{4}n2$, $I\bar{4}m2$, $I\bar{4}c2$, $I\bar{4}2m$, $I\bar{4}2d$
	4/mmm	P4/mmm, P4/mcc, P4/nbm, P4/nnc, P4/mbm, P4/mnc, P4/nmm, P4/ncc, P4/2mcm, $P4_2mmc$, $P4_2/nbc$, $P4_2/nnm$, $P4_2/mbc$, $P4_2/mmm$, $P4_2/nmc$, $P4_2/ncm$, I4/mmm, I4/mcm, $I4_1/amd$, $I4_1/acd$
Trigonal	$\underline{3}$	P3, $P3_1$, $P3_2$, R3
	$\bar{3}$	$P\bar{3}$, $R\bar{3}$

Sistema	Grupo puntual	Grupos espaciales
Trigonal	$\underline{32}$	P312, P321, P3 ₁ 12, P3 ₁ 21, P3 ₂ 12, P3 ₂ 21, R32
	3m	P3m1, P31m, P3c1, P31c, R3m, R3c
	$\bar{3}m$	P $\bar{3}$ 1m, P $\bar{3}$ 1c, P $\bar{3}$ m1, P $\bar{3}$ c1, R $\bar{3}$ m, R $\bar{3}$ c
Hexagonal	$\underline{6}$	P6, P6 ₁ , P6 ₂ , P6 ₃ , P6 ₄ , P6 ₅
	$\bar{6}$	P $\bar{6}$
	6/m	P6/m, P6 ₃ /m
	$\underline{622}$	P622, P6 ₁ 22, P6 ₂ 22, P6 ₃ 22, P6 ₄ 22, P6 ₅ 22
	6mm	P6mm, P6cc, P6 ₃ 0cm, P6 ₃ mc
	$\bar{6}m$	P $\bar{6}$ m2, P $\bar{6}$ c2, P $\bar{6}$ 2m, P $\bar{6}$ 2c
	6/mmm	P6/mmm, P6/mcc, P6 ₃ /mcm, P6 ₃ /mmc
Cúbico	$\underline{233}$	P23, F23, I23, P2 ₁ 3, I2 ₁ 3
	m $\bar{3}$	Pm $\bar{3}$, Pn $\bar{3}$, Fm $\bar{3}$, Fd $\bar{3}$, Im $\bar{3}$, Pa $\bar{3}$, Ia $\bar{3}$
	$\underline{432}$	P432, P4 ₂ 32, F432, F4 ₁ 32, I432, P4 ₃ 32, P4 ₁ 32, I4 ₁ 32
	$\bar{4}3m$	P $\bar{4}$ 3m, F43, I $\bar{4}$ 3m, P43n, F $\bar{4}$ 3c, I $\bar{4}$ 3d
	m $\bar{3}m$	Pm $\bar{3}$ m, Pn $\bar{3}$ n, Pm $\bar{3}$ n, Pn $\bar{3}$ m, Fm $\bar{3}$ m, Fm $\bar{3}$ c, Fd $\bar{3}$ m, Fd $\bar{3}$ c, Im $\bar{3}$ m, Ia $\bar{3}$ d

Tabla 2. Los 230 grupos espaciales de simetría clasificados por sistemas cristalinos.

3. RESULTADOS

Se realizó la preparación de las dos muestras mediante el corte y pulido de una pequeña fracción de ambos meteoritos, de manera que al realizar la técnica de difracción de Rayos X en el CITIUS (*Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla*) la muestra fuese lo más plana y lisa posible para evitar resultados espurios. La identificación de fases cristalinas de una muestra es una de las principales aplicaciones de la difracción de Rayos X. Un sólido cristalino con una disposición tridimensional regular de los átomos es una fase. Las intensidades pico y las posiciones de la difracción realizada son como la huella digital de una determinada fase cristalina [16].

Abriendo la barra de herramientas de FullProf Suite, se seleccionó el programa WinPLOTTR para visualizar los espectros obtenidos del laboratorio. Para ello se modificó el archivo de texto .text convirtiéndolo en un archivo .dat y se añadió el ángulo inicial $2\theta_i$, el paso y el ángulo final $2\theta_f$. Se obtuvo el paso a partir del cociente de la diferencia del ángulo final menos el ángulo inicial entre el número de datos totales menos 1. En ambas muestras el paso determinado fue el siguiente: $r = \frac{119,9953-10,0001}{7361-1} = 0,014945$.

3.1 Siderito

Los Sideritos son meteoritos formados por aleaciones metálicas de níquel y hierro, como kamacita y taenita, y también pueden presentar pequeñas cantidades de fosfuros, sulfuros y carburos. Existen tres tipos distintos de sideritos en función del contenido en níquel: los sideritos tipo hexaedritas, que contienen entre un 4% y un 6 % de níquel; las octaedritas serían el segundo tipo de siderito, con un porcentaje de níquel entre el 6% y el 16 %, mientras que las ataxitas presentan un contenido en níquel superior al 16% [2]. Las figuras de Windmanstän se pueden apreciar a simple vista en las octaedritas puesto que la kamacita domina sobre la taenita. Los patrones de Windmanstän no se presentan en las ataxitas [17]. Las hexaedritas están compuestas por grandes cristales de kamacita. Además, se pueden clasificar los sideritos en magnéticos o no magnéticos en función de si se han formado por la cristalización fraccionada de núcleos fundidos o si se han enfriado tan rápido que no solidifican por cristalización fraccionada [2].

Para este apartado del trabajo se analizó un siderito magnético, y posteriormente se obtuvo el porcentaje de níquel presente en el mismo. Para llevar a cabo este estudio la muestra fue preparada mediante un lijado y pulido convencionales. Se realizó espectroscopia por difracción de Rayos X (DRX) y espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X (XPS) [12]. El espectro capturado con el programa de Fullprof se ha obtenido mediante la técnica DRX tal y como se visualiza en la *Figura 4*. Tras esto, los puntos del fondo fueron seleccionados de modo automático y se calculó el espectro resultante de la diferencia entre el original y el fondo obteniendo así la *Figura 5*, en la cual se visualiza el espectro de difracción sin un fondo tan abrupto y será con los datos con los que se trabaje.

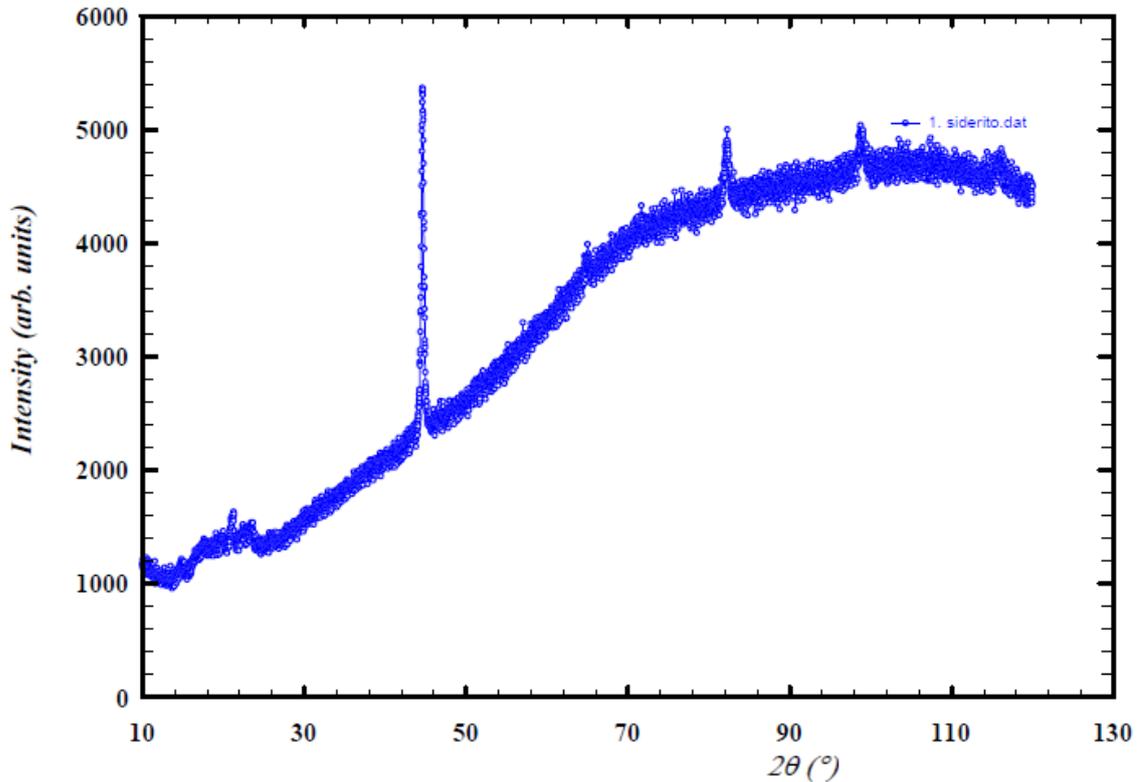


Figura 4: Espectro de difracción observado (°) de Rayos X de la muestra de Siderito.

Antes de crear el archivo *.pcr* con el programa EdPCR para realizar el análisis de Rietveld fue necesario identificar las posibles fases presentes en la muestra. Para ello, se realizó un tratamiento de búsqueda de picos con el programa X-PERT High Score, estudiándose cuáles eran los posibles candidatos que se ajustan a las fases cristalinas correspondientes a partir del espectro de difracción de la *Figura 5*.

Los cinco picos de intensidad destacables que han sido considerados se encuentran en las posiciones: $2\theta_1 = 14,85^\circ$; $2\theta_2 = 21,12^\circ$; $2\theta_3 = 44,62^\circ$; $2\theta_4 = 82,25^\circ$; $2\theta_5 = 98,78^\circ$;

Usando el programa X-PERT High Score se indujo que los posibles candidatos que se ajustaban a la incertidumbre tomada de los picos de intensidad mencionados fueron la kamacita, la taenita, el níquel, el hierro, el oro, el cromo y el cianuro de zinc. Se han descartado aquellos candidatos que presentaban un error en el desplazamiento superior a $2\theta = 0,015^\circ$.

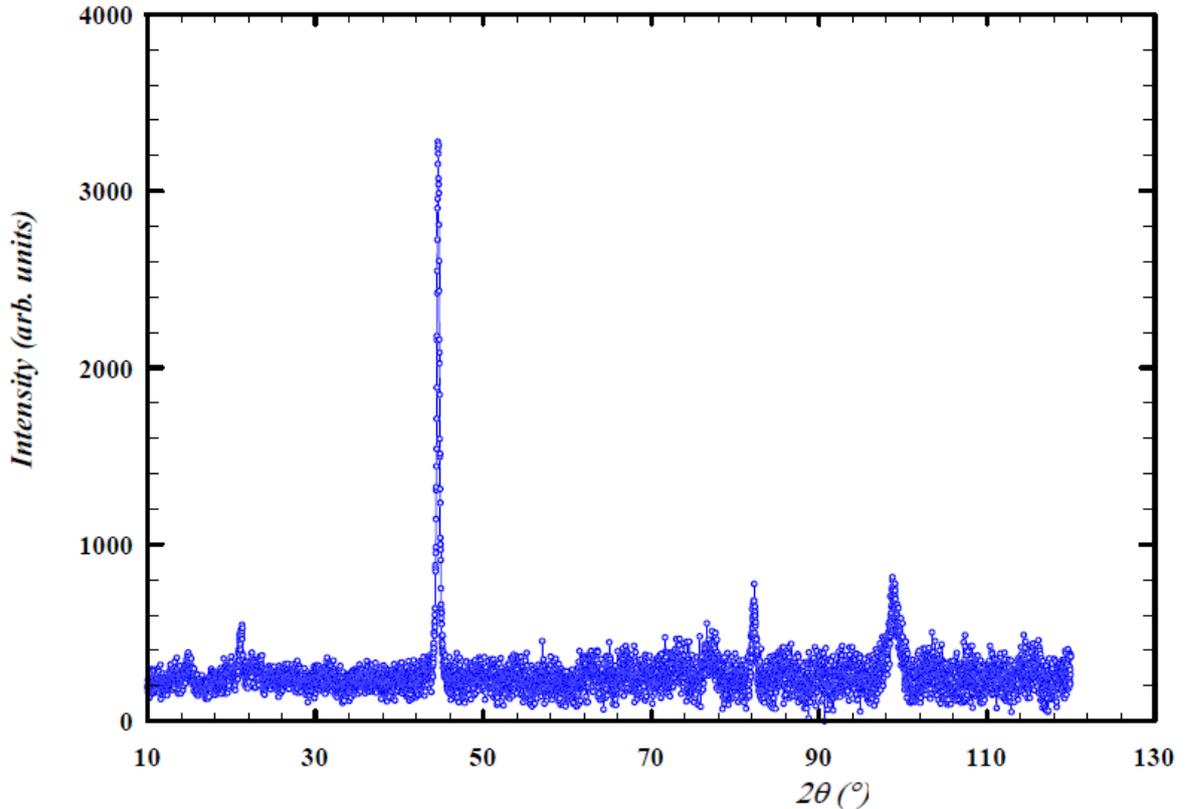


Figura 5: Espectro de difracción de Rayos X observado (°) de la muestra de Siderito eliminando el fondo.

3.1.1 X-PERT High Score

Gracias a la base de datos *Bilbao Crystallographic Server* se pudo determinar la ocupación de cada una de las fases [15]. Se realizó una breve descripción mineralográfica y cristalográfica de cada uno de los compuestos posibles del siderito. La etimología de la palabra siderito viene del griego *sidēr-* de *sidēros* que significa “hierro”, y el sufijo *-ita* con el significado de relación o pertenencia, y que es usado para nombrar minerales como la taenita, la kamacita y la antracita entre otros [18].

