



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Dirección General de Estudios de Posgrado

Facultad de Ciencias Físicas

Unidad de Posgrado

**Pintura mural del sitio Pampa La Cruz y su
conservación: un estudio por difracción de rayos-X y
refinamiento estructural por el método de Rietveld**

TESIS

Para optar el Grado Académico de Magíster en Física con
mención en Física del Estado Sólido

AUTOR

Esteban Elvis ASTO RAMOS

ASESOR

Dra. Elvira Leticia ZEBALLOS VELÁSQUEZ

Lima, Perú

2022



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.

Referencia bibliográfica

Asto, E. (2022). *Pintura mural del sitio Pampa La Cruz y su conservación: un estudio por difracción de rayos-X y refinamiento estructural por el método de Rietveld*. [Tesis de maestría, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Unidad de Posgrado]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

Metadatos complementarios

Datos de autor	
Nombres y apellidos	Esteban Elvis Asto Ramos
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	73197002
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0003-4366-6091
Datos de asesor	
Nombres y apellidos	Elvira Leticia Zeballos Velásquez
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	06300389
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0002-5957-1639
Datos del jurado	
Presidente del jurado	
Nombres y apellidos	Galo Patiño Camargo
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	09458366
Miembro del jurado 1	
Nombres y apellidos	Juan Carlos González González
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	00489197
Miembro del jurado 2	
Nombres y apellidos	Óscar Gabriel Prieto Burmester
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	41183323
Datos de investigación	

Línea de investigación	A.2.1.2. Arqueometría A.2.1.6. Cristalografía y Sistemas Cristalinos Bidimensionales.
Grupo de investigación	Laboratorio de Cristalografía, Edafología, Arqueometría y Nuevos Materiales - CEANUM
Agencia de financiamiento	Perú. Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica- CONCYTEC y Banco Mundial. “Mejoramiento y Ampliación de los Servicios del Sistema Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica” 8682-PE. 07-2018-FONDECYT-BM-IADT-MU.
Ubicación geográfica de la investigación	Muestreo Sitio Arqueológico Pampa La Cruz País: Perú Departamento: La Libertad Provincia: Trujillo Distrito: Huanchaco Centro poblado: Centro poblado Las Lomas Latitud: -8.085064 Longitud: -79.120433 Medidas de difracción de rayos X y análisis de las medidas Edificio: Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Laboratorio de Cristalografía, Edafología, Arqueometría y Nuevos Materiales País: Perú Departamento: Lima Provincia: Lima Distrito: Lima Latitud: -12.059205 Longitud: -77.081438
Año o rango de años en que se realizó la investigación	2019 - 2021
URL de disciplinas OCDE	Física de la materia condensada https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.03.02



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

Universidad del Perú. Decana de América

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

UNIDAD DE POSGRADO

**ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS EN LA MODALIDAD VIRTUAL
PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAGISTER EN FÍSICA
CON MENCIÓN EN FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO**

Siendo las 17:00 horas del 29 de noviembre de 2022, en la Sala de Sesión Virtual de la Unidad de Posgrado de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, se reunieron los siguientes miembros del Jurado Examinador:

Dr. Galo Patiño Camargo	(Presidente)
Dr. Juan Carlos González González	(Miembro externo)
Dr. Óscar Gabriel Prieto Burmester	(Miembro externo)
Dra. Elvira Leticia Zeballos Velásquez	(Asesora)

Para la sustentación oral y pública de la tesis para optar el Grado Académico de Magister en Física con mención en Física del Estado Sólido, del Bachiller Esteban Elvis Asto Ramos con código de matrícula N°19137007.

Después de darse lectura al expediente de Grado, en el que consta haberse cumplido con todas las disposiciones reglamentarias, los señores miembros del Jurado Examinador, atendieron a la exposición de la tesis titulada:

“Pintura mural del sitio Pampa La Cruz y su conservación: un estudio por difracción de rayos-X y refinamiento estructural por el método de Rietveld”

Concluida la exposición del candidato y luego de las preguntas de rigor por parte del Jurado Examinador, el presidente y los miembros del Jurado Examinador pasaron a otra sala virtual para la deliberación y calificación por parte del Jurado.

Al término de la deliberación, el Dr. Galo Patiño Camargo invitó a los miembros del Jurado Examinador a pasar a la Sala de Sesión Virtual, para dar lectura al resultado de la deliberación. Obteniendo como resultado la calificación de:

19	DIECINUEVE	EXCELENTE
(NÚMERO)	(LETRAS)	(ESCALA)

A continuación, el Presidente del Jurado Examinador entrega el Acta de Sustentación de Tesis a la Unidad de Posgrado, para continuar el trámite correspondiente para obtener el Grado Académico de Magister en Física con mención en Física del Estado Sólido, del Bachiller Esteban Elvis Asto Ramos.

Siendo las 18:41 horas, se levantó la sesión.



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS


Universidad del Perú. Decana de América
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
UNIDAD DE POSGRADO

Los miembros del Jurado Examinador suscriben el Acta de sustentación de tesis en la Ciudad de Lima, a los 29 días del mes de noviembre de 2022.

Acta de Sustentación de Tesis del Bachiller Esteban Elvis Asto Ramos.



Dr. Galo Patiño Camargo
Presidente



Dr. Juan Carlos González González
Miembro externo



Dr. Óscar Gabriel Prieto Burmester
Miembro externo



Dra. Elvira Leticia Zeballos Velásquez
Asesora

Datos de la plataforma virtual institucional del acto de sustentación:

Unirse a la reunión Zoom:

<https://us06web.zoom.us/j/83309750308?pwd=Z2NkbGZRbXMvZE1ESnpgQTcxaG0vQT09>

ID de reunión: 833 0975 0308

Código de acceso: 634606

Grabación archivada en:

https://drive.google.com/drive/folders/1DRN8Xi_xBJIAwzu0cd3cV_IC_0UkqAKS?usp=sharing

CALIFICACIÓN OBTENIDA:

19 (diecinueve) "Excelente"



UNMSM

Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América
Facultad de Ciencias Físicas
Vicedecanato de Investigación y Posgrado
Unidad de Posgrado
“Año del Fortalecimiento de la Soberanía Nacional”

INFORME DE EVALUACIÓN DE ORIGINALIDAD

1. Facultad de Ciencias Físicas
2. Unidad de Posgrado
3. Director de la Unidad de Posgrado
4. Dr. Rojas Acuña, Joel
5. Srta. Malpartida Joaquín, Gabi Mónica
6. Tesis para optar el Grado Académico de Magíster en Física con mención en Física del Estado Sólido:
“Pintura mural del sitio Pampa La Cruz y su conservación: un estudio por difracción de rayos-X y refinamiento estructural por el método de Rietveld”
7. Asto Ramos, Esteban Elvis
8. Fecha de recepción: **08 / 02 / 2022**
9. Fecha de aplicación del programa: **08 / 02 / 2022**
10. Software utilizado: **Turnitin**
11. Configuración del programa detector de similitudes:
 - Excluye textos entrecorridos
 - Excluye bibliografía
 - Excluye cadenas menores a 40 palabras
12. Porcentaje de similitud: **7% (Siete por ciento)**
13. Fuentes de las similitudes encontradas:
 - [1] repository.eafit.edu.co
 - [2] Elvira Zeballos-Velásquez, Véronique Wright, Leopoldo Suescun, Esteban Asto. “Análisis arqueométrico de pigmentos del sitio arqueológico Tambo Colorado por difracción de rayos X sincrotrón”, Matéria (Rio de Janeiro), 2019
 - [3] docplayer.es
 - [4] webdeptos.uma.es
 - [5] revistaeciperu.com
 - [6] repositorio.uam.es
 - [7] eprints.uanl.mx
 - [8] alicia.concytec.gob.pe
 - [9] eprints.ucm.es
 - [10] bdigital.unal.edu.co
14. Observaciones: **ninguna**
15. Calificación de originalidad:
 - Documento cumple con los criterios de originalidad, sin observaciones.
16. Lima, 08 de febrero del 2022.



Firmado digitalmente por ROJAS
ACUNA Joel FAU 20148092282 soft
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 09.02.2022 13:59:18 -05:00



Dr. Joel Rojas Acuña
Director de la Unidad de Posgrado
Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Nacional Mayor de San Marcos

JRA/gmj

Este trabajo está dedicado a mi familia y a Diana por su apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimiento especial para la Dra. Elvira Zeballos Velásquez, mi asesora de tesis, por su tiempo, conocimiento y apoyo brindado en la realización de este trabajo.

Las excavaciones arqueológicas desarrolladas en 2018, donde se halló la primera evidencia de pinturas murales en Huanchaco, fueron auspiciadas por la National Geographic Society, Grant # 305R-18. Esta investigación ha sido financiada por el Proyecto Concytec – Banco Mundial “Mejoramiento y Ampliación de los Servicios del Sistema Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica” 8682-PE, a través de su unidad ejecutora ProCiencia [contrato número 07-2018-FONDECYT-BM-IADT-MU. Agradecemos a los conservadores Victor Fernandez y Andres Shiguekawa, quienes dieron las direcciones para la conservación de las pinturas murales y enlucidos, tanto en campo como posteriormente en la discusión sobre los elementos pertinentes de estudio en las muestras.

Esta investigación fue desarrollada en el marco del Proyecto de Investigación “Caracterización arqueométrica de la policromía mural y de las cerámicas del sitio Pampa La Cruz por técnicas de rayos X y refinamiento Rietveld: contribuyendo a su conservación”, de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (RR N° 01686-R-20 del 14/08/2020, con código de proyecto B20130291).

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.

También agradecer a los profesores de la unidad de postgrado de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos que me brindaron sus conocimientos y consejos durante los años que duró la maestría.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABLAS	xii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I ESTRUCTURA CRISTALINA DE LAS ARCILLAS	8
1.1 Información estructural de las arcillas	9
1.2 Clasificación de las arcillas	10
1.3 Carga Laminar	11
1.4 Minerales asociados	12
CAPÍTULO II DIFRACCIÓN DE RAYOS X	13
2.1 Generación de rayos X convencional	14
2.2 Generación de rayos X sincrotrón	15
2.3 Interacción de los rayos X con la materia	18
2.4 Difracción de rayos X. Generalidades	19
CAPÍTULO III FACTORES QUE INFLUYEN EN LA FORMA Y EN LA INTENSIDAD DE LOS PICOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X	21
3.1 Forma de los picos de difracción de rayos X	22
3.1.1 Fuente de rayos X	23
3.1.2 Rendija de recepción	23
3.1.3 Error de muestra plana	24
3.1.4 Transparencia de la muestra	26
3.1.5 Divergencia Axial	26
3.1.6 Difractómetro desenfocado	27
3.2 Intensidad del haz de rayos X	30
3.2.1 Background	31
3.2.2 Factor de estructura	32
3.2.3 Factor de ocupancia	32

3.2.4	Factor de temperatura	32
3.2.5	Factor de dispersión atómico	34
3.2.6	Factor de multiplicidad	34
3.2.7	Factor de Lorentz	35
3.2.8	Factor de polarización	35
3.2.9	Factor de absorción	36
3.2.10	Orientación Preferencial	37
3.2.11	Función de la forma de pico	39
CAPÍTULO IV	ANÁLISIS DEL PERFIL DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X	41
4.1	Identificación de fases cristalinas	42
4.2	Método de Rietveld	42
4.2.1	Factores de calidad de refinamiento	43
4.3	Análisis cuantitativo en el método de Rietveld	45
CAPÍTULO V	REFINAMIENTO DE LAS INTENSIDADES DE LOS PICOS DE DIFRACCIÓN CONSIDERANDO EL EFECTO DE ASIMETRÍA	48
CAPÍTULO VI	PROCESO EXPERIMENTAL	56
6.1	Preparación de la muestra	57
6.1.1	Muestreo	57
6.1.2	Extracción de los pigmentos y enlucidos, pulverizado y tamizado	59
6.2	Medidas de difracción de rayos X convencional	62
6.2.1	Medidas de difracción de rayos X de la muestra patrón	62
6.2.2	Medidas de difracción de rayos X de las muestras de pigmento y enlucido	65
CAPÍTULO VII	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	66
7.1	Identificación de las fases cristalinas	67
7.2	Refinamiento estructural por el método de Rietveld	73

CAPÍTULO VIII	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	92
REFERENCIAS		95
ANEXO 1	PUBLICACIÓN	101
ANEXO 2	CONVOLUCIÓN	102
ANEXO 3	TABLA INTERNACIONAL DE CRISTALOGRAFÍA (VOLUMEN A)	103
ANEXO 3	INFORMACIÓN CRISTALOGRÁFICA DE LAS FASES CRISTALINAS	114

RESUMEN

En el sitio arqueológico Pampa La Cruz (ubicado en el departamento de La Libertad, provincia de Trujillo, distrito de Huanchaco), se realizaron trabajos de excavación arqueológicas durante el año 2018 y 2019, registrando evidencias de pinturas de mural del Periodo Moche. Con el objetivo de preservar y conservar los murales de este importante sitio se buscó determinar la presencia de posibles agentes degradantes en estos murales. Para ello se analizó la composición mineralógica de los pigmentos y enlucidos asociados de uno de los murales (Mural 1), a partir de muestreos periódicos durante el tiempo de exposición del mural al medio ambiente por 6 meses.

En el presente trabajo se presenta resultados del estudio del pigmento blanco y su enlucido asociado, aplicando la técnica de difracción de rayos X según el método del polvo. El análisis de los resultados fue realizado mediante el método de Rietveld, lo cual permitió confirmar la identificación de fases previamente realizada, así como determinar el porcentaje en peso de cada fase.

