Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Facultad de Ciencias Físicas

Escuela Profesional de Física

Estudio arqueométrico de materiales arqueológicos de Pampa La Cruz por difracción de rayos X y refinamiento estructural

TESIS

Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

Miguel Alfredo ANDÍA TORRES

ASESOR

Dra. Elvira Leticia ZEBALLOS VELÁSQUEZ

Lima, Perú

2021



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Hoja de metadatos complementarios

Código ORCID del autor	https://orcid.org/0000-0001-9372-6297
DNI o pasaporte del autor	48388050
Código ORCID del asesor	https://orcid.org/0000-0002-5957-1639
DNI o pasaporte del asesor	06300389
Grupo de investigación	Cristalografía, Edafología, Arqueometría y Nuevos Materiales (CEANUM)
Agencia financiadora	Vicerrectorado de Investigación y Posgrado Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Ubicación geográfica donde se desarrolló la investigación	Lima provincias y El Callao Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Año o rango de años en que se realizó la investigación	2019-2020
Disciplinas OCDE	Física de la materia condensada https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.03.02

Referencia bibliográfica

Andía, M. (2021). *Estudio arqueométrico de materiales arqueológicos de Pampa La Cruz por difracción de rayos X y refinamiento estructural*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Escuela Profesional de Física]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA

Siendo las 17:30 horas del miércoles 17 de marzo del 2021, en la Sala de Sesión Virtual de la Facultad de Ciencias Físicas, bajo la Presidencia del Dr. Galo Patiño Camargo, el Lic. Mauro Quiroga Agurto (Miembro) y la Dra. Elvira Leticia Zeballos Velásquez (Asesora), se dio inicio a la Sesión Pública de Sustentación de Tesis para optar el Título Profesional de Licenciado en Física, del Bachiller:

Miguel Alfredo Andía Torres

El Presidente del Jurado en primer lugar dio lectura al documento formal que designa al Jurado y aprueba el acto de sustentación de la Tesis, así como el Resumen del Expediente e invitó al citado Bachiller a realizar la presentación y exposición de su Tesis:

"Estudio arqueométrico de materiales arqueológicos de Pampa La Cruz por difracción de rayos X y refinamiento estructural"

Concluida la exposición del candidato y luego de las preguntas de rigor por parte del Jurado, el Presidente del Jurado con el apoyo de la Unidad de Informática, invitó al Bachiller y al público a abandonar momentáneamente la Sala de Sesión Virtual, para dar paso a la deliberación y calificación por parte del Jurado.

Al término de la deliberación del Jurado el Dr. Galo Patiño Camargo invitó al candidato y al público en general a pasar a la Sala de Sesión Virtual, para dar lectura al Acta de Calificación, en cuyo contenido se ha registrado la nota obtenida por el bachiller, la misma que ha sido de:

19	DIECINUEVE	APROBADO CON MÁXIMOS HONORES
.....	.....	.....
(NÚMERO)	(LETRAS)	(MENCIÓN)

Habiendo concluido la Sustentación de la Tesis, el Presidente del Jurado, remitirá el Acta al Vicedecano Académico de la Facultad de Ciencias Físicas, quien la suscribirá dando fe de la realización del acto virtual de manera remota.

El Acta de Calificación será remitida al Director de la Escuela Profesional de Física quien a su vez solicitará la aprobación del Consejo de Facultad para el otorgamiento del Título Profesional de Licenciado en Física al Bachiller Miguel Alfredo Andía Torres.

Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA

Siendo las 18:41 horas, se dio por concluido el acto académico, expidiéndose tres (03) Actas originales de la Sustentación de la Tesis.

Ciudad Universitaria, 17 de marzo de 2021.

Dr. Galo Patiño Camargo
PRESIDENTE

Lic. Mauro Quiroga Agurto
MIEMBRO

Dra. Elvira Leticia Zeballos Velásquez
ASESORA

UNMSM
Firmado digitalmente por BUSTAMANTE DOMINGUEZ Angel Guillermo FAU 20148092282 soft
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 01.04.2021 08:28:37 -05:00

Dr. Ángel Guillermo Bustamante Domínguez
DECANO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Datos de la plataforma virtual institucional del acto de sustentación:

Enlace:

https://zoom.us/j/97421200514?pwd=ZG5LQXZ0RWQ4NjZsM1NXSFpsMmI5UT09

ID de reunión: 974 2120 0514

Código de acceso: 838375

Grabación archivada en:
https://www.facebook.com/FCFUNMSM/videos/275429764075734/

Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA

INFORME DE EVALUACIÓN DE ORIGINALIDAD

1. Facultad: Ciencias Físicas
2. Escuela Profesional: Física
3. Autoridad Académica que emite el informe de originalidad: Director de Escuela
4. Apellidos y nombres de la autoridad académica: Mg. César Omar Jiménez Tintaya - Director de la E.P de Física
5. Operador del programa Informático de similitudes: Carmen Ysabelet Cano Gonzales - Secretaria de la E.P. de Física
   Documento evaluado: Tesis para Título Profesional de Licenciado en Física
   Título de la tesis: "Estudio arqueométrico de materiales arqueológicos de Pampa La Cruz por difracción de rayos X y refinamiento estructural"
6. Autor del documento: Miguel Alfredo Andía Torres
7. Fecha de recepción del documento: 09/11/2020
8. Fecha de aplicación del programa informático de similitudes: 09/11/2020
9. Software utilizado
   - Turnitin
10. Configuración del programa detector de similitudes
    - Excluye textos entrecomillados
    - Incluye Bibliografía
    - Excluye cadenas menores a 40 palabras
11. Porcentaje de similitudes según programa detector de similitudes: 10% (diez por ciento)
12. Fuentes originales de las similitudes encontradas
    - cybertesis.unmsm.edu.pe < 1%
    - es.slideshare.net < 2%
    - www.dgeo.udec.cl < 4%
    - www.documents.mx < 3%
13. Observaciones: ninguna
14. Calificación de originalidad
    - Documento cumple criterios de originalidad, sin observaciones
15. Fecha del Informe: 09 de noviembre de 2020

Carmen Ysabelet Cano Gonzales
Evaluador – secretaria de la E.P de Física

Mg. César Omar Jiménez Tintaya
Director de la E.P. de Física

FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS
Escuela Profesional de Física
Director
U.N.M.S.M

DEDICATORIA:

Este trabajo está dedicado a mi madre, que siempre tiene fuerzas para ayudarme a mí y a mis hermanos.

AGRADECIMIENTOS

- Al apoyo económico y moral recibido por mi familia.
- A la Dra. Elvira Leticia Zeballos Velásquez, asesora de esta tesis, por quien fue posible realizar este trabajo.
- A mi alma máter; la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, a la Facultad de Ciencias Físicas - Escuela de Física y a todas las personas que conocí en la universidad (y a través de ella), he aprendido mucho de todos.
- A mis compañeros de toda Latinoamérica que conocí en el evento IV Escuela y II Congreso LACA (Asociación Latinoamericana de Cristalografía) en Bucaramanga, Colombia por haberme dado un nuevo impulso y estimulado a seguir con mi trabajo.
- A la entidad internacional ICDD (Centro Internacional de Datos de Difracción), por su apoyo financiero para poder participar en la II Escuela LACA y presentar un trabajo, producto de esta tesis, modalidad póster, en el IV Congreso LACA, ambos eventos llevados a cabo en la ciudad Bucaramanga, Colombia.
- Al Instituto Geológico, Minero y Metalúrgico del Perú, INGEMMET, por su colaboración con las medidas de difracción de rayos X, en el contexto del *Convenio marco de cooperación interinstitucional entre el Instituto geológico minero y metalúrgico y la Universidad Nacional mayor de San Marcos*, vigente desde el 2012 y de renovación automática.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN ---------- 1

ABSTRACT ---------- 2

INTRODUCCIÓN ---------- 3

CAPÍTULO I. ESTRUCTURA CRISTALINA ---------- 7

1.1. MOTIVO DEL CAPÍTULO ---------- 7

1.2. EL ESTADO CRISTALINO ---------- 7

1.3. ESTRUCTURA CRISTALINA ---------- 8

1.3.1. Red de Bravais y celda unitaria ---------- 8

1.3.2. Contenido de la celda unitaria y su parte asimétrica ---------- 9

1.3.3. Operaciones y elementos de simetría en los cristales ---------- 9

1.3.4. Red recíproca, planos cristalográficos e índices de Miller ---------- 11

CAPÍTULO II. ESTRUCTURA DE ARCILLAS ---------- 12

2.1. ALGUNAS PROPIEDADES QUÍMICAS, FÍSICAS Y APLICACIONES PRÁCTICAS ---------- 15

2.1.1. Capacidad de intercambio catiónico ---------- 15

2.1.2. Capacidad de absorción ---------- 15

2.1.3. Hidratación e hinchamiento ---------- 16

2.1.4. Plasticidad ---------- 16

2.1.5. Tixotropía ---------- 16

2.2. ACERCA DEL USO DEL TÉRMINO “ARCILLA” ---------- 17

CAPÍTULO III. DIFRACCIÓN DE RAYOS X ---------- 18

3.1. INTRODUCCIÓN ---------- 18

3.2. DIFRACCIÓN DE LOS RAYOS X POR LA MATERIA ---------- 18

3.3. EL MÉTODO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVO ---------- 20

3.4. FORMA DE LOS PICOS DE DIFRACCIÓN ---------- 21

3.5. INTENSIDAD DE LOS PICOS DE DIFRACCIÓN ---------- 22

3.5.1. Factor de estructura ---------- 23

3.5.1.1. Factor de dispersión atómica ---------- 24

3.5.1.2. Factor de temperatura----24
3.5.1.3. Factor de ocupación----25
3.5.2. Factor de multiplicidad ----25
3.5.3. Factor de polarización----25
3.5.4. El factor de Lorentz ----25
3.5.5. El factor de absorción ----26
CAPÍTULO IV. DETERMINACIÓN CUALITATIVA Y CUANTITATIVA DE FASES--27
4.1. INTRODUCCIÓN----27
4.2. ANÁLISIS CUALITATIVO----27
4.2.1. Identificación de fases cristalinas ----27
4.2.1.1. Método de Hanawalt 28
4.3. ANÁLISIS CUANTITATIVO----29
4.3.1. Método de Rietveld----29
4.3.2. Construcción del modelo teórico ----29
4.3.3. Ecuaciones aplicadas al refinamiento----30
4.3.3.1. Función Residuo---- 30
4.3.3.2. Intensidad calculada de los picos de difracción----30
4.3.3.3. Factor de estructura calculado----31
4.3.3.4. Ancho de pico a media altura (FWMH)----31
4.3.3.5. Funciones que se emplean para modelar el perfil de un pico de difracción---31
4.3.3.6. Modelamiento del fondo---- 33
4.3.4. Referencias estadísticas del refinamiento ----33
CAPÍTULO V. DESARROLLO EXPERIMENTAL----35
5.1. MUESTREO Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS ----35
5.2. INSTRUMENTACIÓN Y CONDICIONES DE MEDIDA. MONTAJE DE MUESTRAS----37
5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN ----39
5.3.1. Muestras de cerámica ----39
5.3.2. Muestras de pigmentos ----53
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES ----68
ANEXO I ----70
ANEXO II ----76

LISTA DE FIGURAS ---------- 82

LISTA DE TABLAS ---------- 84

REFERENCIAS ---------- 85

RESUMEN

El sitio arqueológico Pampa La Cruz está situado a 200 metros del litoral del distrito de Huanchaco en la región de Trujillo, sobre una terraza marina. Por la importancia de este complejo arqueológico, uno de los grandes retos es el estudio de sus cerámicas correspondientes a vasijas encontradas durante las excavaciones, así como la preservación de sus pinturas murales, frisos y pigmentos, para su puesta en valor. En función de esta perspectiva, la presente investigación fue desarrollada con el propósito de estudiar y determinar cualitativa y cuantitativamente la composición mineralógica tanto de las cerámicas como de los pigmentos de mural, aplicando la técnica de difracción de rayos X por el método de polvo. El análisis cuantitativo fue realizado por refinamiento estructural aplicando el método de Rietveld, a fin de determinar los parámetros estructurales de las fases, así como el porcentaje en peso de cada fase.

La caracterización de los materiales investigados permitió determinar su composición mineralógica, reportando la presencia de cuarzo y diversas arcillas, así como los componentes principales responsables del color en el caso de los pigmentos de mural. Así también se determinó la presencia de halita en algunos pigmentos, factor externo que podría contribuir a la degradación de los murales por su proximidad al mar.

Consideramos que los objetivos del trabajo fueron alcanzados y se espera que estos resultados puedan contribuir con la investigación arqueológica, con la preservación, restauración y mantenimiento de nuestro patrimonio cultural.

Palabras clave: Arcilla, pigmento, difracción de rayos X, método de Rietveld.

ABSTRACT

The Pampa La Cruz archaeological site is located 200 meters from the coast of Huanchaco zone in Trujillo city, on a marine terrace. Due to the importance of this archaeological complex, one of the great challenges is the study of its ceramics corresponding to vessels found during excavations, as well as the preservation of its wall paintings, friezes and pigments, for their enhancement. Based on this perspective, this research was developed with the purpose of studying and determining qualitatively and quantitatively the mineralogical composition of both ceramics and mural pigments, applying the X-ray diffraction technique by the powder method. The quantitative analysis was carried out by structural refinement applying the Rietveld method, in order to determine the structural parameters of the phases, as well as the percentage by weight of each phase.

The characterization of the investigated materials allowed determining their mineralogical composition, reporting the presence of quartz and various clays, as well as the main components responsible for color in the case of mural pigments. Thus, the presence of halite in some pigments was also determined, an external factor that could contribute to the degradation of the murals due to their proximity to the sea.

We consider that the objectives of the work were achieved and it is hoped that these results can contribute to archaeological research, with the preservation, restoration and maintenance of our cultural heritage.

Keywords: Clay, pigment, X ray diffraction, Rietveld method.

INTRODUCCIÓN

El trabajo arqueológico relativo al estudio de materiales encuentra gran apoyo en las diversas técnicas experimentales de las ciencias básicas; el objetivo es tener información lo más específica posible para el arqueólogo, más allá de una mera descripción cualitativa. En ese sentido, el equipo profesional del Grupo de Investigación de Cristalografía, Edafología, Arqueometría y Nuevos Materiales (CEANUM), en particular el Laboratorio de Cristalografía (ambos pertenecientes a la Universidad Nacional Mayor de San Marcos y liderados por la Dra. Elvira L. Zeballos Velásquez), desde hace varios años vienen desarrollando un trabajo de colaboración, en la línea de Arqueometría, con proyectos más amplios e integrales vinculados a diversos sitios arqueológicos de nuestro país, sobre la caracterización de diversos materiales arqueológicos, tales como cerámicos, pigmentos de mural, cuentas (chaquiras), además de muestras geológicas asociadas a estas muestras arqueológicas. Resultados de estos trabajos han sido publicados en revistas especializadas.

En correlación con lo anterior, el presente trabajo fue desarrollado en el marco del Proyecto de Investigación con Financiamiento **2019** del CEANUM, sobre ***"Pigmentos de mural del contexto arqueológico Pampa La Cruz: análisis cualitativo y cuantitativo de su composición mediante técnicas y métodos físicos"*** (Resolucion Rectoral Nº 03556-R-19) y del Proyecto de Investigación con Financiamiento **2018** del CEANUM, sobre ***"Caracterización diacrónica de cerámicas de Pampa La Cruz y sus fuentes aplicando técnicas de rayos X"*** (Resolucion Rectoral Nº 03202-R-18), los que, a su vez, forman parte del trabajo de colaboración científica con el "Programa Arqueológico Huanchaco" dirigido por el Dr. Gabriel Prieto Burmester, arqueólogo de la Universidad Nacional de Trujillo y Miembro Adjunto Externo del Grupo de Investigación CEANUM.

Fueron investigados materiales arqueológicos de pigmentos de mural y cerámicas del sitio arqueológico Pampa La Cruz, ubicado en el departamento de La Libertad, provincia de Trujillo, distrito de Huanchaco (Figura 1).

El sitio está ubicado sobre una terraza marina, a doscientos metros del litoral peruano. La mencionada zona presenta una variada estratigrafía, que refleja una ocupación humana continua de alrededor de 1700 años; la ocupación más relevante corresponde a Virú o Gallinazo (100-

550 d.E.C). Se ha reportado tumbas con cuentas y vasijas de cerámicas elaboradas con la peculiar técnica de “el negativo”.

Por otro lado, durante los trabajos de excavación arqueológica 2018 se registraron las primeras evidencias de pinturas murales del Período Chimú y Moche en Huanchaco. Los colores que se han podido determinar durante la intervención han sido el blanco (Figura 2), rojo, azul, amarillo, negro y marrón**.**



Fig. 1. Lugar geográfico de las muestras del presente trabajo (arriba) y excavaciones en dicho sitio (agencia de noticias EFE) (abajo).



Fig. 2. Mural con pigmento blanco.

En este trabajo fueron investigados fragmentos de vasijas de cerámica y pigmentos de mural del período Chimú (blanco y rojo) y del período Moche (blanco), con el objetivo de determinar cualitativa y cuantitativamente la composición mineralógica de las muestras; para ello fue aplicada la técnica de difracción de rayos X de polvo (XRD), según la teoría de cinemática de difracción. El análisis cuantitativo se realizó por refinamiento estructural mediante el método de Rietveld, el cual confirmó la identificación de fases de las muestras realizada previamente, así como el porcentaje en peso de cada fase.

En relación al contenido del presente trabajo, es abordado de la siguiente forma:

En el Capítulo I se expone los conceptos y fundamentos teóricos de la estructura cristalina.

El Capítulo II presenta las particularidades de la estructura de arcillas. Las arcillas son componentes constantes en los materiales investigados en este trabajo.

En el Capítulo III se detalla la técnica experimental usada: la difracción de rayos X por el método de polvo.

En el Capítulo IV, el análisis cualitativo de los perfiles de difracción y el análisis cuantitativo por el método de Rietveld son expuestos conceptualmente.

El Capítulo V presenta el proceso experimental de la investigación, la metodología aplicada, la instrumentación utilizada, las condiciones experimentales, el análisis de las medidas de difracción obtenidas y los resultados cualitativos y cuantitativos.

En el Capítulo VI se presenta las conclusiones extraidas de la evaluación de los resultados obtenidos.

Resultados parciales de este trabajo fueron presentados en diversos eventos científicos de la especialidad (Anexo II), con el apoyo de entes rectores internacionales de la Cristalografía como el Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD) y la Asociación Latinoamericana de Cristalografía (LACA).

El autor espera que los resultados obtenidos en el presente trabajo contribuyan a la comprensión de la temática arqueológica, con fines de conservación y/o restauración de nuestro patrimonio cultural.

CAPÍTULO I. ESTRUCTURA CRISTALINA

1.1. MOTIVO DEL CAPÍTULO

El origen de la materia prima para la elaboración de entidades de carácter arqueológico corresponde principalmente a materiales geológicos. Por ejemplo, podemos hablar de enseres cerámicos y murales con pigmentos decorativos (casos que conciernen al presente trabajo), chaquiras, cuentas, etc.; en estos casos el tipo de materiales geológicos característicos corresponden en gran parte a las denominadas arcillas [1], las cuales se tratarán en el Capítulo II.

Hablando en general los materiales geológicos relacionados al tema son los minerales, los cuales poseen un ordenamiento periódico de átomos a largo alcance en sus estructuras; pero debemos mencionar con más detalle cómo están ordenados estos átomos: La rama de estudio de la que corresponde hablar es *cristalografía*; por ello, a continuación, introduciremos algunos conceptos al respecto.

1.2. EL ESTADO CRISTALINO

Convencionalmente, corresponde hablar de la materia en estado sólido[1]. Aunque las partículas[2] en estado sólido pueden arreglarse de manera aleatoria, un patrón ordenado y repetitivo es muy común también [2].

El material de composición química homogénea y constante que en estado sólido presenta un ordenamiento periódico a largo alcance (en teoría infinito; en la práctica el alcance es, en promedio, de $\sim 10^3$ a $\sim 10^{20}$ partículas) de sus partículas componentes es denominada cristal[3] y se puede decir que esta sustancia o fase se encuentra en estado cristalino [2, 3].

La periodicidad se extiende en variados rangos; limitado no sólo por el tamaño finito del cristal, sino por la presencia de defectos, impurezas, dislocaciones de planos cristalográficos, o vacancias. Además, influye también la naturaleza propia del material y las condiciones de

[1] Los casos no convencionales no son objetivo de este trabajo (por ejemplo, cristales líquidos).
[2] En este capítulo usamos la palabra "partículas" para referirnos a los términos átomos, moléculas o iones, cuando hablemos de estructura cristalina.
[3] La definición más general incluye el caso de los cuasicristales. Según la IUCR: "Un material es un cristal si produce un patrón de difracción reconocible como tal".

cristalización. Es importante resaltar que todos los factores enumerados no hacen perder la cristalinidad del material; sino que lo hacen un cristal no perfecto, un cristal real [2].

La estructura cristalina real incluye entonces imperfecciones, distorsiones o defectos, aspectos que son sujeto de una disciplina diferente de una descripción idealizada [4]. Para nuestros objetivos se hará la descripción del cristal ideal, con periodicidad perfecta.

1.3. ESTRUCTURA CRISTALINA

1.3.1. Red de Bravais y celda unitaria

Es un espacio vectorial de una, dos o tres dimensiones, infinito discreto. Cualitativamente es un conjunto infinito de puntos ordenados periódicamente. Los vectores que generen dicho espacio son conocidos como vectores primitivos y la longitud, área o volumen que encierran determina lo que se llama celda unitaria.

Así, por ejemplo, en una red tridimensional cualquier punto puede ser descrito por un vector:

$$\mathbf{R} = n_1\boldsymbol{a} + n_2\boldsymbol{b} + n_3\boldsymbol{c} \qquad \textbf{(1)}$$

donde $n_i \in Z$ y $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ y $\boldsymbol{c}$ [4] son los vectores primitivos de la red, o traslaciones fundamentales (linealmente independientes). Dichos vectores, llamados también vectores base, y todos sus vectores $\boldsymbol{R}$ derivados, representan traslaciones en la red. La celda unitaria es trasladada, incluyendo cada átomo y molécula localizada en la celda, cubriendo así todo el espacio. Para la celda unitaria tenemos seis parámetros representativos: a, b y c que son las longitudes de los ejes de la celda (por lo normal son dados en ángstroms, Å), además de α, β y δ que representan los ángulos entre los mencionados ejes [2, 4, 5] (Figura 1.1).

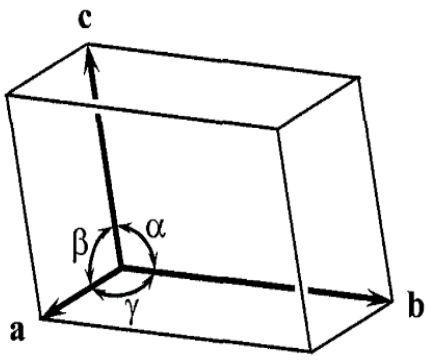

Fig. 1.1. Celda unitaria.

[4] Usaremos letra en negrita para los vectores. El módulo será en itálica.

1.3.2. Contenido de la celda unitaria y su parte asimétrica

Para tener una descripción completa de la estructura cristalina es necesario conocer la distribución de átomos en la celda unitaria. Si nos basamos en la Ecuación 1 y la Figura 1.1, los vectores primitivos $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ y $\boldsymbol{c}$ originan un sistema coordenado de tres ejes no coplanares X, Y y Z, respectivamente, llamado sistema coordenado cristalográfico.

En la celda unitaria, cada eje (X, Y, Z) es escalado en fracciones de la longitud del eje de celda respectivo; así, ubicando puntos x, y, z dentro de la celda, tendremos que su origen es 0, 0, 0 y el extremo de cada eje X, Y, Z, es 1, 0, 0; 0, 1, 0 y 0, 0, 1, respectivamente [2] (Figura 1.2).

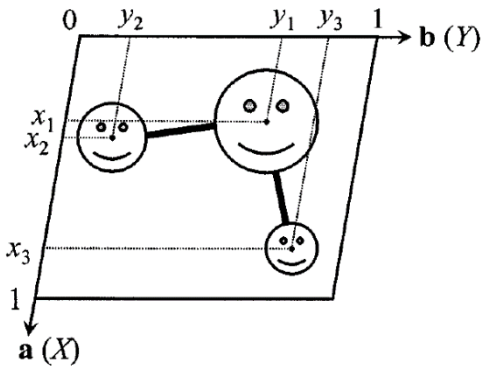

Fig. 1.2. Representación del contenido de la celda unitaria.

Según la Figura 1.2, los átomos de la celda tienen coordenadas x_1, y_1; x_2, y_2 y x_3, y_3, dichas coordenadas son las conocidas *posiciones atómicas*. Para complementar esta parte de la descripción se hace necesario indicar el tipo de átomos presentes, sus ocupaciones y parámetros de desplazamiento, especificados más adelante, en el Capítulo III.

La unidad asimétrica, o también llamada base o motivo [5], es aquella unidad mínima de una celda unitaria, de tal manera que la celda unitaria puede ser "generada" mediante transformaciones geométricas denominadas operaciones de simetría [2]. Se hace necesario introducir nociones de simetría. Proseguiremos con ello.

1.3.3. Operaciones y elementos de simetría en los cristales

Un cristal se mantiene invariante ante ciertas transformaciones geométricas; en primera instancia, éstas son las operaciones de simetría. Los elementos de simetría vienen a ser los lugares geométricos asociados a cada operación [4-7].