La kamacita ($\text{Fe}_{0,94}\text{Ni}_{0,06}$) es una aleación de hierro-níquel que contiene entre un 4% y un 10% de níquel [2]. Esta fase presenta un sistema cristalino cúbico centrado en el interior (bcc) con base monoatómica por lo que su grupo es 229, con grupo espacial $\text{Im}\bar{3}\text{m}$, y con parámetros de celdas $a = b = c = 2,8681 \text{ \AA}$. Sus ángulos son $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Las posiciones de los dos átomos de la kamacita, uno de hierro (Fe) y el otro de níquel (Ni) son $(0,0,0)$ y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ respectivamente [15].

El níquel presenta un sistema cristalino cúbico centrada en las caras (fcc) con base monoatómica por lo que su grupo es 225, con un grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Sus parámetros de celda son $a = b = c = 3,5175 \text{ \AA}$, sus ángulos son $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, y la posición de su átomo de Ni es (0,0,0) por lo que su posición de Wyckoff es 4a, y su ocupación es $4/192=0,2083$ [15].

El hierro se caracteriza por un sistema de cristalización cúbico centrado en el interior (bcc) con base monoatómica: su grupo es 229 con un grupo espacial $Im\bar{3}m$, 96 operadores y clase de Laue $m\bar{3}m$. Sus parámetros de celda son $a = b = c = 2,86 \text{ \AA}$, sus ángulos son $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, y la posición del elemento Fe es (0,0,0) siendo su posición de Wyckoff 2a, y su ocupación $2/96=0,2083$ [15].

El cromo cristaliza en el sistema cristalino cúbico centrado en el interior (bcc) con base monoatómica, grupo 229, grupo espacial $Im\bar{3}m$, 96 operadores y clase de Laue $m\bar{3}m$. Sus parámetros de celda son $a = b = c = 2,884 \text{ \AA}$, sus ángulos son $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La posición del Cr es (0,0,0), con posición de Wyckoff 2a, y ocupación $2/96=0,2083$ [15].

La taenita (Fe, Ni) es una aleación de níquel y hierro, en proporciones de níquel del 20% al 65% [2]. Se trata de un mineral presente en la Tierra únicamente en meteoritos metálicos. Es un sistema cristalino cúbico centrado en las caras (fcc) base monoatómica por lo que su grupo es 225, con grupo espacial $Fm\bar{3}m$, clase de Laue $m\bar{3}m$ y 192 operadores. Sus parámetros de celda son $a = b = c = 3,5975 \text{ \AA}$, sus ángulos son $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La posición de los átomos de Fe y Ni es la (0,0,0), con posición de Wyckoff 4a, por lo que suponiendo un 40% de Níquel las ocupaciones son 0,0125 y 0,0083 respectivamente [15].

El oro se caracteriza por ser un sistema cristalino cúbico centrado en las caras (fcc) con base monoatómica. El átomo de oro se encuentra en la posición (0,0,0), y posición de Wyckoff 4a por lo que su ocupación es 0,2083, ya que presenta 192 operadores, pertenece al grupo 225, grupo espacial $Fm\bar{3}m$, y clase de Laue $m\bar{3}m$. Sus parámetros de celda vienen dados por $a = b = c = 4,0699 \text{ \AA}$, sus ángulos son $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [15].

El cianuro de zinc $Zn(CN)_2$ es un sistema cristalino cúbico acéntrico, no presenta centro de inversión [19]. Pertenece al grupo 215, grupo espacial $P\bar{4}3m$, con 24 operadores. Sus parámetros de celda son $a = b = c = 5,9002 \text{ \AA}$, y sus ángulos son $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Presenta dos átomos de zinc, uno de carbono y otro de nitrógeno, cuyas posiciones son: (0, 0, 0), (0.5, 0.5, 0.5), (0.1882, 0.1882, 0.1882), y (0.3007, 0.3007, 0.3007) respectivamente. Sus posiciones

de Wyckoff correspondientes son 1a, 1b, 4e, y 4e, por lo que sus ocupaciones serán 0,4166 en el caso de los átomos de zinc y 0,1666 para los átomos de carbono y nitrógeno [15].

3.1.2 Método de Rietveld con Fullprof

Mediante el empleo del programa EdPCR de la barra de herramientas de Suite Fullprof se creó el archivo .pcr, definiéndose el fondo con interpolación lineal entre un conjunto de puntos de fondo con alturas refinables. La geometría de difracción del patrón es Bragg-Brentano o Debye-Scherrer. Se comenzó definiendo una única fase, la kamacita. Para ello se introdujo en el programa información sobre su simetría como el grupo espacial, $Im\bar{3}m$ (número 229), el número de operadores de simetría (96), y la clase de Laue ($m\bar{3}m$). El siguiente paso para realizar el refinamiento fue definir el número de átomos de la fase correspondiente y las posiciones de cada uno de los átomos. El coeficiente térmico se consideró nulo en este caso. Se definió la ocupación a partir del cociente del número de la posición de Wyckoff y el número total de operadores, que en el caso de la kamacita sería $Occ = \frac{2}{96}$. Se ha supuesto que hay presente un 5% de níquel, y un 95% de hierro de manera que las ocupaciones iniciales fueron:

$$Occ_{Fe} = 0,1979, Occ_{Ni} = 0.001042.$$

Para definir el perfil del patrón se asigna un coeficiente de escala $0,1 \cdot 10^{-2}$, los parámetros de celda y los ángulos correspondientes. Los valores iniciales dados a los parámetros de Caglioti fueron $U=0,001$; $V = 0,01$; $W= 0,1$. El valor inicial del parámetro de forma fue $\eta = 0,5$, que define si la forma del pico es Lorentziana o Gaussiana en función de si es próximo a la unidad o nulo. Se definieron los parámetros de asimetría nulos y la orientación preferencial con $G1=1$ y $G2=0$. En la *Figura 6* se observa el espectro de difracción experimental observado (\bullet), el modelo teórico calculado (-) del mismo, y la diferencia entre ambos (\square). Además, se comprueba cómo los marcadores de las posiciones de Bragg (\uparrow) de la fase de kamacita se adecuan a las posiciones de los picos en $2\theta_3 = 44,62^\circ$; $2\theta_4 = 82,25^\circ$; $2\theta_5 = 98,78^\circ$.

Tras la realización de una serie de refinamientos y la comprobación de la aceptación de la kamacita como una fase con una bondad de $\chi^2 = 15,9$, se añadieron otras dos fases posibles como son el níquel y el hierro. Se repitió el proceso, definiéndose los parámetros de celda, las posiciones de los átomos y las ocupaciones correspondientes del hierro y el níquel que se han mencionado previamente. Se realizó el refinamiento del factor de escala comprobándose que no resultaba demasiado pequeño en comparación en ninguna de las fases como para descartarse inicialmente. Tras esto, se refinó cada uno de los parámetros de celda, y posteriormente los

parámetros de Caglioti siguiéndose el orden W, U, V. El valor del parámetro η , el fondo y la orientación preferencial fueron refinados de modo que se obtuvo un valor de la bondad del ajuste de $\chi^2 = 15,7$. En el fichero .sum se encontraron los porcentajes que habría de cada fase, los cuales fueron de un 75,38% de kamacita, un 15,8% de níquel y un 8,82% de hierro. A pesar de esto, en la *Figura 7* se puede observar cómo los marcadores de la posición de Bragg correspondiente a la fase del hierro se desvían de los picos de intensidad. Además, en la *Figura 8*, en la cual se visualiza el pico de mayor intensidad con detalle se comprueba que no se alcanza el máximo de intensidad al completo por lo que puede concluirse que no está presente la fase de hierro.

A continuación, se llevó a cabo el refinamiento añadiendo la fase de cromo junto con las fases de kamacita y níquel. De nuevo, se definieron las posiciones de los átomos de cromo, sus parámetros de celda y sus ángulos. En esta ocasión tras el refinamiento del factor de escala su valor fue del orden de 10^{-9} , por lo que se descartó que el cromo fuese una de las fases presentes. Además, en la *Figura 9* se comprueba que no se ajusta lo suficiente al pico de mayor intensidad, ni ninguna de las fases se corresponden con las posiciones de los dos primeros picos en $2\theta_1 = 14,85^\circ$; $2\theta_2 = 21,12^\circ$.

Al realizar el refinamiento considerando la fase de oro con la fase de kamacita el porcentaje en peso de oro en la muestra sería de 0,34%, pero esta fase tampoco incluye los dos primeros picos del espectro a pesar de obtenerse una bondad del ajuste con un valor de $\chi^2 = 15,8$.

Se llevó a cabo el refinamiento por el Método de Rietveld considerándose la fase de kamacita y la fase de cianuro de zinc, introduciéndose los valores correspondientes de simetría, parámetros de celda y posiciones atómicas.

Los difractogramas observados en las siguientes figuras se corresponden a la estructura de Siderito analizada por Difracción de Rayos X, y en ellos los puntos rojos (•) se corresponden a los datos experimentales, la curva continua es el patrón ajustado (-), las líneas verticales representan las posiciones de Bragg (|) y la curva debajo de estas indica la diferencia entre las intensidades experimentales y las calculadas teóricamente (□).

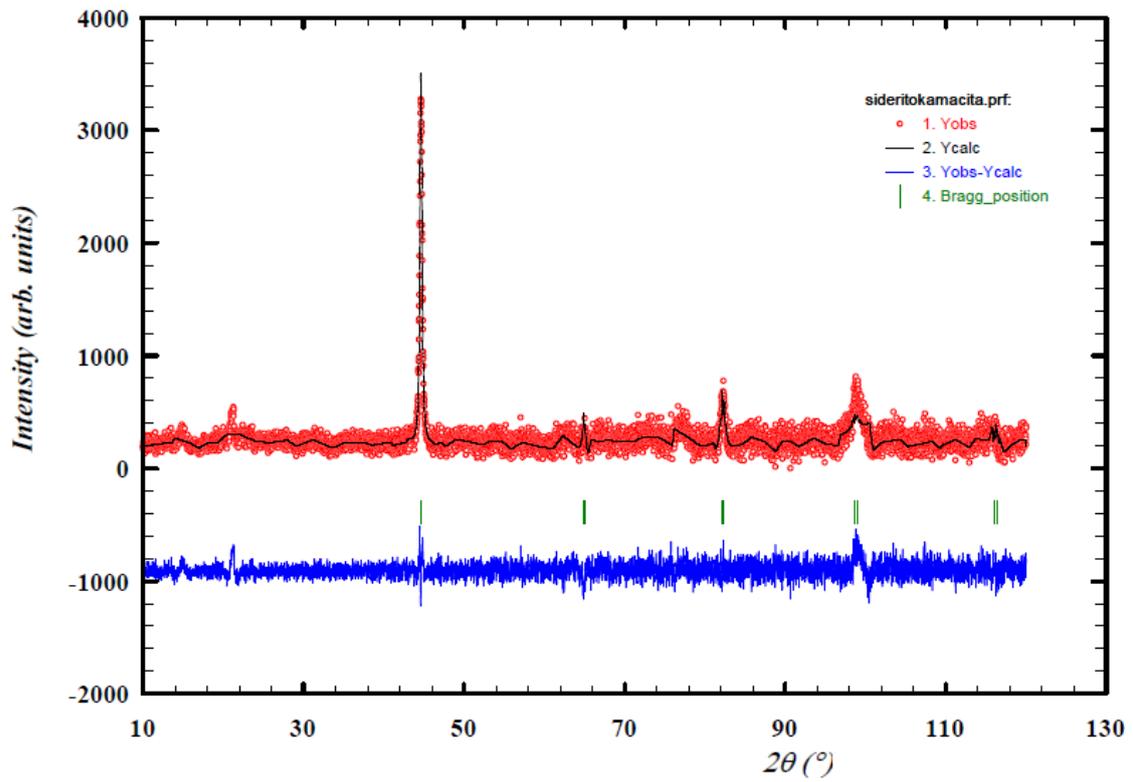


Figura 6. Perfil de difracción observado (°), calculado (-) y la diferencia entre ellos (-). Posiciones de Bragg (|) considerando la fase de kamacita.

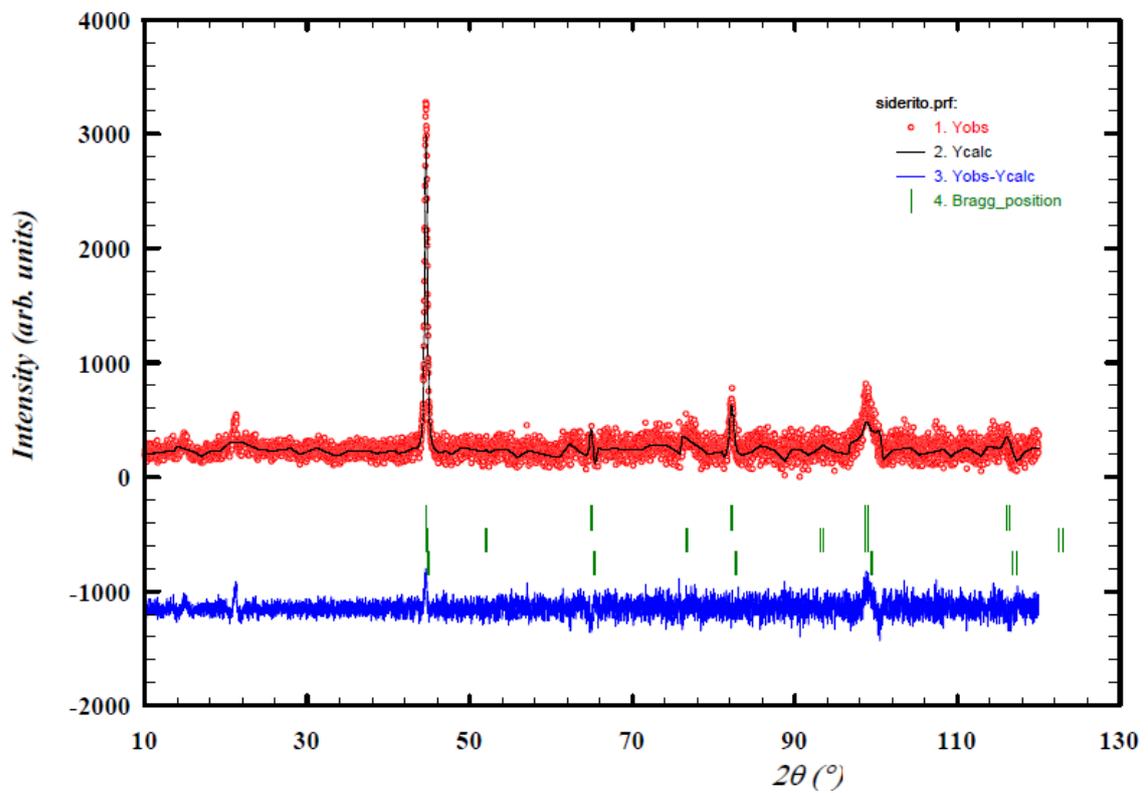


Figura 7. Espectro de difracción observado (°), calculado (-) y la diferencia entre ellos (-). Posiciones de Bragg (|). Considerando las fases kamacita, níquel y hierro.