En el pigmento blanco fueron identificadas fases de cuarzo y arcillas (calcita, albita, andesina, moscovita, ortoclasa, andalucita, clorita, hornblenda, caolinita y yeso); también fue identificada fase de halita (sal). En los enlucidos fueron identificadas fases de illita, yeso, cuarzo, calcita, andesina, albita, moscovita, ortoclasa, andalucita, clorita, halita, hornblenda y caolinita.

La coloración blanca de los pigmentos investigados se debería principalmente a la presencia de calcita y yeso en las muestras. La presencia de halita tanto en pigmentos como en enlucidos, en mayor porcentaje en los primeros que en los segundos, se debería a que la sal actúa como un factor externo de contaminación, debido a la ubicación del sitio arqueológico muy próximo al mar. El corto período de tiempo de muestreo no permite visualizar acumulación de halita en el pigmento; esto se debería a que este período de tiempo no resulta significativo estadísticamente.

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

ABSTRACT

At the Pampa La Cruz archaeological site (located in the department of La Libertad, Trujillo province, Huanchaco district), archaeological excavation work was carried out during 2018 and 2019, recording evidence of mural painting from the Moche Period. In order to preserve and conserve the murals of this important site was sought determine the presence of possible degrading agents in these murals. For this reason, mineralogical composition of the pigments and associated plasters of one mural (Mural 1) was analyzed, by periodic sampling during the exposure period of the mural to the environment for 6 months.

In the present work, results of the study of the white pigment and its associated plaster are presented, applying the X-ray diffraction technique according of the powder diffraction. The analysis of the results was carried out using the Rietveld method, which allowed confirming the identification of phases previously carried out as well as determining the weight percentage of each phase.

In the white pigment, quartz and clays phases were identified (calcite albite, andesine, muscovite, orthoclase, andalusite, chlorite, hornblende, kaolinite and gypsum); halite (salt) phase was also identified. Illite, gypsum, quartz, calcite, andesine, albite, muscovite, orthoclase, andalusite, chlorite, halite, hornblende and kaolinite phases were identified in the plasters.

The white coloration of the investigated pigments would be mainly due to the presence of calcite and gypsum in the samples. The presence of halite in both pigments and plasters, in a higher percentage in the former than in the latter, is due to the fact that salt act as an external contamination factor, due to the location of the archaeological site very close to the sea. The short period of sampling time does not allow to visualize accumulation of halite in the pigment, this is because this period of time is not statistically significant.

Keywords: pigment, clay, X-ray diffraction, Rietveld method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación geográfica del sitio arqueológico Pampa La Cruz.	2
Figura 2. Vista aérea del sitio arqueológico Pampa la Cruz.	2
Figura 3. Pinturas murales del Período Moche en Pampa La Cruz.	3
Figura 4. Ubicación del Mural 1 en el plano del sitio arqueológico Pampa La Cruz.	4
Figura 5. Vista transversal parcial del Mural 1, donde se puede distinguir el enlucido y el pigmento del mural.	5
Figura 6. a) Hoja tetraédrica y b) hoja octaédrica.	9
Figura 7. Estructura laminar a) tipo TO: caso de la caolinita; b) tipo TOT: caso de la moscovita.	10
Figura 8. Estructura laminar de: a) montmorillonita; b) clorita.	11
Figura 9. a) Tubo de rayos X sellado a alto vacío; b) partes internas principales de un tubo de rayos X.	14
Figura 10. Espectro característico generado por un metal ánodo dentro de un tubo de rayos X.	15
Figura 11. Laboratorio de Luz Sincrotrón SIRIUS ubicado en Campinas, Sao Paulo-Brasil.	16
Figura 12. Estructura de un generador de radiación sincrotrón: 1) cañón de electrones; 2) Acelerador Lineal; 3) Acelerador cíclico; 4) Anillo de almacenamiento; 5) Línea de luz.	17
Figura 13. Dispersión de rayos X por una red unidimensional.	19
Figura 14. Ilustración de la geometría de difracción de Bragg.	20
Figura 15. Geometría Bragg-Brentano para la difracción de rayos X en un difractómetro convencional.	22

Figura 16. Función de modelamiento instrumental de la rendija de recepción.	24
Figura 17. Enfoque en un difractómetro de rayos X de polvo.	25
Figura 19. Focalización del fenómeno de difracción.	28
Figura 20. Curvas de contribución instrumental a la forma del pico de difracción.	29
Figura 21. (a) Difractograma obtenido con un difractómetro Bruker D8-Focus; (b) difractograma obtenido con la línea de luz 11-BM del APS.	51
Figura 22. Pico más intenso de la sodalita: (a) usando difractómetro Bruker D8-Focus; (b) usando la línea de luz 11-BM del APS.	52
Figura 23. Refinamiento Rietveld del difractograma obtenido con el difractómetro Bruker D8-Focus.	53
Figura 24. Refinamiento Rietveld del difractograma obtenido con el equipo de la APS 11-BM.	54
Figura 25. Pigmentos de color rojo, negro y blanco sobre el Mural 1.	57
Figura 26. Detalle de los pigmentos depositados directamente sobre piedra.	58
Figura 27. Extracción de los fragmentos de mural.	58
Figura 28. Empaquetamiento de los fragmentos de mural en papel de aluminio.	59
Figura 29. Almacenamiento de las muestras en recipientes de plástico.	59
Figura 30. Muestras de fragmento de mural recolectadas para la extracción de pigmentos y enlucidos.	61
Figura 31. Pulverización de las muestras usando mortero de ágata.	61
Figura 32. Difractómetro SHIMADZU XRD-7000.	62
Figura 33. Resultado del refinamiento de Rietveld de la muestra patrón SRM 640e (polvo de silicio).	64

- Figura 34.** Identificación de las fases cristalinas en la muestra PB-12 (Qz: Cuarzo; Ys: Yeso; Ha: Halita; Ands: Andesina, Ab: Albita; Mos: Moscovita; Clt: Clorita; Hor: Hornblenda; Cao: Caolinita; Anl: Andalucita, Or: Ortoclasa; Cac: Calcita). 68
- Figura 35.** Identificación de las fases cristalinas en la muestra PB-12-E (Qz: Cuarzo; Ys: Yeso; Ha: Halita; Ands: Andesina, Ab: Albita; Mos: Moscovita; Clt: Clorita; Hor: Hornblenda; Cao: Caolinita; Anl: Andalucita, Or: Ortoclasa; Cac: Calcita). 69
- Figura 36.** Resultado del refinamiento Rietveld (ignorando el efecto de asimetría) de las muestras PB-12 y PB-12-E. En azul se muestra el perfil de difracción experimental, en rojo el perfil de difracción teórico o calculado y en gris la diferencia entre ambos. 74
- Figura 37.** Resultado del refinamiento Rietveld (incluyendo el efecto de asimetría) de las muestras PB-12 y PB-12-E. 77
- Figura 38.** Resultados del refinamiento Rietveld respecto a las muestras de pigmento, considerando el efecto de asimetría. 81
- Figura 39.** Resultados del refinamiento Rietveld respecto a las muestras de enlucido, considerando el efecto de asimetría. 82
- Figura A.1:** Descripción del grupo espacial del sistema monoclinico. 104
- Figura A.2:** Nomenclatura del grupo espacial. 105
- Figura A.3:** Posiciones de Wyckoff. 112

LISTA DE TABLAS

TABLA 1. Parámetros S/L y H/L de asimetría por divergencia axial.	55
TABLA 2. Relación de los pigmentos blancos y enlucidos estudiados en este trabajo.	60
TABLA 3. Condiciones de medida de DRX.	63
TABLA 4. Parámetros S/L y H/L de asimetría por divergencia axial correspondientes a la muestra patrón SRM 640e.	65
TABLA 5. Fases identificadas en las muestras PB-12, PB-12-E, PB-21 y PB-21-E.	70
TABLA 6. Fases identificadas en las muestras PB-22, PB-22-E, PB-45 y PB-45-E.	71
TABLA 7. Fases identificadas en las muestras PB-46 y PB-46-E.	72
TABLA 8. Porcentaje en peso de las fases identificadas.	75
TABLA 9. Criterios de calidad del refinamiento.	75
TABLA 10. Porcentaje en peso de las fases identificadas.	78
TABLA 11. Criterios de calidad del refinamiento.	78
TABLA 12. Cuadro comparativo de los porcentajes en peso de las muestras PB-12 y PB-12-E, para ambos casos (SIEA, IEA), obtenidos por refinamiento.	79
TABLA 13. Porcentaje en peso de las fases identificadas en los pigmentos.	83
TABLA 14. Porcentaje en peso de las fases identificadas en los enlucidos.	84
TABLA 15. Criterios de calidad de refinamiento.	85
TABLA 16. Cuadro comparativo de los porcentajes en peso de las fases de los pigmentos de mural con las de su respectivo enlucido.	87
TABLA 17. Cuadro comparativo de los porcentajes en peso de las fases de los pigmentos de mural con las de su respectivo enlucido.	88

TABLA 18. Cuadro comparativo de los porcentajes en peso de las fases del pigmento de mural con las de su respectivo enlucido.	89
TABLA 19: Resultados del porcentaje en peso de fases identificadas en pigmento blanco del sitio arqueológico Huaca de La Luna, obtenidos en estudio anterior [10].	109
TABLA 20. Resultados del porcentaje en peso de las fases identificadas en muestras geológicas provenientes de los valles de Virú, Río Seco y Moche, obtenidos en estudio anterior [74] por refinamiento Rietveld.	111
TABLA A.1: Información necesaria y simbología para describir las operaciones de simetría.	109
TABLA A.2. Secuencia de los generadores para las clases cristalinas	111

INTRODUCCIÓN

A lo largo de la costa norte peruana existe gran número de sitios arqueológicos con arquitectura hecha de barro. Durante los últimos 30 años se han realizado extensas excavaciones en varios sitios monumentales, y se ha registrado la presencia de alto-relieves y pinturas murales policromas hechas con pigmento de origen orgánico y mineral [1, 2]. Uno de estos sitios es Pampa La Cruz, el cual se encuentra a escasos 250m de la orilla del mar, sobre una terraza marina al borde del cauce de Río Seco, localizado en Huanchaco, provincia de Trujillo, departamento de La Libertad (Figura 1 y 2). Durante el año 2018 y 2019 se realizaron trabajos de excavación arqueológica, encontrando las primeras evidencias de pinturas murales del Período Moche en Huanchaco (Figura 3) [3]. Estas pinturas murales, las cuales no se encuentran en buen estado de preservación, representan dos guerreros ataviados con sus indumentarias y un prisionero desnudo en procesión con orientación de Oeste a Este. Los colores que se han podido determinar durante la intervención han sido el blanco, rojo, azul, amarillo, negro y marrón.

Por la importancia de este complejo arqueológico, uno de los grandes retos es preservar sus pinturas murales, frisos y pigmentos, para su estudio y puesta en valor. Investigadores peruanos y extranjeros han venido desarrollando conservación preventiva [1], pero poco se ha hecho para estudiar a un nivel arqueométrico la composición de estos materiales e identificar los agentes degradantes que afectan las pinturas murales y paredes de barro; sin embargo, ver casos recientes [4-10].



Figura 1. Ubicación geográfica del sitio arqueológico Pampa La Cruz [3].



Figura 2. Vista aérea del sitio arqueológico Pampa la Cruz (extraído de Google Earth).



Figura 3. Pinturas murales del Período Moche en Pampa La Cruz.
(© Programa Arqueológico Huanchaco)

El objetivo de este trabajo está referido al análisis de los agentes degradantes de la policromía del Mural 1 (Figura 4), para lo cual fue investigada la composición mineralógica de los pigmentos y enlucidos (capa de barro donde se deposita el pigmento) (Figura 5) empleados en la realización de las pinturas murales, de acuerdo a un protocolo experimental con técnicas estructurales como la difracción de rayos X (DRX) [11, 12]. Las medidas de DRX fueron analizadas a partir del modelamiento de la intensidad de los picos de difracción, aplicando el método de Rietveld [13, 14].

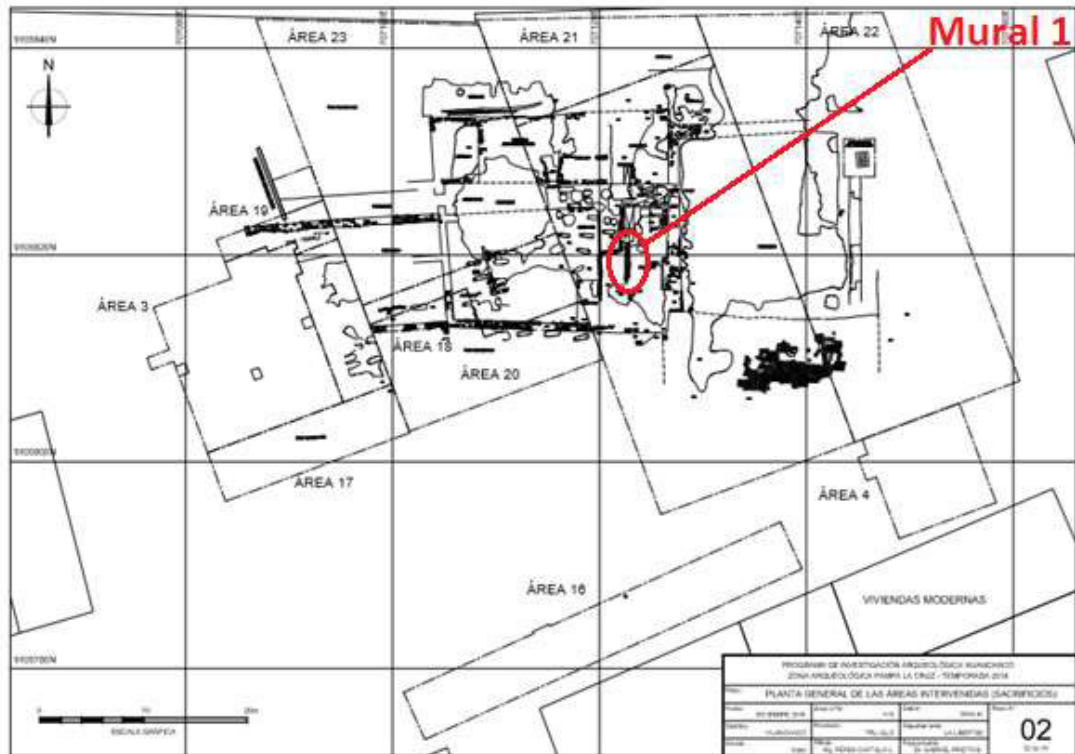


Figura 4. Ubicación del Mural 1 en el plano del sitio arqueológico Pampa La Cruz [3].