- **Traslación**

Todo sistema cristalino admite una traslación:

$$\boldsymbol{\tau} = n_1\,\boldsymbol{a} + n_2\boldsymbol{b} + n_3\boldsymbol{c} \qquad \textbf{(2)}$$

donde: **a**, **b**, **c** son los vectores base y los n_i son números enteros. El elemento de simetría asociado es el *vector de traslación*.

- **Reflexión**

La operación ocgurre por reflexión del motivo a través de un *plano de simetría* (m).

- **Rotación**

La operación se da por un giro del motivo alrededor de un *eje de simetría* en un sentido horario o antihorario, en un ángulo de $360/n$. Sólo se admite los valores de n tal que $n = 1, 2, 3, 4\ y\ 6$, puesto que son los únicos valores compatibles con las redes cristalinas, con la presencia de simetría traslacional en tres dimensiones [2]. Otro caso es el de los cuasicristales, que escapa a los objetivos de nuestro trabajo.

- **Inversión**

El *centro de simetría* (i) o centro de inversión, es el elemento de simetría involucrado. La operación invierte cada punto del motivo a través de una línea recta. El punto invertido y su punto generador son equidistantes del centro de simetría.

Los elementos de simetría, sin contar el vector de traslación, se combinan o componen; generando las 32 clases cristalinas o grupos puntuales. La inclusión del vector traslación hace que hablemos de *grupos espaciales*. Debido a los requisitos de periodicidad del cristal -otra vez- tenemos un total de 230 grupos espaciales tridimensionales disponibles [2, 4, 5, 7].

La geometría de la repetición puede entonces ser descrita por una secuencia de puntos: la red de Bravais. Así, los 230 grupos espaciales están agrupados en 7 tipos de sistemas cristalinos y 14 redes de Bravais existentes. Cada motivo está asociado a un punto de la red de Bravais [2, 5, 6].

1.3.4. Red recíproca, planos cristalográficos e índices de Miller

La información del fenómeno de difracción es recibida en el espacio recíproco del espacio real (de la red de Bravais). Los vectores base de la red recíproca (que también es una red de Bravais) son los vectores recíprocos ($\boldsymbol{a}^*,\ \boldsymbol{b}^*,\ \boldsymbol{c}^*$) de los vectores base de la red real o directa, escalados a 2π. Es decir, el espacio recíproco es la transformada de Fourier del espacio real [2, 3].

Cada punto **K** de esta red recíproca está caracterizado por los denominados índices de Miller (h, k, l):

$$\mathbf{K} = h\,\boldsymbol{a}^* + k\,\boldsymbol{b}^* + l\,\boldsymbol{c}^* \qquad \textbf{(3)}$$

Un plano de la red directa, convencionalmente, está representado por sus índices de Miller. En caso de tener planos de red simétricamente equivalentes tenemos la familia $\{\ h, k,\ l\ \}$ de planos.

La distancia d_{hkl} entre planos paralelos equivalentes es, en general, una función de los índices de Miller; el tipo de función dependerá del tipo de red cristalina.

Como veremos detalladamente en el Capítulo III, los picos de difracción están estrechamente relacionados con los planos y direcciones cristalográficas. La interferencia constructiva de los haces de rayos X reflejados por los átomos de una familia de planos cristalográficos genera un pico de difracción, a un ángulo de Bragg determinado.

CAPÍTULO II. ESTRUCTURA DE ARCILLAS

Las arcillas [5] comúnmente forman parte de la composición mineralógica de objetos arqueológicos como cerámicas y pigmentos [1, 8], esto debido a sus particulares propiedades, como veremos seguidamente.

Las arcillas tienen tamaño de grano[6] muy fino (aproximadamente 2μm) [9], provienen de uno o más miembros de un grupo de minerales que son conocidos como minerales arcillosos, o minerales de la arcilla. Los minerales de la arcilla son esencialmente silicatos de aluminio y/o magnesio hidratados, con cantidades variables de hierro, potasio, sodio; entre otros elementos [10]. Las arcillas pertenecen a la familia de los filosilicatos; dicha familia tiene como común denominador una estructura constituida por láminas orientadas paralelamente y su descripción se basa en dos unidades estructurales fundamentales [11]:

- Los tetraedros de silicio-oxígeno. En el centro de cada tetraedro tenemos al catión Si^{+4} (a veces Fe^{+3} o Al^{+3}) equidistante de cuatro aniones O^{-2}, u $(OH)^{-1}$ (si fuera necesario balancear la estructura). Los tetraedros están unidos en anillos de seis y dichos anillos están arreglados de tal forma que configuran la capa tetraédrica, denominada capa T, donde las bases de los tetraedros que corresponden a los oxígenos enlazantes conforman un plano en común, y los oxígenos no compartidos (oxígenos apicales) forman otro plano superior, como se muestra en la Figura 2.1. Los enlaces involucrados son de carácter covalente [11, 12].

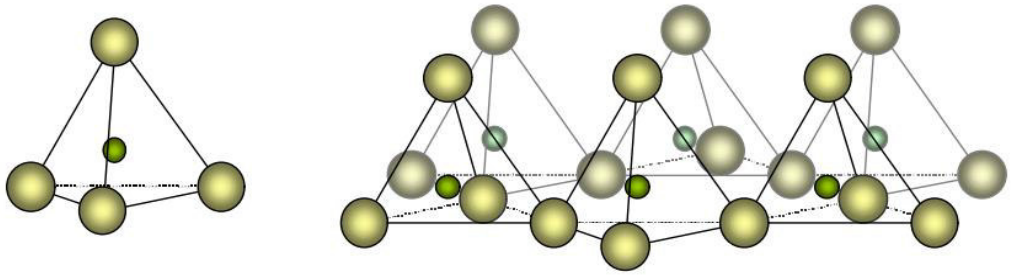

Fig. 2.1. Tetraedro silicio-oxígeno y configuración de la capa tetraédrica.

[5] En este trabajo consideraremos la acepción mineralógica dada en este capítulo.
[6] Tamaño de grano: Dominio espacial de una pequeña partícula componente de una muestra pulverizada, que podría tener varios cristalitos de diferentes fases, así como componentes amorfas.

- Los octaedros con Mg+2, Al+3, a veces Fe+2, Fe+3 o Mn+2 y raramente otros cationes metálicos. Están situados en el centro de los octaedros, equidistantes de hidroxilos u oxígenos en los vértices de los octaedros. Estos octaedros se unen (empaquetamiento compacto), estableciendo también una capa (capa O). Los dos planos de la capa O están conformados por dos caras opuestas de cada uno de los octaedros (Figura.2.2). Los enlaces en esta capa tienen carácter iónico [11, 12].

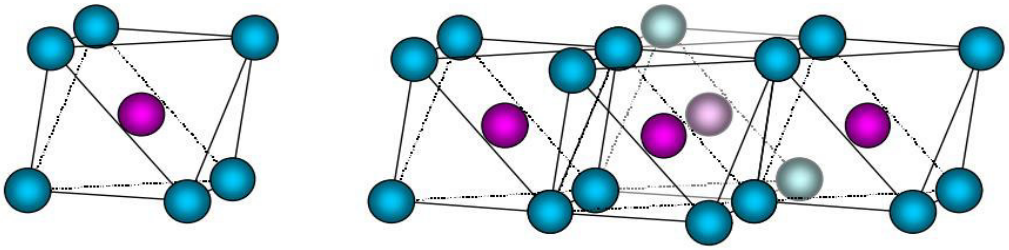

Fig. 2.2. Configuración de la capa octaédrica y su unidad fundamental respectiva.

Las capas de tetraedros y octaedros están enlazadas químicamente, formando láminas. En el caso que la lámina esté compuesta por una capa tetraédrica y una octaédrica, el mineral es llamado de tipo 1:1 o T: O. Si la unión ocurre entre dos capas tetraédricas y una octaédrica en el medio de otras dos, se habla de un mineral tipo 2:1 o T: O: T [13]. En el caso de las cloritas, se presenta una capa octaédrica adicional en el espacio interlaminar (la notación es T:O:T:O) [11, 13] (Figura 2.3).



Fig. 2.3. Configuraciones entre capas.

Se considera también como arcillas los minerales de hábito [7] fibroso que presentan las mencionadas láminas, pero discontinuamente debido a la inversión de un tetraedro cada cierto número de estos últimos, como ejemplos mencionamos: Paligorskita y Sepiolita [13, 14].

A su vez, las láminas se asocian paralelamente por fuerzas intermoleculares; el espacio entre láminas es el espacio interlaminar. En el caso de las arcillas fibrosas, hablamos de canales estructurales (Figura 2.4). Una unidad estructural en estos sistemas está conformada por una lámina más el espacio interlaminar [15, 16, 17].

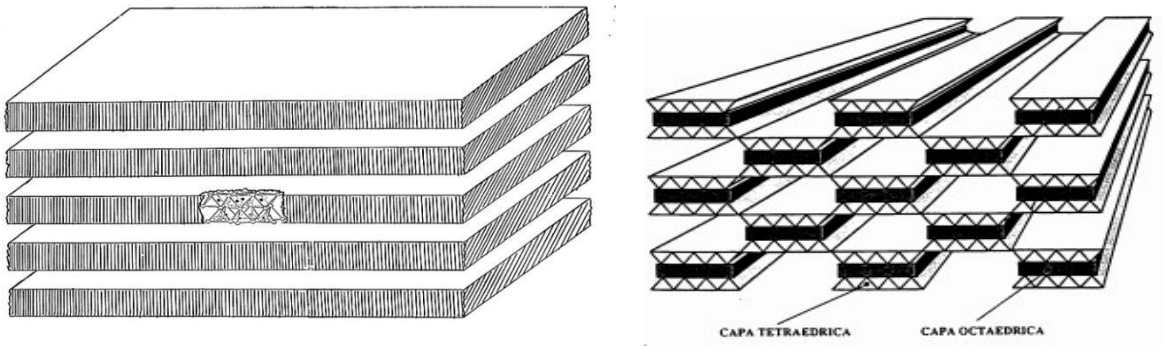

Fig. 2.4. Configuración entre láminas. A la derecha tenemos el caso de las estructuras fibrosas.

Claramente, la fuerza que une las láminas es mucho menor que las fuerzas que unen las capas, por ello la dirección de exfoliación[8] de las arcillas es paralela a las láminas, perpendicular a la dirección [001] o, lo que es lo mismo, al eje cristalográfico c (excepto las arcillas fibrosas) [16].

La estructura laminar puede ser eléctricamente neutra o puede estar cargada negativamente (caso más común). El caso de láminas neutras se da si:

- La capa octaédrica contiene cationes trivalentes (usualmente Al3+ y Fe3+) en dos terceras partes de estos sitios disponibles, y vacantes en la restante tercera parte.
- Todos los sitios octaédricos se encuentran ocupados por cationes divalentes (usualmente Mg2+, Fe2+, Mn2+).
- La capa T contiene Si4+ en todos los tetraedros.

Por otro lado, la lámina puede tener carga neta negativa por:

- Sustitución parcial de Si4+ por Al3+ y/o Fe3+ en la capa T;

[7] Hábito: Apariencia macroscópica de un mineral.
[8] Exfoliación: Ruptura o disociación de un mineral respecto de uno de sus planos cristalinos.

- Sustitución de Al3+ o Mg2+ por cationes de menor carga en los sitios octaédricos o presencia mixta de estos mismos en la capa O.
- Presencia de vacantes catiónicas en los sitios octaédricos.

La deficiencia en la carga laminar es una de las características centrales de los filosilicatos tipo 2:1, pues *provoca que el espacio interlaminar sea ocupado con cationes en distinto grado de hidratación*, todo en aras de alcanzar la neutralidad global [10, 15, 16].

En los filosilicatos tipo 2:1, la carga laminar negativa puede variar entre 0,2 para algunas montmorillonitas y hectoritas hasta 2,0 para algunas micas (valores sobre fórmula estructural unidad y en unidades relativas a la carga del electrón). En filosilicatos 1:1, por su parte, la carga laminar usualmente es muy cercana a cero.

La característica de carga laminar y la forma en que se asocian las capas son usadas para clasificar arcillas [15, 18-20].

2.1. ALGUNAS PROPIEDADES QUÍMICAS, FÍSICAS Y APLICACIONES PRÁCTICAS

Las propiedades de las arcillas derivan y son consecuencia, principalmente, de su extremadamente pequeño tamaño de grano, de su morfología laminar y de las sustituciones isomórficas que provocan la aparición de carga en las láminas y la presencia de cationes ligados en el espacio interlaminar. Estas propiedades se presentan en mayor o menor medida en los diferentes tipos de arcillas [13, 16, 21].

2.1.1. Capacidad de intercambio catiónico

Capacidad de cambiar, fácilmente, los iones fijados en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes. Es una propiedad característica de las esmectitas [9, 12, 17].

2.1.2. Capacidad de absorción

Las arcillas tienen muchas aplicaciones en el ámbito de los absorbentes, ya que pueden absorber agua u otros solventes polares en el espacio interlaminar (esmectitas) o en los canales estructurales (sepiolita y paligorskita) [12, 17].

La capacidad de absorción está directamente relacionada con las características texturales y se puede hablar de dos tipos de procesos que, por lo normal, son simultáneos: Absorción, como la

retención por capilaridad; y adsorción, cuando existe una interacción de tipo químico entre el adsorbente y el adsorbato [21].

2.1.3. Hidratación e hinchamiento

La hidratación y deshidratación en las arcillas ocurre independientemente del tipo de catión de cambio presente, pero el grado de hidratación sí está ligado al tipo de catión interlaminar y a la carga de la lámina [13, 16].

La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión [13, 14, 16].

Cuando el catión interlaminar es el sodio, por ejemplo, las arcillas esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento. Si el catión de cambio fuera Ca o Mg la capacidad de hinchamiento sería mucho más reducida [13, 16]. En la clasificación de arcillas también se suele tomar en cuenta si las arcillas se pueden o no expandir.

Conforme las capas de agua se intercalan y la separación entre las láminas incrementa, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas: el fenómeno de hinchamiento puede llegar a disociar por completo unas láminas de otras [13, 14, 16].

2.1.4. Plasticidad

El agua, o una sustancia polar, forma una envuelta sobre las partículas laminares de las arcillas y produce un efecto lubricante, lo cual facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se produce un esfuerzo sobre estos materiales [12, 14].

2.1.5. Tixotropía

La tixotropía se define como el fenómeno consistente en la pérdida de resistencia de un coloide, al amasarlo, y su posterior recuperación con el tiempo [15, 22].

Las arcillas tixotrópicas son muy maleables al ser amasadas. Si, a continuación, se las deja en reposo, recuperan la cohesión así como el comportamiento sólido [16, 22]. Un comportamiento de este tipo se manifiesta cuando el contenido de agua de la arcilla tixotrópica es próximo a su límite líquido [21].

2.2. ACERCA DEL USO DEL TÉRMINO “ARCILLA”

Algunas arcillas están compuestas de un solo mineral, mientras que otras -la gran mayoría- son una mixtura de minerales arcillosos. Además de los minerales de la arcilla, muchos materiales arcillosos pueden contener diferentes cantidades de los llamados materiales no arcillosos de los cuales el cuarzo, la calcita, los feldespatos o la pirita son importantes ejemplos; por ese motivo y en esa situación, a estos últimos materiales no arcillosos también se les da el nombre de arcillas en el ámbito cotidiano (cuando están presentes en tamaño fino), aunque según las definiciones consideradas en este trabajo no lo sean [11]. La presencia de los materiales no arcillosos obviamente modifica las propiedades de las arcillas, como en el caso de los desgrasantes [21]. También podrían presentarse, en menor medida y muy raramente, materiales orgánicos y sales solubles en agua [11].

La técnica de Difracción de Rayos X es una de las más aplicadas para investigar los tipos de materiales detallados anteriormente. En el siguiente capítulo pasamos a describir dicha técnica.

CAPÍTULO III. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

3.1. INTRODUCCIÓN

Los rayos X consisten en radiación electromagnética que comprende longitudes de onda de entre 10 nm y 10 pm, es decir, superiores al ultravioleta e inferiores a los rayos gamma[9] [23]. Se producen debido a diferentes fenómenos, destacamos los ocurridos en la nube electrónica de un átomo, como excitación de niveles electrónicos, emisión de electrones Auger, fluorescencia, etc. [24].

Cuando los rayos X interactúan con un medio sólido pueden ocurrir paralelamente fenómenos como la dispersión elástica[10] de rayos X, dispersión incoherente (inelástica o Compton), fluorescencia, difracción o la absorción de dicha radiación, entre otros [2, 23, 24]. Seguidamente se describe el caso de la difracción de los rayos X por la materia.

3.2. DIFRACCIÓN DE LOS RAYOS X POR LA MATERIA

La difracción de los rayos X es un fenómeno de interferencia constructiva que se produce cuando estos rayos previamente sufren una dispersión elástica (llamada en el ámbito de la cristalografía como "reflexión") al haber pasado por un medio material de orden cristalino[11] (modelo cinemático de la difracción) [2, 3, 25]. Los rayos X interactúan con la densidad electrónica generada por los electrones de la red [3]; esta interacción depende de la geometría de la red cristalina y de otros factores que detallamos más adelante. La información producto de este fenómeno es representada por diagramas de difracción denominados "difractogramas".

La interpretación de la información estructural contenida en los difractogramas es vía la ecuación de Bragg, la cual describe el fenómeno de difracción de rayos X en términos de interferencia constructiva de reflexiones de rayos X producidas por conjuntos de planos cristalinos, los cuales están caracterizados por sus índices de Miller. El análisis de Bragg trata a los rayos X como luz visible siendo reflejada por un espejo, con los rayos X siendo especularmente reflejados por los planos de la red [23, 25, 26].

[9] Las longitudes de onda de interés, las que producen difracción, son del orden de las distancias interatómicas en la red cristalina (ángstroms).
[10] Dispersión elástica o coherente, aquella que ocurre sin una modificación de la longitud de onda [23].
[11] La difracción por una red cristalina es el paradigma de la teoría de difracción, por eso se usa como definición.

Los rayos X, a diferencia de la luz visible, penetran el material y reflexiones adicionales ocurren a miles de planos consecutivos paralelos de "profundidad". Los planos paralelos tienen los mismos índices de Miller y están igualmente separados por la distancia d_{hkl}. Como todos los rayos X son reflejados en las mismas direcciones, se produce la superposición de estos [23, 26]. Esto podemos verlo gráficamente en la Figura 3.1, donde dos ondas en fase inciden (de izquierda a derecha) sobre una familia de planos con un ángulo θ**.** La primera onda es reflejada por el átomo M, siendo el ángulo de reflexión θ. La segunda onda es reflejada por el átomo N y, a diferencia de la primera, recorre una distancia adicional PN antes de la reflexión y otra distancia, NQ, después de la misma.

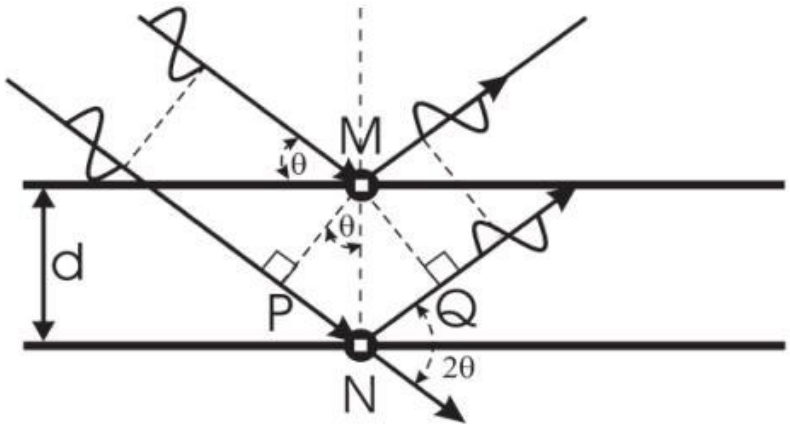

Fig. 3.1. Esquema que muestra gráficamente la deducción de la ley de Bragg.

La interferencia constructiva ocurre sólo si $\Delta = PN + NQ$ es un múltiplo entero de la longitud de onda λ:

$$\Delta = n\lambda \quad ; \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots \qquad \textbf{(4)}$$

De la Figura 3.1., obtenemos: $\Delta = 2d\ sen\ \theta$, con lo cual se deduce la ecuación de Bragg según la teoría cinemática de difracción:

$$n\lambda = 2d\ sen\ \theta \qquad \textbf{(5)}$$

Como se puede ver, a partir de la ley de Bragg se puede calcular el ángulo θ (ángulo de Bragg) donde la interferencia constructiva de los rayos X dispersados por planos paralelos de átomos produce picos de difracción [26], siempre que se conozca la distancia interplanar *d*.

3.3. EL MÉTODO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVO

Este método es aplicado para muestras cristalinas en polvo (policristalinas), para lo cual se requiere pulverizar la muestra, con tamaño de grano de unas cuantas decenas de micras, en promedio entre 10 µm y 50µm [2]. Existen diferentes geometrías instrumentales para este método, siendo la geometría de Bragg una de las más usadas.

Desde una perspectiva simplificada, los rayos X (producidos por un tubo de rayos X[12]) de una longitud de onda determinada (un espectro continuo de rayos X es colimado y filtrado por un cristal monocromador) se hacen incidir a diferentes ángulos sobre la superficie aproximadamente plana de la muestra en polvo, la cual debe tener todos sus cristalitos en orientaciones aleatorias (para una buena estadística). Los rayos X sufren reflexiones en la muestra, estas atraviesan todo un sistema de detección, donde el flujo de fotones "se convierte" en pulsos electrónicos que son procesados por un sistema contador electrónico. Todo el sistema óptico, la fuente y el sistema detector están configurados sobre un goniómetro (Figura 3.2).

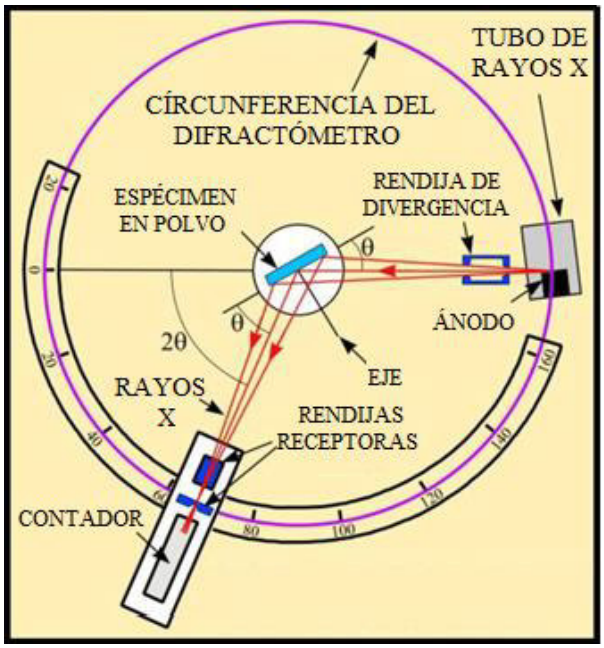

Fig. 3.2. Esquema de un difractómetro (Cullity, 1956).

[12] El tubo de rayos X consiste en un tubo sellado al vacío (inventado por Coolidge, 1913) de alto voltaje con un ánodo del material correspondiente al tipo de radiación de análisis y un cátodo de tungsteno. Un espectro continuo de rayos X es generado debido al frenado de los electrones que se desprenden del filamento de tungsteno (emisión termoiónica) y bombardean el ánodo de cobre [23, 24]. Las longitudes de onda características K alfa 1 y K alfa 2 de interés son las que el sistema óptico trata de filtrar.

El llamado patrón de difracción (también llamado perfil de difracción o difractograma) es un diagrama que presenta las intensidades (usualmente en unidades arbitrarias o normalizadas a la intensidad máxima), en función del ángulo 2θ; este ángulo es el denominado ángulo de difracción de Bragg. Dicho diagrama está compuesto de varios picos que contienen máximos de difracción, los cuales tienen diferentes intensidades en diferentes posiciones, con formas características. Además, se tiene la radiación de fondo o *background* que se debe en su mayor parte al efecto de fluorescencia y al efecto Compton [2, 26].

Se colige inmediatamente que los picos de difracción son los puntos centrales del análisis estructural, lo que incluye las posiciones angulares de los picos, sus intensidades integradas y su forma [2, 23, 25].

Para desarrollar este análisis es importante tener en cuenta los factores que influyen en la intensidad[13] de los picos, entre los cuales están los siguientes:

- Factores estructurales, los cuales son determinados por la estructura cristalina;
- Factores de la muestra, debido a la forma y tamaño de grano, distribución de tamaño de grano, microestructura y otros parámetros de la muestra;
- Factores instrumentales, como el tipo de radiación usada, la geometría de enfoque, tipo de detector, rejilla, monocromador, entre otros.

Los dos últimos grupos son considerados como secundarios, son menos determinantes que el primer grupo [23], pero pueden influir en la medida. Los factores estructurales son intrínsecos a la naturaleza de la muestra. Como consecuencia, el orden estructural particular de cada material determina un patrón de difracción propio y único del mismo; es por ello que la técnica de difracción de rayos X es usada para la identificación de materiales de orden cristalino [7, 26]. A continuación, abordamos algunos aspectos teóricos fundamentales para el análisis e interpretación del perfil de difracción o difractograma.