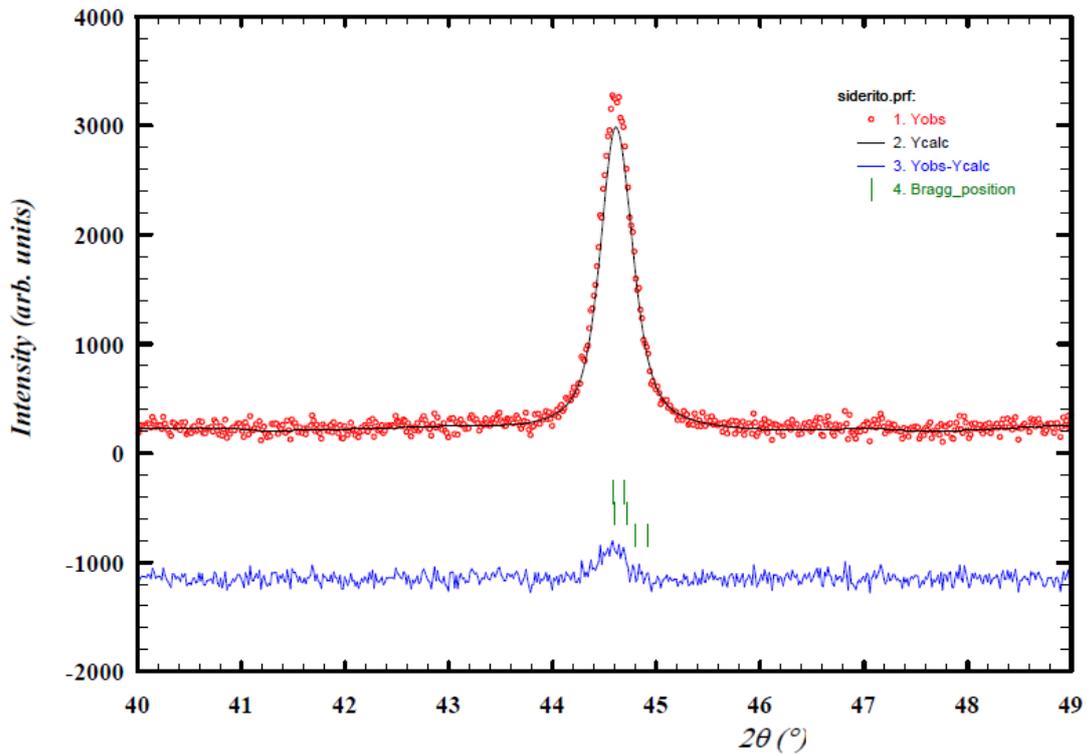


Figura 8. Espectro de difracción refinado observado ($^{\circ}$), calculado (-) y la diferencia entre ellos(_). Posiciones de Bragg (|). Considerando las fases de kamacita, níquel y hierro ampliando la zona del pico de mayor intensidad.

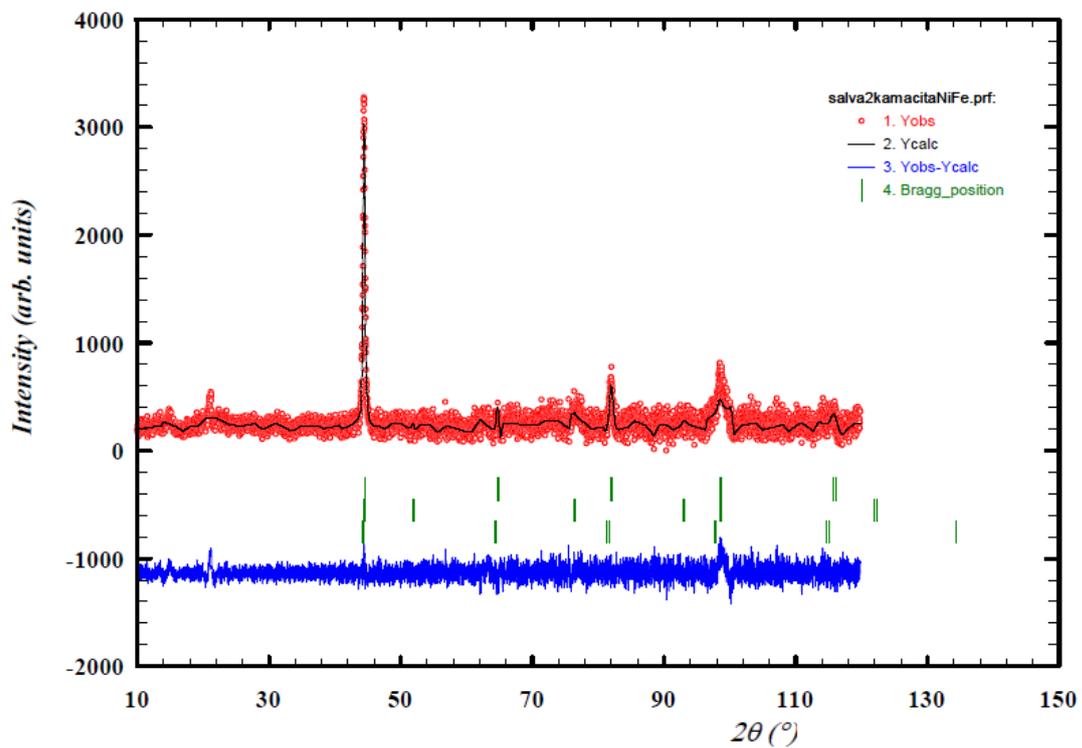


Figura 9. Espectro de difracción refinado observado ($^{\circ}$), calculado (-) y la diferencia entre ellos(_). Posiciones de Bragg (|). Considerando las fases kamacita, níquel y cromo.

En la *Figura 10* se observa cómo los marcadores de las posiciones de Bragg correspondientes a la segunda fase introducida de cianuro de zinc se ajustan a las posiciones de los dos primeros picos de intensidad del espectro en $2\theta_1 = 14,85^\circ$; $2\theta_2 = 21,12^\circ$. Además, el modelo teórico calculado es más cercano al modelo observado en la posición del pico de mayor intensidad, y la diferencia entre ellos es menor que considerando otras fases. Por ello, se aceptaron a la kamacita y al cianuro de zinc como fases cristalinas presentes en la muestra de Siderito.

Al realizarse iteraciones para el refinamiento del parámetro de forma de la fase 1 correspondiente a la kamacita se obtuvo un valor próximo a la unidad, por lo que se infirió que la forma del pico es Lorentziano. Por otra parte, el valor del parámetro de forma para la fase 2 del cianuro de zinc es más cercano a cero que a la unidad por lo que su forma fue de tipo Gaussiana.

Se refinaron las ocupaciones atómicas correspondientes a los dos átomos de la aleación kamacita, definiéndose restricciones de factor 1 en el caso de la ocupación del átomo de hierro y de factor -1 en la ocupación del átomo de níquel. Tras el refinamiento, el valor obtenido de las ocupaciones fue $Occ_{Fe} = 0,01328$ y $Occ_{Ni} = 0,0755$, por lo que se pudo inducir que los porcentajes de hierro y níquel eran 63,75% y 36,25% respectivamente. Esto indicaría que, en realidad, la muestra se encuentra en el rango de la taenita, que es también una aleación de hierro y níquel al igual que la kamacita pero que presenta un mayor porcentaje en níquel, como se ha comentado entre el 20% y el 60% en níquel. Sin embargo, al realizarse el refinamiento con los valores correspondientes a la taenita no se obtuvo un ajuste óptimo entre el modelo teórico y el experimental por lo que finalmente se concluyó que la fase presente es la kamacita con un 5% de níquel y un 95% de hierro.

Finalmente, en la *Figura 11* se presenta una comparativa entre los porcentajes en peso presentes en la muestra de Siderito de cada fase. Es lógico que haya un mayor porcentaje, en concreto un $(92,89 \pm 1,68)\%$ de la fase 1 puesto que es una aleación de hierro y níquel, y el contenido de estos elementos es bastante importante en los meteoritos tipo sideritos. Como el porcentaje de níquel es entre el 4% y el 6% se concluyó que la muestra es un siderito tipo hexaedrita, por lo cual presenta figura de Windmanstän [17].

Es interesante el hecho de que presente un $(7,11 \pm 0,72)\%$ en peso de cianuro de zinc ($Zn(CN)_2$), ya que existen varios artículos científicos en los que se propone que el origen de la vida en la Tierra podría deberse a elementos de meteoritos o núcleos de los cometas que

impactaron en la Tierra primitiva y a la posibilidad de captar el nitrógeno atmosférico [20]. El cianuro de zinc es uno de los compuestos primigenios encontrados en planetas en los que existe fijación de nitrógeno. Es sorprendente que quizás el origen de la vida arranque con un compuesto tan tóxico (para la absorción de oxígeno) como un cianuro. Sin embargo, el cianuro es un radical que está presente en aminoácidos de interés esencial para la vida [21].

Darwin propuso un origen de la vida a partir de sales minerales y otras sustancias en un pequeño charco de agua templada con una fuente de energía existente. Décadas después, en 1953 Stanley L. Miller realizó el experimento de descargas eléctricas en un matraz con amoníaco (NH_3), metano (CH_4), vapor de agua (H_2O) e hidrógeno (H_2). Esta reacción dio lugar a biomoléculas presentes en todos los seres vivos, como los aminoácidos que constituyen las proteínas [22]. Demostró que a partir de la química pueden obtenerse componentes básicos de la vida. Tras esto, Joan Oró sintetizó la base nucleotídica adenina, que es uno de los componentes de los ácidos nucleicos, condensando moléculas de ácido cianhídrico, es decir, a partir de un compuesto tóxico para el ser humano se forma una de las moléculas importantes para la vida del mismo. Al analizar el meteorito Murchison (condrita carbonácea) se encontraron presentes aminoácidos y biomoléculas parecidas a las del experimento de Miller, evidenciando que en diferentes sitios del universo podrían darse los procesos de síntesis abiótica de los monómeros de la vida [23]. Esto significaría que los meteoritos o núcleos de cometas que impactaron en la Tierra primitiva pudieron aportar componentes moleculares necesarios para el origen de los seres vivos, impulsándose así la hipótesis de la panspermia [24].

En los últimos años varios científicos como Jack W. Szostak [25] y Jonh D. Sutherland [23] han dado a conocer propuestas más heterogéneas que las tradicionales sobre el origen de la vida, aplicando al ámbito de la química prebiótica las metodologías de la química de sistemas. A partir de dos moléculas como el ácido cianhídrico HCN y el sulfuro de hidrógeno H_2S es posible sintetizar los monómeros fundamentales para los tres sub-sistemas de los seres vivos. La interacción entre el carbono de los meteoritos y el nitrógeno atmosférico podría haber generado el HCN necesario, mientras que el H_2S podría deberse a sulfuros presentes en meteoritos metálicos [24].

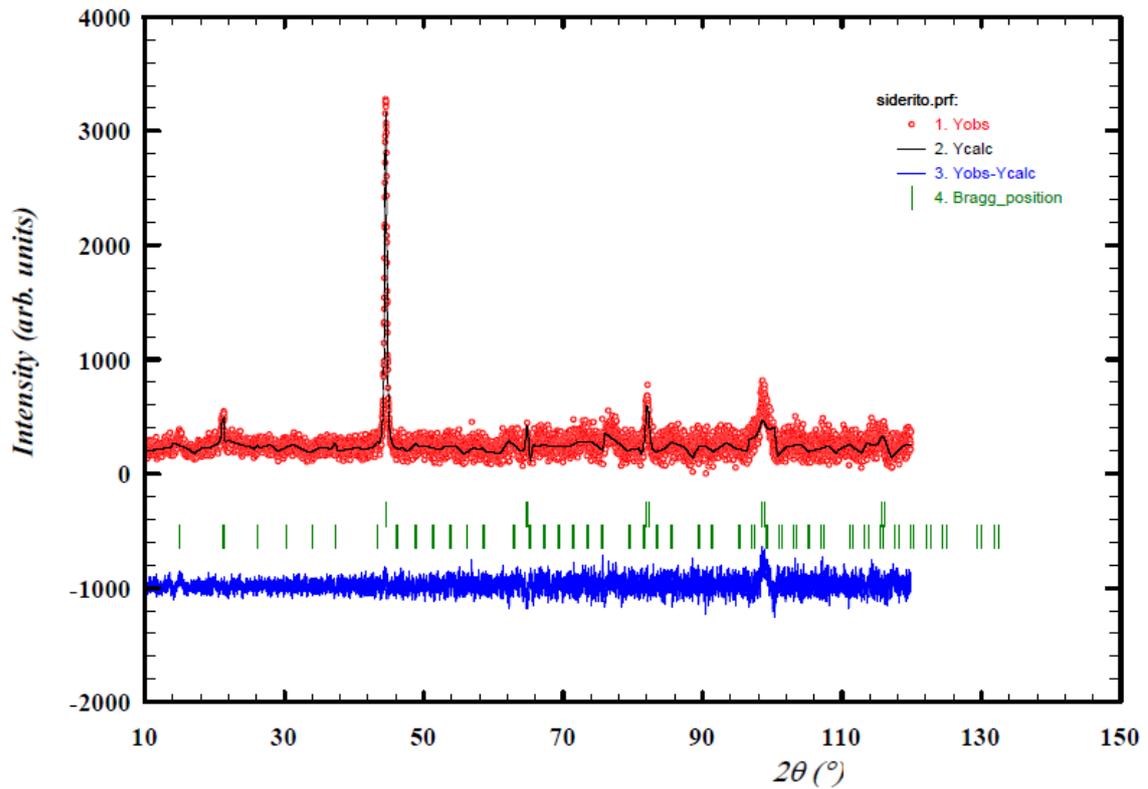


Figura 10. Perfil de difracción refinado observado (°), calculado (-) y la diferencia entre ellos (-) para las fases de kamacita y cianuro de zinc. Posiciones de Bragg (|).