Figura 5. Vista transversal parcial del Mural 1, donde se puede distinguir el enlucido y el pigmento del mural. (© Programa Arqueológico Huanchaco)

En función de este objetivo general, se planteó los siguientes objetivos específicos:

1. Determinar la composición mineralógica de los pigmentos y enlucidos empleados en las pinturas murales, mediante la técnica de Difracción de rayos X.
2. Determinar el porcentaje en peso de las fases identificadas y sus parámetros estructurales, a partir de la evaluación de los perfiles de difracción de rayos X por refinamiento estructural mediante el Método de Rietveld.
3. Determinar la presencia y el tipo de sales que afectan las pinturas murales y los enlucidos de barro de la estructura ceremonial Moche, recientemente halladas en Huanchaco.

Buscando maximizar la validez y confiabilidad de la información obtenida y para reducir los errores en los resultados, se siguió el siguiente procedimiento metodológico:

1. Muestreo: recolección *in situ* de las muestras a investigar.
2. Catalogación: clasificación y catalogación de todas las muestras.
3. Colecta de pigmentos: separación entre los pigmentos y sus enlucidos.
4. Preparación de las muestras de pigmentos y enlucidos: mediante pulverizado y tamizado para obtener muestras en polvo.
5. Medidas de DRX: medidas a alto ángulo, según la teoría cinemática de difracción, para el análisis de identificación de la composición de las muestras.
6. Modelamiento de la intensidad de los picos de difracción a partir de las medidas de DRX: modelamiento por refinamiento estructural mediante el Método de Rietveld, para la determinación cuantitativa de parámetros estructurales y del porcentaje en peso de cada fase identificada.

Esta metodología pretende contribuir con la investigación científica de materiales arqueológicos, dentro de lo que actualmente constituye la Arqueometría.

El presente trabajo es presentado en ocho capítulos, como se detalla a continuación:

En el Capítulo I se aborda la teoría sobre estructura cristalina de arcillas, componentes comúnmente presentes en la materia prima utilizada para la preparación de pigmentos y enlucidos.

En el Capítulo II se presenta la base teórica de la técnica de difracción de rayos X, con una breve referencia a la generación de los rayos X.

En el Capítulo III son explicados los factores que influyen en la intensidad y forma de picos de difracción, resaltando la contribución instrumental y su influencia en la asimetría de los picos.

El capítulo IV abarca el desarrollo teórico del análisis cualitativo (Método de Hanawalt) y cuantitativo (Método de Rietveld), complementados con métodos computacionales para la determinación cualitativa y cuantitativa de la composición mineralógica de los materiales.

En el capítulo V se hace un análisis comparativo de la asimetría producida en las medidas de difracción de rayos X, con radiación convencional y con radiación sincrotrón, de una muestra de sodalita en polvo. El análisis es realizado por el método de Rietveld.

En el capítulo VI se desarrolla la parte experimental del trabajo.

En el capítulo VII se presenta los resultados y su discusión.

El Capítulo VIII presenta las conclusiones y perspectivas del estudio realizado.

En la sección Anexos se presenta información estructural de las fases investigadas. También se incluye información contenida en las Tablas Internacionales de Cristalografía, utilizada en este trabajo para el refinamiento estructural por el método de Rietveld. Asimismo, se presenta las publicaciones de los resultados obtenidos en la presente investigación.

Este trabajo de tesis fue desarrollado en el marco de los siguientes proyectos de investigación, llevados a cabo por el Laboratorio de Cristalografía y el Grupo de Investigación de Cristalografía, Edafología, Arqueometría y Nuevos Materiales (CEANUM):

1. Esta investigación ha sido financiada por el Proyecto Concytec - Banco Mundial “Mejoramiento y Ampliación de los Servicios del Sistema Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica” 8682-PE, a través de su unidad ejecutora ProCiencia [contrato número 07-2018-FONDECYT-BM-IADT-MU].
2. Programa Arqueológico Huanchaco, dirigido por el Dr. Oscar Gabriel Prieto Burmester, arqueólogo del Departamento de Antropología, Universidad de Florida-USA y Miembro Adjunto Externo del Grupo de Investigación CEANUM de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM.
3. Proyecto de Investigación de la Facultad de Ciencias Físicas-UNMSM “*Pigmentos arqueológicos: un análisis estructural y microestructural por difracción de rayos X y refinamiento Rietveld*”, dirigido por la Dra. Elvira Leticia Zeballos Velásquez.

**CAPITULO I:
ESTRUCTURA CRISTALINA DE
ARCILLAS**

La composición de muchos pigmentos está constituida por minerales y diversas arcillas. En general, las arcillas se encuentran en la naturaleza de forma cristalina y amorfa. En mineralogía se denomina grupo allofanita a las arcillas que pertenecen al tipo amorfo [15]. El presente estudio está enfocado en las arcillas con estructura cristalina, cuyas características son descritas a continuación.

1.1 Información estructural de las arcillas

La estructura base de las arcillas está conformada por hojas tetraédricas (T), octaédricas (O) y un espacio o región interlamina. Las hojas tetraédricas se forman por tetraedros compuestos por un catión en el centro (principalmente Si, Al y Fe) y por 4 oxígenos en los vértices, como se muestra en la Figura 6a. Las hojas octaédricas formadas por octaedros consisten de un catión central (usualmente Al, Fe y Mg) coordinado por 6 oxígenos en los vértices, como se ilustra en la Figura 6b. Además, tanto las hojas tipo T como las de tipo O pueden ser caracterizadas por medio de dos direcciones cristalográficas **a** y **b**, como se muestra en la Figura 6 [16, 17].

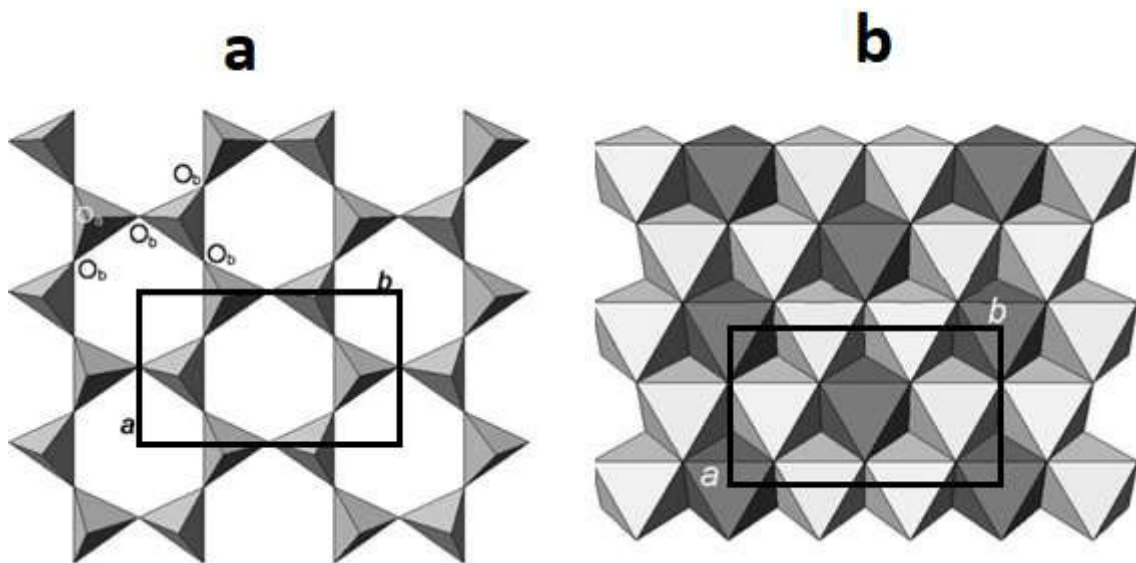


Figura 6. a) Hoja tetraédrica y b) hoja octaédrica [15].

1.2 Clasificación de las arcillas

Un criterio de clasificación de las arcillas es según el tipo de lámina; estas son generadas a partir del apilamiento de las hojas en la dirección normal al plano que forman. El primer tipo de lámina es TO o 1:1 (Figura 7a), el cual se genera a partir de una hoja tetraédrica y octaédrica; el segundo tipo es la lámina tipo TOT o 2:1 (Figura 7b), formada por dos hojas tetraédrica y una octaédrica entre estas. Las estructuras que contienen los seis sitios octaedrales ocupados son denominadas como trioctaedral. Si solo cuatro de los seis sitios octaedrales son ocupados, la estructura es referida como dioctaedral [17,18].

Dos características adicionales de la estructura de las arcillas es la distancia interlaminar: esta es la distancia mínima entre dos hojas consecutivas del mismo tipo (como en el caso que muestra la Figura 7a), más la región o espacio interlaminar (como en el caso que muestra la Figura 7b). La región interlaminar es la que existe entre dos láminas del mismo tipo, donde pueden alojarse cationes, moléculas de agua y, en algunos casos, hojas octaédricas (Figura 8); como consecuencia de ello se produce un aumento de la distancia interlaminar de toda la estructura [19, 20].

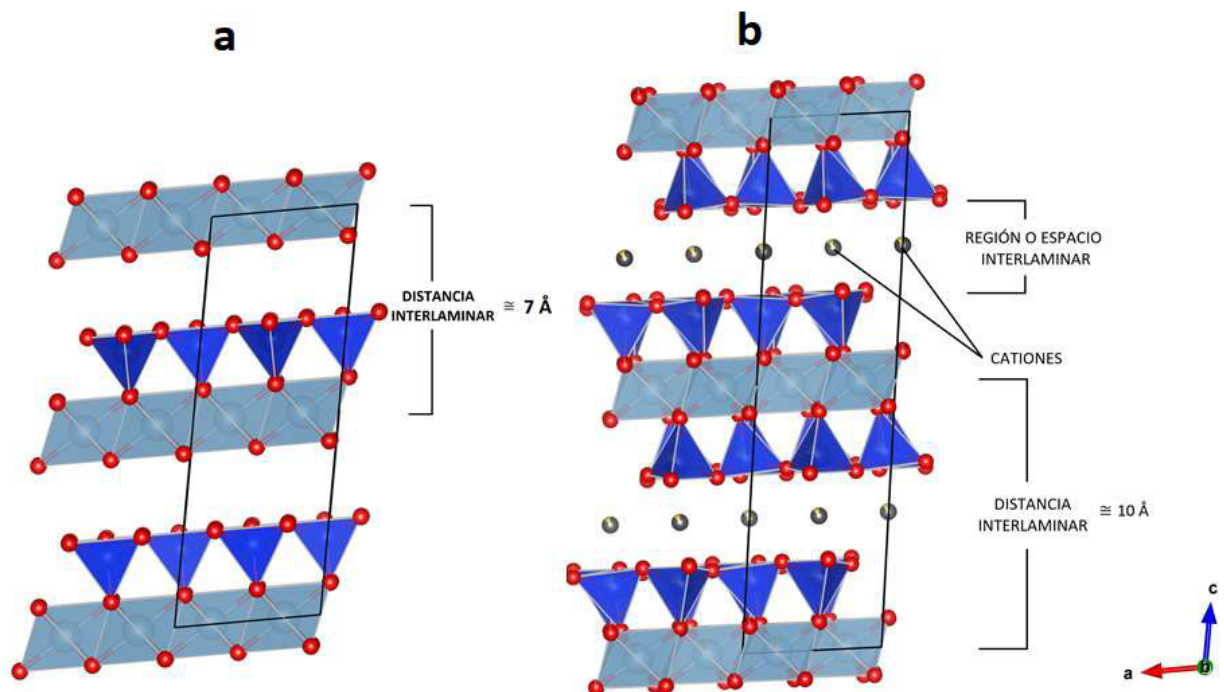


Figura 7. Estructura laminar a) tipo TO: caso de la caolinita; b) tipo TOT: caso de la moscovita. (© Koichi Momma y Fujio Izumi, 2006-2019)

1.3 Carga laminar

Una propiedad de las estructuras laminares es su densidad de carga laminar X . En el caso de las arcillas tipo TOT, el valor de X está en el rango de 0.2-2 y la de tipo TO son cercanas a cero [21-23]. Esto es debido a la formación de láminas, donde se juntan hojas octaédricas y tetraédricas; la estructura resultante puede ser eléctricamente neutra o de carga negativa. El resultado de la carga negativa es balanceado primariamente por la presencia de metales como Na, K, Ca y Mg en la región interlaminar, también por moléculas de agua y hojas octaedrales (Figura 8) [17, 18].