3.4. FORMA DE LOS PICOS DE DIFRACCIÓN

La forma experimental de un pico[14] es descrita por la función perfil de pico (PSF); ésta es una convolución de tres diferentes funciones: ensanchamiento instrumental, Ω , dispersión de longitud de onda, Λ, y la función de la muestra Ψ:

[13] En adelante, con este término nos referimos a la intensidad integrada.
[14] Para una deducción teórica de los picos y sus formas puede verse diversas discusiones [20, 24, 26].

$$PSF(\theta) = \Omega_{(\theta)}\Lambda_{(\theta)}\Psi_{(\theta)} + b_{(\theta)} \quad \textbf{(6)}$$

donde $b_{(\theta)}$ es la radiación de fondo.

La función instrumental depende de múltiples parámetros relativos a la configuración geométrica. Cada factor instrumental contribuye al ensanchamiento de los picos y a su asimetría.

La función longitud de onda toma cuenta de la distribución de longitudes de onda de la fuente, varía de acuerdo a la fuente; también dicha función varía de acuerdo al tipo de monocromador.

La función de la muestra posee varios componentes: desviaciones del modelo cinemático; propiedades de la muestra como su cristalinidad, tamaño de grano y deformaciones por tensión en la red cristalina de los granos (microesfuerzos o microdeformaciones) [2, 23, 24].

Las contribuciones del tamaño de grano promedio, τ , y los microesfuerzos, ε , al ensanchamiento de los picos (unidades en radianes) pueden ser descritos, en primera aproximación, como:

$$\beta_\tau = \frac{\lambda}{\tau.cos\theta}$$
$$\beta_\varepsilon = k.\varepsilon.tan\theta \quad \textbf{(7)}$$

Discusiones más especializadas acerca de las contribuciones al ancho de pico pueden encontrarse en la bibliografía disponible [26].

El *ancho de los picos* (incluyendo las contribuciones mencionadas), puede ser modelada por el método de Rietveld (Capítulo IV). El parámetro relacionado es el ancho de pico a media altura, FWHM.

Las funciones perfil típicas son: Gaussiana, Lorentziana, pseudo-Voigt (y sus modificaciones), y Pearson-VII; éstas son descritas en el Capítulo IV.

3.5. INTENSIDAD DE LOS PICOS DE DIFRACCIÓN

La intensidad integrada medida experimentalmente alrededor de un ángulo de Bragg [23, 25] está dada por:

$$I = Kp_{hkl}L_{P\,\theta}A_\theta T_{hkl}E_{hkl}|F_{hkl}|^2 \quad \textbf{(8)}$$

donde:

- K : factor de escala.
- F_{hkl} : factor de estructura.
- p_{hkl} : factor de multiplicidad.
- $L_{P\theta}$: factor de polarización-Lorentz.
- T_{hkl} : factor de orientación preferencial.
- A_θ : factor de absorción.
- E_{hkl}: factor de extinción.

El factor de escala, K, es un factor requerido para normalizar las intensidades experimentales con las calculadas.

Cuando la orientación de los cristalitos no es del todo aleatoria, sino que -por ejemplo- hay favoritismo de orientación en una dirección determinada, se produce una intensidad de pico mayor a la que corresponde. En este caso es necesario hacer una corrección con el factor de orientación preferencial, T_{hkl}.

El factor de extinción, E_{hkl}, considera desviaciones del modelo cinemático de la difracción. En muestras en polvo y para geometría instrumental Bragg prácticamente no influye en la intensidad [2, 7].

Los demás factores, determinantes en la intensidad, son discutidos a continuación.

3.5.1. Factor de estructura

Está relacionado a las ondas que resultan de la dispersión de todos los átomos de una fase en una dirección dada por un triplete de índices de Miller $h\ k\ l$ [2, 3, 25]:

$$F_{(hkl)} = \sum_j g^j t^j f_j\, e^{2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)} \qquad \textbf{(9)}$$

donde:

- f_j : factor de dispersión atómica, que es una medida de la capacidad con la cual los electrones del átomo *j* dispersan los rayos X.
- t^j : factor de temperatura del *j-ésimo* átomo, que afecta el poder de dispersión.
- g^j: factor de ocupación del átomo *j*.

3.5.1.1. Factor de dispersión atómica.

Factor directamente relacionado con la interacción entre la nube electrónica de un átomo y la radiación que incide sobre dicho átomo. También depende del ángulo de incidencia de la radiación en cuestión. Dicho factor está dado por la siguiente expresión [27]:

$$f = \int \rho_{e_{(\boldsymbol{r})}} exp(-i\boldsymbol{Q}.\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} \qquad \textbf{(10)}$$

donde:

- $\boldsymbol{r}$: posición del átomo, considerando el sistema de referencia del núcleo, la integral se extiende a todo el átomo.
- $\rho_{e_{(\boldsymbol{r})}}$: densidad electrónica del átomo, en el sistema de referencia del núcleo.
- $\boldsymbol{Q}$: diferencias de fase de vectores de ondas incidentes. $\boldsymbol{Q}$ es proporcional a $sen\theta/\lambda$, donde θ es el ángulo de Bragg y λ es la longitud de onda de la radiación incidente.

3.5.1.2. Factor de temperatura.

Los átomos en un cristal no están fijos, sino que están vibrando alrededor de su posición de equilibrio (x, y, z), incluso en el cero absoluto de temperatura; las amplitudes van creciendo conforme crece la temperatura. Este efecto es representado por el factor de temperatura [2, 7, 24] e influye en la intensidad de los picos de difracción, por ello es introducido en la ecuación del factor de estructura y se define como:

$$t^j = exp\left(-\boldsymbol{B}^j \frac{sen^2\theta}{\lambda^2}\right) \qquad \textbf{(11)}$$

Este factor disminuye exponencialmente la capacidad de dispersión de los átomos. En general $\boldsymbol{B}^j$ es un tensor, tensor de desplazamiento del *j-ésimo* átomo, y en el caso de una aproximación isotrópica es el factor de desplazamiento atómico isotrópico:

$$B^j = 8\pi^2(\overline{\boldsymbol{u}}^{\boldsymbol{2}})^j \qquad \textbf{(12)}$$

donde $(\overline{\boldsymbol{u}}^{\boldsymbol{2}})^j$ es la desviación cuadrática media del *j-ésimo* átomo de su posición de equilibrio.

3.5.1.3. Factor de ocupación

Llamado también factor de población. Una posición atómica equivalente de otras celdas unitarias de la misma fase puede estar ocupada por átomos distintos. La estadística se refleja en fracciones, donde 1 corresponde a decir que las mismas posiciones atómicas de todas las celdas unitarias de la misma fase están ocupadas por un solo tipo de átomo. Conforme se va disminuyendo de 1, las fracciones se van distribuyendo entre los diferentes átomos que pudieran compartir la misma posición [2, 25].

3.5.2. Factor de multiplicidad, p_{hkl}

Toma en cuenta las reflexiones con índices de Miller diferentes, pero que son equivalentes en cuanto a simetría [28].

3.5.3. Factor de polarización, P

Toma en cuenta la polarización parcial de la radiación después de la dispersión [2, 7]:

$$P \propto \frac{1 + cos^2 2\theta}{2} \tag{13}$$

3.5.4. El factor de Lorentz

Este factor involucra las siguientes consideraciones:

- La intensidad de las reflexiones es máxima en un valor exacto del ángulo de Bragg, la intensidad decrece en un entorno del ángulo de Bragg dando la forma característica de los picos de difracción.
- Además, la intensidad integrada de un conjunto de reflexiones del entorno de un ángulo de Bragg depende del número de partículas orientadas en ese ángulo o cerca de él y es directamente proporcional al coseno de dicho ángulo.
- Asimismo, la configuración geométrica instrumental provoca que se reciba mayor proporción de fotones de la radiación en el sistema de detección en cierto ángulo en comparación de otro.

Estas tres consideraciones influyen en la intensidad de los picos y se combinan, produciéndose el denominado factor de Lorentz, L [7]:

$$L = \frac{1}{4sen^2\theta cos\theta}. \quad \textbf{(14)}$$

El factor de polarización y el factor de Lorentz a menudo se expresan juntos como el factor de polarización-Lorentz, L_p (contenido en la ecuación 8):

$$L_p = \left(\frac{1 + cos^2 2\theta}{sen^2\theta cos\theta}\right). \quad \textbf{(15)}$$

3.5.5. El factor de absorción, *A*

La geometría instrumental influye mucho en la absorción de radiación por parte de la muestra, así como la naturaleza de la misma [23, 25]. Usando, por ejemplo, la geometría Bragg-Brentano para una muestra plana en polvo, la absorción es despreciable y no influye en la intensidad, siempre que el espécimen sea opaco a los rayos X y si el espesor de la muestra es lo suficientemente grueso como para que no haya intensidad transmitida. [2, 27, 29].

CAPÍTULO IV. DETERMINACIÓN CUALITATIVA Y CUANTITATIVA DE FASES

4.1. INTRODUCCIÓN

Una de las principales aplicaciones de la técnica de difracción de rayos X es la identificación de fases cristalinas en materiales desconocidos, a partir de la inspección y análisis del difractograma. Además de este análisis cualitativo, puede determinarse el porcentaje en peso de cada fase identificada, mediante el análisis cuantitativo vía refinamiento estructural por el método de Rietveld, el cual constituye una importante herramienta en estos procesos. A continuación desarrollamos estos temas.

4.2. ANÁLISIS CUALITATIVO

4.2.1. Identificación de fases cristalinas

Ya habíamos puntualizado que los aspectos estructurales son intrínsecos a la naturaleza del material y, por lo tanto, el orden estructural particular de cada material determina un patrón de difracción propio y único del mismo. Reincidimos en esta idea pues constituye el fundamento principal por el cual se pueden identificar fases cristalinas. Si tuviéramos una muestra con varias fases, los perfiles individuales de cada fase se superpondrían en el difractograma obtenido, y podríamos identificar las diferentes fases que componen la muestra mediante sus perfiles, apoyándonos en procedimientos analíticos y computacionales existentes [2, 7].

Todo proceso de identificación comienza por obtener toda la información disponible de la muestra, vale decir: localización, naturaleza de la muestra (sintetizada, arqueológica, geológica, orgánica), características y origen geológico. Es posible hacer exámenes con poca información, pero al menos se debe saber si el origen es sintético o natural. Los resultados no deberán ser incoherentes desde el punto de vista mineralógico, geológico o arqueológico [2, 28]. El apoyo con otras técnicas experimentales, como fluorescencia de rayos X (análisis elemental) o espectroscopía Mössbauer (análisis para identificar hierro en el material) complementan al examen por DRX. Análisis microscópicos o químicos resultan también muy convenientes.

Existen diferentes métodos para identificar fases en muestras a partir de su perfil de difracción [7, 23, 28, 29]; el analista siempre se apoya en las diferentes bases de datos disponibles. Uno de los métodos más representativos es el método de Hanawalt.

4.2.1.1. Método de Hanawalt

El método fue introducido por primera vez por Hanawalt, Rinn y Frevel [2], quienes elaboraron la primera base de datos de materiales cristalinos. Su aplicación sigue el siguiente procedimiento [23, 28, 29]:

a. Se normaliza las intensidades de los picos de difracción y se calcula la distancia interplanar asociada a cada pico.
b. Se elige los 3 picos más intensos, teniendo en cuenta su distancia interplanar, d.
c. Con la información del paso previo se consulta la base de datos para encontrar posibles coincidencias.
d. Se verifica si el grupo de candidatos coincide, en todo o gran parte, con los picos del difractograma; deben coincidir posiciones angulares e intensidades.
e. Se repite el procedimiento hasta cubrir el difractograma por completo.

En la actualidad existen programas computacionales disponibles que, basados en este método, proporcionan resultados rápidos y de alta precisión. Sin embargo, los criterios que el analista aplique en el análisis serán determinantes en los resultados de la identificación.

Debemos tener en cuenta que los factores instrumentales y los relativos a la muestra, detallados en las secciones precedentes, influyen en el patrón de difracción obtenido. En el caso de la orientación preferencial de los cristalitos[15], esto altera las intensidades de los picos de difracción, complicando la identificación de fases. Por ello, es necesario un análisis por el método de Rietveld, el cual describimos en la próxima sección, que de cierta manera filtra errores experimentales o soluciona contingencias en la identificación, como la superposición de picos de fases distintas.

[15] El fenómeno de orientación preferencial puede ocurrir debido a un error en el montaje experimental de la muestra, como por ejemplo, al presionar demasiado la muestra sobre el portamuestra.

4.3. ANÁLISIS CUANTITATIVO

4.3.1. Método de Rietveld

Introducido e implementado por vez primera por Hugo Rietveld en la difracción de neutrones [24], el método busca aproximar lo mejor posible un perfil teórico a un perfil de difracción de rayos X experimental, mediante ajuste de mínimos cuadrados. El proceso es iterativo; las iteraciones y el proceso de ajuste se da hasta obtener una adecuada semejanza entre el perfil calculado teóricamente y el perfil experimental.

Es, además, un medio exhaustivo de análisis estructural y cuantitativo de fases en muestras a partir de los diagramas de polvo; nos permite dilucidar, por ejemplo, superposiciones de picos en los patrones de difracción o modelar orientación preferencial y es de alta precisión, a diferencia de los métodos semicuantitativos existentes [30, 31].

4.3.2. Construcción del modelo teórico

El modelo es elaborado a partir de la información estructural de cada fase identificada en el difractograma. Para ello, es importante considerar los siguientes aspectos [30]:

- **Información estructural y microestructural:** Parámetros de celda, grupo espacial, átomos de la unidad asimétrica, factores térmicos, concentración, tamaño de grano, microdeformaciones etc.
- **Información instrumental:** Contribución instrumental al ancho de pico a media altura, anchura de las rejillas, tipo de radiación usada, etc.
- **Aspectos de la muestra:** Absorción, tamaño de partícula, grado de cristalización, orientación de los cristalitos, entre otros.

Son estos parámetros los que deberán refinarse, a fin de ajustar el modelo teórico al patrón experimental.

4.3.3. Ecuaciones aplicadas al refinamiento

4.3.3.1. Función Residuo

Es la función a minimizar por mínimos cuadrados.

$$S_y = \sum_i w_i \, (y_{i\,obs} - y_{i\,cal})^2. \qquad \textbf{(16)}$$

donde:

- $y_{i\,obs}$: intensidad de difracción experimental, en tanto que $y_{i\,cal}$ es la intensidad del perfil teórico en el *i-ésimo* punto del perfil de difracción.
- w_i : peso asignado a cada intensidad.

4.3.3.2. Intensidad calculada de los picos de difracción

La intensidad calculada en el *i-ésimo* punto del perfil es:

$$y_{\,i,c} = \sum_j y_{i,j} = \sum_j S_j \sum_k L_{pm_{(2\theta_i)}} \left|F_{k,j}\right|^2 \Phi_{(2\theta_i - 2\theta_{k,j})} O_{\,k,j}\, A \; + \; y_{b_{(2\theta_i)}} \qquad \textbf{(17)}$$

donde:

- $y_{\,i,c}$: intensidad del perfil calculado en el *i-ésimo* punto del perfil de difracción.
- $y_{i,j}$: intensidad del *i-ésimo* punto del perfil, debido a la fase *j*.
- Los subíndices k se interpretan como los índices de Miller de los planos que producen difracción para el ángulo de Bragg respectivo, en una determinada fase *j* (k, j).
- $L_{pm_{(2\theta_i)}}$: factores de polarización, Lorentz y multiplicidad combinados.
- S_j : factor de escala de la *j-ésima* fase.
- $F_{k,j}$: factor de estructura para la *k-ésima* reflexión de la *j-ésima* fase.
- $\Phi_{(2\theta_i - 2\theta_{k,j})}$: función que modela los picos de difracción, centrada en el ángulo de Bragg $2\theta_k$ de la fase *j*.
- $O_{\,k,j}$: función que modela el fenómeno de orientación preferencial, cuando los cristalitos no están distribuidos aleatoriamente.
- A : factor de absorción de radiación de la muestra.
- $y_{b_{(2\theta_i)}}$: intensidad del fondo de radiación o background, en el punto $2\theta_i$.

4.3.3.3. Factor de estructura calculado

El factor de estructura [32, 33] calculado para la *k-ésima* reflexión de Bragg de la *j-ésima* fase es:

$$F_{k,j} = \sum_{q} N_q \, f_q exp\left[2\pi i\left(hx_q + ky_q + lz_q\right)\right] exp\left[-B^q \, \frac{sen^2\theta}{\lambda^2}\right]. \quad \textbf{(18)}$$

donde:

- N_q : ocupación del átomo "q" localizado en la unidad asimétrica (factor de ocupación).
- f_q : factor atómico de dispersión del *q-ésimo* átomo.
- *h*, *k* y *l*: índices de Miller de planos que generan difracción.
- x_q, y_q, z_q : posiciones atómicas del *q-ésimo* átomo del modelo.
- El segundo factor exponencial, de izquierda a derecha, corresponde al factor de temperatura. En este caso se considera aproximación isotrópica, B^q.

4.3.3.4. Ancho de pico a media altura (FWMH)

La relación simplificada para su cálculo está dada por:

$$H_k{}^2 = U \, tan^2\theta + V \, tan\theta + W \quad \textbf{(19)}$$

donde U, V y W son parámetros refinables.

Dependiendo del tipo de función usada para modelar el pico de difracción, la expresión puede sufrir modificaciones.

4.3.3.5. Funciones que se emplean para modelar el perfil de un pico de difracción

Comúnmente son las funciones Gaussianas, Lorentzianas y Pseudo-Voigt [30, 34].

- **Gaussiana**

$$G_i = \frac{\sqrt{4ln2}}{\sqrt{\pi}} exp\left[\frac{-4ln2}{H_k^2}(2\theta_i - 2\theta_k)^2\right] \quad \textbf{(20)}$$

donde:

- $G_i = G_{(2\theta_i)}$.
- $4ln2$: constante.
- $2\theta_k$: *k-ésimo* ángulo de Bragg.

- $2\theta_i$: *i-ésima* abscisa del perfil de difracción.
- H_k : ancho de pico a media altura.

- **Lorentziana**

$$L_i = \frac{2}{\pi H_k}\, 1/\left[1 + \frac{4}{{H_k}^2}(2\theta_i - 2\theta_k)^2\right] \quad \textbf{(21)}$$

donde $L_i = L_{(2\theta_i)}$.

- **Pseudo-Voigt**

Una función pseudo-Voigt es una combinación lineal de funciones Lorentzianas y Gaussianas; está dada por la relación:

$$pV = \eta L + (1-\eta)G \quad \textbf{(22)}$$

donde η, parámetro de mezcla, varía de 0 a 1, y además es una función lineal de 2θ con dos parámetros, η_0 y η_1, refinables:

$$\eta = \eta_0 + \eta_1 * 2\theta \quad \textbf{(23)}$$

- **Pseudo-Voigt modificada Thompson-Cox-Hastings (TCHZ)**

Esta función está dada por la relación:

$$TCHZ = \eta L + (1-\eta)G, \qquad 0 \leq \eta \leq 1 \quad \textbf{(24)}$$

donde:

- $\eta = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.1116q^3$ **(25)**
- $q = H_L/H_k$ **(26)**
- $H_k = (H_G^5 + A\, H_G^4 H_L + B\, H_G^3 H_L^2 + C\, H_G^2 H_L^3 + D\, H_G H_L^4 + H_L^5)^{0.2}$ **(27)**

$$A = 2.69269 \qquad B = 2.42843$$
$$C = 4.47163 \qquad D = 0.07842$$

- $H_G = (U\, tan^2\theta + V\, tan\,\theta + W + Z/cos^2\theta)^{1/2}$ **(28)**
- $H_L = X\, tan\,\theta + Y/cos\,\theta$ **(29)**

H_k es el ancho de pico modificado; H_G y H_L son las contribuciones Gaussiana y Lorentziana al ancho de pico, respectivamente. X, Y y Z son parámetros refinables, además de U, V y W [30].

4.3.3.6. Modelamiento del fondo

El fondo del difractograma (background) se modela con una función polinómica [30] del tipo

$$y_{bi} = \sum_{m=0} B_m \left(\frac{2\theta_i}{BKPOS} - 1 \right)^m \quad \textbf{(30)}$$

donde:

- $2\theta_i$: abscisa, un ángulo del patrón de difracción.
- y_{bi} : ordenada del patrón de difracción, intensidad del fondo para el ángulo $2\theta_i$.
- $BKPOS$: origen del polinomio.
- m : el grado del polinomio, depende del fondo particular de cada medida.
- B_m : coeficientes del polinomio (variables refinables).

Existen varias funciones que modelan diferentes fenómenos, por ejemplo, la orientación preferencial o la asimetría, entre otros.

4.3.4. Referencias estadísticas del refinamiento

Como parámetro de referencia en el avance del refinamiento tenemos a R_{wp}, factor ponderado del perfil [31]:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \, (y_{i\,obs} - y_{i\,cal})^2}{\sum_i w_i \, {y_{i\,obs}}^2}}. \quad \textbf{(31)}$$

donde w_i expresa el peso de cada intensidad de difracción, $w_i = 1/\sigma^2[y_{i\,obs}]$; $\sigma[y_{i\,obs}]$ es una incertidumbre estándar estimada [35].

El parámetro que puede ser interpretado como "el valor recomendable de R_{wp}" [35] es el factor valor esperado, R_{exp}:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i {y_{i\,obs}}^2}} \quad \textbf{(32)}$$

donde N es el número de datos del difractograma y P es el número de parámetros que se refinan.

La cantidad Chi cuadrado[16], denominado “factor de ajuste de bondad” (godness fitting) es:

$$\chi^2 = \frac{1}{N}\frac{(y_{i\,cal} - y_{i\,obs})^2}{\sigma^2[y_{i\,obs}]} = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2 \quad \textbf{(33)}$$

Si el valor esperado de $(y_{i\,cal} - y_{i\,obs})^2/\sigma^2[y_{i\,obs}]$ es 1, el modelo es ideal y los valores calculados son correctos. Se debe notar que es probable -pero no hay garantía- que el modelo sea correcto si $\chi^2 \approx 1$ y $\chi^2 > 1$. Si $\chi^2 < 1$, el modelo tendría errores. Si $\chi^2 >> 1$, el modelo podría ser correcto, con una estadística de datos pobre, o un tiempo de medición corto [35, 36, 37].

No se debe considerar a estos parámetros como absolutamente determinantes, solo deben tomarse como una referencia útil. En última instancia, cabe indicar que quien determina la calidad del refinamiento es el analista experto [31, 35, 38, 39].

[16] En estadística esta cantidad expresa una medida de la divergencia entre la distribución de los datos y una distribución esperada o hipotética seleccionada.

CAPÍTULO V. DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1. MUESTREO Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Del muestreo de los materiales se obtuvo fragmentos de cerámica (provienentes del Período Virú), fragmentos de mural (del Período Chimú y Moche) conteniendo pigmentos de color blanco y rojo. Todas las muestras fueron preparadas siguiendo el protocolo establecido en la metodología:

1. Para el caso de los fragmentos de cerámica, fue extraida la pasta utilizando espátula quirúrgica.

2. Para el caso de los fragmentos de mural, los pigmentos fueron extraidos con espátula quirúrgica desde la superficie hacia la interface con el enlucido (parte inferior del pigmento), como se muestra en la Figura 5.1. Además, se extrajo material de enlucido de cada fragmento.



Fig. 5.1. Preparación de muestra de pigmento (muestra PMO-Blanco).

3. Luego de separadas las muestras de los fragmentos, fueron pulverizadas y tamizadas. Para la pulverización fue utilizado un mortero de ágata (Figura 5.2), aplicando el siguiente procedimiento: con el mazo se ejerce presión sobre la muestra contra la superficie semiesférica

interna del mortero, con el objeto de triturarla hasta lograr un polvo muy fino y homogéneo, adecuado para el análisis por difracción de rayos X [2].



Fig. 5.2. Morteros de ágata.

Para pasar de la pulverización de una muestra a otra y evitar contaminación, como método de limpieza se pulverizó cuarzo fino hasta eliminar coloraciones indeseadas en las paredes del mortero y en la parte del mazo que fricciona con las paredes [40]; se terminó la limpieza usando gasa humedecida con alcohol etílico puro o alcohol isopropílico. Con todas las muestras se tomaron minuciosos cuidados.

Las muestras en polvo fueron almacenadas en pequeños tubos plásticos sellados y codificados (Figura 5.3) que luego fueron colocados en cámaras deshumedecedoras para protegerlas. Todas las muestras fueron codificadas como se detalla en la Tabla 1.



Fig. 5.3. Muestras PMO-Blanco (pigmento) y PMO-Enlucido (arcilla) pulverizadas y almacenadas.

Tabla 1. Codificación de muestras.

MUESTRAS		
CERÁMICAS (Período Virú)	**PIGMENTOS** (Período Chimú)	**PIGMENTOS** (Período Moche)
PLC-6 **PLC-7** **PLC-8** **PLC-9** **PLC-10**	**PDM3-Blanco** **PDM3-Rojo** **PDM3-Enlucido**	**PMO-Blanco** **PMO-Enlucido**

5.2. INSTRUMENTACIÓN Y CONDICIONES DE MEDIDA. MONTAJE DE MUESTRAS

Para las medidas de difracción de rayos X fue usado un difractómetro convencional con Geometría Bragg- Brentano (Figura 5.4) del modelo SHIMADZU XRD 7000. Seguidamente presentamos las características instrumentales y las condiciones de medida, las cuales fueron las mismas para todas y cada una de las muestras:

- **Tubo de rayos X:**

- Radiación: K alfa de cobre, longitud de onda de 1.54056 Å.
- Voltaje: 40.0 kV
- Intensidad de corriente: 30.0 mA

- **Rendijas:**

- Rendija de divergencia: 1.00000°
- Rendija de dispersión: 1.00000°
- Rendija receptora: 0.30000 mm

- **Goniómetro, filtración y detección de la radiación:**

- Geometría de barrido: Theta- 2theta
- Radio del goniómetro: 200mm
- Cristal monocromador de grafito. Ángulo para el factor de Lorentz-polarización: 26.4°
- Ventana de Berilo.
- Detector puntual, cristal centelleador de Ioduro de sodio, NaI, activado con Talio, Tl, al 1%.