El valor de la bondad del ajuste χ^2 representa el error, es decir, la diferencia existente entre el espectro observado y el espectro real. En este caso es un valor alto en comparación con otros estudios debido a que se considera la hipótesis de que el material solo presenta fases cristalinas. Sin embargo, hay que destacar que existe un alto porcentaje de fase amorfa y por ello el espectro visualizado presenta ruido, siendo la curva debajo de las posiciones de Bragg más irregular que en el caso de estudiar un material cristalino sin amorfizar. Estas fases amorfas pueden deberse a que la muestra ha estado sometida a condiciones de altas presiones y temperaturas.

Es importante mencionar que el modelo calculado se ajusta al modelo observado en los picos de intensidad tomados. En concreto, se comprueba en la *Figura 12* del difratograma refinado para las fases de kamacita y cianuro de zinc ampliando para el pico de mayor intensidad situado en la posición $2\theta_3 = 44,62^\circ$ se alcanza el valor de máxima intensidad con forma Lorentziana.

En la *Figura 13* se aprecia de nuevo como el modelo calculado coincide con el modelo observado en el pico $2\theta_2 = 21,12^\circ$, siendo las posiciones de los marcadores de Bragg $2\theta_2 = 2,105^\circ$; $(hkl) = (110)$.

```

=> Phase: 1      Kamacite
=> Bragg R-factor: 24.0      Vol: 23.791( 0.008) Fract(%): 92.89( 1.68)
=> Rf-factor= 20.2      ATZ: 111.943 Brindley: 1.0000

=> Phase: 2      Zn N2 C2
=> Bragg R-factor: 77.4      Vol: 205.824( 0.455) Fract(%): 7.11( 0.72)
=> Rf-factor= 64.5      ATZ: 234.862 Brindley: 1.0000

```

Figura 11. Porcentaje en peso de las fases kamacita y cianuro de zinc presentes en la muestra de Siderito.

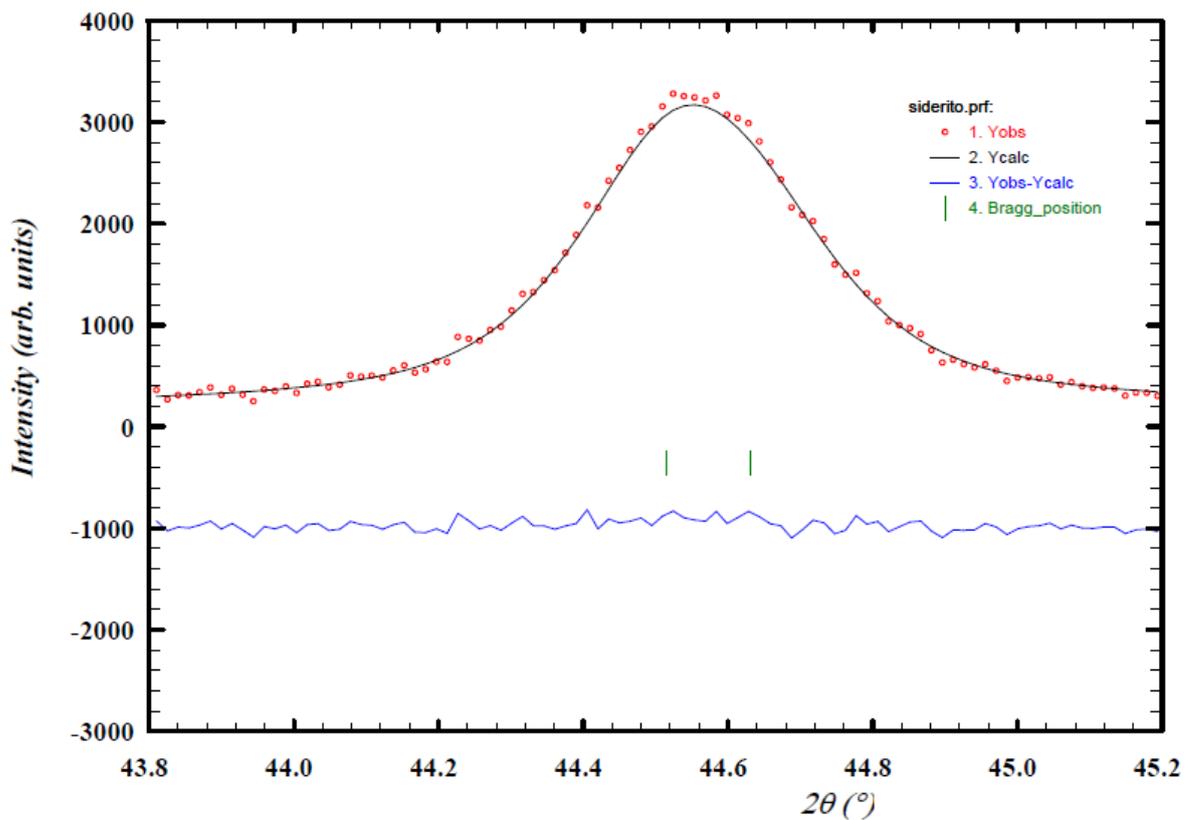


Figura 12. Espectro refinado observado (°), calculado (-) y la diferencia entre ellos (-) de las fases de kamacita y cianuro de zinc ampliando el pico en $2\theta_3 = 44,62^\circ$. Posiciones de Bragg (|).

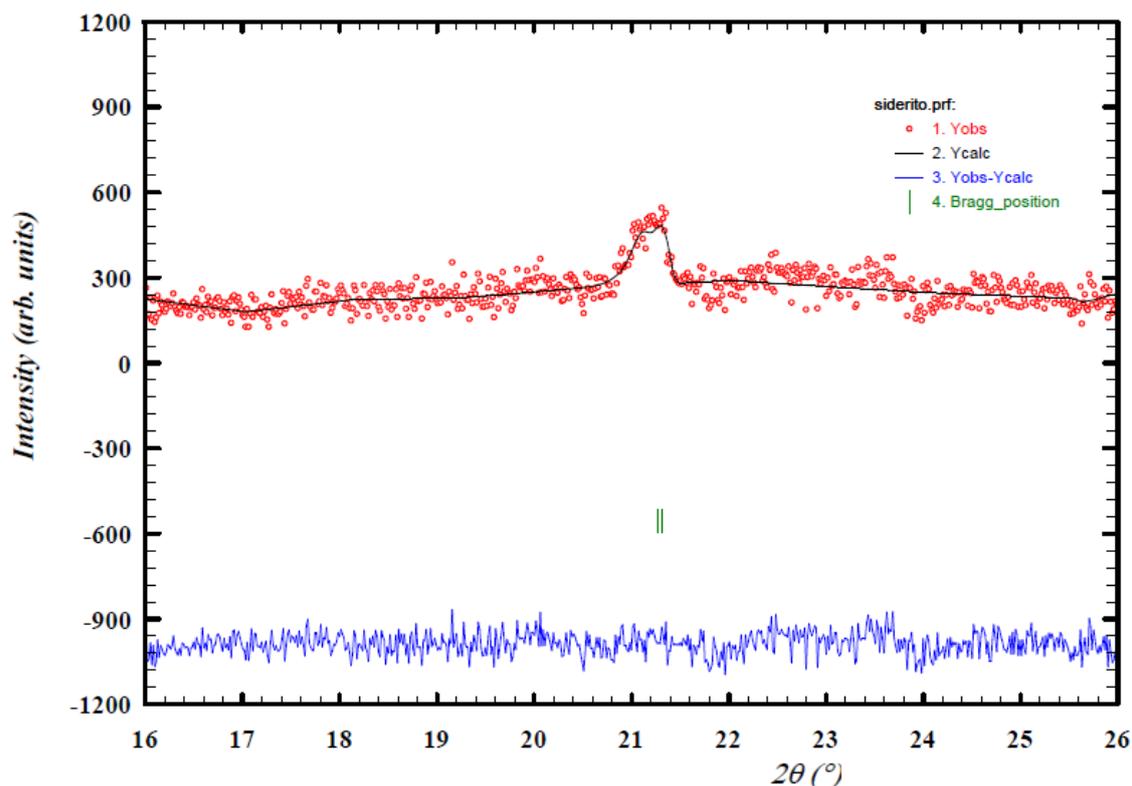


Figura 13. Difractograma refinado observado (°), calculado (-) para las fases de kamacita y cianuro de zinc ampliando el pico $2\theta_2 = 21,12^\circ$. Posiciones de Bragg (|).

3.2 Sericho

Los serichos o siderolitos son un grupo reducido de meteoritos, y entre sus subgrupos se analiza en este trabajo una muestra de tipo Pallasita, la cual está formada en su mayoría por olivino. Algunos asteroides presentan un núcleo metálico y un manto rico en olivino, como en el caso de la Tierra. Por ello, se estima que las pallasitas podrían provenir de zonas limítrofes entre el núcleo y el manto de grandes asteroides [1]. El nombre de Pallasitas no se debe al asteroide Pallas sino a Peter Pallas, que fue el descubridor de este mineral en Siberia y cuyo descubrimiento sirvió para demostrar que el impacto de meteoritos en la Tierra era un hecho real ya que en los siglos XVII y XVIII muchos científicos consideraban que eran falacias [26].

De nuevo se llevó a cabo la preparación de la muestra. Tras realización de la espectroscopía de Rayos X se obtuvo el espectro de difracción de la muestra de Sericho, tal y como se visualiza en la Figura 14 capturada con el programa Fullprof. En la Figura 15 se han seleccionado los puntos del fondo de manera automática para finalmente visualizar el espectro de difracción de Rayos X eliminando el fondo en la Figura 16. Trabajando con estos últimos datos se crea el archivo .pcr con el programa EdPCR y se aplica el análisis de Rietveld.

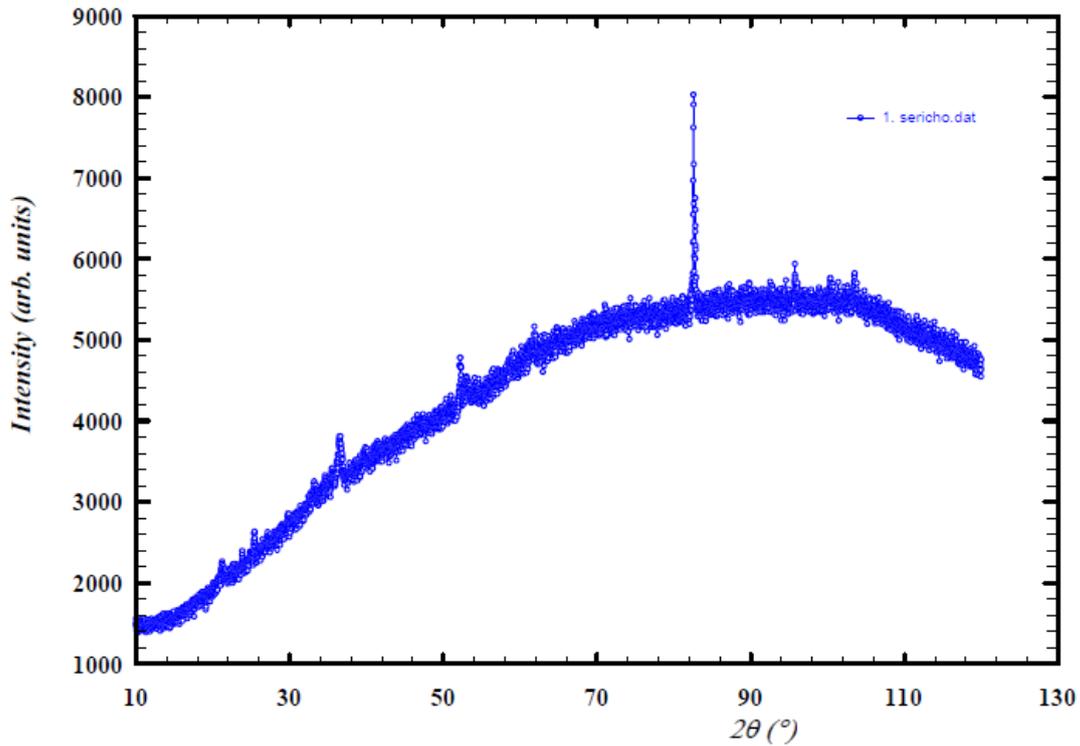


Figura 14. Espectro de difracción de Rayos X observado (°) de la muestra de Sericho.