Debido a esta propiedad, las arcillas pueden clasificarse como expansivas y no expansivas. Dentro de las arcillas no expansivas tenemos, por ejemplo, a la caolinita, halloysita y nacrita; en el grupo de las arcillas expansivas encontramos a la montmorillonita [19, 20]

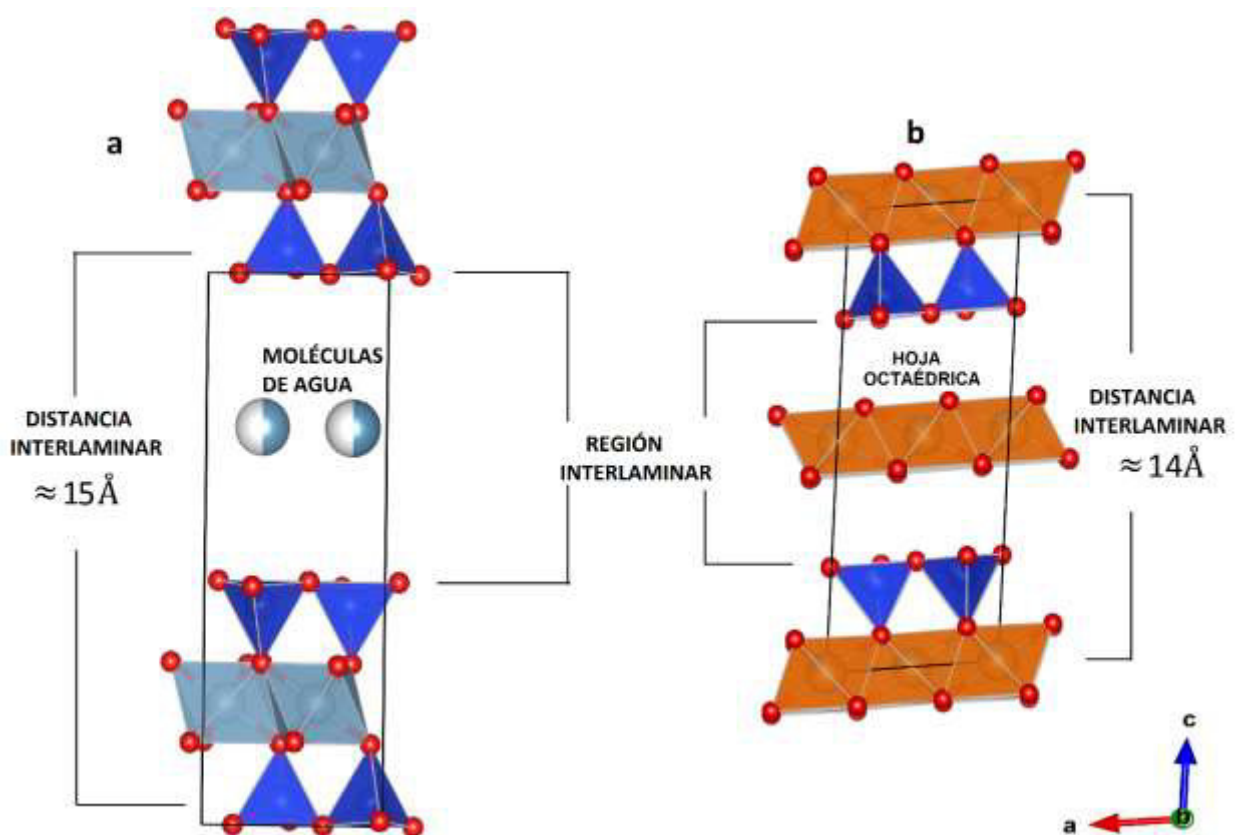


Figura 8. Estructura laminar de: a) montmorillonita; b) clorita. (© Koichi Momma y Fujio Izumi, 2006-2019)

1.4 Minerales asociados

Las muestras de arcillas normalmente contienen minerales accesorios, como los carbonatos (dolomita, calcita, etc.), feldespatos (albita, andesina, ortoclasa, etc.), óxidos o hidróxidos (hematita, magnetita, goethita) y anfíboles (hornblenda) [24]. En las muestras de pigmento analizadas en este trabajo se han encontrado minerales asociados, los cuales guardan relación con estudios anteriores [4-10].

CAPÍTULO II: DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Las longitudes de onda de los rayos X están en el rango de 0.1 a 100 Å. Para la investigación en cristalografía, el rango usado está aproximadamente entre 0.4 y 2.5 Å, en correspondencia con el orden de magnitud de las distancias interplanares observadas en materiales cristalinos [25]. Este tipo de radiación puede ser generada a partir de fuentes convencionales y de fuentes sincrotrón; una breve descripción sobre estos generadores es abordada seguidamente.

2.1 Generación de rayos X convencional

En este trabajo, el término “rayos X convencionales” está referido a los rayos X generados en tubos sellados a alto vacío (Figura 9a), los cuales son pieza fundamental de los difractómetros de laboratorio. Dentro de los tubos, los rayos X son generados por el impacto de electrones de alta energía sobre un metal ánodo (Figura 9b). El exceso de calor producido por las colisiones de los electrones con el metal ánodo es disipado por medio de un sistema de circulación de agua [26].

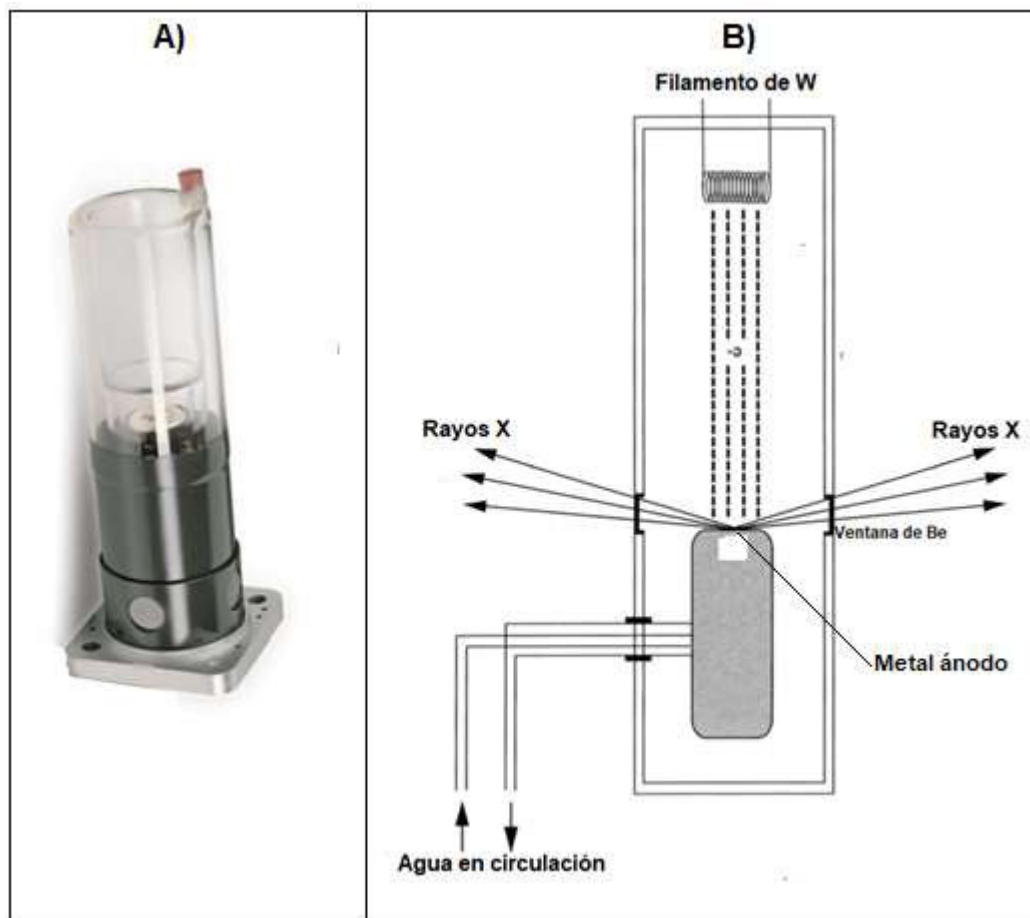


Figura 9. a) Tubo de rayos X sellado a alto vacío; b) partes internas principales de un tubo de rayos X.

El espectro característico generado (Figura 10), consiste de líneas espectrales características del metal ánodo, superpuestas sobre un background conocido como radiación blanca o Bremsstrahlung. La parte continua del espectro es producida por los electrones que desaceleran rápidamente luego del impacto con el metal ánodo; la distribución de las longitudes de onda depende del voltaje de aceleración. Las líneas características están asociadas a las capas electrónicas K, L y M del elemento del metal ánodo. Los rayos X generados son dirigidos hacia la muestra a través de ventanas de Berilio [25-27].

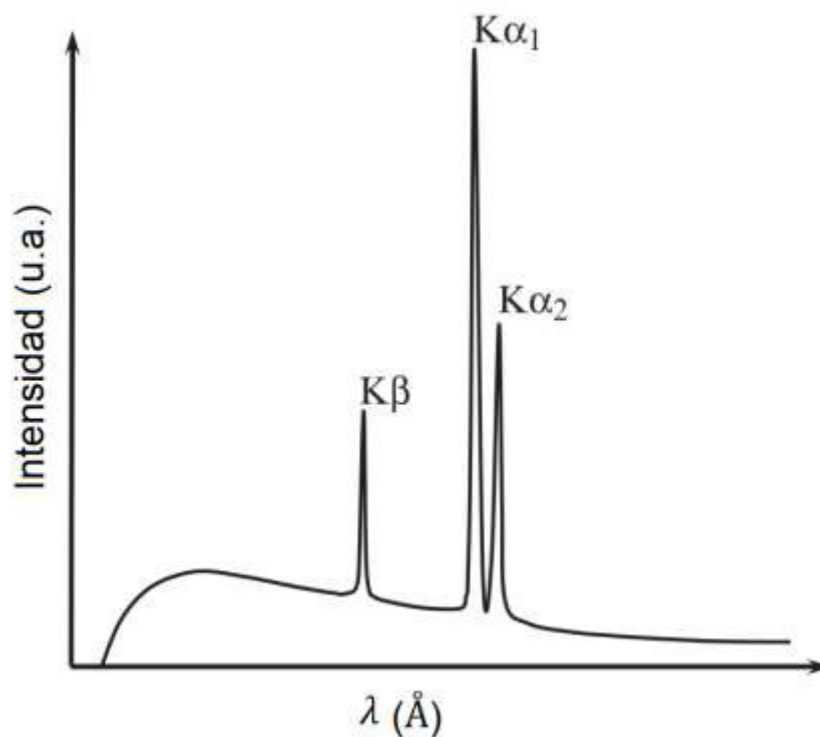


Figura 10. Espectro característico generado por un metal ánodo dentro de un tubo de rayos X.

2.2 Generación de rayos X sincrotrón

Los laboratorios de luz sincrotrón, como el que se muestra en la Figura 11, disponen de estructuras y tecnología capaces de producir radiación electromagnética muy estrecha, paralela y con alta intensidad (superior a la producida por generadores convencionales); estas propiedades pueden ser expresadas como el brillo o brillantez de la radiación [26].



Figura 11. Laboratorio de Luz Sincrotrón SIRIUS ubicado en Campinas, Sao Paulo-Brasil.

Una estructura sincrotrón consiste de cinco componentes principales (Figura 12):

1. Una fuente de electrones, generada en un cañón de electrones por emisión termoiónica desde un filamento caliente. Los electrones son eyectados hacia un acelerador lineal, conocido como LINAC, donde son acelerados hasta alcanzar una energía de alrededor de 100 MeV. Es requerido un suministro regular de electrones, debido a que están siendo perdidos por las colisiones con las partículas residuales de gas en el anillo de almacenamiento [28].
2. Un acelerador cíclico, dentro del cual los electrones eyectados provenientes del LINAC son acelerados aún más. Los electrones son periódicamente inyectados al anillo de almacenamiento para que la corriente específica del anillo de almacenamiento sea mantenida.
3. El anillo de almacenamiento, el cual contiene los electrones y los mantiene en una trayectoria cerrada mediante una red de imanes del anillo. Los imanes más comunes son de tres tipos: dipolos o imanes de curvatura, los cuales causan al electrón un cambio en su trayectoria para que mantenga una trayectoria cerrada; imanes cuadripolares, usados para enfocar el haz de electrones y compensar la repulsión de coulomb entre los electrones; imanes sextupolares, los cuales corrigen la aberración cromática que surge del enfoque de los cuadripolares. La energía de los electrones

está en el rango de GeV y sus velocidades son altamente relativistas. La estructura consiste de secciones arqueadas que contienen los anillos de curvatura, y secciones rectas usadas para dispositivos de inserción (wiggler y ondulator), los cuales generan radiación mucho más intensa [28, 29].

4. La energía que pierden los electrones debido a la emisión de radiación sincrotrón. Esta es restablecida por los suministros de Radio Frecuencia (RF), lo cual brinda a los electrones la cantidad correcta de energía extra cada vez que estos pasan [29].

5. La radiación sincrotrón, emitida tangencial al anillo de almacenamiento, a lo largo de los ejes de los dispositivos de inserción, y tangencial al imán de curvatura. La primera parte de una línea de luz, denominado como “interface”, tiene varias funciones y características de seguridad. El haz es luego enfocado y/o monocromado en el cobertizo óptico, antes de entrar al cobertizo experimental [28-30].