- **Escaneo de muestras:**

- Rango angular de barrido: 2.700° - 65.000°
- Tipo de barrido: Tiempo fijo.
- Velocidad de barrido: 2.0000°/min
- Paso del muestreo: 0.0200°
- Tiempo por paso: 2.00 segundos.

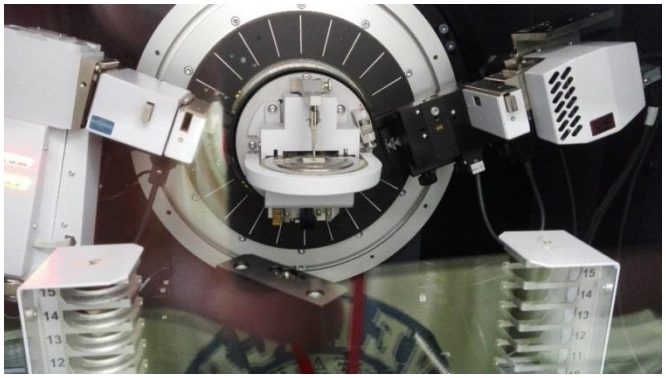

Fig. 5.4. Vista del goniómetro de un equipo de difracción de rayos X.

Debido a las altas temperaturas que un tubo de rayos X presenta, este debe ser continuamente auxiliado por un sistema autónomo de refrigeración (chiller); siendo éste indispensable para el funcionamiento de un difractómetro.

Cada muestra en polvo fue depositada cuidadosamente sobre el portamuestra, utilizando los accesorios mostrados en la Figura 5.5, compactándola ligeramente utilizando una placa de vidrio, logrando una superficie plana al nivel plano externo del portamuestra.

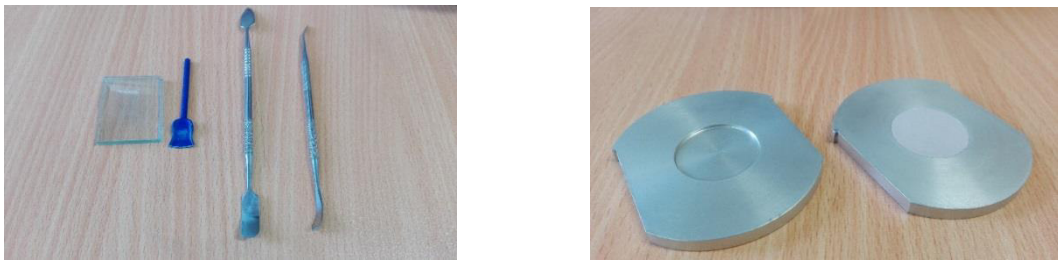

Fig. 5.5. Accesorios de cargado de las muestras (izquierda) en los portamuestras (derecha).

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la identificación de fases fueron utilizadas las bases de datos Powder Diffraction File (PDF2, PDF4+ 2019 y 2020), Crystallography Open Database (COD), American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD) y Mineral Crystal Structure Database (MINCRYST) [41 - 44].

El refinamiento estructural por el método de Rietveld fue realizado utilizando el programa TOPAS 3 [45]; fue aplicada la función Pseudo Voigt modificada Cox Thompson-Hastings (función perfil). El modelamiento del fondo (background) fue realizado usando una función polinómica de tipo Chebyshev donde todos los coeficientes del polinomio fueron refinados.

5.3.1 Muestras de cerámica

Los perfiles de difracción de las muestras de cerámica (Período Virú) son presentados en la Figura 5.6. A modo de una primera evaluación, puede verse que los perfiles presentan cierta similitud; de esto se colige que podrían tener composiciones mineralógicas similares.

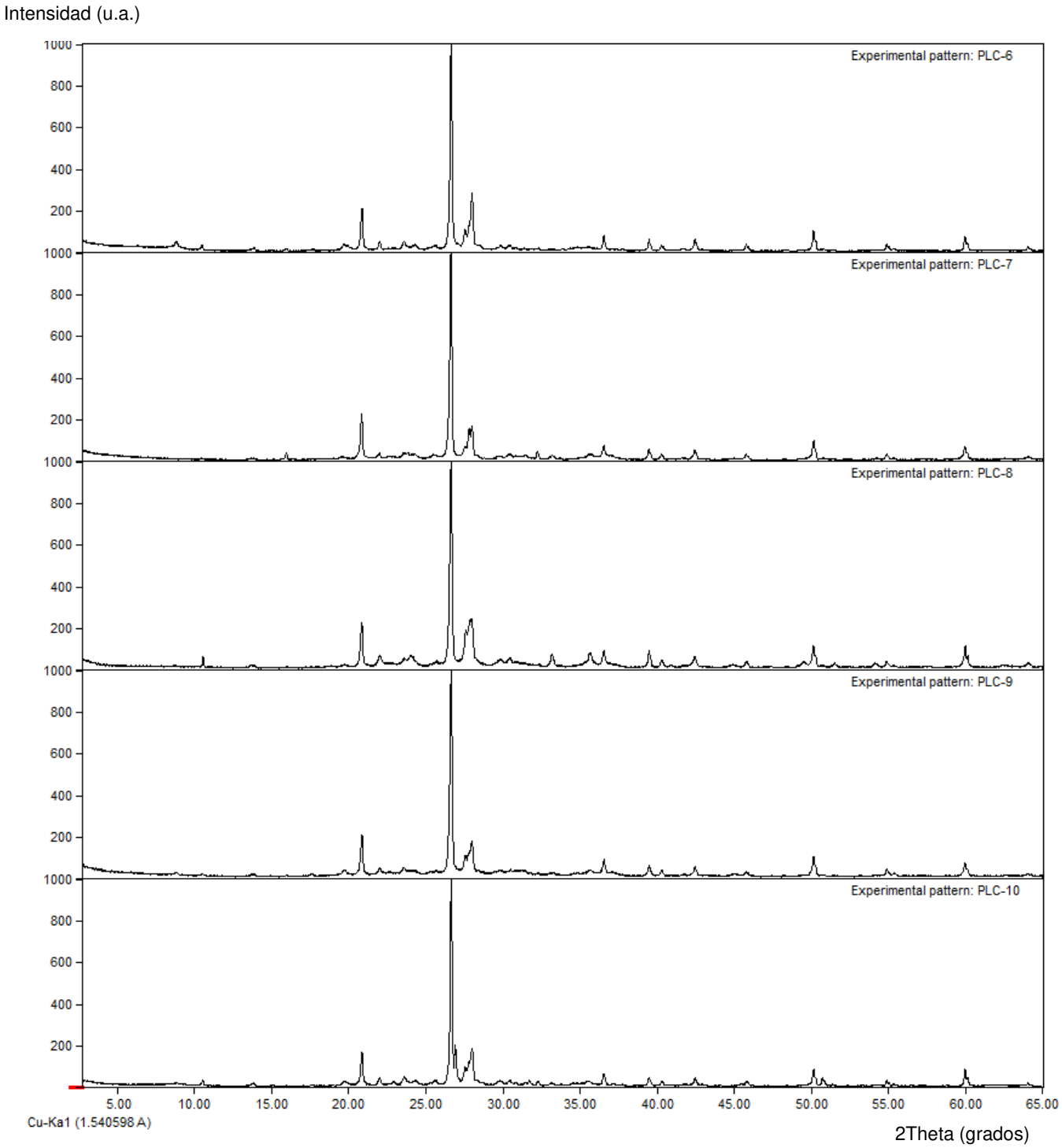

Fig. 5.6. Perfiles de difracción de las muestras PLC-6, PLC-7, PLC-8, PLC-9 y PLC-10.

Se procedió a la identificación de fases de cada muestra, cuyos resultados presentamos en las Figuras 5.7-5.11. Se identificó fases de: cuarzo, feldespatos como albita y anortita; riebeckita; illita. Dichas fases son comunes a todo este grupo de muestras. Adicionalmente, fueron identificadas fases de andalucita (nesosilicato), ortoclasa (feldespato) y hematita (óxido de hierro) en algunas muestras (Tabla 2).

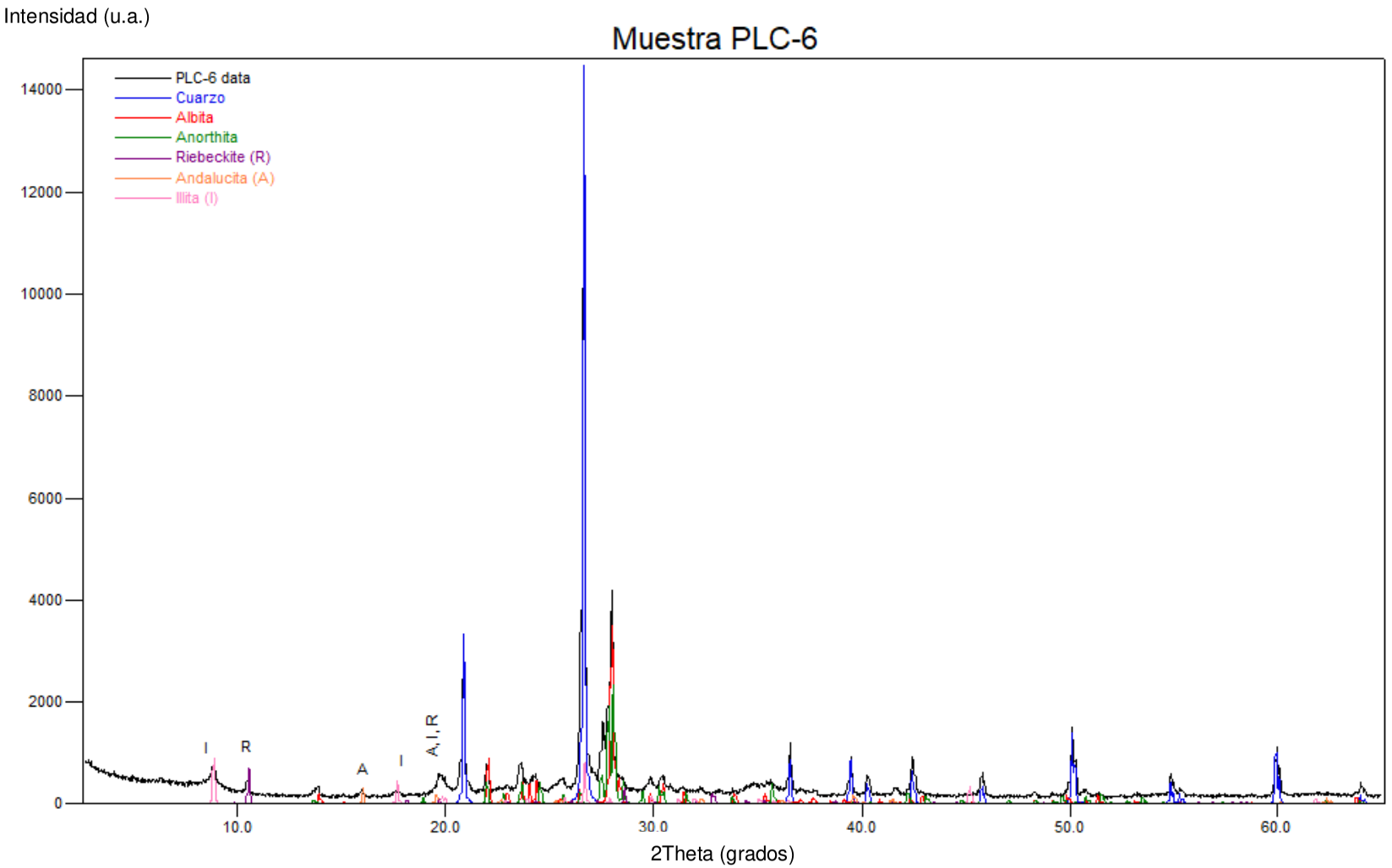

Fig. 5.7. Fases identificadas en la muestra PLC-6.

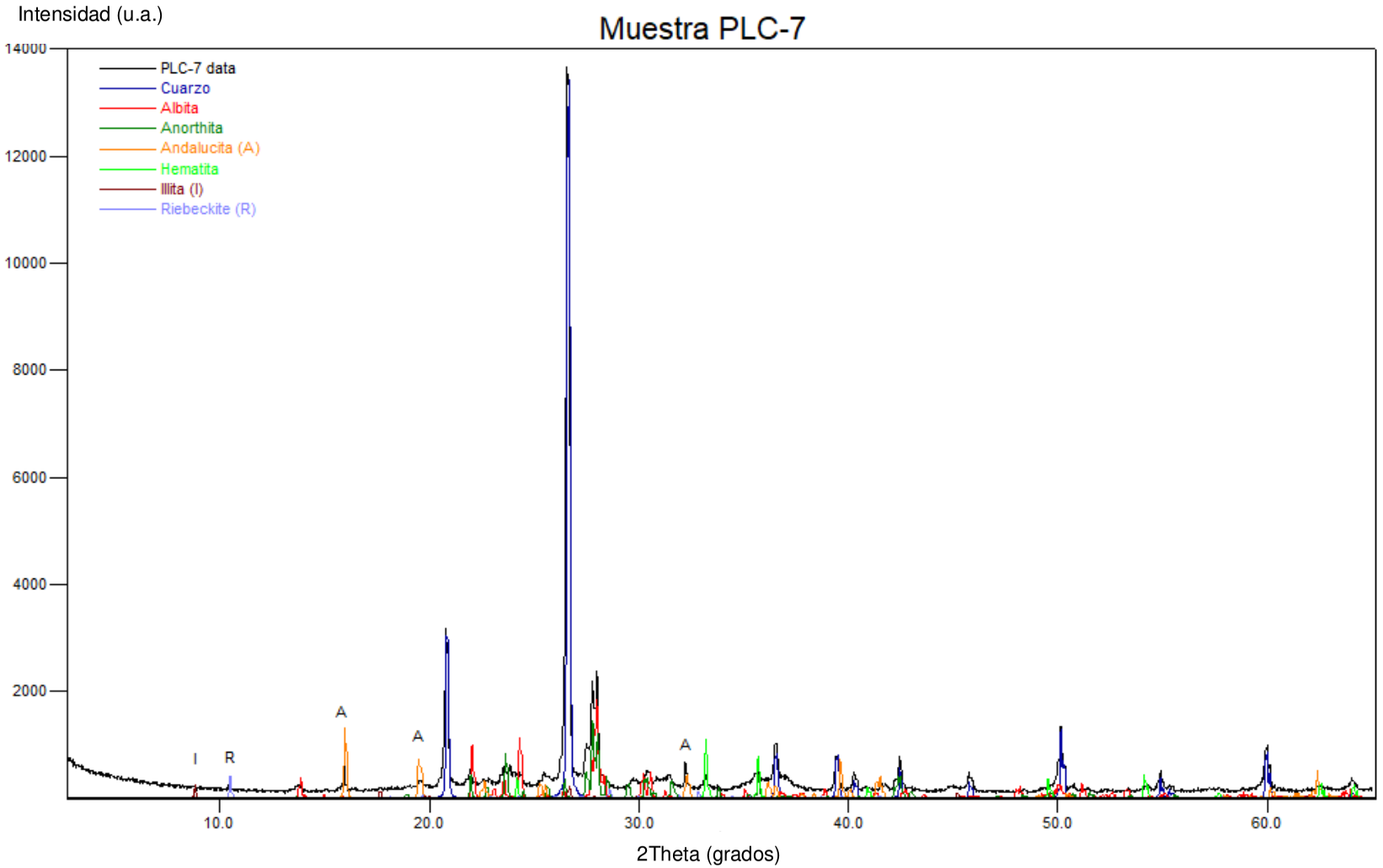

Fig. 5.8. Fases identificadas en la muestra PLC-7.

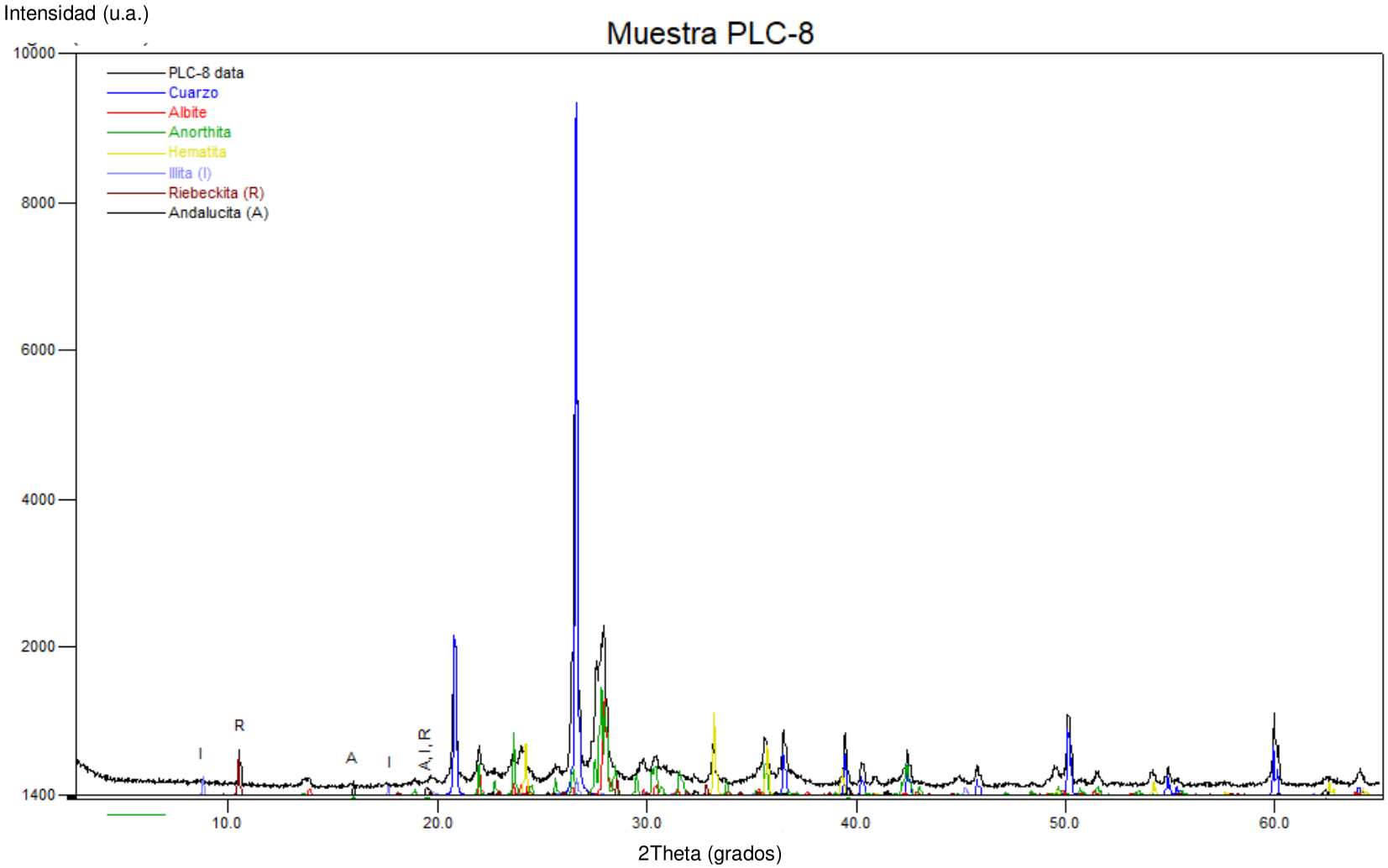

Fig. 5.9. Fases identificadas en la muestra PLC-8.

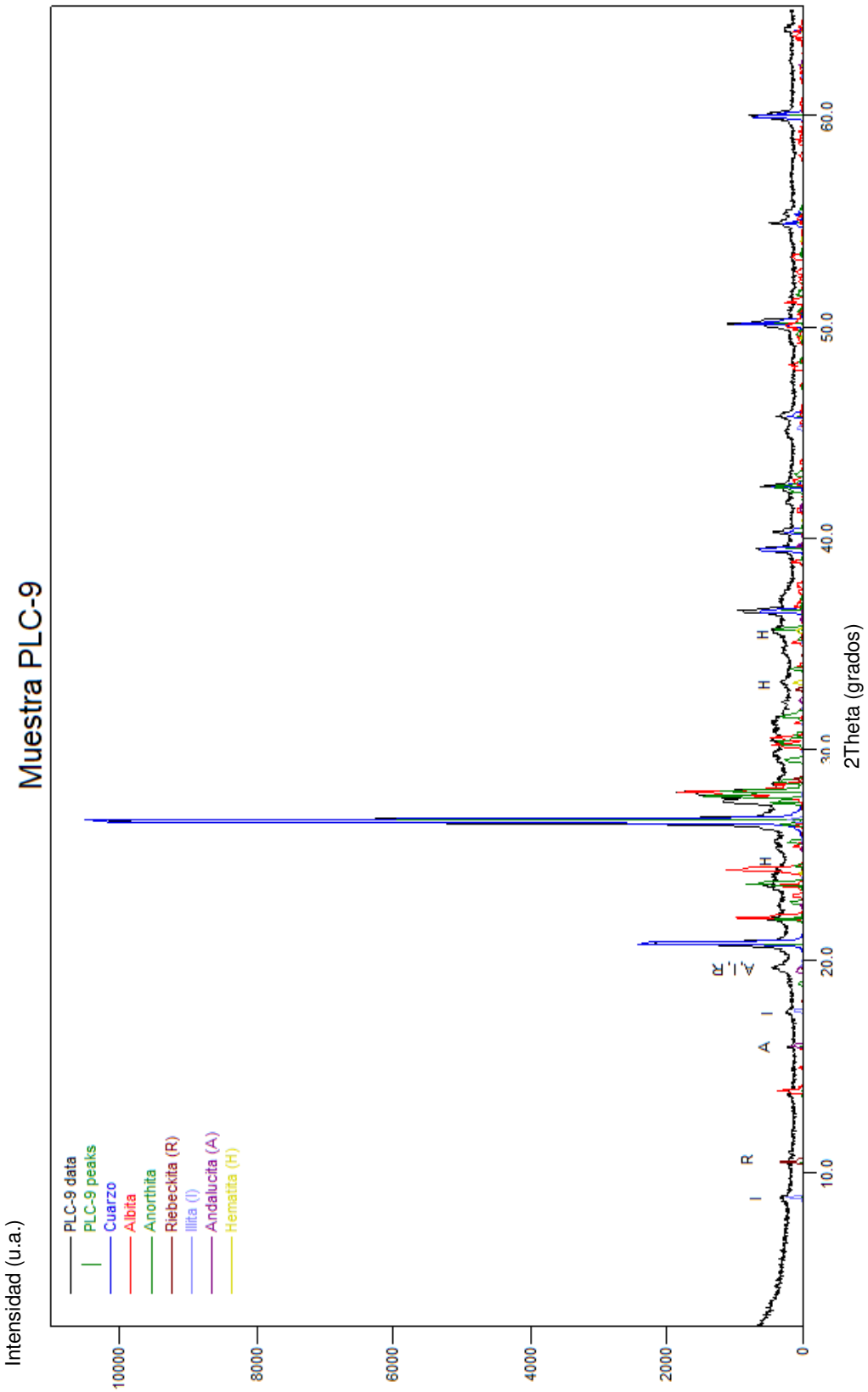

Fig. 5.10. Fases identificadas en la muestra PLC-9.