Previamente se identificaron las posibles fases cristalinas presentes en la muestra de Sericho con el programa X-PERT High Score. Los picos de intensidad destacables en este caso se encuentran en las posiciones:

$$2\theta_1 = 20,87^\circ ; 2\theta_2 = 25,12^\circ ; 2\theta_3 = 32,88^\circ ; 2\theta_4 = 36,16^\circ ; 2\theta_5 = 51,58^\circ ; 2\theta_6 = 82,12^\circ$$

El pico de mayor intensidad en la posición $2\theta_6 = 82,12^\circ$, es un valor anómalo pero puede deberse a las orientaciones preferenciales de los cristales debido a las fuerzas que evolucionan entre ellos durante el crecimiento del cristal y el procesamiento del material [27]. Es importante la medida de la orientación preferencial para obtener información esencial sobre las características del material. El enfoque de March-Dollase utiliza la función peso analítica función de March que solo depende del parámetro de March r ($0 < r < 1$) para describir la orientación preferencial de la muestra tomada. La corrección introducida por este parámetro es útil para el refinamiento de Rietveld y para describir cuantitativamente una fuerte orientación preferencial [28].

Tomando como posibles candidatos aquellos que presenten un desplazamiento inferior a $2\theta = 0,015^\circ$, se induce que las fases cristalinas presentes en esta muestra son el olivino, el telurio de bario y la forsterita. Entre las posibles fases cristalinas también se encontraban la oldhamita, la cristobalita, la cuprita y la tenorita aunque finalmente fueron descartadas.

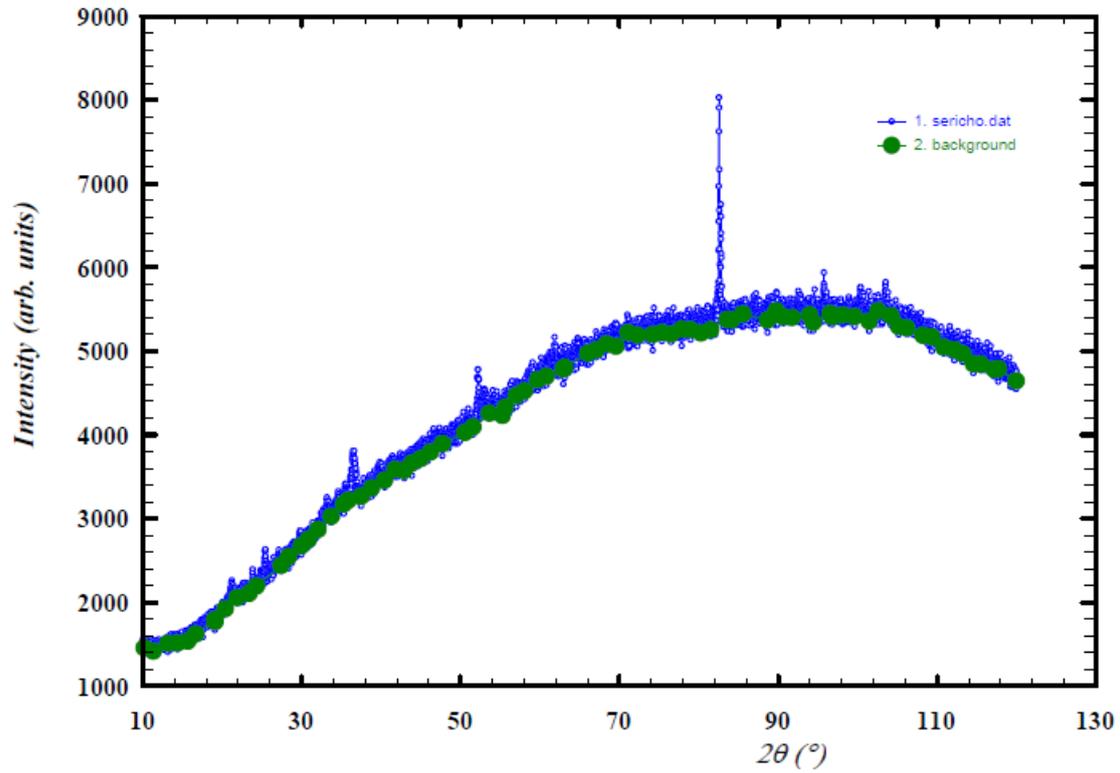


Figura 15. Espectro de difracción de Rayos X observado (°) de la muestra de Sericho seleccionando el fondo (●).

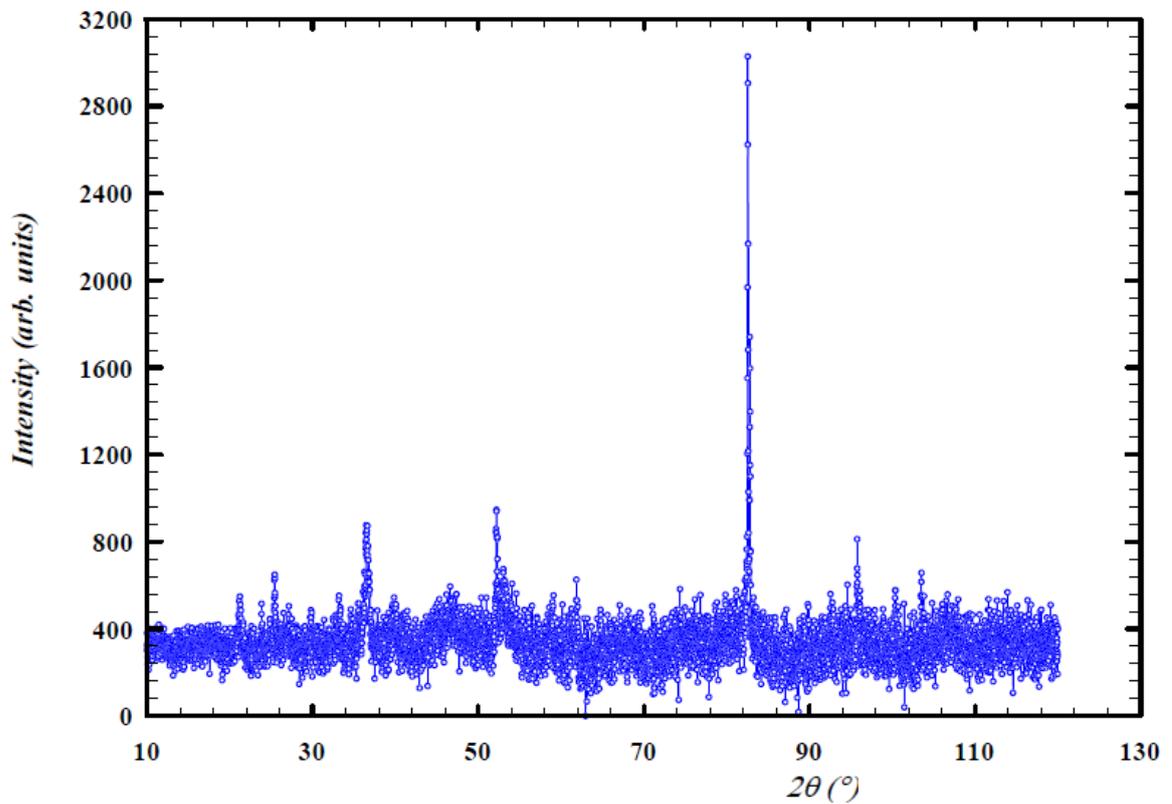


Figura 16. Espectro de difracción observado (°) de la muestra de Sericho eliminando el fondo.

3.2.1 X-PERT High Score

Gracias al programa X-Pert High Score y a la base de datos *Bilbao Crystallographic Server* [15] se llevó a cabo una breve descripción cristalográfica de cada una de las posibles fases cristalinas presentes en la muestra de Sericho.

La oldhamita CaS es un mineral de la clase de los sulfuros que presenta un sistema de cristalización cúbico centrado en las caras con base monoatómica por lo que pertenece al grupo 225 y su grupo espacial es $Fm\bar{3}m$. El geólogo T. Oldham descubrió este mineral en un meteorito que había impactado en Brasil [29]. El átomo de calcio se encuentra en la posición (0, 0,0) con una posición de Wyckoff 4a y su ocupación es 0,02083, ya que presenta 192 operadores. El átomo de sulfuro está en la posición ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), con posición de Wyckoff 4b y ocupación 0,02083. Sus parámetros de red son $a = b = c = 5,686 \text{ \AA}$, y sus ángulos son 90° [30].

La cristobalita SiO₂ pertenece a la clase de los minerales óxidos y presenta un sistema cristalino tetragonal, perteneciendo al grupo espacial P4₁2₁2, grupo 92. Sus parámetros de celda son $a = b = 4,989 \text{ \AA}$, y $c = 6,920 \text{ \AA}$, siendo sus ángulos 90° . Los átomos de silicio y oxígeno se encuentran en las posiciones atómicas (1/8, 1/8, 1/8) y (0, 0, 0) con posiciones de Wyckoff 8a y 16c respectivamente [15]. Este óxido de silicio se ha encontrado en muchos lugares del mundo, incluso en el Mare Imbrium, que es un inmenso cráter de la Luna [31].

La cuprita Cu₂O también pertenece a la clase de los minerales óxidos pero en este caso es un óxido de cobre, que de hecho recibe su nombre por su alto contenido en cobre (*cuprum* en latín). Es un sistema cristalino cúbico simple que pertenece al grupo espacial $Pn\bar{3}m$, grupo 224. El valor de sus parámetros de red es $4,268 \text{ \AA}$, y sus ángulos son 90° . Las posiciones de los átomos de cobre y oxígeno son ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$) y (0, 0, 0) respectivamente [32].

La tenorita CuO es un mineral de óxido de cobre que pertenece al sistema cristalino monoclinico, con grupo espacial C2/c, grupo 15. Los valores de sus parámetros reticulares son $a = 4,653 \text{ \AA}$, $b = 3,410 \text{ \AA}$, y $c = 5,108 \text{ \AA}$, y sus ángulos son $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 99,48^\circ$ [33]. Los átomos de cobre y oxígeno están en las posiciones atómicas ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, 0) y (0, 0.916, 0.75) con posiciones de Wyckoff 4c y 4e respectivamente [15].

El telururo de bario BaTe es un grupo compuesto químico inorgánico, del grupo de las sales. Presenta un sistema cristalino cúbico con base monoatómica por lo que pertenece al grupo 225, con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ siendo la clase de Laue $m\bar{3}m$. El átomo de bario (Ba) se encuentra en los vértices (0, 0, 0) con posición de Wyckoff en 4a y 192 operadores por lo que su ocupación

viene dada por 0,02083. El átomo tipo Telurio (Te) está en la posición $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ que se corresponde a la posición de Wyckoff 4b por lo que de nuevo la ocupación es 0,02083 [15]. El valor de su parámetros de red es 7,0012 Å, y sus ángulos son 90° [34].

El olivino $\text{Fe}_{0,184}\text{Mg}_{1,816}\text{O}_4\text{Si}$ es un ortosilicato simple que pertenece al grupo de los nesosilicatos. Los nesosilicatos se caracterizan por presentar una estructura basada en grupos discretos $(\text{SiO})^{4-}$ unidos por enlace iónico con cationes tipo magnesio, hierro, calcio o aluminio. En este olivino los tetraedros son grupos de silicio y el resto de elementos forman parte de octaedros. Los olivinos son minerales que cristalizan en sistema ortorómbico, con grupo 62 y grupo espacial Pbnm. Su clase de Laue es *mmm* con 8 operadores [15]. Los parámetros de celda son $a = 4,78 \text{ \AA}$, $b = 10,25 \text{ \AA}$, $c = 6,30 \text{ \AA}$, y los ángulos son 90°. En la *Tabla 3* vienen dadas sus posiciones atómicas, posiciones de Wyckoff y sus ocupaciones [35].

La forsterita $\text{Mg}_2\text{O}_4\text{Si}$ es un mineral de la clase de los silicatos que pertenece a la subclase de los nesosilicatos, en concreto presenta tipo de estructura del grupo olivino. Presenta un sistema cristalino ortorrómbico con grupo 62 y grupo espacial Pbnm [36]. En la *Tabla 4* se especifican las posiciones de cada uno de los átomos junto con su posición de Wyckoff y la ocupación de cada uno de ellos, teniendo en cuenta que tiene 8 operadores en total [15]. Sus parámetros reticulares vienen dados por $a = 4,77 \text{ \AA}$, $b = 10,26 \text{ \AA}$, $c = 6,00 \text{ \AA}$, y los ángulos son $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [36]. Es un mineral de silicato de magnesio que suele estar presente en meteoritos, no presenta propiedad magnética y forma tres sistemas en una sola estructura junto con la wadsleyíta y la ringwoodita, que son otros dos minerales típicos de meteoritos [37]. Entre sus propiedades ópticas destaca el alto índice de refracción, y debe su nombre a su descubridor el coleccionista de minerales A.J. Forster [37].

Elemento	x	y	z	Posición Wyckoff	Ocupación
Fe	0,0000	0,0000	0,0000	4a	0,5
Mg	0,9909	0,2765	0,2500	4c	0,5
Si	0,4278	0,0948	0,2500	4c	0,5
O	0,7670	0,0925	0,2500	4c	0,5
O	0,2154	0,4481	0,2500	4c	0,5
O	0,2810	0,1640	0,0335	8d	1,0

Tabla 3. Posiciones atómicas, posiciones de Wyckoff y ocupación de los elementos del olivino.

Elemento	x	y	z	Posición Wyckoff	Ocupación
Mg	0,0000	0,0000	0,0000	4a	0,5
Mg	0,2223	0,2500	0,4897	4c	0,5
Si	0,0943	0,2500	0,4266	4c	0,5
O	0,4085	0,2500	0,2657	4c	0,5
O	0,4477	0,2500	0,2210	4c	0,5
O	0,1631	0,5337	0,2782	8d	1,0

Tabla 4. Posiciones atómicas, posiciones de Wyckoff y ocupación de los elementos de la forsterita.

3.2.2 Método de Rietveld con Fullprof

De manera análoga al caso anterior, se crea un archivo .pcr con el programa EdPCR de la barra de herramientas del software Fullprof. De nuevo, se define la geometría de difracción del patrón como Bragg-Brentano o Debye-Scherrer y se modela el fondo con interpolación lineal entre un conjunto de puntos de fondo con alturas refinables.