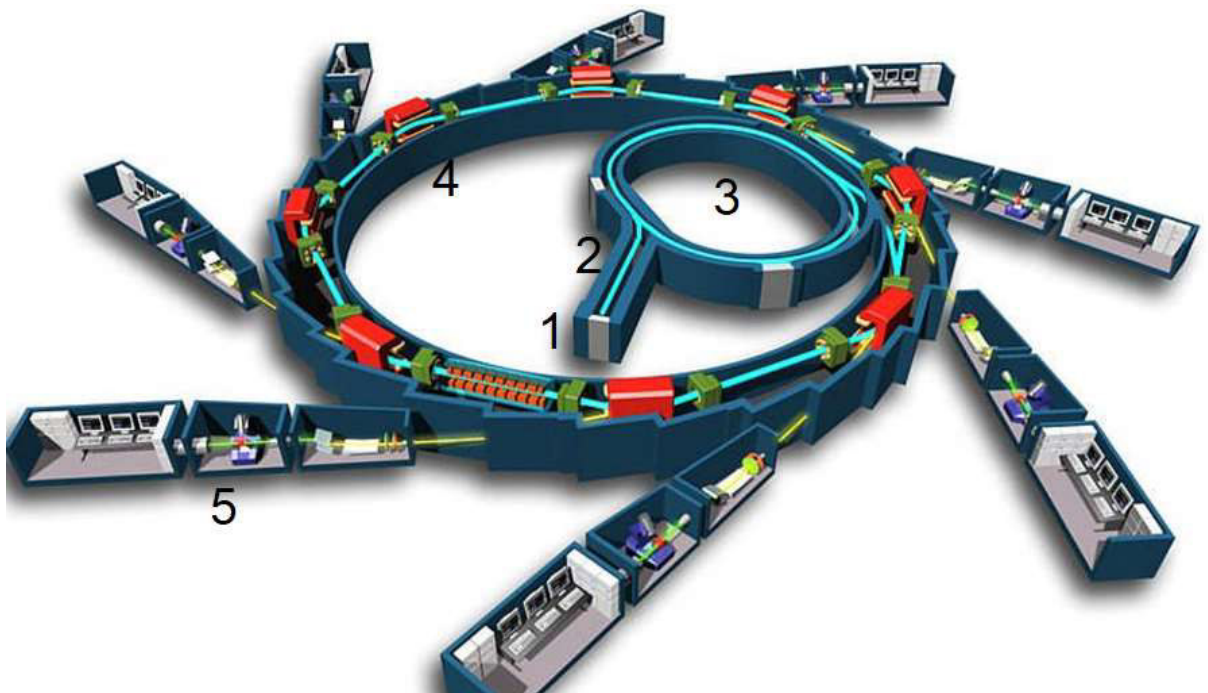


Figura 12. Estructura de un generador de radiación sincrotrón: 1) cañón de electrones; 2) Acelerador Lineal; 3) Acelerador cíclico; 4) Anillo de almacenamiento; 5) Línea de luz.

2.3 Interacción de los rayos X con la materia

Una descripción teórica de la intensidad del haz dispersado por una red cristalina, donde el arreglo de átomos puede ser descrito por los 230 grupos espaciales [31], puede ser mediante la densidad de dispersión dada por la siguiente relación [25]:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_c} \sum_G F_G(\mathbf{h}) e^{2\pi i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (1)$$

donde

F_G : Factor de estructura

r : Posición de los átomos dentro de la celda unitaria

G : Vectores de la red recíproca

La transformada de Fourier de la función (1) es:

$$F(\mathbf{h}) = \frac{1}{V_c} \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (2)$$

La intensidad de dispersión es determinada por:

$$I(\mathbf{h}) = \frac{1}{V_c} \iint_{r_i r_j} \rho(\mathbf{r}_i) \rho(\mathbf{r}_j) e^{2\pi i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i} e^{2\pi i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \quad (3)$$

$$I(\mathbf{h}) = \frac{1}{V_c} F(\mathbf{h}) F^*(\mathbf{h}) \quad (4)$$

$$I(\mathbf{h}) \approx |F(\mathbf{h})|^2 \quad (5)$$

Solo la magnitud del factor de estructura puede ser inferida desde una medida de la intensidad de dispersión; sin embargo, la información de la fase se pierde.

Hasta el momento solo se ha descrito la dispersión de los rayos X por una estructura cristalina. Experimentalmente existen otros factores que influyen en la intensidad, como los factores instrumentales y factores de la muestra [32, 33], los cuales serán desarrollados en el Capítulo III.

2.4 Difracción de rayos X. Generalidades.

Consideremos una red unidimensional de parámetro de red b , sobre la cual se hace incidir rayos X, como se muestra en la Figura 13, donde s' es el vector de onda del haz incidente y s_0 del haz dispersado [34, 35].

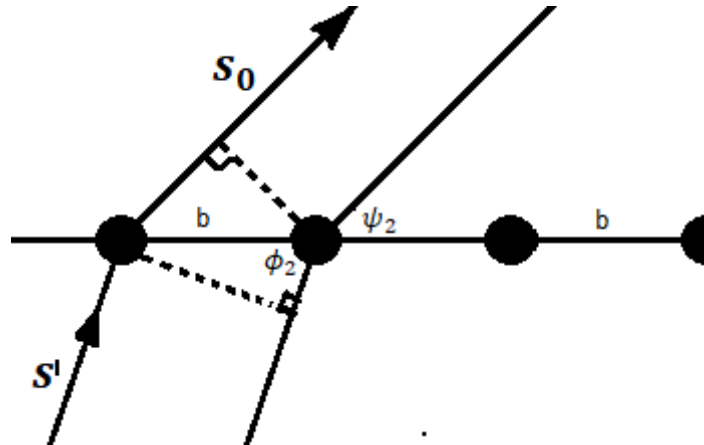


Figura 13. Dispersión de rayos X por una red unidimensional.

La diferencia de camino óptico de los haces debe ser igual a un número entero de la longitud de onda:

$$b (\cos \psi_2 - \cos \phi_2) = k\lambda \quad (6)$$

$$\mathbf{b} \cdot \frac{(\mathbf{s}' - \mathbf{s}_0)}{\lambda} = \mathbf{b} \cdot \mathbf{S} = k \quad (7)$$

Generalizando para una red tridimensional, se obtiene las ecuaciones de Laue:

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{S} = h$$

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{S} = k \quad (8)$$

$$\mathbf{c} \cdot \mathbf{S} = l$$

donde h , k y l son enteros. Para que un arreglo periódico de átomos tenga una amplitud de dispersión no nula, el vector de dispersión no puede tomar cualquier valor, sino solamente aquellos que permitan la interferencia constructiva entre las ondas dispersadas; es decir, debe cumplirse las ecuaciones de Laue [36, 37] que constituyen

la condición de difracción. Esta condición de difracción puede ser expresada mediante la Ley de Bragg que es representada gráficamente en la Figura 14, donde s' es el vector de onda del haz incidente y s_0 del haz dispersado.

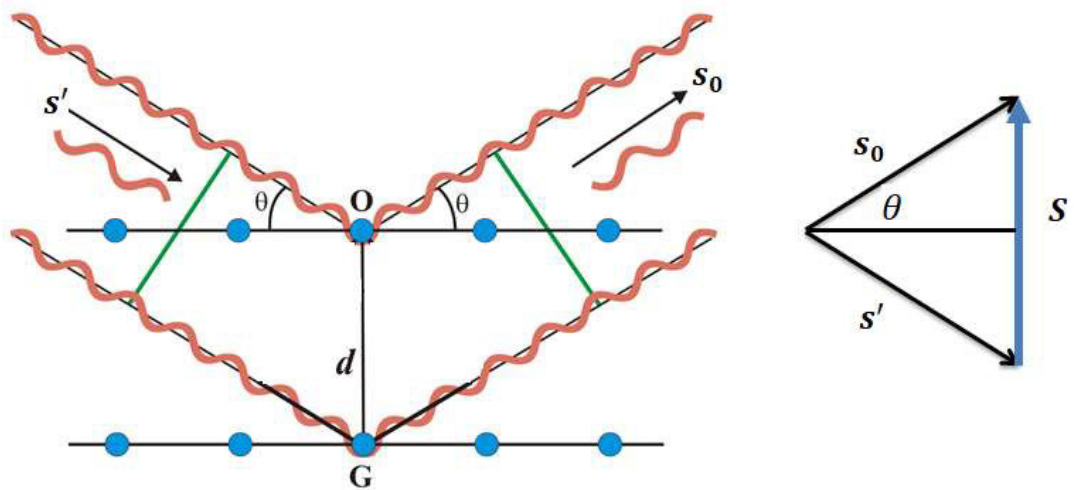


Figura 14. Ilustración de la geometría de difracción de Bragg.

De la Figura 14 podemos ver que:

$$s' - s_0 = S = G_{hkl} = 2\pi(ha + kb + lc) \quad (9)$$

donde el módulo de s' y s_0 es $2\pi/\lambda$, por lo tanto:

$$|S| = 2(2\pi/\lambda)\text{sen}\theta = n \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (10)$$

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (11)$$

Esta última ecuación es conocida como la Ley de Bragg que expresa la condición para que una familia de planos hkl difracte un haz de rayos X [35].

**CAPÍTULO III:
FACTORES QUE INFLUYEN EN
LA FORMA Y EN LA
INTENSIDAD DE LOS PICOS DE
DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

3.1 Forma de los picos de difracción de rayos X

En el análisis de la intensidad de los picos de difracción es importante tener en cuenta la forma de los picos, particularmente para su modelamiento mediante el Método de Rietveld. Una descripción al respecto considera como herramienta matemática el principio de convolución (**Anexo 2**). La función que modela la forma de pico $\phi(2\theta)$ es el resultado de la convolución de la función de ensanchamiento de la muestra $B(2\theta)$ (donde se encuentra la información del tamaño de grano cristalino y microdeformaciones de la red) con la función del efecto instrumental $K(2\theta)$ [38-41].

$$\phi(2\theta) = \int_{-\infty}^{\infty} K(2\theta - 2\varphi)B(2\varphi)d2\varphi = K(2\theta) \otimes B(2\theta) \quad (12)$$

Para la geometría de Bragg-Brentano (Figura 15), se considera los siguientes factores instrumentales:

- Fuente de rayos X J_1 .
- Rendija de recepción J_2 .
- Transparencia de muestra J_3
- Error de muestra plana J_4
- Divergencia axial J_5
- Difractómetro desenfocado J_6

La función $K(2\theta)$ será el resultado de la convolución de los factores arriba mencionados:

$$K(2\theta) = J_1 \otimes J_2 \otimes J_3 \otimes J_4 \otimes J_5 \otimes J_6 \quad (13)$$

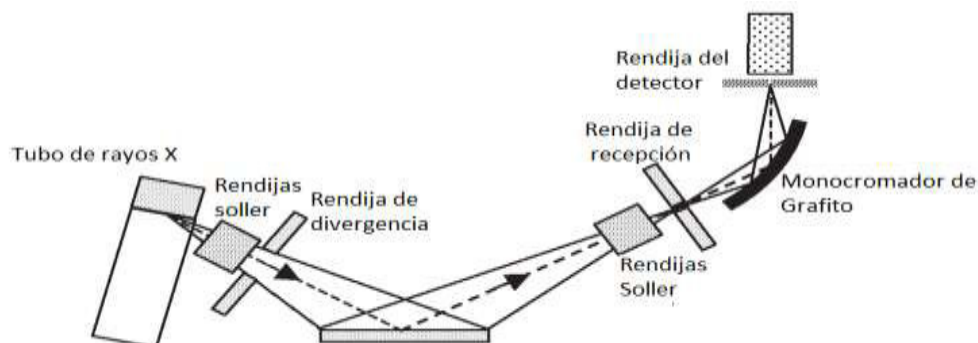


Figura 15. Geometría Bragg-Brentano para la difracción de rayos X en un difractómetro convencional [40].

A continuación, se describe cada término de la contribución instrumental, donde la variable 2φ se refiere a la variable angular continua medida en un difractómetro, mientras que 2θ ó $2\theta_B$ se refieren al ángulo de Bragg para un pico de difracción. El término ε se refiere a la diferencia entre el ángulo medido 2φ y 2θ .

$$\varepsilon = 2\varphi - 2\theta \quad (14)$$

3.1.1 Fuente de rayos X

La fuente de rayos X puede ser modelada por una función de intensidad Gaussiana de la forma [38]:

$$J_1 = \exp(-k^2\varepsilon^2) \quad (15)$$

donde:

$k = 1.67 w_1$, siendo w_1 el ancho de pico a media altura.

3.1.2 Rendija de recepción

En difractómetros de haz divergente, la rendija de recepción está localizada en el foco del haz difractado y para un enfoque perfecto debería tener un ancho infinitamente pequeño. Debido a las muchas aberraciones presentes, el enfoque nunca es perfecto y la razón de conteo incidente en la ranura de recepción tiende a aumentar a medida que aumenta el ancho de la rendija, pero a expensas de la resolución [39].

La función de aberración para una rendija de recepción perfectamente alineada es una función impulso (Figura 16) con ancho $\Delta 2\theta_r$ rad:

$$J_2(2\theta) = \frac{w_r}{R} \quad (16)$$

donde w_r es el ancho de la rendija de recepción.

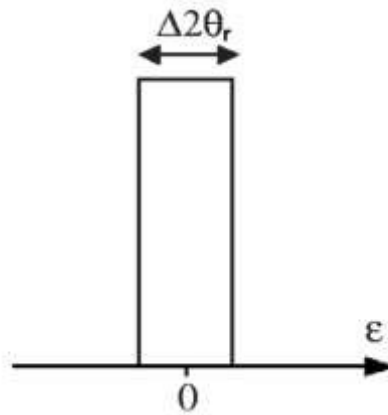


Figura 16. Función de modelamiento instrumental de la rendija de recepción [39].