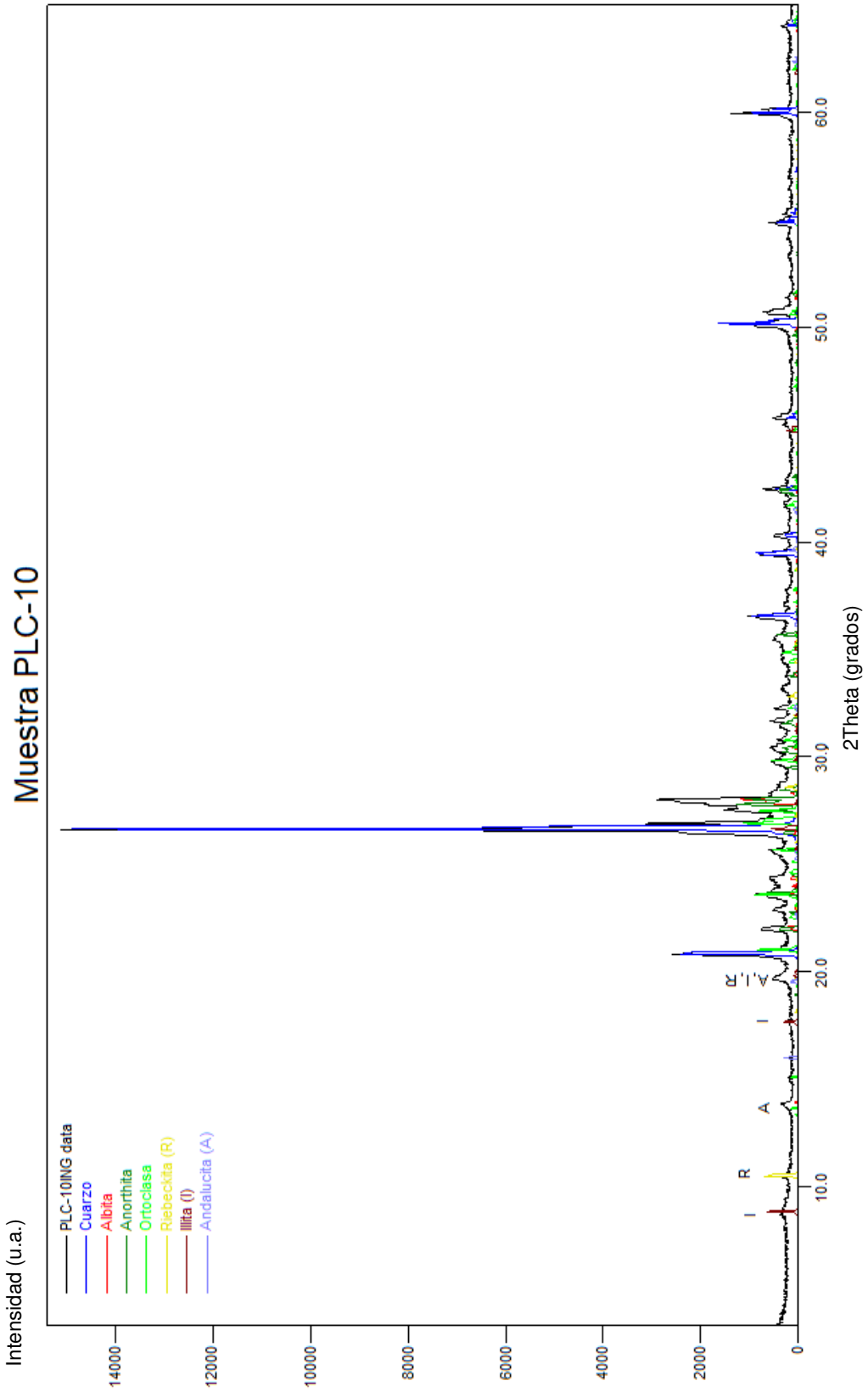

Fig. 5.11. Fases identificadas en la muestra PLC-10.

Tabla 2. Fases identificadas en las muestras de cerámica.

Muestra / Fase	PLC-6	PLC-7	PLC-8	PLC-9	PLC-10
Cuarzo	COD 9013321	PDF 77-1060	PDF 85-504	PDF 75-443	PDF 75-443
Albita	PDF 41-1480	PDF 89-6423	PDF 89-6423	PDF 41-1480	PDF 41-1480
Anortita	PDF 41-1481	PDF 41-1486	PDF 18-1202	PDF 41-1481	PDF 41-1486
Ortoclasa	-	-	-	-	PDF 31-966
Illita	Card Mincryst 6545	COD 9013723	Card Mincryst 6545	Card Mincryst 6545	Card Mincryst 6545
Hematita	-	PDF 85-987	PDF 72-469	COD 9009782	-
Riebeckita	COD 9004132	COD 9004132	COD 9004132	COD 9004132	COD 9004132
Andalucita	PDF 74-994	PDF 74-994	PDF 74-994	PDF 74-994	PDF 74-994

La identificación de fases fue confirmada por refinamiento estructural por el método de Rietveld. Los resultados del refinamiento son presentados en las Figuras 5.12-5.16. En las figuras el perfil experimental se presenta en color azul, el perfil calculado en color rojo y en la parte inferior la diferencia entre ambos (residuo) en color gris. La Tabla 3 presenta el porcentaje en peso de las fases para cada muestra.

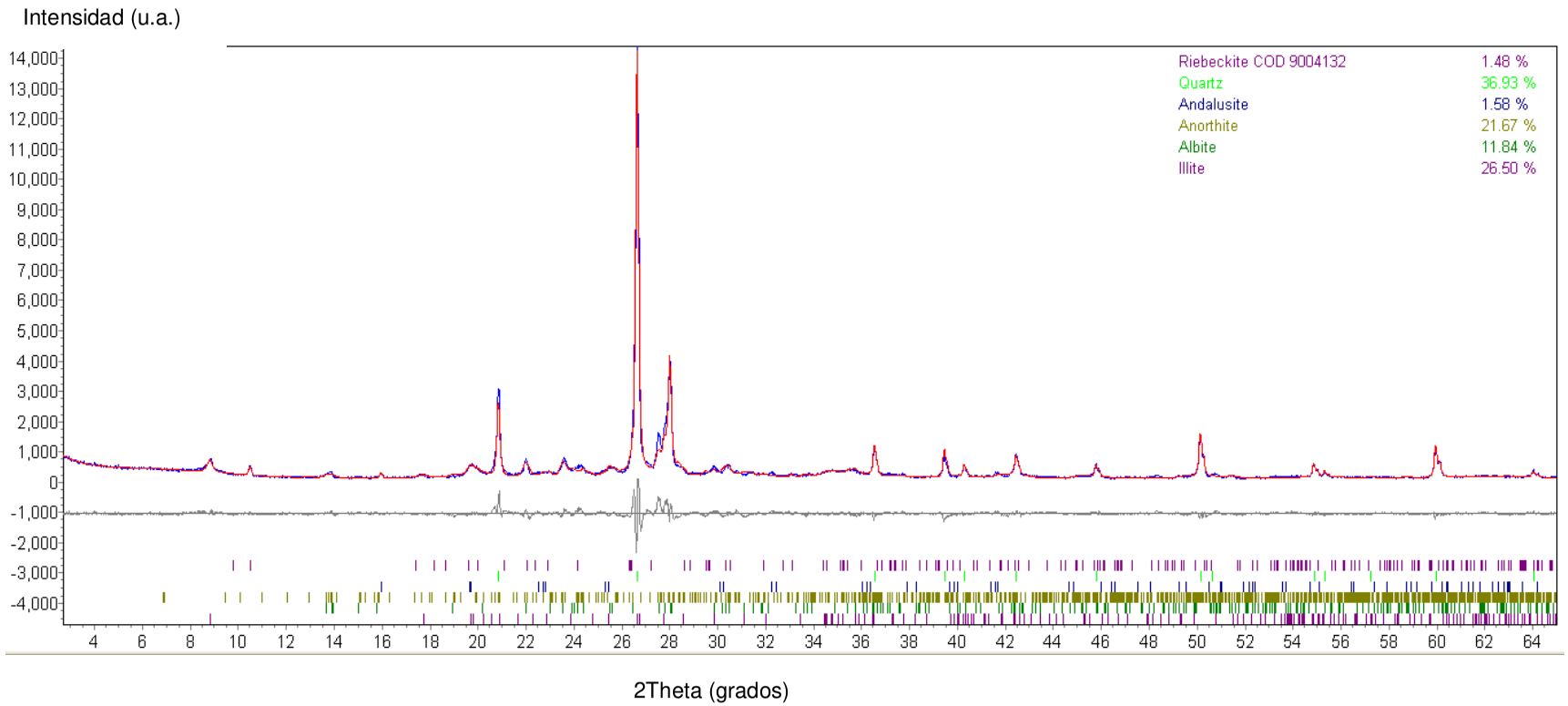

Fig. 5.12. Refinamiento Rietveld para la muestra PLC-6.

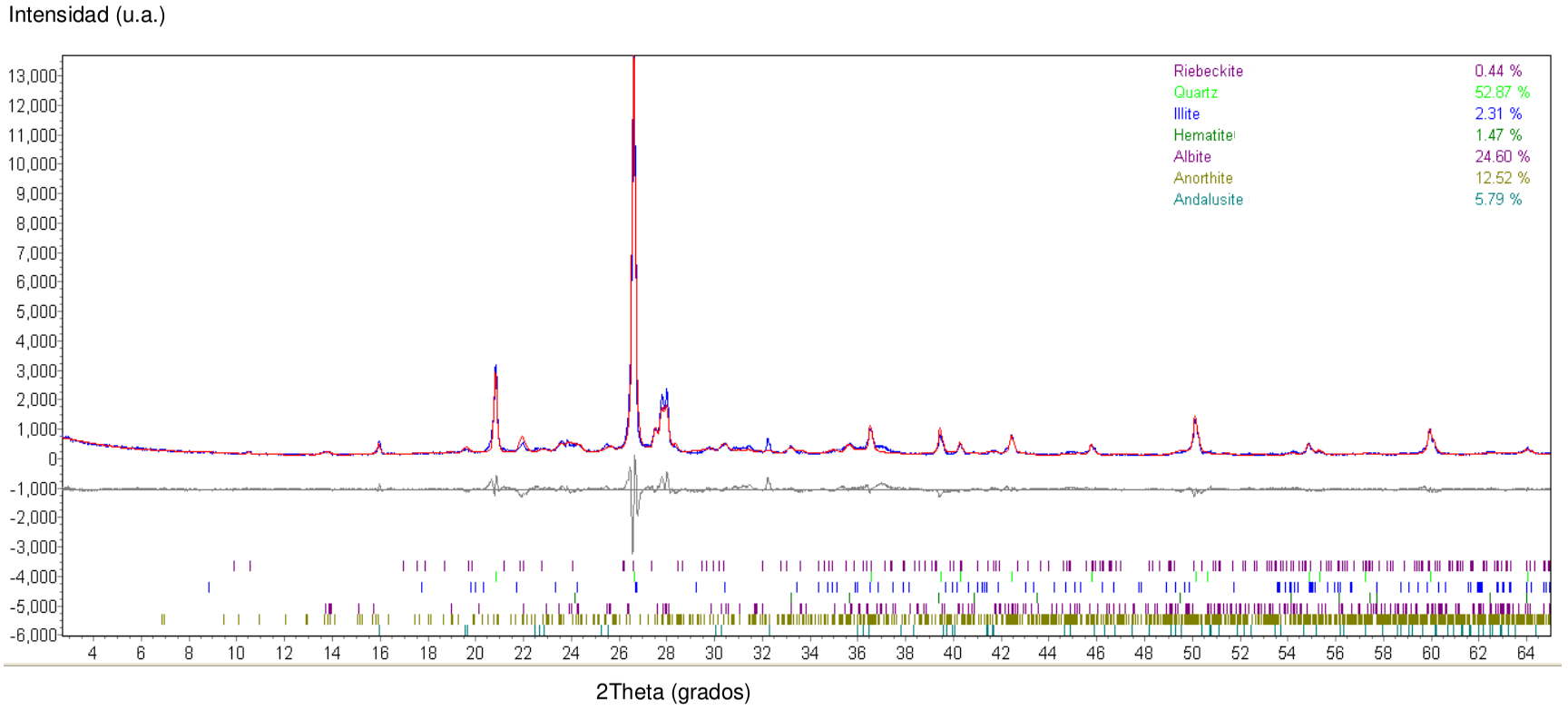

Fig. 5.13. Refinamiento Rietveld para la muestra PLC-7.

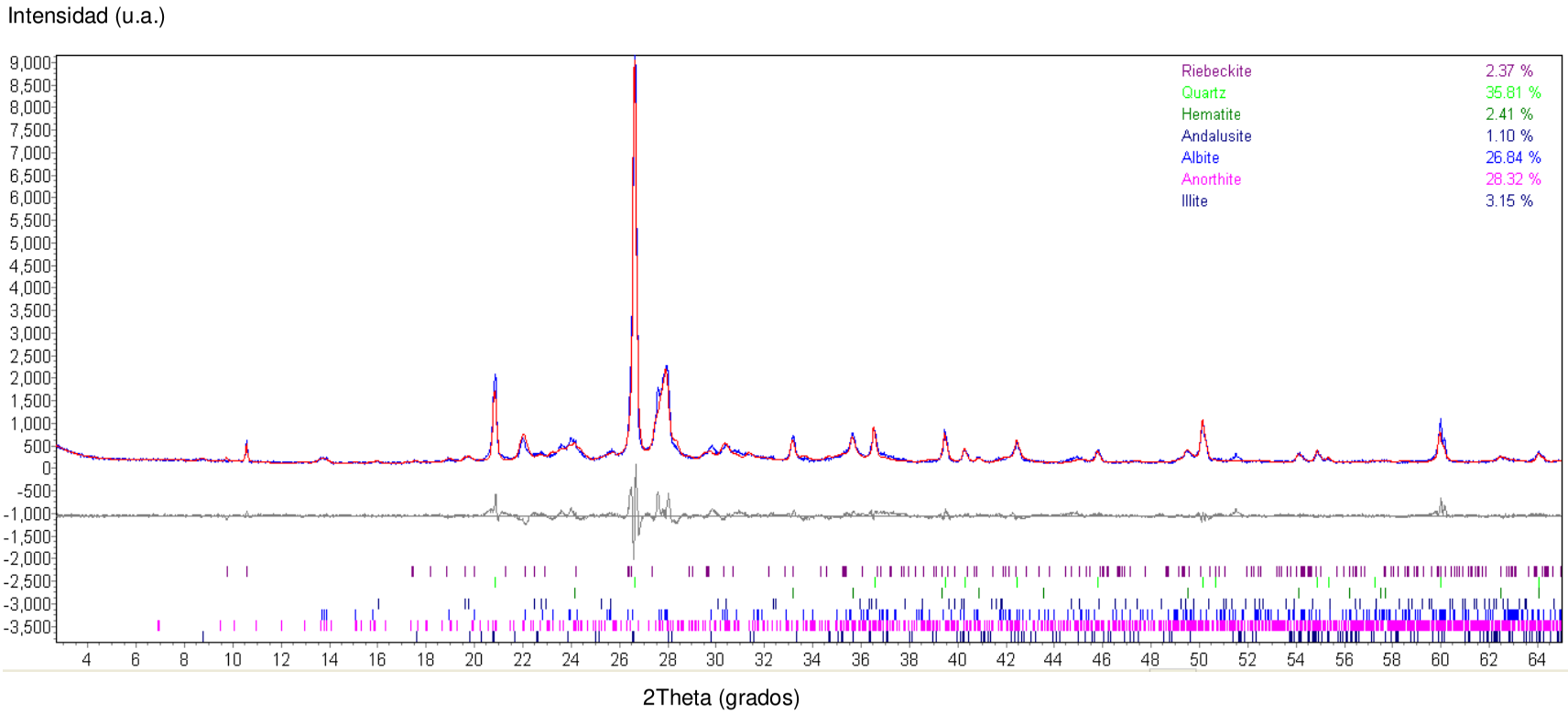

Fig. 5.14. Refinamiento Rietveld para la muestra PLC-8.

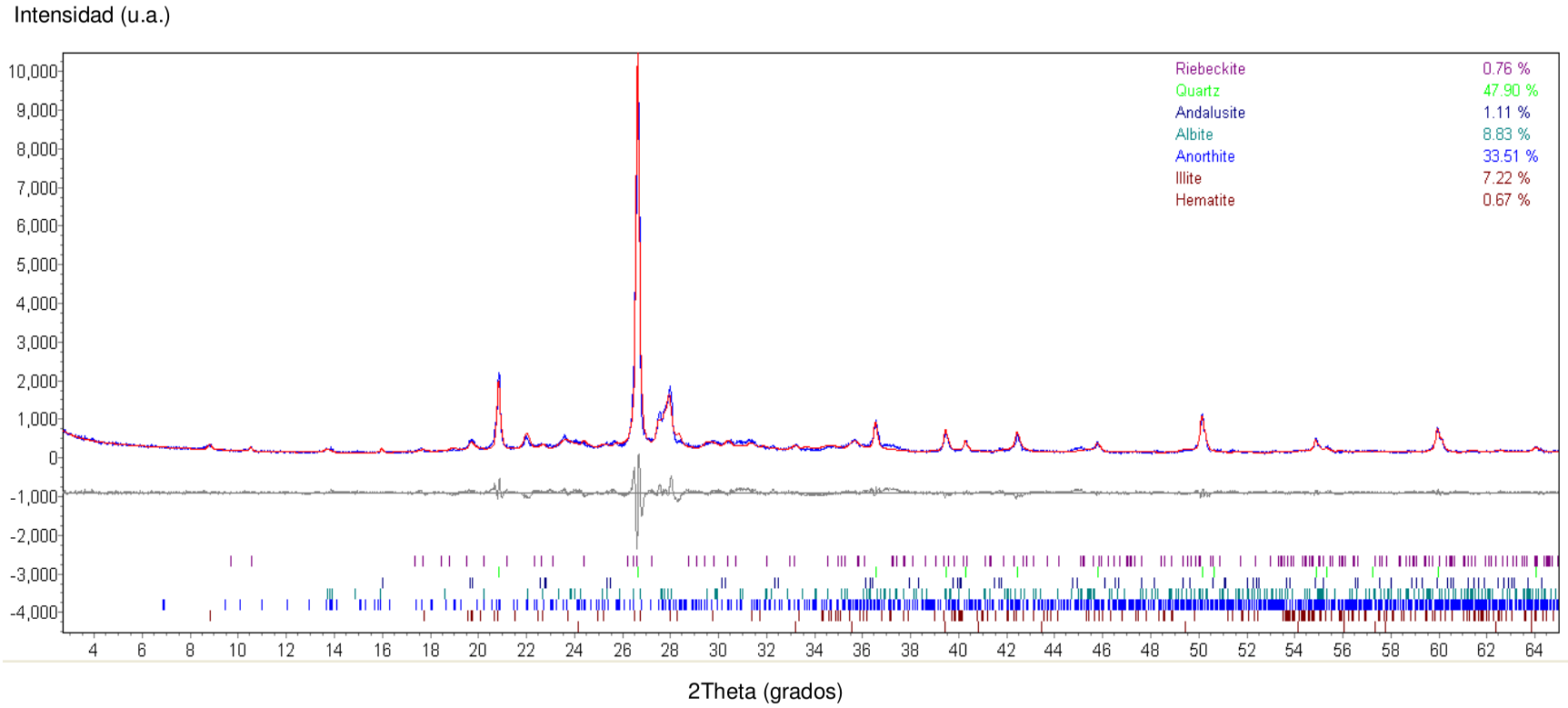

Fig.5.15. Refinamiento Rietveld para la muestra PLC-9.

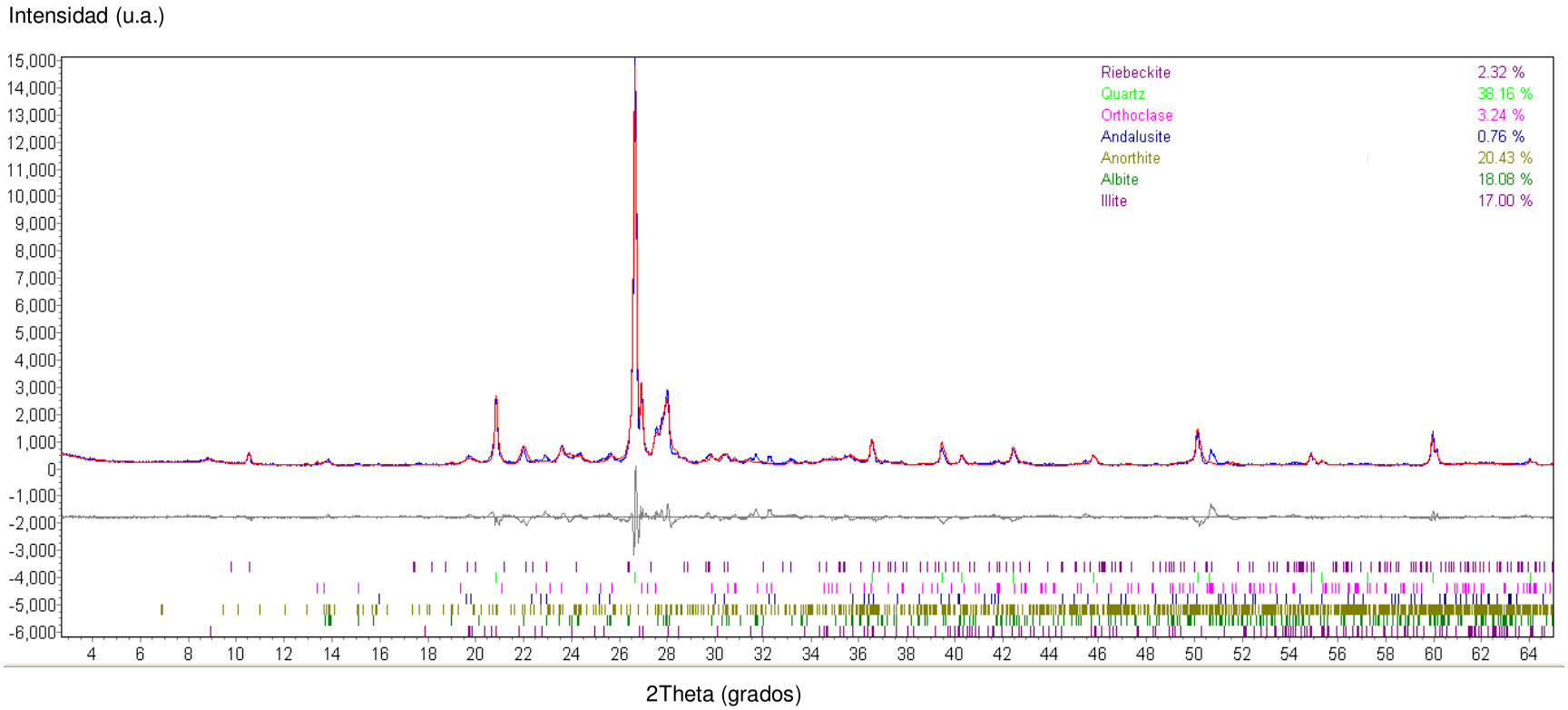

Fig. 5.16. Refinamiento Rietveld para la muestra PLC-10.

Tabla 3. Porcentaje en peso de las fases determinado por refinamiento Rietveld.

Muestra / Fase	PLC-6	PLC-7	PLC-8	PLC-9	PLC-10
Cuarzo	36.93%	52.87%	35.81%	47.90%	38.16%
Albita	11.84%	24.60%	26.84%	8.83%	18.08%
Anortita	21.68%	12.52%	28.32%	33.51%	20.43%
Ortoclasa	-	-	-	-	3.24%
Illita	26.50%	2.31%	3.15%	7.22%	17.00%
Hematita	-	1.47%	2.41%	0.67%	-
Riebeckita	1.48%	0.44%	2.37%	0.76%	2.32%
Andalucita	1.58%	5.79%	1.10%	1.11%	0.76%

Podemos observar que el cuarzo se presenta como fase mayoritaria (> 35%) en todas las muestras, seguido por los feldespatos albita y anortita. La riebeckita y andalucita se presentan como fases minoritarias (< 6%). En tres de las muestras (PLC-6, PLC-7, PLC-8) fue determinada la presencia de hematita, en pequeño porcentaje (< 3%). En la Tabla 4 presentamos los factores R relativos a la calidad del refinamiento.

Tabla 4. Factores R del refinamiento.

Muestra	R_{wp}	R_{exp}
PLC-6	12.91	5.27
PLC-7	16.35	5.59
PLC-8	13.53	5.98
PLC-9	12.78	5.71
PLC-10	17.37	5.49

5.3.2. Muestras de pigmentos

En la Figura 5.17 presentamos los perfiles de difracción de las muestras de pigmento blanco (PDM3-BLANCO), rojo (PDM3-ROJO) y el enlucido (PDM-ENLUCIDO) asociado a estos pigmentos, correspondientes al Período Chimú.

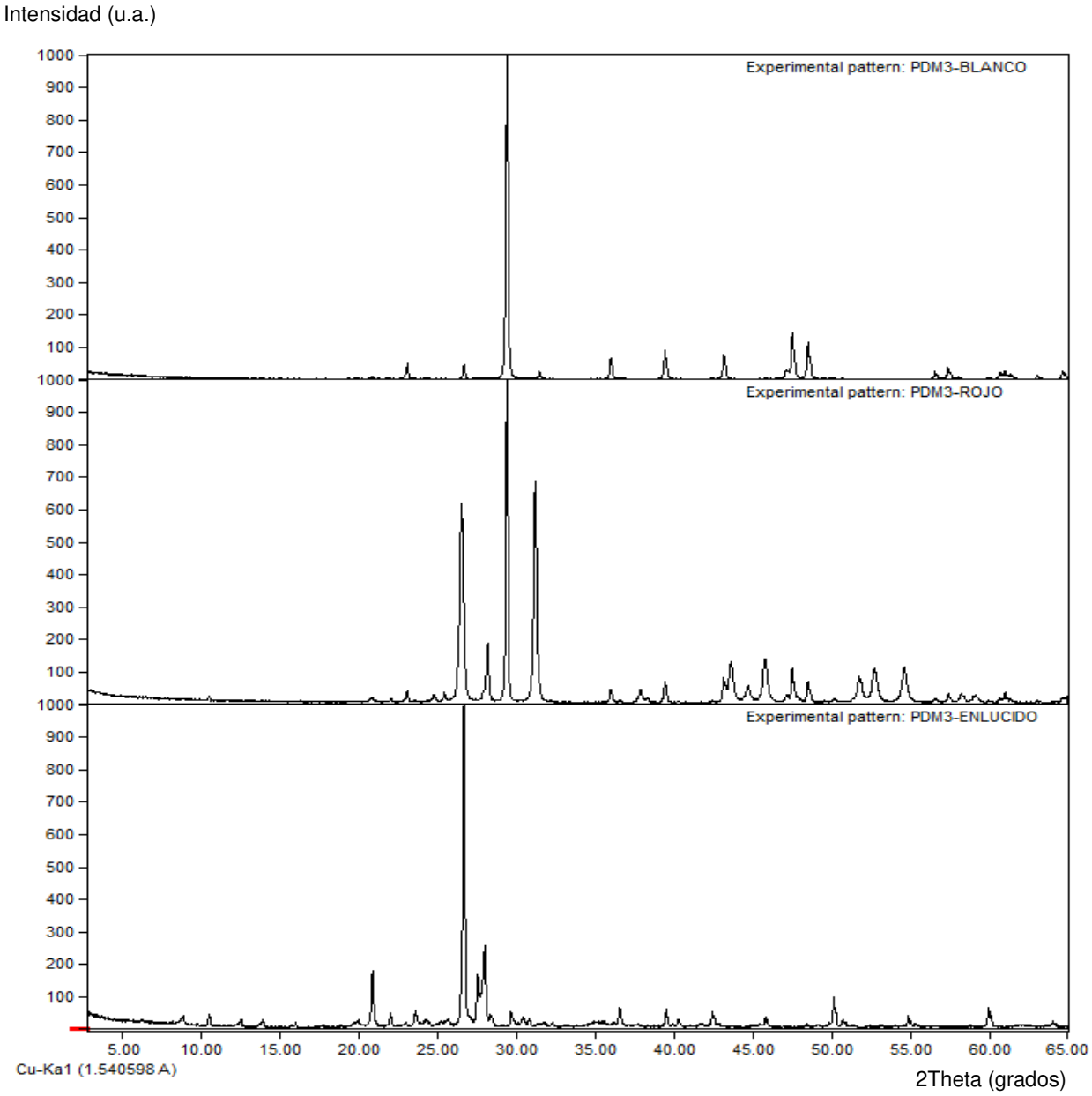

Fig. 5.17. Perfiles de difracción de las muestras PDM3 de pigmento y enlucido.