Al realizar el refinamiento de esta muestra, se han descartado posibles candidatos determinados con X-PERT High Score como la oldhamita, la cristobalita, la cuprita o la tenorita debido a que no presentan picos en la posición $2\theta_g = 82,12^\circ$, correspondiente al pico de mayor intensidad del espectro de difracción.

Para llevar a cabo el refinamiento por el método de Rietveld se definieron las fases de Teluro de Bario, Olivino y Forsterita, indicando la simetría, el grupo espacial, las posiciones atómicas, las ocupaciones cristalográficas, los parámetros reticulares y los ángulos correspondientes que se han descrito previamente. Al igual que en la muestra previa los valores iniciales asignados para los distintos parámetros son $0,1 \cdot 10^{-2}$ para el factor de escala, $\eta = 0,5$ para el parámetro de forma y $U=0,001$; $V= 0,01$; $W=0,1$ para los parámetros de Cagliotti.

Primero, el factor de escala de cada una de las fases se refina para valores arbitrarios razonablemente escogidos. Se obtuvo en las tres fases un valor del mismo orden de magnitud (10^{-4}) tras el refinamiento, por lo que no se ha descartado ninguna de fases al no haber alguna con un factor de escala mucho menor en comparación con el resto.

Tras esto, se refinaron los coeficientes de anchura de Cagliotti siguiendo el orden W, U, V, teniendo en cuenta que tras el refinamiento la suma de los tres parámetros es positiva ya que la expresión de la anchura a mitad de altura (FWHM) viene dada por la raíz cuadrada de la combinación de estos valores, tal y como se define en la ecuación (9). Se lleva a cabo el refinamiento del fondo, de los parámetros instrumentales globales (desplazamiento de la posición de cero del difractómetro y desplazamientos sistemáticos dependientes de la transparencia), los parámetros de red y del factor de forma η de la función Pseudo-Voigt. Además, se refinaron las posiciones atómicas de los valores que no eran enteros o racionales.

Como el espectro de difracción muestra el pico de mayor intensidad para valores altos de desplazamiento, se intuye que hay una orientación preferencial que debe ser refinada para mejorar los resultados. Un nuevo refinamiento se ejecutó considerando la función de orientación preferente de March-Dollase [38].

El problema de la alteración de la intensidad de los picos de difracción es que los cristales de la muestra no se encuentren orientados de manera aleatoria, sino que presenten una orientación preferencial. Es posible corregir la intensidad de los picos con la función (11) o (12) que están incorporadas en el programa Fullprof:

$$\text{Caso NORI} = 0 \rightarrow P_h = G_2 + (1 - G_2)e^{G_1\alpha_h^2} \quad (11)$$

$$\text{Caso NORI} = 1 \rightarrow P_h = G_2 + (1 - G_2) \left((G_1 \cos \alpha_h)^2 + \frac{\sin^2 \alpha_h}{G_1} \right)^{-3/2} \quad (12)$$

En este estudio se consideró el caso NORI=1, siendo G_1 y G_2 los parámetros que refinamos dándoles un valor inicial de 1 y 0 respectivamente. Esta expresión se adapta tanto a los hábitos fibrosos como a los laminados. Si el parámetro $G_1 < 1$, existe fuerte orientación preferencial y entonces la forma cristalina característica es plana y delgada, es decir, un hábito laminar. En este caso, α_h es el ángulo agudo entre el vector de dispersión y la normal a los cristales. Si $G_1 = 1$ significa que no hay orientación preferencial, mientras que si $G_1 > 1$ los cristales son delgados como una aguja, un hábito acicular y α_h es el ángulo agudo entre el eje de orientación preferencial y el haz dispersado [39]. Se consideraron las correcciones en las direcciones cristalográficas $(h k l) = (4 4 2)$, $(h k l) = (0 0 2)$ y $(h k l) = (0 2 2)$ para las fases de telururo de bario, olivino y forsterita. Los valores de G_1 tras el refinamiento decrecieron desde 1 hasta $G_{1BaTe} = 0,10$, $G_{1Olivino} = 0,76$ y $G_{1Forsterita} = 0,19$ en cada una de las fases indicando que existe una fuerte orientación preferencial y que la forma de los cristales es laminar. Se puede

apreciar incluso macroscópicamente en la muestra de Sericho al realizar la preparación requerida para el estudio de dicha muestra.

Tras varias iteraciones considerando el modelo de orientación preferencial el resultado fue el espectro refinado observado en la *Figura 18*, con una bondad del ajuste $\chi^2 = 15,5$, que es un valor óptimo teniendo en cuenta que una parte del material se encuentra en estado vítreo y el ruido existente debido a los cambios de presión y temperatura que ha sufrido la muestra. A pesar de esto se aprecia, tanto en la *Figura 19* como en la *Figura 20*, cómo el modelo calculado teóricamente se ajusta al modelo observado experimentalmente, coincidiendo en los picos de mayor intensidad en las posiciones $2\theta = 82,22^\circ$ y $2\theta = 82,42^\circ$. La diferencia entre el perfil de difracción observado y el calculado ha resultado ser mínima, aunque se denotaron irregularidades debido a la parte amorfa presente. Además, se comprobó que la forma de los picos de las tres fases es Lorentziana puesto que tras el refinamiento del parámetro de forma η en cada una de las fases el valor obtenido fue más próximo a la unidad que a cero.

Estudiando el porcentaje en peso que hay presente en la muestra de cada una de las fases cristalinas se presenta en la *Figura 17* que existe un $(1,06 \pm 0,71)\%$ de la fase telururo de bario (BaTe), un $(74,14 \pm 6,33)\%$ de la fase correspondiente al olivino $\text{Fe}_{0,184}\text{Mg}_{1,816}\text{O}_4\text{Si}$, y un $(24,80 \pm 5,10)\%$ de la fase forsterita $\text{Mg}_2\text{O}_4\text{Si}$.

Las fases cristalinas identificadas se adecuan a lo esperado puesto que como se menciona previamente los meteoritos tipo Pallasitas suelen estar formados por grandes cristales de olivino [1]. Por ejemplo, en el meteorito Esquel procedente de Argentina, encontrado en 1951 con 755 kg, presenta unos cristales verdes amarillentos que reflejan la presencia de olivinos insertados en una masa de hierro-níquel [40].

La forsterita pertenece al grupo de los olivinos, que son minerales que presentan una proporción variable de magnesio y hierro. En el caso de la forsterita carece de hierro mientras que si no tiene magnesio se conoce como fayalita. Existen varios yacimientos de olivino y forsterita en España. La forsterita suele encontrarse en rocas ígneas o metamórficas como los mármoles dolomíticos, pero también se ha hallado en el interior de meteoritos e incluso en el polvo de cometas [41].

BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1

```

-----
=> Phase: 1      Ba Te
=> Bragg R-factor: 11.5      Vol: 347.437( 0.000) Fract(%): 1.06( 0.71)
=> Rf-factor= 22.7      ATZ: 1059.421 Brindley: 1.0000

=> Phase: 2      Olivino
=> Bragg R-factor: 38.3      Vol: 344.047( 0.000) Fract(%): 74.14( 6.33)
=> Rf-factor= 34.1      ATZ: 1423.002 Brindley: 1.0000

=> Phase: 3      Forsterite
=> Bragg R-factor: 61.7      Vol: 301.153( 0.000) Fract(%): 24.80( 5.10)
=> Rf-factor= 49.3      ATZ: 562.774 Brindley: 1.0000
  
```

Figura 17. Porcentaje en peso de las fases telururo de bario, olivino y forsterita presentes en la muestra de meteorito tipo Sericho

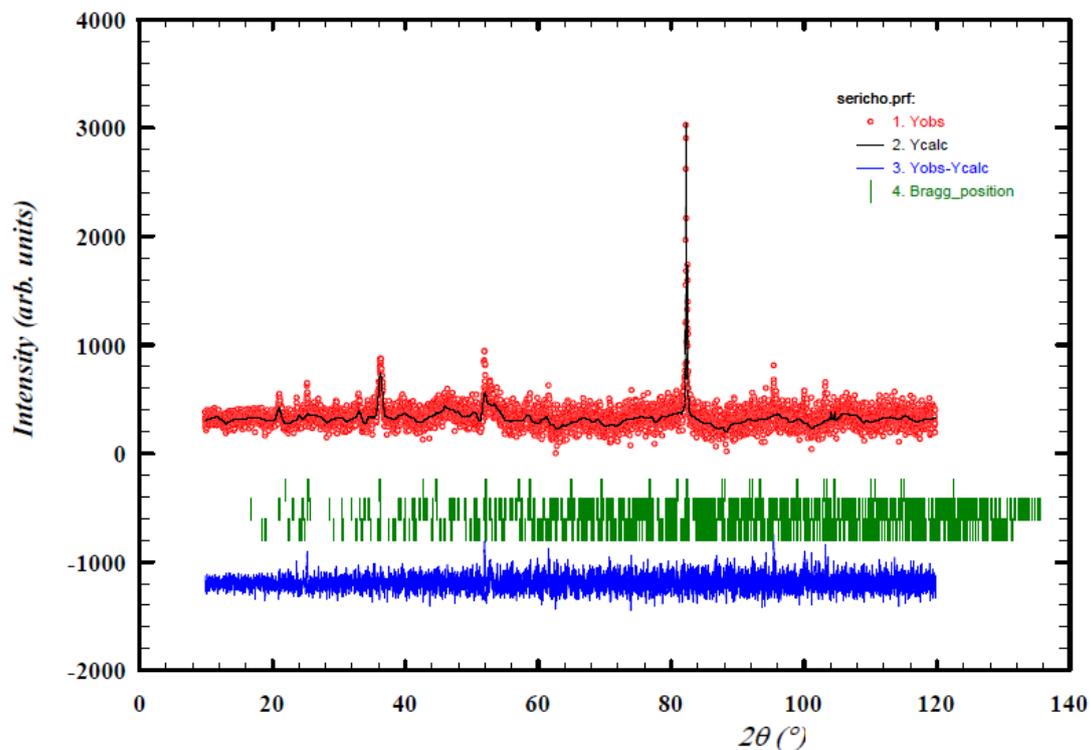


Figura 18. Perfil de difracción refinado observado (°), calculado (-) y diferencia entre ellos (-) para las fases telururo de bario, olivino y forsterita Posiciones de Bragg (|).

La presencia de un pequeño porcentaje de telururo de bario puede justificarse teniendo en cuenta que en otros meteoritos tipo Pallasita se ha hallado en ocasiones tipos de sulfuros de bario como la baritina (BaSO_4). La baritina es un sulfato de bario que ha llegado a detectarse en meteoritos. Sin embargo, normalmente se encuentra en yacimientos sedimentarios de génesis evaporítica e incluso biogénica, suele aparecer cristalizada formando parte de yacimientos hidrotermales asociada a menas metálicas como la galena, la pirita, la fluorita o la calcita [42].

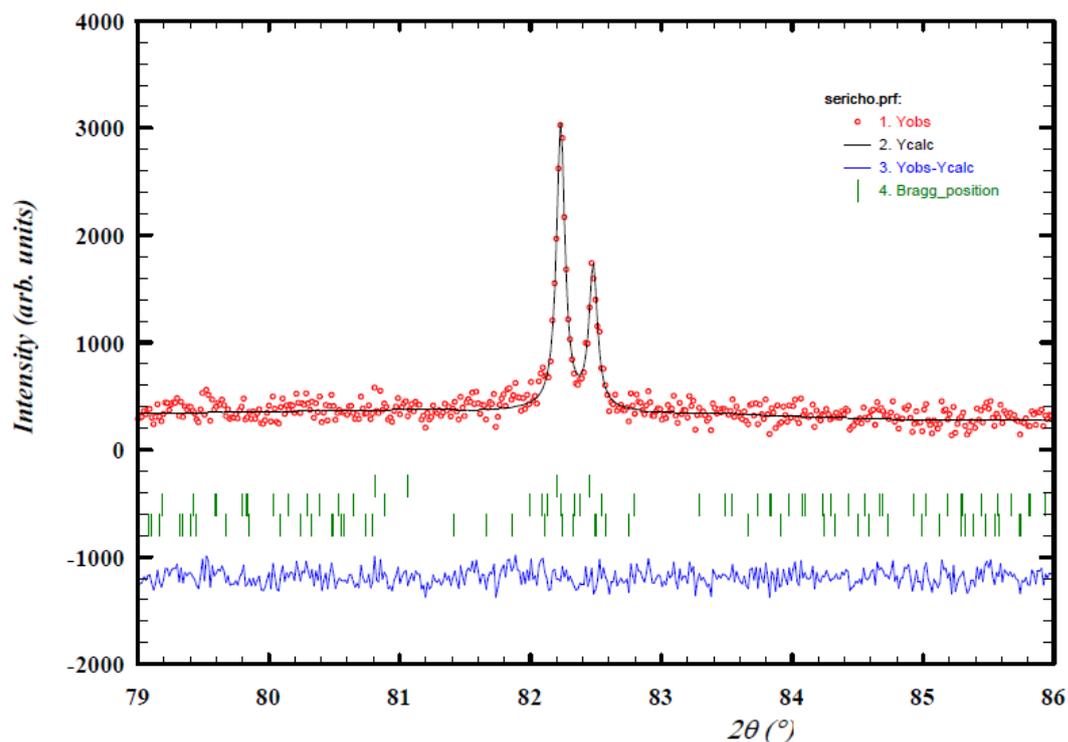


Figura 19. Difractograma refinado observado ($^\circ$), calculado (-) y diferencia entre ellos para las fases TeBa, olivino y forsterita ampliando en $2\theta_6 = 82,12^\circ$. Posiciones de Bragg (|).