3.1.3 Error de muestra plana

La óptica ideal del difractómetro de polvo de enfoque configurado para difracción simétrica se muestra en la Figura 17. Los rayos X inciden con un ángulo θ sobre un espécimen ideal policristalino que tiene un radio de curvatura de superficie ρ . Para la difracción desde un particular plano hkl, la propiedad común de todos los rayos difractados desde el espécimen es que todos ellos desvían con el mismo ángulo 2θ . Por simple geometría se puede mostrar que todos los rayos difractados convergen para un foco en un círculo, el cual tiene la misma curvatura que la superficie de la muestra. El foco de los rayos difractados define la posición de la rendija de recepción. En difractómetros comerciales la muestra es invariablemente plana y el haz difractado no se enfoca perfectamente. Sin embargo, se pueden mantener buenas características de enfoque escogiendo apropiadamente rendijas para limitar la divergencia ecuatorial y un radio del difractómetro R suficientemente largo para reducir el error de desenfoque a un aceptable nivel, sin perder mucha intensidad.

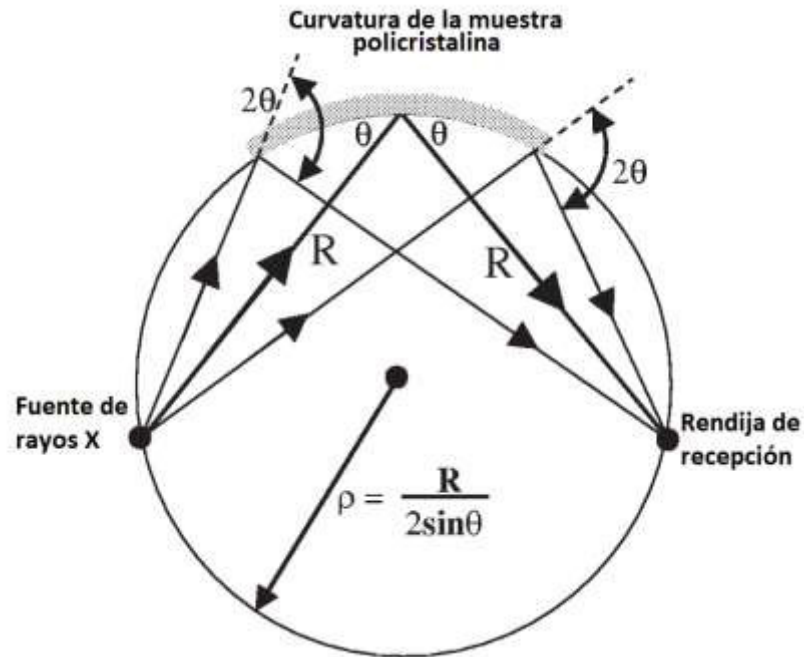


Figura 17. Enfoque en un difractor de rayos X de polvo [40].

Para un haz incidente con una divergencia ecuatorial α centrado en el eje del difractor (Figura 18), la forma que modela el error de muestra plana es asimétrica y es descrita mediante la siguiente ecuación:

$$J_3(\varepsilon) = \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon\varepsilon_M}} \quad (17)$$

donde

$$\varepsilon_M = \frac{\alpha}{2} \cot\theta \quad (18)$$

$$\alpha = \frac{2q\text{sen}\theta}{R} \quad (19)$$

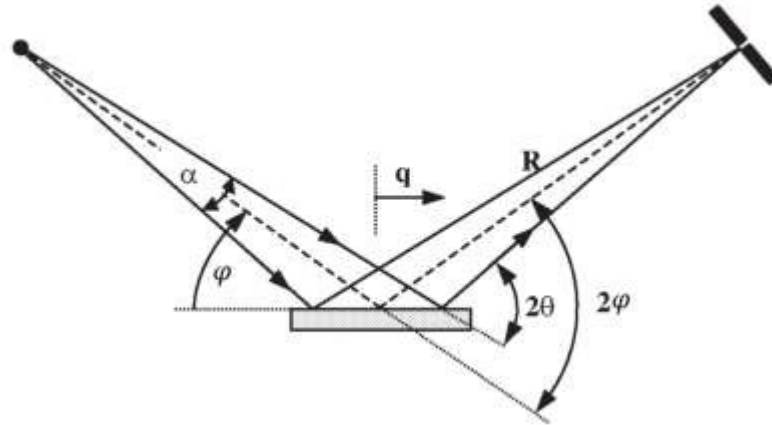


Figura 18. Difracción de una muestra plana.

3.1.4 Transparencia de muestra

El efecto de transparencia de la muestra contribuye con la asimetría y ensanchamiento de la función del perfil instrumental. Para un perfecto enfoque toda la difracción debería ocurrir en el círculo de enfoque, pero cuando el haz penetra la superficie, la difracción ocurrirá en un rango de profundidades dentro de la muestra. La función de aberración para una muestra infinitamente delgada es dada por [40]:

$$J_4(\varepsilon) = \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon}{\delta}\right)}{\delta} \quad (20)$$

donde:

$$\delta = \left(\frac{2}{\mu R}\right) \text{sen}2\theta \quad (21)$$

μ es el coeficiente de atenuación lineal

3.1.5 Divergencia Axial

En un difractómetro convencional, solo una pequeña fracción de fotones que forman el haz incidente emerge de la fuente de rayos X paralelo al plano ecuatorial. Asimismo, la mayoría de los rayos X que alcanzan la rendija del detector después de la difracción de la muestra están en ángulo con el plano

ecuatorial. Bajo estas circunstancias, un difractómetro registrará cuentas de rayos X en un rango de ángulos 2φ distintos al verdadero ángulo de difracción 2θ . Los únicos rayos X para los cuales $2\varphi=2\theta$ serán los que se propagan paralelamente al plano ecuatorial e inciden en el eje del difractómetro. En la práctica, la divergencia axial se reconoce más fácilmente por la asimetría que provoca en los picos de difracción a bajo ángulo ($2\theta < 30^\circ$) [39-41].

Para difractómetros convencionales, donde la longitud axial iluminada del espécimen es más larga con respecto a la longitud de la ventana de la fuente y de la rendija de recepción, la función que modela la divergencia axial es de la forma:

$$J_5(\varepsilon) = |2\varepsilon \cot\theta|^{-1/2} \quad (22)$$

3.1.6 Difractómetro desenfocado

El desenfoco, aberración que produce el ensanchamiento de los picos de difracción, ocurre cuando la rendija de recepción no está posicionada en el foco del haz difractado (Figura 19). Las causas comunes de desenfoco son:

- Configuración incorrecta del ángulo de haz incidente ω que no cumple la condición simétrica $\omega=\theta$, como en la difracción asimétrica.
- Posicionamiento incorrecto de la rendija de recepción, donde la distancia de la rendija a la muestra es mayor o menor que el radio nominal R del difractómetro.

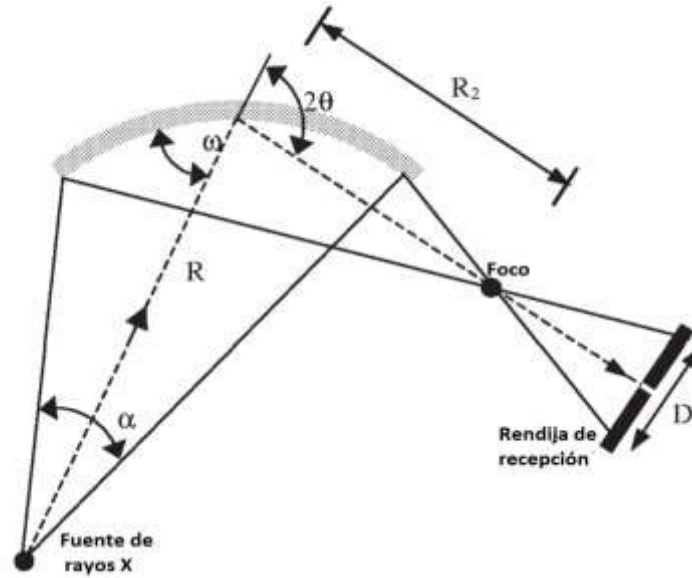


Figura 19. Focalización del fenómeno de difracción [39]

La forma de esta aberración es una función impulso de ancho angular $\Delta_{DF} = D/R$ (rad) = $\alpha |R_2/R - 1|$ donde D es el ancho del haz desenfocado respecto a la rendija de recepción y α es la divergencia ecuatorial [25]. Asumiendo que α es pequeña (2° o menos), R_2 y R se relacionan por la ecuación:

$$R_2 = R \frac{\text{sen}(2\theta - \omega)}{\text{sen } \omega} \quad (23)$$

Considerando esta última relación, el ancho angular Δ_{DF} del perfil de la aberración es:

$$\Delta_{DF} = \alpha \left| 1 - \frac{\text{sen}(2\theta - \omega)}{\text{sen } \omega} \right| \quad (24)$$

En general, graficando cada uno de las contribuciones instrumentales a la forma de pico (Figura 20), podemos ver que en promedio estos factores contribuyen a la asimetría de los picos de difracción. Por lo tanto, en este trabajo, esta corrección se ha tomado en cuenta en el refinamiento estructural por el método de Rietveld. En el caso de desenfoco del difractómetro, esto se puede resolver calibrando el equipo con una muestra patrón; en este trabajo fue usada una muestra patrón de polvo de Si (código NIST SRM 640e) del National Institute of Standards and Technology (NIST) [27, 42].

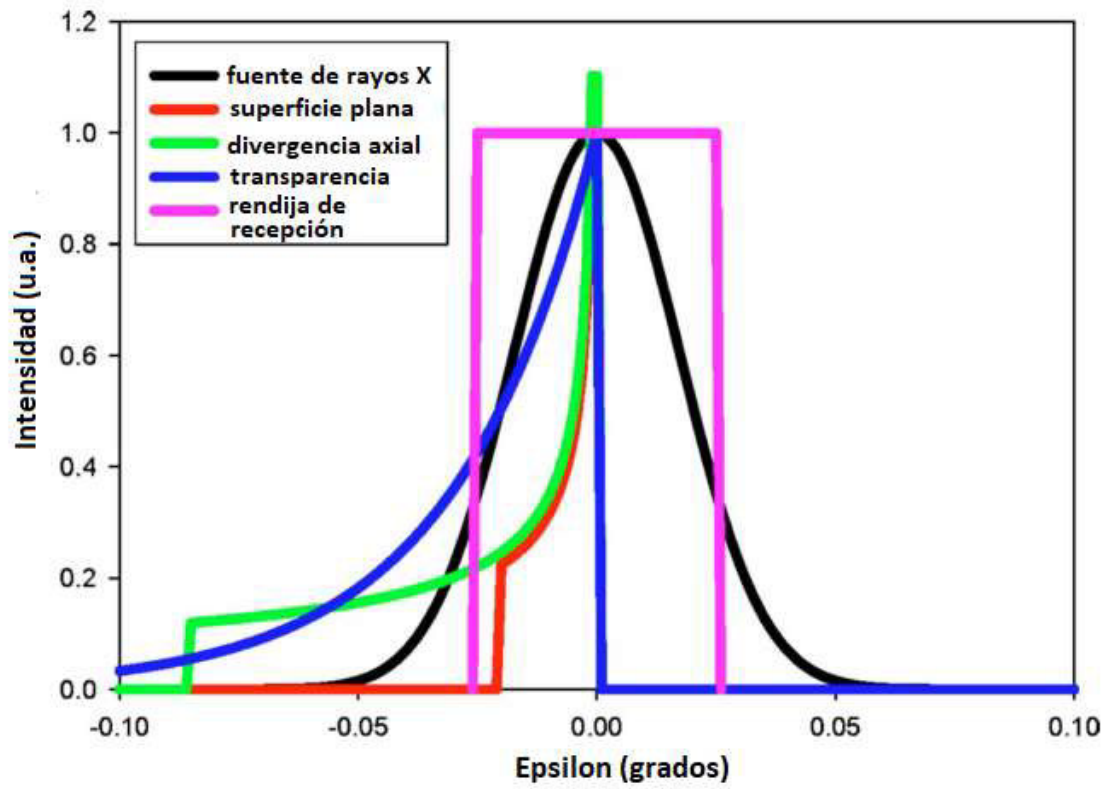


Figura 20. Curvas de contribución instrumental a la forma del pico de difracción [41].

3.2 Intensidad del haz de rayos X

La intensidad de los picos de difracción es afectada por diversos factores, de tal manera que su valor es determinado por la siguiente relación [27]:

$$I_{Ci} = I_{bi} + S_i \sum_{hkl} m_{hkl} LP A T_{hkl} \phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) |F_{hkl}|^2 \quad (25)$$

donde

I_{bi} : Intensidad del background en el paso i

S_i : factor de escala de la fase i

m_{hkl} : factor de multiplicidad

LP : factor de Lorentz-Polarización

A : factor de absorción

T_{hkl} : factor de orientación preferencial

$\phi(\Delta\theta)$: función de forma de pico

$|F_{hkl}|$: factor de estructura

A continuación, se describe cada uno de estos factores, los cuales son fundamentales para la elaboración del modelo teórico estructural y su refinamiento por el método de Rietveld.