La Figura 5.18 presenta el perfil de difracción de la muestra PMO-Blanco, pigmento blanco correspondiente al Período Moche, y el de su enlucido asociado.

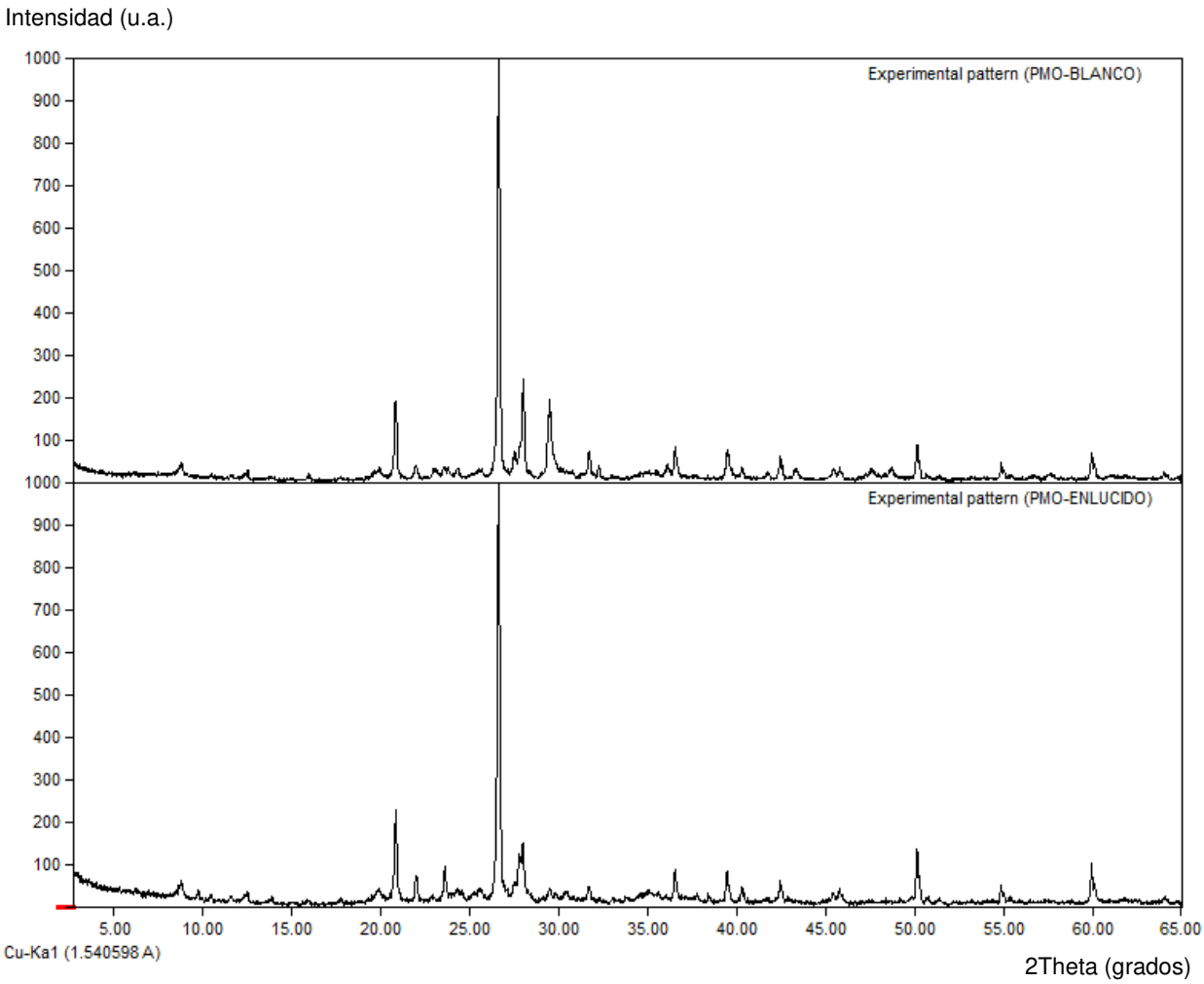

Fig. 5.18. Perfiles de difracción de la muestra de pigmento PMO-Blanco (superior) y de su enlucido asociado (inferior).

Los resultados de la identificación de fases son mostrados en las Figuras 5.19-5.23 y en la Tabla 5.

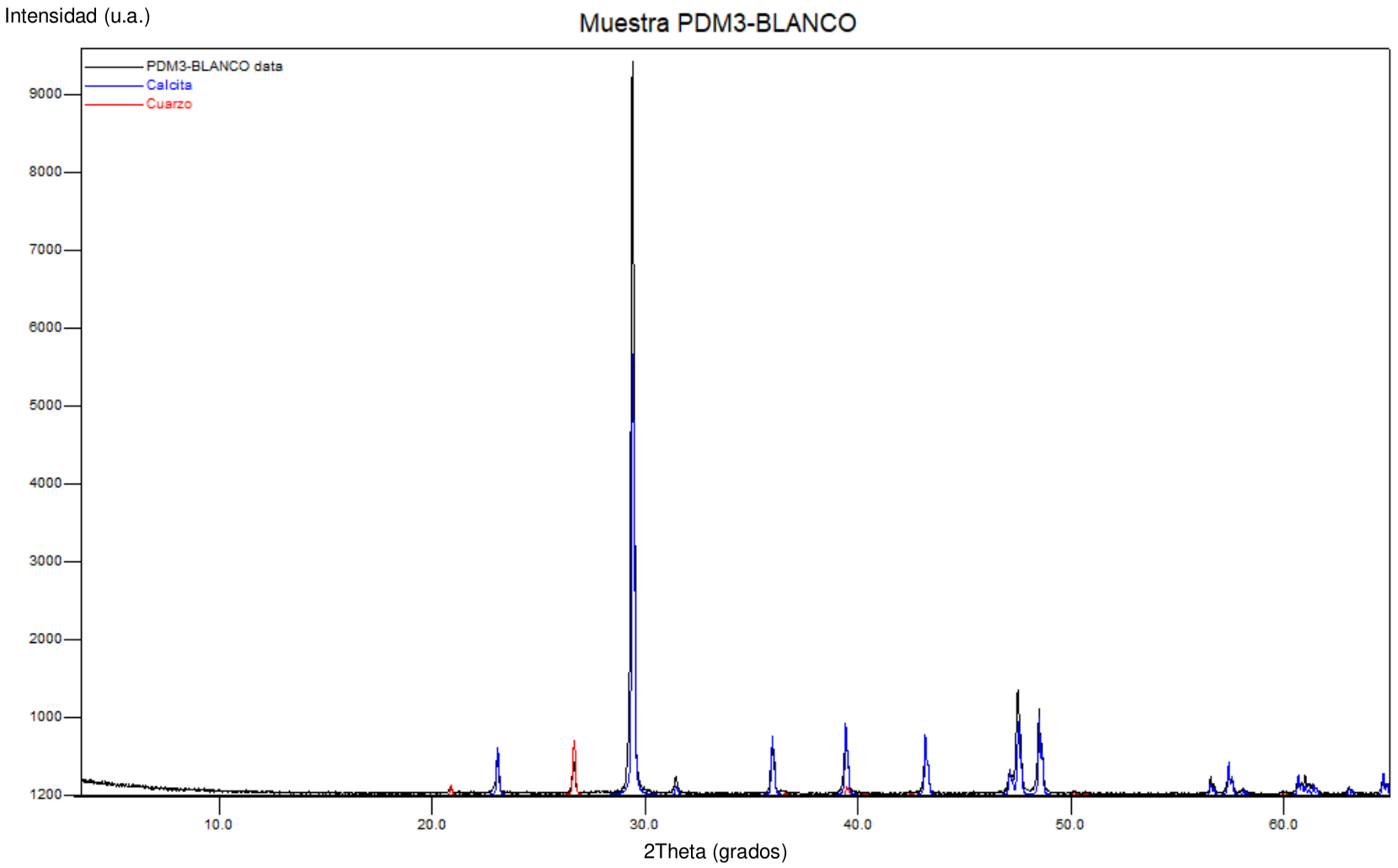

Fig. 5.19. Fases identificadas en la muestra PDM3-Blanco.

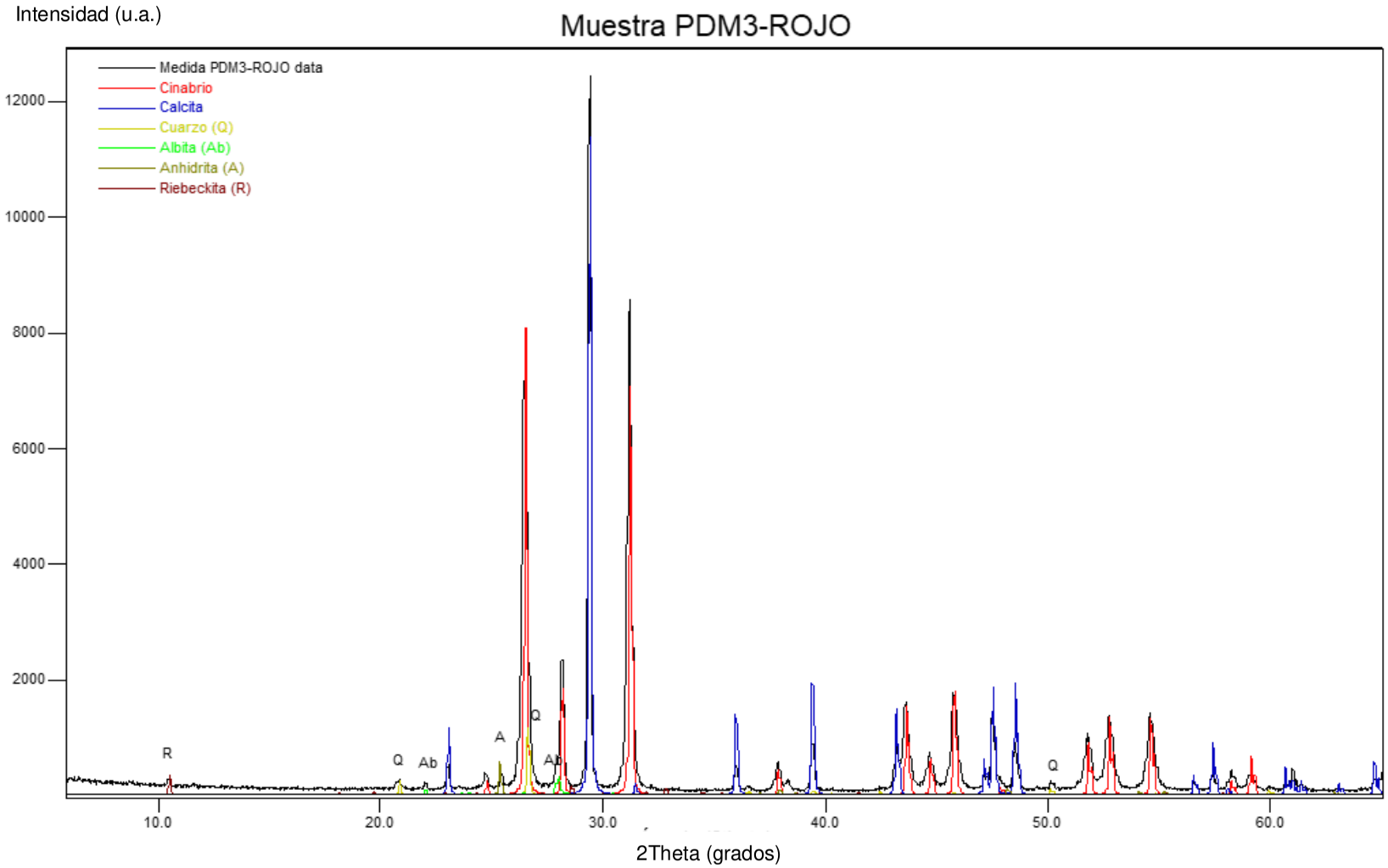

Fig. 5.20. Fases identificadas en la muestra PDM3-Rojo.

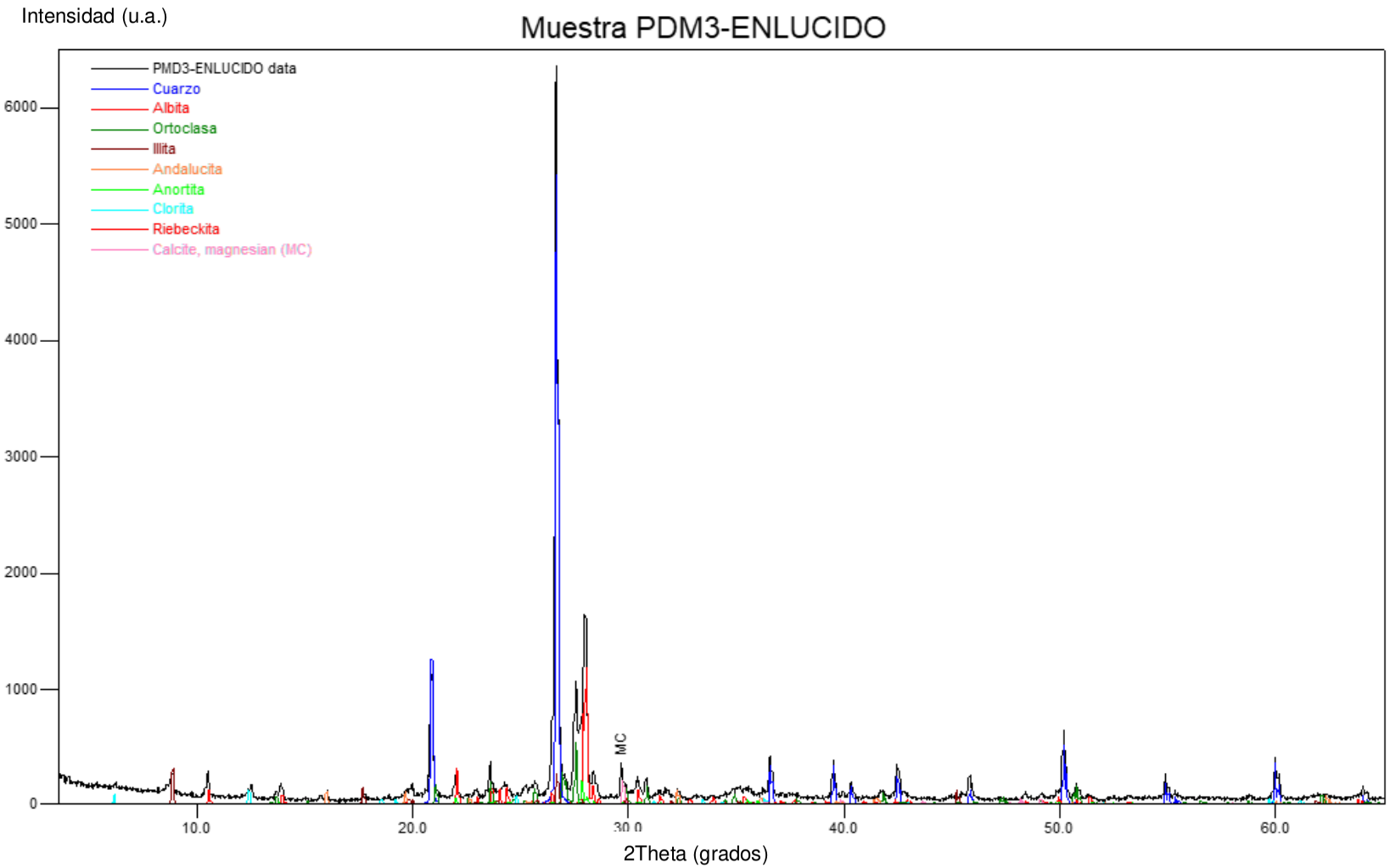

Fig. 5.21. Fases identificadas en la muestra PDM3-Enlucido

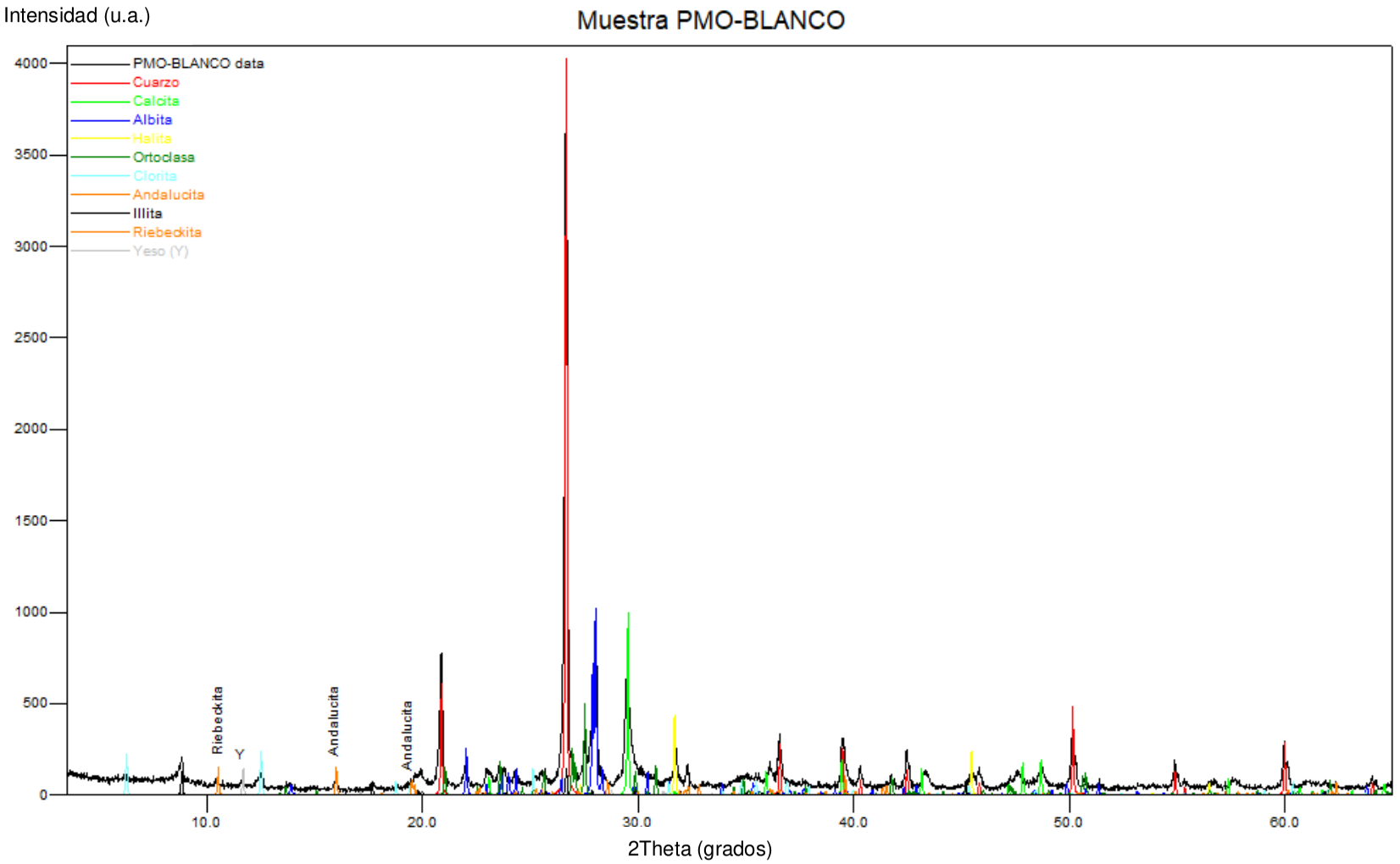

Fig. 5.22. Fases identificadas en la muestra PMO-Blanco (pigmento blanco).

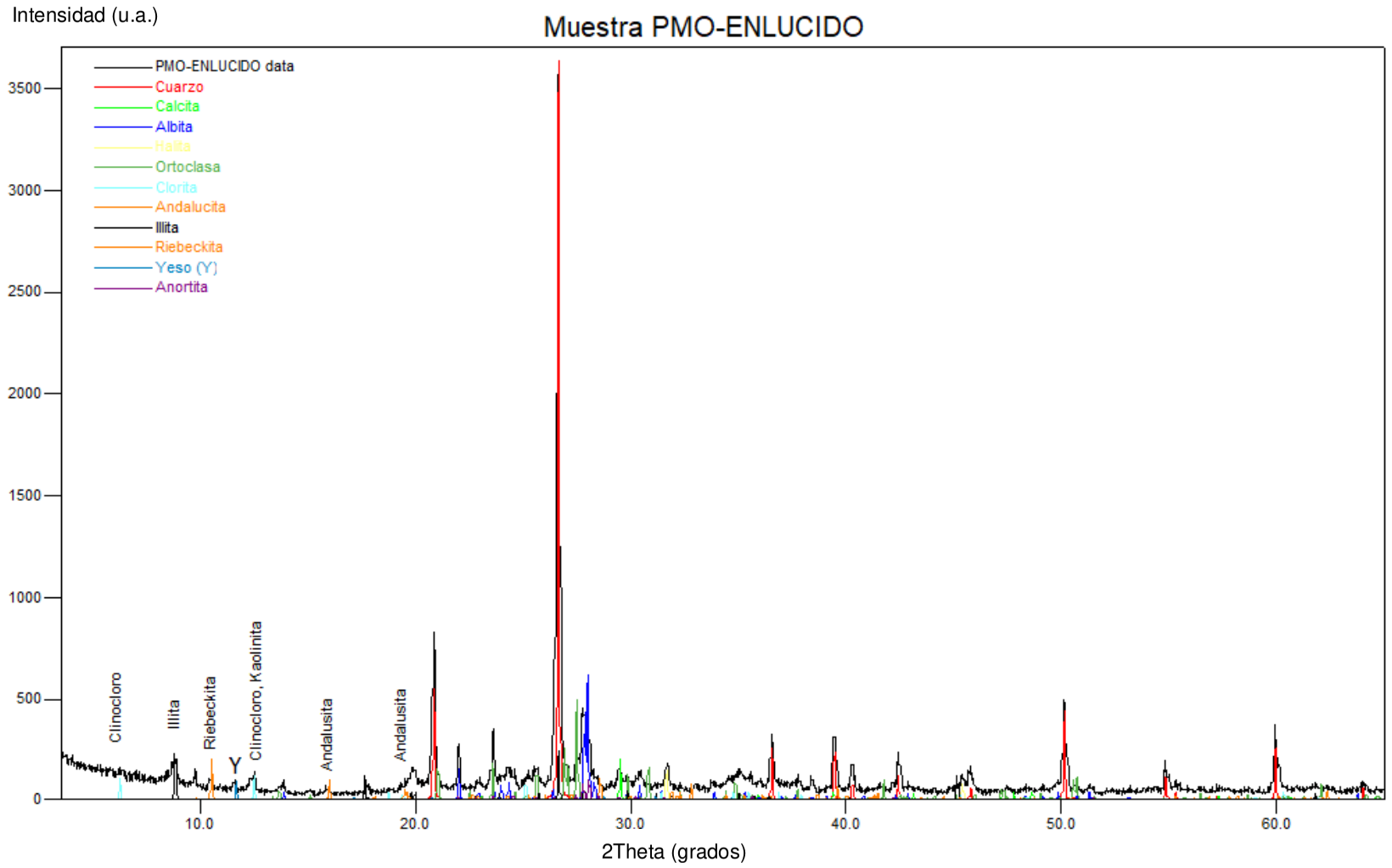

Fig. 5.23. Fases identificadas en la muestra PMO-Enlucido.

Tabla 5. Fases identificadas en las muestras de pigmento y en sus enlucidos asociados, de los Períodos Chimú y Moche.