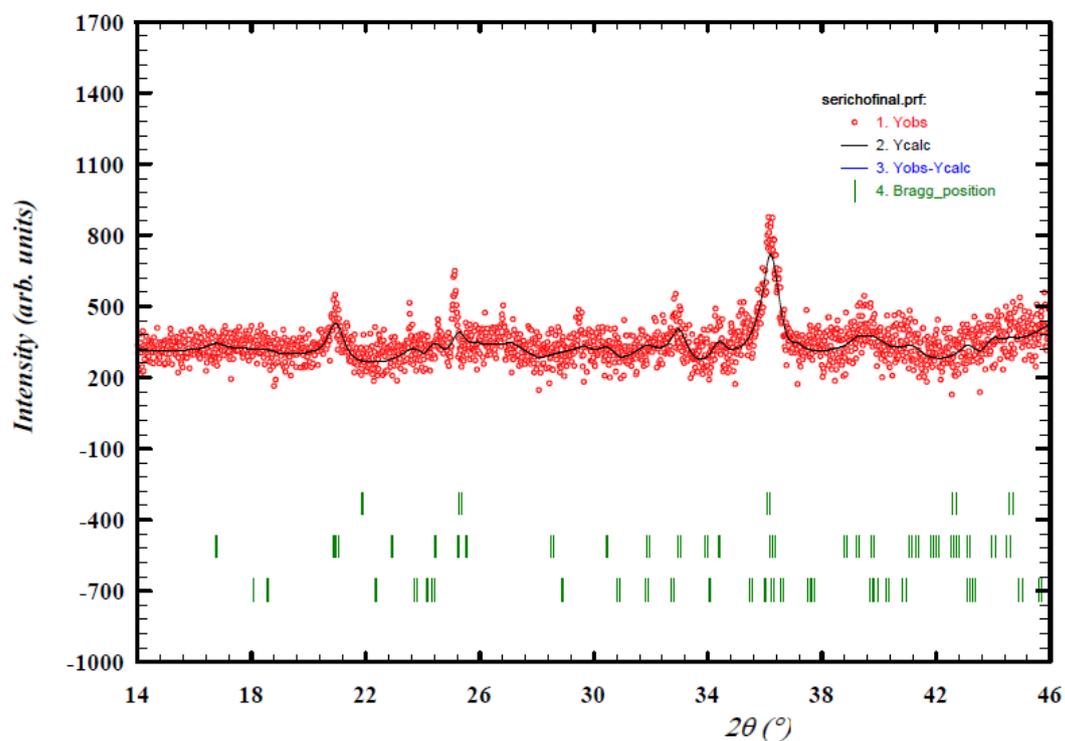


Figura 20. Espectro de difracción refinado observado ($^\circ$), calculado (-) y diferencia entre ellos para las fases telururo de bario, olivino y forsterita ampliando los picos de intensidad en las posiciones $2\theta_1 = 20,87^\circ$; $2\theta_2 = 25,12^\circ$; $2\theta_4 = 36,16^\circ$. Posiciones de Bragg (|).

4. DISCUSIÓN

Usando el programa de BIOVIA Materials Studio se estudia la cristalinidad de cada una de las muestras [43]. Como vemos en la *Figura 21* y en la *Figura 22*, tanto para el caso de la muestra de meteorito tipo Siderito como para la de tipo Sericho, el grado de cristalinidad es bastante bajo, siendo en el primer caso del 9,85% y en el segundo caso de 8,10%.

Esto significa que el 90,15% de la muestra de meteorito tipo Siderito se encuentra en estado vítreo, es decir, es material amorfo. En el caso de la muestra del meteorito tipo Sericho, el porcentaje de material amorfo es algo mayor, del 91,9%. Este es uno de los motivos por los cuales los resultados obtenidos por el método de Rietveld no son tan óptimos como en el caso del estudio de una fase 100% cristalina.

El estado vítreo es un estado de no equilibrio, y no hay una teoría bien estructurada que se le pueda aplicar. Un vidrio estructural se define como un material que presenta propiedades mecánicas similares a las de un sólido cristalino, pero con una estructura que se asemeja más a un líquido, es decir, son materiales con desorden en estructural [44]. En este trabajo se ha llevado a cabo el estudio de las fases cristalinas, pero quedando la opción de estudiar en el futuro el resto de la muestra mediante otras técnicas que permitan abordar el estado vítreo existente en las muestras analizadas.

En la muestra de meteorito tipo Sericho las fases cristalinas presentes que han sido determinadas son el telururo de bario BaTe, el olivino y la forsterita. Los olivinos refinados que se han identificado en el material meteórico pueden compararse con los olivinos registrados que pertenecen a la Tierra (véase *Figura 23*). Se ha comprobado como el coeficiente de similitud en los olivinos terrestres se encuentra en un rango del 98,2%, es decir, un 1,8% como máximo de disimilitud entre ellos. Sin embargo, al estudiarse la diferencia de similitud entre los olivinos presentes en el meteorito y los olivinos terrestres el valor es del 6% de disimilitud. Esto se debe a que en general los silicatos son tetraedros con oxígeno, pero en los olivinos estudiados los tetraedros son solo de silicio. Estos tetraedros se unen compartiendo vértices, pero no comparten entre sí aristas o caras.

En los olivinos extraterrestres los octaedros que comparten aristas y se encuentran separados por unas capas de silicio no cambian, pero el empaquetamiento de estas capas de silicio es modificado ya que las posiciones de los silicios de los vértices de los tetraedros varían en comparación con las posiciones de los silicios de los tetraedros correspondientes a los olivinos terrestres.

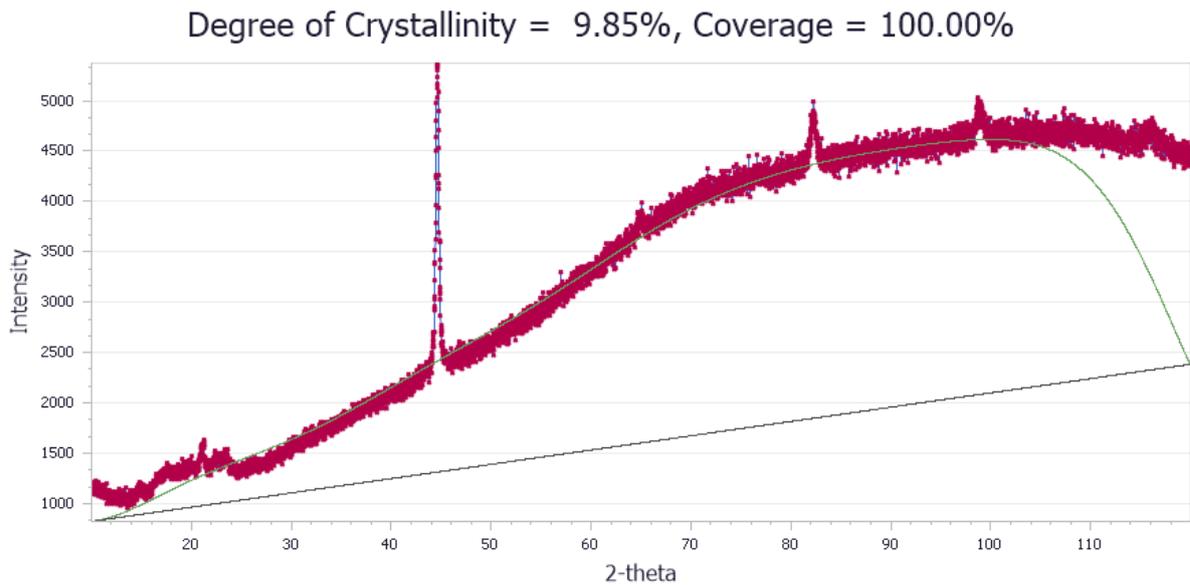


Figura 21. Grado de cristalinidad de la muestra del meteorito tipo Siderito.

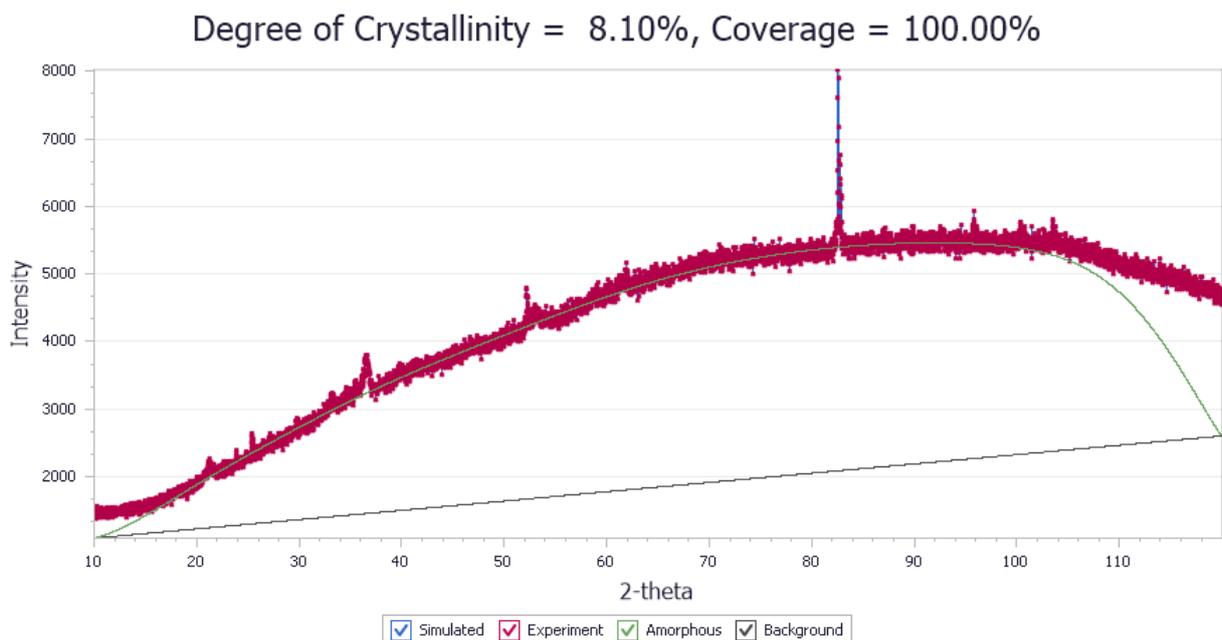


Figura 22. Grado de cristalinidad de la muestra del meteorito tipo Sericho.

El desorden del empaquetamiento de los tetraedros de silicio puede ser debido a las condiciones extremas a las que han sido sometidas la muestra de meteorito. Las capas de tetraedros forman una estructura menos compacta por lo que son más fáciles de distorsionar que los octaedros, puesto que estos últimos son más compactos. Por ejemplo, en el empaquetamiento compacto cúbico el número máximo de posiciones tetraédricas es 8 mientras que octaédricas es 4. En el empaquetamiento hexagonal compacto el número máximo de posiciones tetraédricas es 4 y octaédricas es 2. La relación entre huecos tetraédricos y huecos octaédricos es 2:1.



Figura 23. Olivino en un mineral terrestre del Centro de Interpretación del Geoparque (El Hierro).

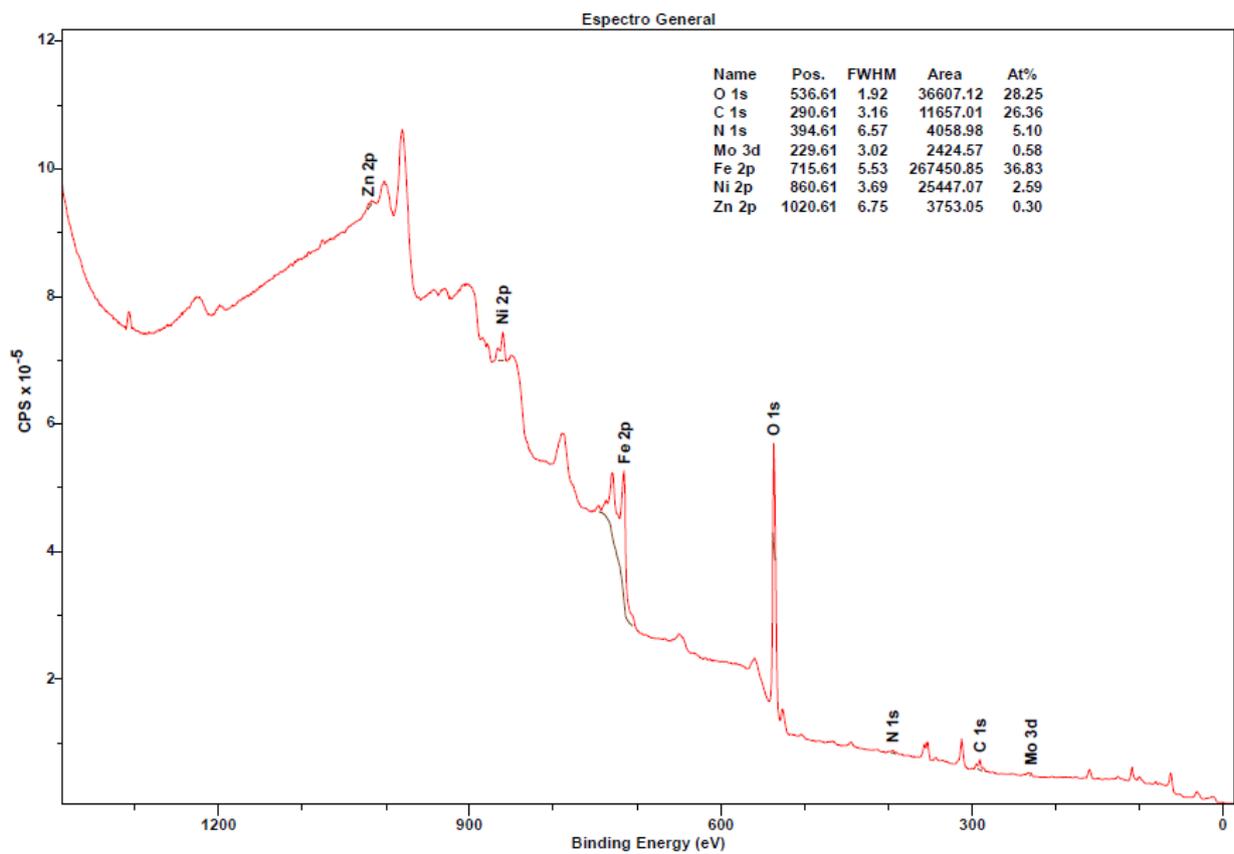


Figura 24. Espectro XPS de la muestra de Siderito usando el software CasaXPS.