3.2.1 Background

Existen diferentes polinomios con los cuales se puede calcular el background. Sin embargo, en este trabajo se utilizó el polinomio de Chebyshev [43]

$$I_b = \sum_{i=1}^N B_i T_{i-1}(x) \quad (26)$$

donde

N : número de términos del polinomio

B_i : parámetro refinable

$T_{i-1}(x)$: polinomio de Chebyshev de orden $i - 1$

El parámetro x depende del ángulo y está dado por la relación:

$$x = \frac{2(2\theta - 2\theta_{min})}{2\theta_{max} - 2\theta_{min}} - 1 \quad (27)$$

El polinomio de Chebyshev se define como:

$$T_0(x) = 1 \quad (28)$$

$$T_1(x) = x \quad (29)$$

$$T_2(x) = 2x^2 - 1 \quad (30)$$

La relación de recurrencia de los siguientes polinomios es de la forma:

$$T_{n+1}(x) = 2xT_n(n) - T_{n-1}(x) \quad (31)$$

3.2.2 Factor de estructura

El factor de estructura es el módulo de la amplitud de estructura, la cual se define como la amplitud de las ondas dispersadas por los átomos de una celda unitaria. La amplitud de estructura tiene la forma:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n g_j t_j (\sin \theta_{hkl} / \lambda) f_j (\sin \theta_{hkl} / \lambda) \exp(2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (32)$$

donde

F_{hkl} : amplitud de estructura para la reflexión de Bragg con índices hkl

n : número total de átomos en la celda unitaria

g_j : factor de ocupancia del átomo j

t_j : factor de temperatura

f_j : factor de dispersión atómico

x_j, y_j, z_j : coordenadas de posiciones atómicas

Una descripción de cada uno de estos factores se dará a continuación.

3.2.3 Factor de ocupancia

El factor de ocupancia representa el promedio de la contribución de un átomo en una posición dentro de la celda unitaria, donde los valores de la ocupancia van desde 0 a 1. Cuando la posición atómica es ocupada por un átomo el valor de la ocupancia es 1, en algunos casos en que el valor de la ocupancia es menor que 1 puede ser debido a defectos de la red o que el átomo este ubicado en las posiciones especiales (**Anexo 3**), donde el valor de la ocupancia va a depender de la multiplicidad del elemento de simetría [27].

3.2.4 Factor de temperatura

También se conoce como el factor de desplazamiento atómico, debido a que representa la combinación total de varios efectos además de los causados por el movimiento térmico. Para temperaturas mayores al cero absoluto los átomos están en continuo movimiento de oscilación respecto a su posición de equilibrio [25].

El factor de temperatura del átomo j se representa como:

$$t_j = \exp\left(-B_j \frac{\text{sen}^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2}\right) \quad (33)$$

donde

B_j : parámetro de desplazamiento del átomo j o factor de Debye-Waller

θ_{hkl} : ángulo de Bragg para la reflexión hkl

λ : longitud de onda

Según una aproximación isotrópica, donde los átomos son considerados como esferas difusas y se asume una igual probabilidad de que un átomo oscile en cualquier dirección:

$$B = 8\pi^2 U \quad (34)$$

donde U significa la desviación cuadrática en Å^2 del átomo j sobre su posición de equilibrio en una dirección normal al plano de reflexión.

En general, el valor de B para materiales isotrópicos es positivo; sin embargo, este parámetro absorbe otros efectos como la porosidad, absorción y efectos instrumentales o de muestra, en consecuencia, los valores de B pueden ser negativos [45].

Una aproximación que considera la anisotropía del movimiento térmico en una aproximación harmónica, se da cuando el parámetro del desplazamiento anisotrópico B_{ij} es considerado como un tensor, el cual es una matriz cuadrada simétrica con respecto a su diagonal principal:

$$B_{ij} = \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} \\ B_{12} & B_{22} & B_{23} \\ B_{13} & B_{23} & B_{33} \end{pmatrix} \quad (35)$$

3.2.5 Factor de dispersión atómico

La capacidad de un átomo de dispersar radiación se denomina factor de dispersión atómico. En rayos X, la capacidad de dispersar de varios átomos es proporcional al número de electrones y está dada por la ecuación [27]:

$$f_j(\text{sen}\theta/\lambda) = c_0 + \sum_{i=0}^4 a_j^i \exp(-b_j^i \text{sen}\theta/\lambda) \quad (36)$$

donde las nueve constantes a_j^i , b_j^i y c_0 son llamadas los coeficientes de Cromer-Mann [44]. Cuando el ángulo es cero, el valor del factor de dispersión es igual al número de electrones.

Muchos átomos tienden a dispersar anómalamente y estos factores de corrección son directamente proporcionales a la longitud de onda e inversamente proporcional al número de electrones. Generalmente la magnitud de estos factores de dispersión anómala son de menor orden que la dispersión convencional; sin embargo, estos valores crecen cuando la longitud de onda está cerca del borde de absorción del átomo del cristal en estudio. Este efecto es usado para discriminar átomos que tienen factores de dispersión similares. Por lo tanto, el factor de dispersión es modificado y asume la forma [45]:

$$f_j = f_{j0} + \Delta f_j' + i\Delta f_j'' \quad (37)$$

donde

f_{j0} : factor de dispersión convencional

$\Delta f_j' - i\Delta f_j''$: componente imaginaria y real del factor de dispersión anómalo

Los electrones también dispersan radiación por efecto Compton; sin embargo, estos rayos X dispersados contribuyen al background.

3.2.6 Factor de multiplicidad

Consideremos la relación del factor de estructura para dos puntos de la red recíproca centrosimétrica: (hkl) y $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, conocidos como par de Friedel. Cuando la estructura de un cristal es centrosimétrica o no, en ausencia de dispersión anómala, podemos expresar la ley de Friedel como [35]:

$$|F(\mathbf{h})| = |F(\bar{\mathbf{h}})| \quad (38)$$

por lo tanto,

$$I(\mathbf{h}) = I(\bar{\mathbf{h}}) \quad (39)$$

El valor de la intensidad respecto a dos índices de Miller con signo opuesto es el mismo. En el caso de la difracción de rayos X por el método de polvo, muchos planos (hkl) son absorbidos por sus correspondientes pares de Friedel, y el número de estos planos equivalentes dependerá de la simetría del cristal. Por ello, el factor de multiplicidad es definido como el número de planos equivalentes (hkl). En consecuencia, la intensidad dispersada por un plano (hkl) debe ser multiplicada por el factor de multiplicidad para obtener la intensidad total difractada en el ángulo de Bragg θ_{hkl} .

3.2.7 Factor de Lorentz

Este factor considera dos efectos geométricos, el primero es el tamaño finito de los puntos de la red recíproca y el espesor finito de la esfera de Ewald, y el segundo es debido al radio variable de los anillos de Debye, siendo ambos funciones del ángulo de interacción entre los rayos X y la muestra. En el caso de difracción de rayos X por el método de polvo, la contribución del primer efecto es proporcional a $1/\text{sen}\theta$. La segunda componente toma en cuenta la longitud de la rendija de recepción, siendo así proporcional a $1/\text{sen}2\theta$. Combinando ambas contribuciones, el factor de Lorentz toma la forma [38, 49]:

$$L_{\theta} \propto \frac{1}{\text{sen}\theta \text{sen}2\theta} = \frac{1}{\text{cos}\theta \text{sen}^2\theta} \quad (40)$$

ignorando todas las constantes, debido a que son absorbidas por el factor de escala.

3.2.8 Factor de polarización

Surge como consecuencia de la polarización de la onda electromagnética posterior a la interacción con la muestra. En el caso que se emplee un monocromador, este factor toma la forma [38, 49]:

$$P_{\theta} \propto \frac{1 - K + K \text{cos}^2 2\theta \text{cos}^2 2\theta_M}{2} \quad (41)$$

donde $2\theta_M$ es el ángulo de Bragg para la reflexión del monocromador, y K es la fracción polarizada del haz.

3.2.9 Factor de absorción

Este efecto de absorción en difracción de rayos X por el método de polvo es dependiente de la geometría y del método de enfoque de la radiación. El coeficiente de absorción lineal para cualquier material es calculado de la forma [27]:

$$\mu = \rho_m \sum_{i=1}^n w_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (42)$$

donde

w_i : fracción de masa del elemento químico en el material

$\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$: coeficiente de absorción

ρ_m : densidad del material

En este caso nos enfocaremos en la geometría Bragg-Brentano por reflexión, teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

- Cuando el material tiene un alto coeficiente de absorción, o es suficientemente grueso para que la transmisión del haz incidente sea despreciable. En este caso el factor de absorción será una constante, de la forma:

$$A = \frac{\mu_{ef}}{2} \quad (43)$$

donde μ_{ef} es el coeficiente de absorción lineal para materiales con baja densidad.

- En el caso que el material tenga baja absorción lineal, o la muestra es delgada de tal forma que el haz incidente es capaz de penetrar la muestra. En este caso, el factor de absorción toma la forma:

$$A = 1 - \exp(2\mu_{ef}t/\text{sen}\theta) \quad (44)$$

donde t es el espesor de la muestra.

El coeficiente de absorción lineal μ puede calcularse cuando se conoce las dimensiones de la celda unitaria y su contenido, mediante la ecuación (42). Cuando la muestra es pulverizada, μ_{ef} debe ser determinado mediante el

refinamiento por el método de Rietveld [25, 27]. Los valores del factor de absorción usualmente son considerados constantes para la geometría Bragg-Brentano, como se puede ver en la ecuación (43). En las muestras policristalinas estudiadas en este trabajo se considera que la muestra es suficientemente gruesa para que la transmisión del haz incidente sea despreciable, por lo que su valor será una constante; como consecuencia, el modelamiento de este factor es incorporado dentro del factor de escala [45].

3.2.10 Orientación preferencial

Para la difracción de rayos X por el método de polvo, se considera una distribución aleatoria de las orientaciones de la cantidad infinita de cristalitos de la muestra en polvo. Experimentalmente se logra obtener un número de cristales muy grande mediante la pulverización (10^6 - 10^7 cristalitos); un tamaño homogéneo de los cristalitos se obtiene mediante un tamizado de la muestra.

Además de la cantidad, la forma externa de los cristalitos es importante para producir aleatoriedad en las orientaciones [27]. Se considera dos formas de partículas de anisotropía limitantes: de lámina y de aguja. Las láminas, cuando se realiza el montaje en un portamuestra plano, tienden a alinearse entre sí con la superficie del portamuestra, en una dirección específica que es perpendicular al lado plano de los cristalitos y es llamado eje de orientación preferencial. Este coincide con el vector de la red recíproca \mathbf{d}_{hkl}^{*T} que es normal al lado plano de cada cristalito. Por lo tanto, la intensidad de las reflexiones paralelos a \mathbf{d}_{hkl}^{*T} son mayores que otras producidas por algún otro plano de reflexión. El eje de la orientación preferencial es perpendicular a la superficie del espécimen laminar; para el caso de las arcillas como la moscovita, illita y caolinita será \mathbf{d}_{001}^{*T} .

En el caso de los cristalitos en forma de aguja, cuando son empaquetados en un portamuestra plano, también tienden a alinearse paralelo a la superficie. Sin embargo, el eje de orientación preferencial, el cual en este caso coincide con el eje alargado de la aguja, es paralelo a la superficie del portamuestra. Por ejemplo, en el caso de la hornblenda (mineral miembro de la familia de los anfíboles), el eje de las agujas coincide con el vector \mathbf{d}_{110}^{*T} . Entonces las

reflexiones desde los puntos de la red recíproca con vector paralelo a \mathbf{d}_{110}^{*T} son suprimidos en mayor medida y las reflexiones de los puntos de la red recíproca con vector perpendicular a \mathbf{d}_{110}^{*T} son incrementados fuertemente.

En los casos descritos, el efecto es mayor para la intensidad de los picos de Bragg que corresponden a los puntos de la red recíproca paralelos o perpendiculares a \mathbf{d}_{hkl}^{*T} . Por lo tanto, el efecto de la orientación preferencial en la intensidad puede ser descrito como una función radial del ángulo φ_{hkl} entre el vector \mathbf{d}_{hkl}^* correspondiente y la dirección de la orientación preferencial \mathbf{d}_{hkl}^{*T} . El ángulo φ_{hkl} puede ser calculado por la relación:

$$\cos\varphi_{hkl} = \frac{\mathbf{d}_{hkl}^{*T} \cdot \mathbf{d}_{hkl}^*}{|\mathbf{d}_{hkl}^{*T}| \cdot |\mathbf{d}_{hkl}^*|} \quad (45)$$

donde \mathbf{d}_{hkl}^* es el vector recíproco correspondiente a un pico de Bragg hkl y \mathbf{d}_{hkl}^{*T} es el vector de la red recíproca paralelo al eje de la orientación preferencial.

En el presente trabajo, el refinamiento Rietveld de este parámetro fue realizado con la función de March-Dollase dada por la relación [50]:

$$T_{hkl} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\tau^2 \cos^2 \varphi_{hkl}^i + \frac{1}{\tau} \sin^2 \varphi_{hkl}^i \right)^{-3/2} \quad (46)$$

El multiplicador T_{hkl} es calculado como una suma sobre todos los N puntos de la red recíproca simétricamente equivalentes, y τ es el parámetro de orientación preferencial refinado. La magnitud del parámetro de la orientación preferencial se define como T_{\perp}/T_{\parallel} , donde T_{\perp} y T_{\parallel} son factores para picos de Bragg con vectores de la red recíproca perpendicular y paralelo al eje de la orientación preferencial, respectivamente. La magnitud de la orientación preferencial $\tau^{9/2}$ para agujas y su inverso $\tau^{-9/2}$ es para láminas.

En el caso de las partículas con forma laminar, la función es extendida sobre T_{\parallel} , mientras que en el caso de las agujas, esto se extiende sobre T_{\perp} .

El valor de $\tau < 1$ describe la orientación preferencial de las láminas y $\tau > 1$ describe la orientación preferencial de las agujas. Para $\tau = 1$, la distribución de las partículas es completamente aleatoria.

3.2.11 Función de la forma de pico

En el cálculo de la intensidad, esta función tiene una contribución importante en la forma y ancho del pico de difracción, pues involucra factores instrumentales y de la muestra (fuente de rayos X, tamaño de grano de la muestra, microdeformaciones, etc.). Seguidamente se describe las principales funciones asociadas a la forma de pico.