Período	PERÍODO CHIMÚ			PERÍODO MOCHE	
Muestra / Fase	PDM-3 Blanco	PDM-3 Rojo	PDM-3 Enlucido	PMO-Blanco	PMO-Enlucido
Cuarzo	COD 90113321	COD 90113321	COD 9013321	COD 9013321	COD 9013321
Albita	-	PDF 89-6423	AMSCD 0002264	PDF 01-089-6424	PDF 01-089-6424
Anortita	-	-	AMSCD 0010723	-	AMSCD 0010723
Ortoclasa	-	-	PDF 83-1510	PDF 71-1540	-
Illita	-	-	COD 9009695	COD 9009695	COD 9009665
Riebeckita	-	COD 9004132	COD 9004132	COD 9004132	COD 9004132
Andalucita	-	-	PDF 83-1510	PDF 83-1510	PDF 83-1510
Calcita	PDF 04-012-0489	PDF 00-047-1743	-	PDF 04-012-0489	PDF 04-012- 0489
Cinabrio	-	PDF 00-042-1408	-	-	-
Clorita	-	-	COD 9010165	COD 9010165	COD 9010165
Yeso	-	-	-	PDF 00-021-0816	PDF 00-021-0816
Halita	-	-	-	PDF 01-071-3741	PDF 01-071-3741
Magnesio-calcita	-	-	PDF 01-086-2336	-	-
Anhidrita	-	PDF 01-080-6360	-	-	-

La identificación de fases fue confirmada por refinamiento estructural por el método de Rietveld. Los resultados del refinamiento son presentados en las Figuras 5.24-5.28. La Tabla 6 presenta el porcentaje en peso de las fases para cada muestra.

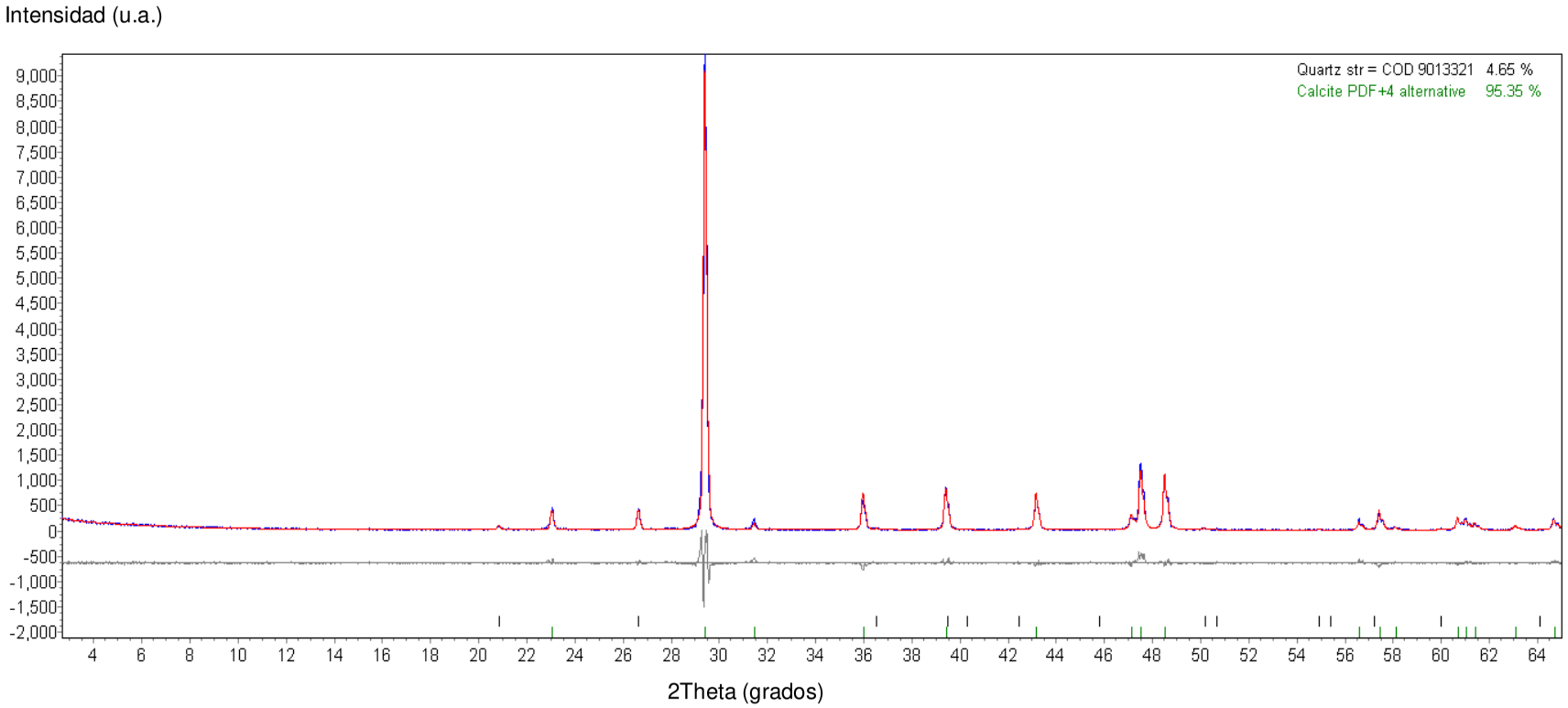

Fig. 5.24. Refinamiento Rietveld para la muestra PDM3-Blanco.

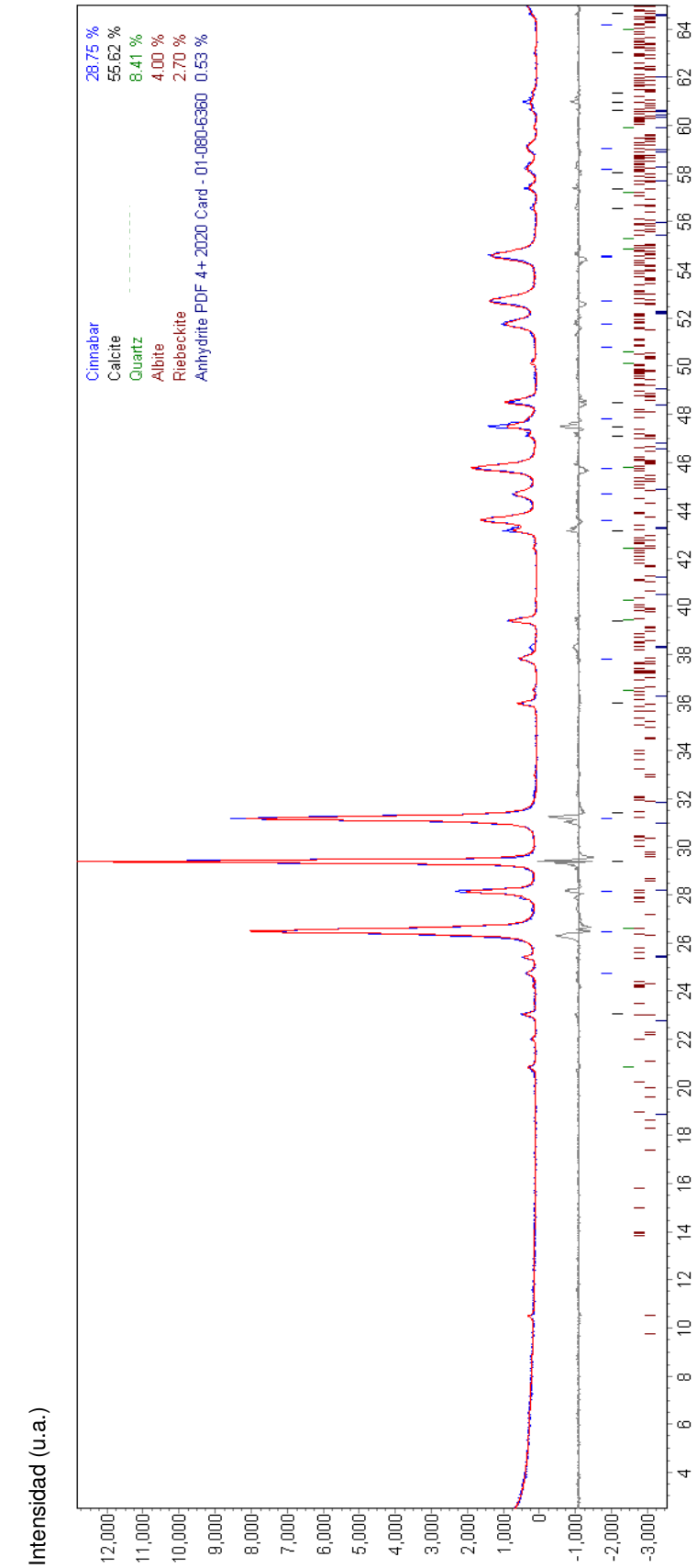

Fig. 5.25. Refinamiento Rietveld para la muestra PDM3-Rojo.

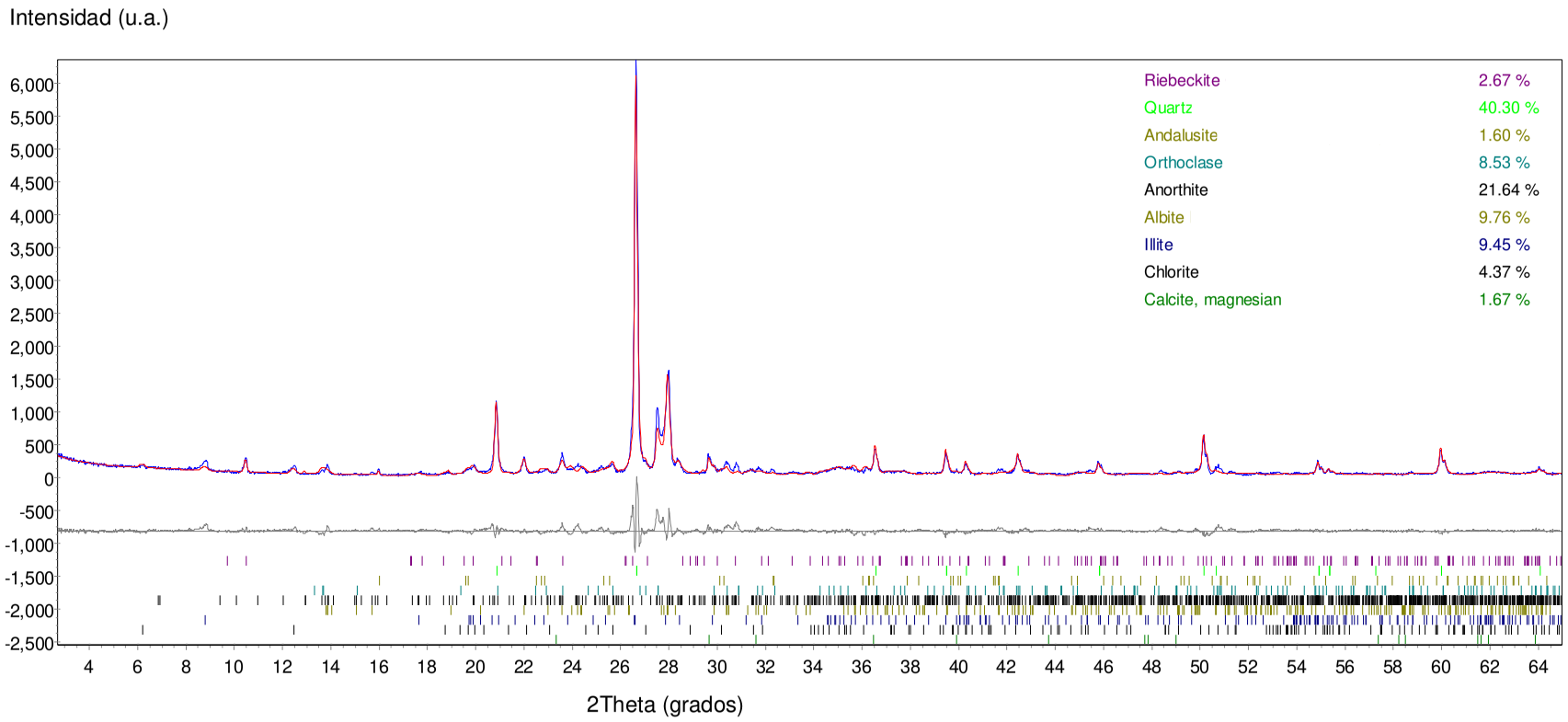

Fig. 5.26. Refinamiento Rietveld para la muestra PDM3-Enlucido.

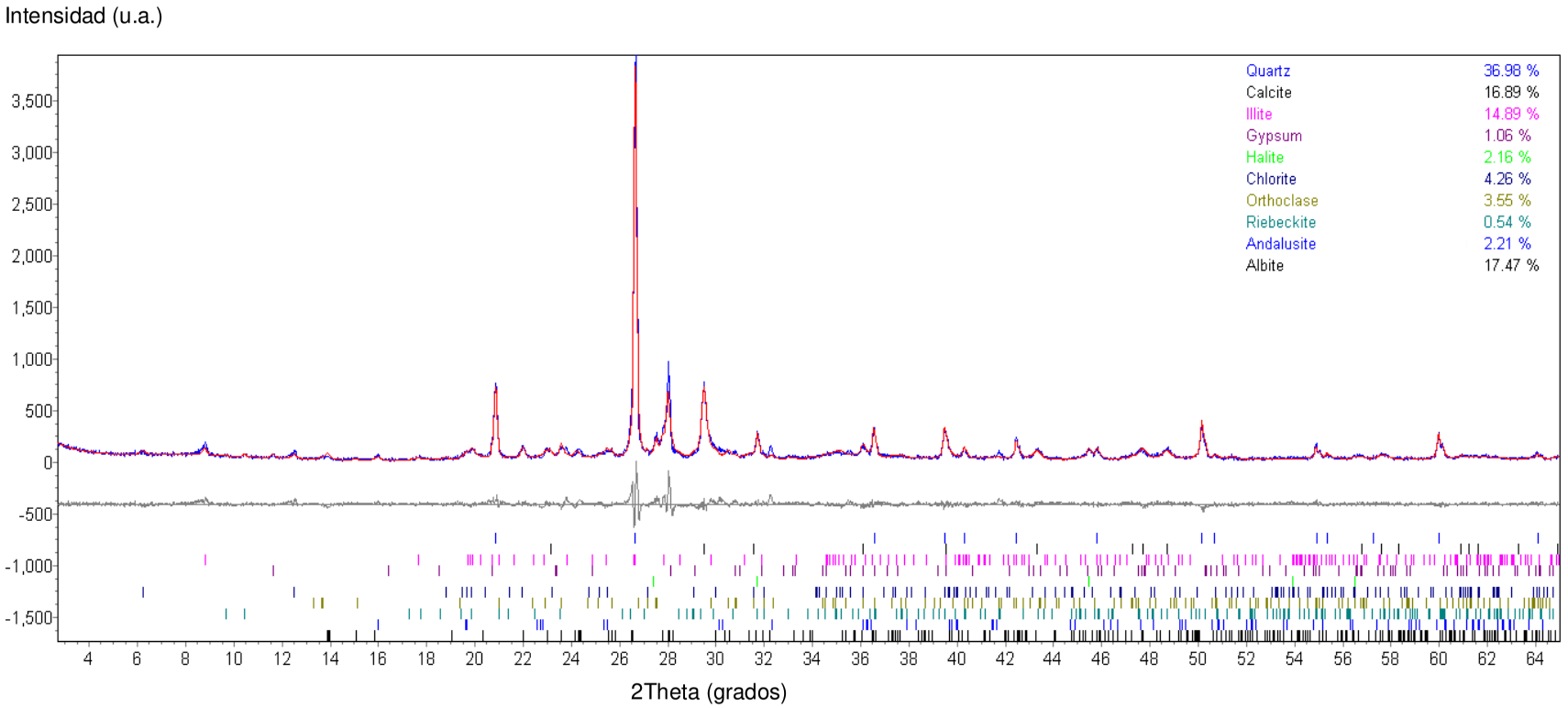

Fig. 5.27. Refinamiento Rietveld para la muestra PMO-Blanco.

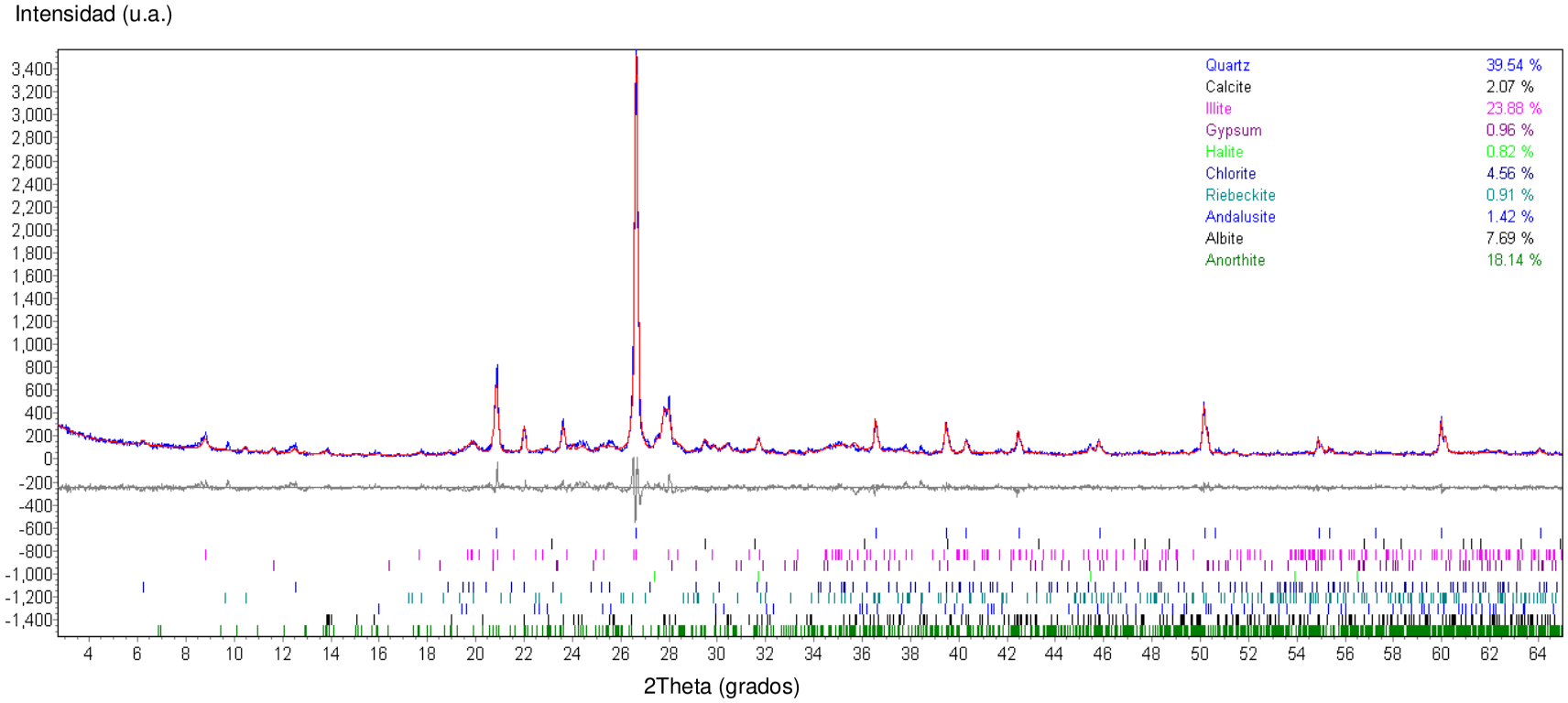

Fig. 5.28. Refinamiento Rietveld para la muestra PMO-Enlucido.

Tabla 6. Porcentaje en peso de las fases determinadas en las muestras de pigmentos y enlucidos de los Períodos Chimú y Moche, mediante el método de Rietveld.

Período	PERÍODO CHIMÚ			PERÍODO MOCHE	
Muestra / Fase	PDM-3 Blanco	PDM-3 Rojo	PDM-3 Enlucido	PMO-Blanco	PMO-Enlucido
Cuarzo	4.65%	8.41%	40.30%	36.98%	39.54%
Albita	-	4.00%	9.76%	17.47%	7.69%
Anortita	-	-	21.64%	-	18.14%
Ortoclasa	-	-	8.53%	3.55%	-
Illita	-	-	9.46%	14.89%	23.88%
Riebeckita	-	2.70%	2.67%	0.54%	0.91%
Andalucita	-	-	1.60%	2.21%	1.42%
Calcita	95.35%	55.62%	-	16.89%	2.07%
Cinabrio	-	28.75%	-	-	-
Clorita	-	-	4.37%	4.26%	4.56%
Yeso	-	-	-	1.06%	0.96%
Halita	-	-	-	2.16%	0.82%
Magnesio-calcita	-	-	1.67%	-	-
Anhidrita	-	0.53%	-	-	-

Como vemos en la Tabla 5, la muestra PMD3-BLANCO presenta como fase mayoritaria la calcita (> 95%), a la cual se debería la coloración blanca; el cuarzo está presente en pequeña proporción (< 5%).

En el caso de la muestra PDM3-ROJO, también fue determinada la presencia de calcita, aunque en porcentaje menor que en la muestra PMD3-BLANCO (< 56%). Adicionalmente, fue determinada la presencia de cinabrio en importante porcentaje (> 28%), fase que sería responsable de la coloración roja del pigmento. También fueron determinadas fases de cuarzo, albita, riebeckita y anhidrita como minoritarias.

El refinamiento para el caso del enlucido (PDM3-ENLUCIDO), el cuarzo y la anortita están presentes como fases mayoritarias, 40.03 % y 21.50%, respectivamente. Fases minoritarias de albita, ortoclasa, illita clorita, riebeckita y andalucita están presentes por debajo del 10%. Además se encontró fase de magnesio-calcita en pequeña proporción (< 2%).

En el caso de la muestra de pigmento blanco PMO-Blanco y su enlucido asociado PMO-Enlucido, observamos que están compuestos de un alto porcentaje de cuarzo (> 36%) y diversas fases de arcilla. La presencia de calcita en el pigmento blanco en importante proporción (>16%)

podría ser responsable del color. En este pigmento fue identificada adicionalmente una fase de halita en pequeño porcentaje (< 3%), probablemente debido a la brisa marina por la cercanía al mar. Una proporción mucho menor de esta sal (< 0.9%) fue encontrada en el enlucido asociado a este pigmento. Es necesario señalar que la alta salinidad de la brisa marina juega un rol importante en cambios de color del pigmento, pero eso ocurre cuando actúan cantidades de sal mayores a la obtenida en este trabajo. Asimismo, un efecto corrosivo de esta sal con la humedad del ambiente para que el Fe (II) pase a Fe (III) daría lugar a la presencia de un color rojizo, lo cual no fue observado en estas muestras.

En la Tabla 7 se muestra los factores R de referencia de la calidad de refinamiento.

Tabla 7. Factores R de referencia de la calidad de refinamiento.

Muestra	Rwp	Rexp
PDM-Rojo	12.68	5.46
PDM-Blanco	16.16	10.26
PDM-Enlucido	19.07	8.79
PMO-Blanco	16.79	10.33
PMO-Enlucido	15.76	10.09

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES

Fueron investigadas muestras de cerámica, de pigmentos de mural y de enlucidos asociados a los pigmentos. El estudio fue realizado aplicando la técnica de difracción de rayos-X por el método del polvo; la reflectividad fue analizada mediante el método de Rietveld.

De los resultados y su análisis extraemos las conclusiones que presentamos seguidamente.

1. En relación a las muestras arqueológicas de cerámica:

El análisis cualitativo reportó la presencia de fases de cuarzo, albita, anortita, illita, riebeckita, andalucita, ortoclasa y hematita. La similitud de la composición mineralógica entre la mayoría de las muestras induce a asumir que fueron utilizadas las mismas fuentes de materia prima para preparar las pastas. El análisis cuantitativo por refinamiento Rietveld reportó la presencia de cuarzo como fase mayoritaria (> 35%) en todas las muestras, siendo las fases de hematita, riebeckita, andalucita y ortoclasa las fases minoritarias (< 6%).

2. En relación a las muestras de pigmentos de mural:

2.1. Muestras del Período Chimú.

- Respecto a la muestra de pigmento PDM-3 Blanco, la determinación de la composición mineralógica reportó la presencia de fases de calcita y cuarzo. El análisis cuantitativo reportó 95.35% de calcita, lo que indicaría que el color blanco del pigmento se debería a esta fase.

- En la muestra de pigmento PDM-3 Rojo fueron identificadas fases de cuarzo, albita, riebeckita, calcita, cinabrio y anhidrita. El cinabrio, presente en un importante porcentaje (~ 29%), sería responsable del color de este pigmento.

- La muestra PDM-3 Enlucido, enlucido base de los pigmentos PDM3 Rojo y Blanco, presentó una composición variada, destacando cuantitativamente el cuarzo (> 40%) y la anortita (> 21%). Otras fases identificadas fueron albita, ortoclasa, illita, clorita, riebeckita, andalucita y magnesio-calcita.

2.2 Muestras del Período Moche.

- En el pigmento PMO-Blanco fueron identificadas fases de cuarzo, albita, ortoclasa, illita, riebeckita, andalucita, calcita, clorita, yeso y halita. La muestra PMO-Enlucido presenta composición similar, a excepción de calcita y albita que en el pigmento están en mayor proporción (> 14% y > 17%, respectivamente) que en el enlucido. Estas fases serían las responsables del color blanco del pigmento. La presencia de halita en mayor proporción en el pigmento (2.16%) que en su enlucido (0.82%) sugeriría que esta fase es producto de contaminación externa proveniente del mar.