Al refinarse los parámetros térmicos isotrópicos de la parte de posiciones atómicas en la segunda fase se han obtenido valores elevados de los parámetros térmicos correspondientes al silicio, lo cual es anormal. Esto indicaría que la red de tetraedros del Silicio está deformada.

Gracias a la espectrometría por emisión de fotones (XPS) empleando el software CasaXPS [45] se corrobora que la muestra Siderito presenta en su composición química hierro, níquel, zinc, carbono y nitrógeno. Tal y como se observa en el espectro XPS de la *Figura 24*, existe un 36,83% de hierro y un 2,59% de níquel, lo cual justificaría la fase cristalina de kamacita presente en dicha muestra. Además, presenta un 26,36% de carbono, un 5,10% de nitrógeno y un 0,30% de zinc, verificando así la fase cristalina de cianuro de zinc ($\text{Zn}(\text{CN})_2$). El pequeño porcentaje de Molibdeno presente en el espectro XPS es debido al portamuestras empleado en el CITIUS (*Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla*) al llevar a cabo la realización del análisis XPS de la muestra de Siderito.

5. CONCLUSIÓN

A partir de la aproximación del modelo estructural de la muestra se han analizado los parámetros reticulares, grupo espacial, posiciones atómicas y ocupaciones cristalográficas. Por otra parte, se han determinado los valores de los parámetros de Cagliotti U, V, W que definen la anchura a mitad de altura FWHM, los parámetros instrumentales o los coeficientes del polinomio que definen el fondo por inspección, y se han obtenido valores refinados razonables del factor de escala para cada fase.

Es importante el hecho de introducir correcciones debido a la orientación preferencial con la finalidad de recabar resultados más precisos y mejorar el ajuste entre el modelo observado y el calculado [38].

El refinamiento realizado en la muestra de meteorito tipo Siderito permitió concluir que las fases presentes en dicho material son la kamacita ($92,89 \pm 1,68$)% y el cianuro de zinc ($7,11 \pm 0,72$)%, lo cual concuerda con los resultados de otros estudios encontrados sobre meteoritos metálicos [2] y con la composición química determinada por el análisis XPS realizado de dicha muestra [45].

Tras analizar la muestra del meteorito tipo Sericho hemos podido inducir que las fases cristalinas del mismo son el telururo de Bario ($1,06 \pm 0,71$)%, el olivino ($74,14 \pm 6,33$)% y la forsterita ($24,80 \pm 5,10$)%. Estos resultados coinciden con las características de meteoritos tipo Pallasita descritas en los artículos referenciados [1] [40]. El porcentaje de telururo de bario que aparece es pequeño ($1,06 \pm 0,71$) %, lo cual tiene sentido puesto que se han hallado pequeñas cantidades de BaTe en meteoritos tipo condrita, mientras que en los materiales terrestres este porcentaje de BaTe no existe [42].

El método de Rietveld y la difracción de rayos X han resultado ser de gran utilidad para el estudio de las fases cristalinas presentes en las muestras meteóricas investigadas en el trabajo llevado a cabo. Se han refinado los parámetros con el programa Fullprof hasta que el residuo (2) ha alcanzado un mínimo, es decir, cuando existe el mejor ajuste entre los valores calculados y los observados experimentalmente. Este mínimo depende del modelo estructural de partida que se ha empleado. En nuestro caso el valor de la bondad del ajuste es $\chi^2 = 15,7$ en el análisis del meteorito Siderito y $\chi^2 = 15,5$ en el estudio del meteorito Sericho. El ajuste presenta buena correlación aunque el valor de χ^2 sea superior a lo esperado debido al ruido existente en el modelo observado por las condiciones anómalas que ha sufrido el material.

Además, el programa BIOVIA Materials Studio se ha empleado para conocer el porcentaje de cristalinidad de cada uno de los meteoritos estudiados [43]. Los meteoritos analizados son de tipo Siderito y sericho, ambos presentan una cristalinidad cercana al 10%. Alrededor del 90% de la muestra es material amorfo o vítreo [44].

El trabajo realizado se trata de un estudio que permite entrever las posibilidades actuales de combinación de técnicas de observación disponibles para recabar información sobre los materiales. Surgen algunas cuestiones que se pueden solucionar en trabajos posteriores estudiando el estado vítreo de las muestras tratadas.

Cabe mencionar que los resultados obtenidos con difracción de Rayos X aplicando el Método de Rietveld fueron corroborados con la técnica de espectroscopia de fotoemisión de Rayos X empleando el software CasaXPS [45].

A lo largo de los siglos el origen de los meteoritos ha tenido distintas interpretaciones siendo considerados como señales del cielo, presagios divinos o malos augurios. Sin embargo, con el paso del tiempo las explicaciones fueron cada vez más racionales como con el estudio de Chladni en 1784 que proponía una nueva hipótesis del origen cósmico de las piedras meteóricas [46]. A día de hoy existen múltiples técnicas y estudios que permiten profundizar en investigaciones que refutan conjeturas antiguas dando lugar a ideas con mayor veracidad, pudiendo incluso estudiar las fases cristalinas de distintos tipos meteoritos gracias a la difracción de Rayos X aplicando una técnica de refinamiento tan útil como el Método de Rietveld [7].

Referencias

- [1] R. González Laguna, R. Lozano Fernández, R. Jiménez Martínez y E. Baeza Chico, Catálogo de meteoritos del Museo Geominero, Madrid: Instituto Geológico y Minero de España, 2013.
- [2] R. P. L. Fernández, Meteoritos metálicos: el ejemplo de Retuerta del Bullaque, Ciudad Real: Enseñanza de las Ciencias de la Tierra, pp. 283-292, 2013.
- [3] J. G. Sevillano, «Estructura y textura de un meteorito metálico tipo octaedrita (Gibeon),» *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 39, nº 3, pp. 313-318, 2000.
- [4] J. R. Carvajal, «An introduction to the program Fullprof,» *Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS)*, 2001.
- [5] S. Petrick Casagrande y R. Castillo Blanco, «Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas,» *Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería*, vol. 9, 2004.
- [6] M. L. Ramón García, Introducción al Método de Rietveld, México: Centro de Investigación en Energía Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.
- [7] R. A. Young, The Rietveld Method, International Union of Crystallography Monographs on Crystal and Oxford Science Publications, 1995.
- [8] R. A. Young, A. C. Larson y C. O. Paiva-Santos, User's Guide to Program DBWA-9807 for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns with a PC and various other computers, Georgia, Atlanta: School of Physics Georgia Institut of Technology, 1999.
- [9] G. F. Knoll, Radiation detection and measurement, John Wiley & Sons, 2010.
- [10] J. Rodríguez Carvajal, «Structural Analysis from Powder Diffraction Data. The Rietveld Method,» *Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS)*, vol. 418, pp. 137-156, May 2001.

- [11] E. e. Fullprof, «Crystallographic tools for Rietveld, profile matching & integrated intensity refinements of X-Ray and/or neutron data.,» Fullprof Suite, 2006. [En línea]. Available: <https://www.ill.eu/eu/sites/fullprof/index.html>. [Último acceso: 2022].
- [12] F. J. Aparicio Rebollo, «Alter Technology. XPS: Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X,» 2019. [En línea]. Available: <https://wpo-altertechnology.com/es/xps-espectroscopia-de-fotoemision-de-rayos-x/>. [Último acceso: 2022].
- [13] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König y G. Nénert, «Difracción de polvo,» *La suite HighScore*, vol. 29, nº 2, pp. 13-18, diciembre 2014.
- [14] J. J. Meléndez Martínez, Estructura de los sólidos. Cristalografía, difracción y defectos, Universidad de Extremadura, 2021.
- [15] M. I. Aroyo, J. Pérez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov y H. Wondratschek, «Bilbao Crystallographic Server I: Bases de datos y programas de computación cristalográfica,» *Z Krist*, vol. 221, nº 1, pp. 15-27, 2006.
- [16] Malvern Panalytical, «Identificación de fases de XRD,» [En línea]. Available: <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/measurement-type/phase-identification>. [Último acceso: 2022].
- [17] J. Yang y J. I. Goldstein, «The formation of the Widmanstätten structure in meteorites,» *Meteoritics and Planetary Science*, vol. 40, nº 2, pp. 239-253, 2005.
- [18] J. G. Treviño Rodríguez, «Etimología de Siderito,» [En línea]. Available: <http://Etimologias.dechile.net/siderito>. [Último acceso: 2022].
- [19] B. F. Hoskins y R. J. Robson, «Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures,» *American Chemical Society*, vol. 112, nº 4, pp. 1546-1554, 1990.
- [20] K. Ruiz-Mirazo, C. Briones y A. De la Escosura, «Prebiotic systems chemistry: new perspectives for the origins of life,» *Chemical Reviews*, vol. 114, nº 1, pp. 285-366, 2014.

- [21] E. Karen y e. a. Smith, «Organometallic compounds as carriers of extra-terrestrial cyanide in primitive meteorites,» *Nation Communications*, vol. 10, n° 1, pp. 1-7, 2019.
- [22] B. H. Patel, C. Percivalle, D. J. Ritson, C. D. Duffy y J. D. Sutherland, «Common origins of RNA, protein and lipid precursors in a cyanosulfidic protometabolism,» *Nature Chemistry*, vol. 7, n° 4, pp. 301-307, 2015.
- [23] M. W. Powner, B. Gerland y J. D. Sutherland, «Synthesis of activated pyrimidine ribonucleotides in prebiotically plausible conditions,» *Nature*, vol. 459, n° 7244, pp. 239-242, 2009.
- [24] C. Briones, «Más cerca del origen de la vida: meteoritos, cianuro y química de sistemas,» *Naukas*, 2015.
- [25] J. W. Szostak, «An optimal degree of physical and chemical heterogeneity for the origin of life?,» *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, vol. 366, n° 1580, pp. 2894-2901, 2011.
- [26] E. F. Chladni, «Observation on a mass of iron found in Siberia by Professor Pallas, and other masses of the like kind, with some conjectures respecting their connection with certain natural phenomena.,» *Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 2, n° 5, pp. 1-8, 1798.
- [27] E. Zolotoyabko, «Determination of the degree of preferred orientation within the March - Dollase approach,» *Journal of applied Crystallography*, vol. 42, n° 3, pp. 513-518, 2009.
- [28] W. A. Dollase, «Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model,» *Journal of applied Crystallography*, vol. 19, n° 4, pp. 267-272, 1986.
- [29] R. A. Binns, «Oldhamite from the Hvittis meteorite. 37, 144-145,» *Mineralogical Magazine*, vol. 37, n° 285, pp. 144-145, 1969.
- [30] The American Mineralogist crystal structure database, «Las constantes de red de CaO, CaS, CaSe, CaTe.,» *Zeitschrift für Physikalische Chemie : American Mineralogist*, vol. 128, pp. 135-158, 1927.

- [31] B. F. Manson, «Lunar tridymite and cristobalite,» *American Mineralogist*, vol. 57, n° 9-10, pp. 1530-1535, 1972.
- [32] A. W. Waldo, «Identification of the copper ore minerals by means of X-ray powder diffraction patterns.,» *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 20(8), 575-597., vol. 20, n° 8, pp. 575-597, 1935.
- [33] J. Langford y D. Louer, «High-resolution powder diffraction studies of copper oxide,» *Journal of applied crystallography*, vol. 24, n° 2, pp. 149-155, 1991.
- [34] W. Wong-Ng, F. Howard, B. Paretzkin, H. F. McMurdie, C. R. Hubbard, A. L. Dragoo y J. M. Stewart, «Reference X-Ray Diffraction Powder Patterns of Fifteen Ceramic Phases,» *Powder Diffraction*, vol. 2, n° 2, 1987.
- [35] J.-J. Liang y F. C. Hawthorne, «Characterization of fine-grained mixtures of rock-forming minerals by Rietveld structure refinement; olivine+ pyroxene.,» *The Canadian Mineralogist*, vol. 32, n° 3, pp. 514-552, 1994.
- [36] K. Hanke, «Beiträge zu Kristallstrukturen vom Olivin-typ,» *Beiträge zur Mineralogie und Petrographie*, vol. 11, n° 6, pp. 535-558, 1965.
- [37] Mineral Data Publishing, «Manual de Forsterita,» *Mineralogical Magazine*, 2001.
- [38] W. A. Dollase, «Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model,» *Journal Applied Crystallography*, vol. 19, n° 4, pp. 267-272, 1986.
- [39] J. R. Carvajal, «Introduction to the program Fullprof. How to use the self-training example. Short Rietveld Course.,» *Laboratoire Léon Brillouin*, 2001.
- [40] S. J. Ametrano y C. V. Di Lello, La colección mineralógica del Museo de la Plata, Museo, 2016.
- [41] S. Messenger, L. P. Keller y D. S. Lauretta, «Supernova olivine from cometary dust,» *Science*, vol. 309, n° 5735, pp. 737-741, 2005.

- [42] M. Miyake, I. Minato, H. Morikawa y S. Iwai, «Crystal structures and sulphate force constants of barite, celestite and anglesite,» *American Mineralogist*, vol. 63, nº 5-6, pp. 506-510, 1978.
- [43] BIOVIA, «Materials Studio,» Dassault Systèmes, San Diego.
- [44] A. Prados Montaña, «Fenómenos dinámicos en modelos sencillos que muestran comportamiento vítreo,» Universidad de Sevilla, 1993.
- [45] N. Fairley. et al, «Avances en ciencia de superficies aplicadas,» 2021. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100112>. [Último acceso: 2022].
- [46] E. F. F. Chladni, Del origen de las masas de hierro halladas por Pallas y otros similares, y de algunos fenómenos naturales relacionados con ellas, Leipzig: Geest und Portig, 1794.