Sobre la metodología aplicada, consideramos que la técnica de difracción rayos X, la disponibilidad de una amplia base de datos estructurales y la aplicación del método de Rietveld para la determinación cuantitativa de fases vía refinamiento estructural, constituyen importantes herramientas que proporcionan confiabilidad a los resultados.

Por los resultados obtenidos en el presente trabajo sobre la caracterización de los materiales investigados, tanto cualitativa como cuantitativamente, consideramos que los objetivos fueron alcanzados y se espera que estos resultados puedan contribuir con la investigación arqueológica, con la preservación, restauración y mantenimiento de nuestro patrimonio cultural.

ANEXO I

INFORMACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS FASES IDENTIFICADAS

Nombre mineral: *Anhidrita.*

Procedencia: Base de datos PDF4+ 2020, Ficha 01-080-6360.

Fórmula química: Ca SO4

Grupo espacial: Bmmb (número 63), sistema ortorrómbico.

Longitudes de ejes de celda: a: 7.00032 Å

b: 6.99234 Å

c: 6.24097 Å

Posiciones atómicas:

	Átomo	x	y	z	Ocupación
1	Ca	0.00000	0.25000	0.34780	1.000
2	S	0.00000	0.75000	0.15560	1.000
3	O	0.17000	0.75000	0.01570	1.000
4	O	0.00000	0.58140	0.29720	1.000

Nombre mineral: *Cinabrio.*

Procedencia: Base de datos PDF4+ 2019. Ficha 00-042-1408.

Fórmula química: Hg S

Grupo espacial: P3221 (154), sistema hexagonal.

Longitudes de ejes de celda: a: 4.1500 Å

c: 9.5100 Å

Posiciones atómicas:

	Átomo	x	y	z	Ocupación
1	Hg	0.333	0.333	0.000	1.000
2	S	0.333	0.333	0.500	1.000

Nombre mineral: *Calcita.*

Procedencia: Base de datos PDF4+ 2019. Ficha 00-047-1743.

Fórmula química: Ca CO3

Grupo espacial: R-3c (167), sistema romboédrico.

Longitudes de ejes de celda: a: 4.99200 Å α: 90.0000°

c: 17.06900 Å γ: 120.0000°

Posiciones atómicas:

	Átomo	x	y	z	Ocupación
1	Ca	0.00000	0.00000	0.00000	1.000
2	C	0.00000	0.00000	0.25000	1.000
3	O	0.25000	0.00000	0.25000	1.000

Nombre mineral: *Halita.*

Procedencia: Base de datos PDF4+ 2020. Ficha 01-071-3741.

Fórmula química: Na Cl

Grupo espacial: Fm-3m (225), sistema cúbico.

Longitudes de ejes de celda: a: 5.36904

Posiciones atómicas:

	Átomo	x	y	z	Ocupación
1	Na	0.00000	0.00000	0.00000	1.000
2	Cl	0.50000	0.50000	0.50000	1.000

Nombre mineral: *Magnesio-calcita*

Procedencia: Base de datos PDF4+ 2020. Ficha 01-086-2336.

Fórmula química: (Mg0.129 Ca0.871) (CO3)

Grupo espacial: R-3c (167), sistema romboédrico.

Longitudes de ejes de celda: a: 4.93820 Å α: 90.0000°

c: 16.83200 Å γ: 120.0000°

Posiciones atómicas:

	Átomo	x	y	z	Ocupación
1	Ca	0.00000	0.00000	0.00000	0.871
2	Mg	0.00000	0.00000	0.00000	0.129
3	C	0.00000	0.00000	0.25000	1.000
4	O	0.25870	0.00000	0.25000	1.000

Nombre mineral: *Yeso*

Procedencia: Base de datos PDF4+ 2020. Ficha 00-021-0816.

Fórmula química: (Ca SO4) 2H2 O

Grupo espacial: C2/c (15), sistema monoclínico.

Longitudes de ejes de celda: a: 6.29120 Å α: 90.0000°

b: 15.19200 Å β: 114.0540°

c: 5.67700 Å γ: 90.0000°

Posiciones atómicas:

	Átomo	x	y	z	Ocupación
1	O	0.08260	0.22790	0.09280	1.000
2	O	0.20050	0.11730	0.41470	1.000
3	O	0.20530	0.43260	0.07740	1.000
4	S	0.20530	0.17220	0.25000	1.000
5	Ca	0.00000	0.67170	0.25000	1.000

Nombre mineral: *Cuarzo.*

Procedencia: Base de datos COD. Ficha 9013321.

Fórmula química: SiO_2

Grupo espacial: P3221 (154), sistema hexagonal.

Longitudes de ejes de celda: a: 4.91334 Å α: 90.0000°

c: 5.40512 Å γ: 120.0000°

Posiciones atómicas:

	Átomo	x	y	z	Ocupación
1	Si	0.47260	0.00000	0.66667	1.000
2	O	0.41460	0.26780	0.78543	1.000

Nombre mineral: Anortita.

Procedencia: Base de datos *American Mineralogist Crystal Structure Database, AMCSD,* ficha 0010723.

Fórmula química: $(Ca , Na) (Si , Al)_4 O_8$

Grupo espacial: P-1 (2), sistema triclínico.

Longitudes de ejes de celda: a: 8.1813 Å α: 93.378°
b: 12.8740 Å β: 115.968°
c: 7.0970 Å γ: 90.776°

Posiciones atómicas:

American Mineralogist Crystal Structure Database. [En línea]

http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php

Nombre mineral: Albita.

Procedencia: Base de datos PDF2. Ficha 89-6423.

Fórmula química: $Na\ (Al\ Si_3\ O_8)$

Grupo espacial: C-1 (0), sistema triclínico.

Longitudes de ejes de celda: a: 8.133 Å α: 94.23°
b: 12.773 Å β: 116.64°
c: 7.159 Å γ: 87.72°

Posiciones atómicas:

Meneghinello, E., Alberti, A., Cruciani, G. *American Mineralogist Crystal Structure Database.* (1999).

Nombre mineral: Ortoclasa

Procedencia: Base de datos PDF2. Ficha 71-1540.

Fórmula química: $K\ Al\ Si_3\ O_8$

Grupo espacial: C2/m (12), sistema monoclínico.

Longitudes de ejes de celda: a: 8.56320 Å

b: 12.96300 Å β: 116.073°

c: 7.20990 Å

Posiciones atómicas:

Prince, E., Donnay, G., Martin, R.F. *Am. Mineral.* (1973).

Nombre mineral: Illita.

Procedencia: Base de datos MINCRYST. Ficha 6545

Fórmula química: $K_{0.88}Al_2[Al_{0.88}Si_{3.12}O_{10}](OH)_2$

Grupo espacial: C 2/c (15), sistema monoclínico beta.

Longitudes de ejes de celda: a: 5.2226 Å

b: 9.0183 Å β: 95.6650°

c: 20.1430 Å

Posiciones atómicas:

Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues, MINCRYST. [En línea]

http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?ILLITE+6546

Nombre mineral: Hematita.

Procedencia: Base de datos PDF2. Ficha 72-496.

Fórmula química: $Fe_2\ O_3$

Grupo espacial: R-3c (167), sistema romboedral.

Longitudes de ejes de celda: a: 7.03800 Å

c: 7.77200 Å

Posiciones atómicas:

Blake, R. L., Hessevick, R. E., Zoltai, T., Finger, L.W. *Am. Mineral*. (1966).

Nombre mineral: Riebeckita

Procedencia: Base de datos COD. Ficha 9004132.

Fórmula química:

$Al_{0.354}Ca_{0.014}F_{1.253}Fe_{4.36}H_{0.892}K_{0.29}Li_{0.344}Mn_{0.182}Na_{2.024}O_{22.892}Si_{7.76}$

Grupo espacial: C1 2/m (12), sistema monoclínico.

Longitudes de ejes de celda: a: 9.81100 Å

b: 18.0130 Å β: 103.6800°

c: 5.3260 Å

Posiciones atómicas:

Crystallography open database, COD. [En línea] http://www.crystallography.net/cod/

Nombre mineral: Andalucita.

Procedencia: Base de datos PDF2. Ficha 74-994.

Fórmula química: $Al_2\ (\ Si\ O_4\ )\ O$

Grupo espacial: Pnnm (58) , sistema ortorrómbico.

Longitudes de ejes de celda: a: 7.76000 Å α: 90.0000°

b: 7.90000 Å β: 90.0000°

c: 5.56000 Å γ: 90.0000°

Posiciones atómicas:

Taylor, W.H. *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem*. (1929).

ANEXO II

PUBLICACIONES Y PARTICIPACIÓN EN EVENTOS RELACIONADOS CON EL PRESENTE TRABAJO

- IV Reunión de la Asociación Latinoamericana de Cristalografía. Presentación del trabajo: "*Investigación Arqueométrica de Cerámicas Arqueológicas Aplicando Difracción de Rayos X y Método de Rietveld*". Lugar y fecha: Bucaramanga, Colombia del 7 al 10 de octubre 2019.



- Participación en el evento: IV Reunión de la Asociación Latinoamericana de Cristalografía, (LACA). Lugar y fecha: Bucaramanga, Colombia del 7 al 10 de octubre 2019. Con apoyo financiero de la ICDD.



- II Escuela de la Asociación Latinoamericana de Cristalografía, participante.
  Lugar y fecha: Parque tecnológico Guatiguará en Piedecuesta, Colombia del 1 al 6 de octubre 2019. Intensidad: 44 horas. Con apoyo financiero de la ICDD.



- Financiamiento de la ICDD para la II escuela y IV congreso LACA 2019, en Colombia.



INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA

ICDD

ICDD is proud to support student education in the field of materials characterization

II School and the IV meeting of the Latin American Crystallographic Association

1-6 and 7-10 October 2019

ICDD Student Grant Presented to

Miguel Alfredo Andia Torres

Perú

Dr. Matteo Leoni
Chairman, ICDD Board of Directors

Dr. Tom Blanton
ICDD Executive Director

12 Campus Boulevard
Newtown Square, PA 19073, USA
Phone: 610.325.9814 • Fax: 610.325.9823 • www.icdd.com

- Evento: VII Simposio Latinoamericano de Física y Química en Arqueología, Arte y Conservación del Patrimonio Cultural LASMAC 2019, Ciudad de México 9-13 de septiembre de 2019. Presentación del trabajo: "Análisis arqueométrico de cerámicas arqueológicas aplicando técnicas de rayos X".



El VII Simposio Latinoamericano de Física y Química en Arqueología, Arte y Conservación del Patrimonio Cultural LASMAC 2019

Ciudad de México 9 – 13 de septiembre de 2019

Otorga la presente

CONSTANCIA

A los autores y coautores

Elvira Zeballos Velásquez, **Mirian Mejía Santillán**, Miguel Andía Torres, Oscar Prieto Burmester

por haber presentado el trabajo:

ANÁLISIS ARQUEOMÉTRICO DE CERÁMICAS ARQUEOLÓGICAS APLICANDO TÉCNICAS DE RAYOS X

Ciudad de México a 10 de septiembre de 2019.

M. en C. Ángel Ramírez Luna
Presidente del Comité Organizador LASMAC 2019 Ciudad de México.
Instituto de Geofísica, UNAM.

- Encuentro Científico Internacional Perú 2019 de Invierno (30 de julio-1 de agosto, 2019). Presentación del trabajo: *Caracterización de muestras arqueológicas* (cerámicas y pigmentos) *mediante difracción de rayos-X*, publicado en el Libro de Resúmenes[17] del evento.



Análisis de la composición mineralógica de muestras arqueológicas por difracción de rayos X y refinamiento estructural por el método de Rietveld

Miguel A. Andia Torres[1], Elvira L. Zeballos Velásquez[1], Oscar G. Prieto Burmester[2]

[1] Laboratorio de Cristalografía, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Calle Germán Amézaga 375, Ciudad Universitaria, Lima, Perú
[2] Proyecto Huanchaco, Universidad Nacional de Trujillo, Trujillo, Perú

Resumen

En el presente trabajo presentamos resultados correspondientes a la caracterización de muestras arqueológicas del recinto Pampa La Cruz (Huanchaco, Trujillo); la ocupación más importante de este sitio es la Virú o Gallinazo (100-550 e. c.), donde se da un gran asentamiento doméstico-productivo con zonas de cementerios y áreas para la producción artesanal; allí se han reportado tumbas con cuentas y vasijas de cerámica con una peculiar técnica decorativa: El negativo, dicha técnica usa resinas vegetales para lograr sus decorados, y es muy propia de la sociedad Virú o Gallinazo. En el contexto dado, fueron analizadas muestras de cerámica y pigmentos de mural, mediante la técnica de Difracción de Rayos X [1,2], para determinar cualitativa y cuantitativamente su composición mineralógica. Las medidas fueron analizadas a partir del modelamiento de la reflectividad, aplicando el método de Rietveld. Como resultado del análisis cualitativo, fueron identificadas fases de cuarzo y arcillas en las muestras. El refinamiento Rietveld proporcionó información sobre los parámetros estructurales de las fases, así como la proporción de cada fase en la composición de las muestras.

Descriptores: *Cerámico, difracción de rayos X, método de Rietveld.*

Abstract

In this work we show results related to archaeological samples characterization from Pampa La Cruz enclosure (Huanchaco, Trujillo). The most important occupation of this site is Virú or Gallinazo (100-550 C.E.), where there is a big domestic-productive settlement with cemetery zones and areas for artisanal production; there have been reported tombs, which contains beads and pottery pots with a peculiar decorative technique: the negative, this technique uses plant resins to achieve its decorations and it is very characteristic in Virú or Gallinazo society. In this context, samples of ceramics and mural pigments were analyzed, using X ray diffraction technique [1,2], in order to determine qualitatively and quantitatively its mineralogical composition. The measurements were analyzed by modeling several parameters, applying the Rietveld method. As a result of the qualitative analysis, quartz and clay phases were identified in the samples. Rietveld refinement provided information about structural parameters of each phase, as well as phase proportions in samples composition.

Keywords: *Ceramic, X Ray Diffraction, Rietveld Method.*

Referencias

[1] V. Pecharsky, P. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Minerals* (Kluwer Academic Publishers, London 2003).
[2] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*. (Addison-Wesley Publishing Company. Inc. Phillippines, 1978).

[17] Link: https://eciperu.net/2019/07/01/libro-de-resumenes-del-eci-2019-2/.
DOI: https://doi.org/10.33017/ReCyTPeru2019.0001/

LISTA DE FIGURAS

Pág.

1. Lugar geográfico de las muestras del presente trabajo (arriba) y excavaciones en dicho sitio (agencia de noticias EFE) (abajo). 4

2. Mural con pigmento blanco. 5

1.1. Celda unitaria. 8

1.2. Representación del contenido de la celda unitaria. 9

2.1. Tetraedro silicio-oxígeno y configuración de la capa tetraédrica. 12

2.2. Configuración de la capa octaédrica y su unidad fundamental respectiva. 13

2.3. Configuraciones entre capas. 13

2.4. Configuración entre láminas. A la derecha tenemos el caso de las estructuras fibrosas. 14

3.1. Esquema que muestra gráficamente la deducción de la ley de Bragg. 19

3.2. Esquema de un difractómetro (Cullity, 1956). 20

5.1. Preparación de muestra de pigmento (muestra PMO-Blanco). 35

5.2. Morteros de ágata. 36

5.3. Muestras PMO-Blanco (pigmento) y PMO-Enlucido pulverizadas y almacenadas. 36

5.4. Vista del goniómetro de un equipo de difracción de rayos X de polvo. 38

5.5. Accesorios de cargado de las muestras (izquierda) y portamuestras (derecha). 38

5.6. Perfiles de difracción de las muestras PLC-6, PLC-7, PLC-8, PLC-9 y PLC-10. 40

5.7. Fases identificadas en la muestra PLC-6. 41

5.8. Fases identificadas en la muestra PLC-7. 42

5.9. Fases identificadas en la muestra PLC-8. 43

5.10. Fases identificadas en la muestra PLC-9. 44

5.11. Fases identificadas en la muestra PLC-10. 45

5.12. Refinamiento Rietveld para la muestra PLC-6. 47

5.13. Refinamiento Rietveld para la muestra PLC-7. 48

5.14. Refinamiento Rietveld para la muestra PLC-8. 49
5.15. Refinamiento Rietveld para la muestra PLC-9. 50
5.16. Refinamiento Rietveld para la muestra PLC-10. 51
5.17. Perfiles de difracción de las muestras PDM3 de pigmento y enlucido. 53
5.18. Perfiles de difracción de la muestra de pigmento PMO-Blanco (superior) y de su enlucido asociado (inferior) . 54
5.19. Fases identificadas en la muestra PDM3-Blanco. 55
5.20. Fases identificadas en la muestra PDM3-Rojo. 56
5.21. Fases identificadas en la muestra PDM3-Enlucido. 57
5.22. Fases identificadas en la muestra PMO-Blanco (pigmento blanco). 58
5.23. Fases identificadas en la muestra PMO-Enlucido. 59
5.24. Refinamiento Rietveld para la muestra PDM3-Blanco. 61
5.25. Refinamiento Rietveld para la muestra PDM3-Rojo. 62
5.26. Refinamiento Rietveld para la muestra PDM3-Enlucido. 63
5.27. Refinamiento Rietveld para la muestra PMO-Blanco. 64
5.28. Refinamiento Rietveld para la muestra PMO-Enlucido. 65

LISTA DE TABLAS

Pág.

1. Codificación de muestras. 37

2. Fases identificadas en las muestras de cerámica. 46

3. Porcentaje en peso de las fases determinado por refinamiento Rietveld. 52

4. Factores R del refinamiento. 52

5. Fases identificadas en las muestras de pigmento y en sus enlucidos asociados, de los Períodos Chimú y Moche. 60

6. Porcentaje en peso de las fases determinadas en las muestras de pigmentos y enlucidos de los Períodos Chimú y Moche, mediante el método de Rietveld. 66

7. Factores R de referencia de la calidad de refinamiento. 67

REFERENCIAS

[1] M. Ion, S. Teodorescu, I. Fierăscu, R. Bunghez and D. Turcanu C. *Ceramic Materials Based on Clay Minerals in Cultural Heritage Study* (2016). DOI: 10.5772/61633.

[2] V. K. Pecharsky & P. Y. Zavalij. *Fundamentals of Podwer Diffaction and Structural Characterization of Materials,* 1st Ed. New York: Springer, 2003. ISBN 0-387-2456-7.

[3] M. Martínez. *Cristalografía.* Departamento de Cristalografía y Biología Estructural, Instituto de Química Física Rocasolano. http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/ (Accesado en Febrero del 2019).

[4] N. Ashcroft & N. Mermin, Cornell University. *Solid State Physics*. Ed. Saunders College Publishing, Fort Worth, 1976. ISBN: 0-03-083993-9.

[5] C. Hammond. *The Basics of Crystallography and Diffraction*. International Union of Crystallography book series*,* 3st Ed. New York: Oxford university press, 2009. ISBN 978–0–19–954645–9.

[6] C. Giacovazzo. *Fundamentals of Crystallography*, 2nd. Ed. Oxford University Press, Oxford, 2002.

[7] B. D. Cullity. *Elements of X-RAY DIFFRACTION.* 2nd Ed. USA: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978. ISBN 0-201-01174-3.

[8] M. S. Tite, Research Laboratory for Archaeology and the History of Art, Dyson Perrins Building, South Parks Road, Oxford OX1 3QY, UK. *Ceramic production, provenance and use - a review.* Archaeometry 50, 2 (2008) 216–231. DOI: 10.1111/j.1475-4754.2008.00391.x.

[9] L. A. Galeano, Tesis Doctoral. Salamanca, Universidad de Salamanca, 2011: *Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn.*

[10] R. E. Grim. *Applied clay mineralogy*. Editorial: New York , Toronto : McGraw-Hill Book, 1962.

[11] R. E. Grim. *Clay mineralogy*. New York: McGraw-Hill BOOK COMPANY, INC. 1953.

[12] López, Antonio J. *MANUAL DE EDAFOLOGÍA*. Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola de la Universidad de Sevilla. Material de clase, CURSO 2005-2006. http://files.infoagroconstanza.webnode.es/200000017c2dccc3d62/edafologia%20del%20suel.pdf. (Accesado en Febrero del 2019).

[13] E. García. *Las Arcillas: Propiedades y Usos.* http://campus.usal.es/~delcien/doc/GA.pdf. (Accesado en Junio del 2018).

[14] E. Rocha. *Introducción a los materiales cerámicos*. Ciudad de México: Ed. UAM Azcapotzalco, 2005.

[15] H. H. Murray. *Applied clay mineralogy: "Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays".* Ed. Elsevier, Amsterdam, 2007. ISBN-13: 978-0-444-51701-2.

[16] M. M. Moore & R. C. Reynolds Jr., *X ray Diffraction and the identification and Analysis of Clay Minerals*, 2nd Ed. Oxford University Press, 1997.

[17] Página web de Edafología del Departamento de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Granada, España. http://edafologia.ugr.es/index.htm. (Accesado en Junio del 2019).

[18] R.C. Mackenzie, 1959. *The Classification and Nomenclature of Clay Minerals*. Clay Minerals Bulletin, vol. 4, no. 21, pp. 52–66. DOI: 10.1180/claymin.1959.004.21.05.

[19] S. W. Bailey, Chairman. Department of Geology and Geophysics, University of Wisconsin-Madison. *Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals.* Am. Min. Volume 65, pages 1-7, 1980.

[20] The Clay Minerals Society, Report of the Clay Minerals Society Nomenclature Committee: *Revised classification of clay materials.* Clays and Clay Minerals, Vol. 39, No. 3, pp. 333-335, 1991.

[21] Callister William D. Jr. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Department of Materials Science and Engineering. The University of Utah. Barcelona: Ed. Reverté, S.A, ca. 1995.

[22] Burst, J. F. (1991). *The application of clay minerals in ceramics.* Applied Clay Science, 5(5-6), 421–443. DOI:10.1016/0169-1317(91)90016-3.

[23] R. Guinebretière. *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials.* London: ISTE Ltd., 2007. ISBN 13: 978-1-905209-21-7.

[24] E. Lifshin. *X-ray Characterization of Materials.* New York: Wiley-VCH, 1999. ISBN 3-527-29657-3.

[25] W. Clegg. et al. *Crystal Structure Analysis: "Principles and Analysis".* International Union of Crystallography book series, 2nd Ed. New York: Oxford University Press, 2009. ISBN 978-0-19-921947.

[26] R.E. Dinnebier & S.J.L. billinge. *Powder Diffraction: "Theory and Practice".* Published by The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008. ISBN: 978 0 85404 231 9.

[27] M. Birkholz. *Thin film analysis by X-ray scattering.* 2006, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN-10: 3-527-31052-5.

[28] J. H. Reibenspies & N. Bhuvanesh. *Principles and Applications of Powder Diffraction.* Oxford: John Wiley & Sons , 2008. ISBN-13: 978-1-4051-6222-7.

[29] J.N. Mendoza, Tesis de Licenciatura. Lima, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 1998: *Determinación cualitativa y cuantitativa de fases cristalinas usando métodos analíticos y computacionales*.

[30] R. A. Young. *The Rietveld Method.* International Union of Crystallography book series, 5th Ed. New York: Oxford University Press, 2002. ISBN 0-19-855912-7.

[31] V. J. Esteve Cano. *El método de Rietveld,* publicacions de la Universitat Jaume I, Cataluña. Ed. INO Reproducciones S.A, 2006. ISBN: 84-8021-575-5.

[32] Luisa Ramón García. Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México. *Introducción al Método Rietveld*, 2007.

[33] S. Petrick C & R. Castillo B. Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería. *Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas*, 2007.

[34] R. A. Young & D. B. Wiles. *Profile Shape Funtions in Rietveld Refinements.* J. Appl. Cryst. (1982). 15, 430-438.

[35] Toby, B. H. (2006). *R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?* Powder Diffraction, 21(01), 67–70. DOI:10.1154/1.2179804.

[36] J. Kaduk, & J.Reid (2011*). Typical values of Rietveld instrument profile coefficients.* Powder Diffraction - POWDER DIFFR. 26. 88-94. 10.1154/1.3548128.

[37] H. M. Rietveld. *A Profile Refinement Method for nuclear and Magnetic*. J.Appl. Cryst. 2, 65-71

[38] L.B. McCusker, R. V. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer and P. Scardi, *Rietveld refinement guidelines*, J. Appl. Cryst. (1999), 32, 36-50.

[39] D.L. Bish & S.A. Howard. *Quantitative phase analysis using the Rietveld method*. J. Appl. Cryst. 1988. 21, 86-91.

[40] J. D. Fletcher & D.W. Golightly. *The determination of 28 Elements in Whole Coal by Direct-Current Arc Spectrography.* DEPARTMENT OF THE INTERIOR U. S. GEOLOGICAL SURVEY, Open-File Report 85-204.

[41] International Center for Diffraction Data. *Powder Diffraction File Databases.* https://www.icdd.com/pdf-product-summary/.

[42] Daniel Chateigner et al. *Crystallography Open Database.* http://www.crystallography.net/cod/.

[43] Downs, R.T. & Hall-Wallace, M. (2003). *The American Mineralogist Crystal Structure Database*. http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php.

[44] Russian Foundation of Basic Research, Institute of Experimental Mineralogy Russian Academy of Sciences. *Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues.* http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php.

[45] BRUKER ADVANCED X-RAY SOLUTIONS. *Diffractplus TOPAS/TOPAS R/TOPAS P Version3.0 Technical Reference, User´s manual.* © 2003 - 2005 BRUKER AXS GmbH, Karlsruhe, West Germany.