- Funciones Gaussiana (G) y Lorentziana (L) [46]:

$$G = \frac{C_0^{1/2}}{H_{hkl} \pi^{1/2}} \exp(-C_0(2\theta_i - 2\theta_{hkl})^2 / H_{hkl}^2) \quad (47)$$

$$L = \frac{C_1^{1/2}}{H_{hkl} \pi} \left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_{hkl})^2}{H_{hkl}^2} \right]^{-1} \quad (48)$$

donde

H_{hkl} : ancho de pico a media altura para el pico de Bragg hkl.

$$C_0 = 4 \ln 2$$

$$C_1 = 4$$

- Función Pseudo-Voigt modificada de Thompson-Cox-Hastings (TCHZ) [46-48], utilizada en el presente trabajo, la cual tiene la forma:

$$TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G \quad (49)$$

donde

$$\eta = 1.36606q - 0.47719q^2 + 0.1116q^3$$

$$q = \frac{\Gamma_L}{\Gamma}$$

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + A \Gamma_G^3 \Gamma_L^2 + C \Gamma_G^2 \Gamma_L^3 + D \Gamma_G \Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{0.2} = H_{hkl}$$

$$A = 2.69269$$

$$B = 2.42843$$

$$C = 4.47163$$

$$D = 0.07842$$

$$\Gamma_G = \left(U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{Z}{\cos^2 \theta} \right)^{1/2}$$

$$\Gamma_L = X \tan \theta + Y / \cos \theta$$

En el refinamiento, los parámetros refinables son X, Y, U, V, W y Z.

Más adelante se describe el efecto de la asimetría en el pico de difracción, generada por los factores instrumentales, tales como la divergencia axial.

**CAPÍTULO IV:
ANÁLISIS DEL
PERFIL DE DIFRACCIÓN DE
RAYOS X**

4.1 Identificación de fases cristalinas

Cada fase cristalina contenida en una muestra de polvo presenta un conjunto de picos característicos en el perfil de difracción de dicha muestra. Estos pueden ser comparados con una base de datos de perfiles de difracción conocida o con patrones calculados de difracción de monocristal. El método de Hanawalt [51] es uno de los métodos más aplicados para la identificación de fases cristalinas; consiste en seleccionar la distancia interplanar (d) de los tres picos con mayor intensidad del perfil de difracción experimental y compararlos con una base de datos de perfiles de difracción conocidos. La base de datos PDF-4 + 2020 del International Centre for Difracción Data (ICDD), usada para la identificación de las fases cristalinas en este trabajo, cuenta con la información de la estructura cristalina (parámetros de la celda, posiciones atómicas, etc), la cual fue usada para el refinamiento estructural por el Método de Rietveld en el presente trabajo.

4.2 Método de Rietveld

Consiste en el refinamiento de estructuras cristalinas a partir de perfiles de difracción de rayos X de polvo. Para ello debe formularse un modelo teórico con la información cristalográfica de las fases identificadas previamente (parámetros de la celda, posiciones atómicas, etc.) y la información instrumental (longitud de onda, factor de Lorentz-Polarización, etc.) [46, 47]. Este modelo teórico es ajustado y comparado con las intensidades del perfil de difracción experimental. El ajuste es realizado por mínimos cuadrados, donde la cantidad minimizada es el residuo expresado por la siguiente relación:

$$S_y = \sum_i w_i (I_{oi} - I_{ci})^2 \quad (50)$$

donde

$$w_i = \frac{1}{I_{oi}}$$

I_{oi} : Intensidad observada

I_{ci} : Intensidad calculada o teórica

La intensidad calculada o teórica es:

$$I_{Ci} = I_{bi} + S_i \sum_{hkl} m_{hkl} LP A T_{hkl} \phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) |F_{hkl}|^2 \quad (51)$$

donde

I_{bi} : Intensidad del background en el paso i

S_i : factor de escala de la fase i

m_{hkl} : factor de multiplicidad

LP : factor de Lorentz-Polarización

A : factor de absorción

T_{hkl} : factor de orientación preferencial

$\phi(\Delta\theta)$: función de forma de pico

$|F_{hkl}|$: factor de estructura

4.2.1 Factores de calidad de refinamiento

En el proceso del refinamiento estructural intervienen factores estadísticos (R) que brindan un panorama sobre la dirección del refinamiento y su calidad; estos factores están expresados por las siguientes relaciones [52, 53]:

$$R_p = \frac{\sum_i I_{oi} - I_{ci}}{\sum_i I_{oi}} \quad (52)$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (I_{oi} - I_{ci})^2}{\sum_i w_i (I_{oi})^2} \right]^{1/2} \quad (53)$$

$$R_e = \left[\frac{N_{obs} - N_{par}}{\sum_i w_i (I_{oi})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (54)$$

$$Gof = \chi^2 = \frac{\sum_i w_i (I_{oi} - I_{ci})^2}{N_{obs} - N_{par}} = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (55)$$

donde

R_p : factor residual o confiabilidad del perfil

R_{wp} : factor residual ponderado del perfil

R_e : factor residual esperado del perfil

Gof : bondad de ajuste

N_{obs} : número de datos recolectados

N_{par} : número de parámetros a refinar

I_{oi} : valor de la intensidad observada a un ángulo $2\theta_i$

I_{ci} : valor de la intensidad calculada a un ángulo $2\theta_i$

El factor residual ponderado del perfil (R_{wp}) está asociado a la minimización del residuo, por esta razón, es el factor que mejor refleja el progreso del refinamiento.

Realizando un análisis de cada factor y su influencia en obtener el mejor ajuste, hay ciertas consideraciones que debemos tomar en cuenta. Notemos que estos índices (χ^2 , R_{wp} y R_e) no solo miden la calidad del ajuste del perfil del pico calculado con las intensidades del pico de difracción experimental, sino también del background, por lo tanto, se puede tener pequeños χ^2 o R_{wp} cuando se modela el background, sin tener un modelo estructural válido. Otra observación es que siempre se puede obtener menores valores de χ^2 cuando se tiene medidas experimentales de baja calidad (paso de medida muy grande o un tiempo por paso pequeño). Sin embargo, cuando se aumenta la precisión estadística en una medida de difracción (paso pequeño o un tiempo por paso grande), el número de cuentas por pico de difracción experimental aumenta, por tanto R_e decrece. Paradójicamente, cuando aumenta la cantidad de cuentas, generalmente incrementa la diferencia entre R_{wp} y R_e , haciendo que χ^2 empeore a pesar que el modelo mejore cualitativamente. Cuando se obtiene medidas de difracción con valores de cuentas muy altas, pequeñas imperfecciones en los picos o posiciones de picos hacen imposible obtener pequeños valores de χ^2 o R_{wp} [52-55].

4.3 Análisis cuantitativo en el Método de Rietveld

Es importante entender cuáles son los factores que contribuyen en el cálculo del porcentaje en peso de cada fase en una muestra policristalina, y cómo este resultado es obtenido en el refinamiento por el método de Rietveld. Por lo tanto, a continuación se realizará una descripción de cómo se calcula el porcentaje en peso en el método de Rietveld.

Como se ha visto en la ecuación (25), la intensidad es proporcional al factor de escala. Sin embargo, para una muestra policristalina se debe tener ciertas consideraciones adicionales que son explicadas en la relación de la intensidad integrada dada por la siguiente ecuación [25]:

$$I_{(hkl)i} = I_{bi} + S_i \sum_{hkl} m_{hkl} LP A T_{hkl} \phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) |F_{hkl}|^2 \quad (56)$$

donde cada término ha sido descrito en capítulos anteriores. Podemos reescribir la ecuación (56) de la siguiente forma:

$$I'_{(hkl)i} = S_i R_{(hkl)i} \quad (57)$$

donde

$$I'_{(hkl)i} = I_{(hkl)i} - I_{bi}$$

$$R_{(hkl)i} = \sum_{hkl} m_{hkl} LP A T_{hkl} \phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) |F_{hkl}|^2$$

S_i : factor de escala de la fase i

Consideremos la intensidad integrada para una muestra con una sola fase [56-58]; reemplazando en la ecuación (56) algunos factores ya descritos anteriormente como el factor de Lorentz-Polarización y el factor de absorción:

$$I'_{(hkl)} = \left[\frac{I_0 \lambda^3}{32\pi r} \frac{e^4}{m_e^2 c^4} \right] \left[\frac{1}{2V^2} \right] m_{hkl} LP \left(\frac{1}{2\mu} \right) T_{hkl} \phi(2\theta - 2\theta_{hkl}) |F_{hkl}|^2 \quad (58)$$

donde

- I_0 : intensidad del haz incidente
- e : carga de un electrón
- m_e : masa de un electrón
- r : distancia entre el detector y la muestra
- c : velocidad de la luz
- λ : longitud de onda del haz incidente
- V : volumen de la celda unitaria

La ecuación (58) podemos reescribirla como:

$$I'_{(hkl)} = K (1/2\mu) R'_{(hkl)} \quad (59)$$

donde

$$K = \left[\frac{I_0 \lambda^3}{32\pi r} \frac{e^4}{m_e^2 c^4} \right] \left[\frac{1}{2V^2} \right]$$

$$R'_{(hkl)} = m_{hkl} LP T_{hkl} \phi(2\theta - 2\theta_{hkl}) |F_{hkl}|^2$$

$$LP = \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_m}{\sin^2 \theta \cos} \right)$$

En una mezcla, la intensidad de la reflexión hkl de la fase α es dada por:

$$I'_{(hkl)\alpha} = C_\alpha K (1/2\mu_m) R'_{(hkl)\alpha} \quad (60)$$

donde μ_m es el coeficiente de absorción lineal de la muestra policristalina y C_α es la fracción de volumen de la fase α .

Es conveniente reemplazar la fracción de volumen C_α por la fracción de peso, por lo tanto en la ecuación (60):

$$I'_{(hkl)\alpha} = \frac{W_\alpha}{\rho_\alpha} K (1/2\mu_m) R'_{(hkl)\alpha} \quad (61)$$

donde

ρ_α : densidad de fase

Comparando la ecuación (61) con (57), e igualando subíndices, obtenemos:

$$S_i = \frac{W_i}{\rho_i} K \frac{1}{2\mu_m} \quad (62)$$

La densidad de fase puede ser calculada a partir de la relación:

$$\rho_i = \frac{ZM_i}{V_i} \quad (63)$$

donde Z es el número de unidad fórmula (fórmula química que indica el número de átomos de cada uno de los elementos que la conforman) en la celda unitaria, V_i es el volumen de la celda unitaria de la fase i y M_i es la masa molecular de la unidad fórmula.

Reemplazando la ecuación (63) en (62) y despejando la fracción de peso:

$$W_i = \frac{S_i(ZMV)_i \mu_m}{K} \quad (64)$$

donde K es un factor que absorbe las constantes.

El parámetro K de la ecuación 64 depende sólo de condiciones instrumentales, es independiente de la fase individual y de los parámetros relativos a la muestra [59]. Usando la medida de una muestra patrón podemos calcular K o μ_m .

Aplicando el método de Chung [59-60], la fracción de peso de la fase i en una mezcla de n fases puede ser descrita mediante la relación:

$$W_i = \frac{S_i(ZMV)_i}{\sum_{k=1}^n S_k(ZMV)_k} \quad (65)$$

**CAPITULO V:
REFINAMIENTO DE LAS
INTENSIDADES DE LOS PICOS
DE DIFRACCIÓN
CONSIDERANDO EL EFECTO DE
ASIMETRÍA**

La asimetría del pico de difracción es un efecto instrumental, debido principalmente a la divergencia axial [40] expresada por la siguiente ecuación [61-65]:

$$D(\tau) = \frac{L^2}{4 H S h(\tau) \cos(2\theta_i - \tau)} W(\tau) \quad (66)$$

donde L es la distancia entre el detector y la muestra, H es el ancho de la apertura del detector, S es el tamaño de la muestra, τ es la posición del detector (el ángulo en el cual la medida está siendo realizada) y 2θ es la posición angular del pico. Las funciones $h(\tau)$ y $W(\tau)$ están dadas por las relaciones:

$$h(\tau) = L \sqrt{\frac{\cos^2(2\theta_i - \tau)}{\cos^2 2\theta_i} - 1} \quad (67)$$

para $\tau_{inf} \leq \tau \leq \tau_{min}$

$$W(\tau) = H + S - h(\tau) \quad (68)$$

para $0 \leq \tau \leq \tau_{inf}$

$$W(\tau) = 2 \min(H, S) \quad (69)$$

$W(\tau) = 0$ para cualquier otro valor de τ .

En las regiones medias (para ángulos $2\theta^\circ$ menores de 50°), se puede ver que:

$$\tau_{inf} = 2\theta_i - \arccos \left[\cos 2\theta_i \sqrt{\left(\frac{H-S}{L}\right)^2 + 1} \right] \quad (70)$$

$$\tau_{min} = 2\theta_i - \arccos \left[\cos 2\theta_i \sqrt{\left(\frac{H+S}{L}\right)^2 + 1} \right] \quad (71)$$

donde H/L y S/L son parámetros adimensionales refinables.

Como la contribución instrumental en el efecto de asimetría del pico de difracción depende del equipo de medida, a modo de ilustración seguidamente presentamos un análisis comparativo de las medidas de una muestra de sodalita en polvo, utilizando radiación convencional y radiación sincrotrón.

La medida con radiación convencional fue realizada con un difractómetro Bruker, modelo D8 Focus, con geometría $\theta - 2\theta$ y radiación de Cu ($K\alpha$) de longitud de onda $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. El equipo cuenta con un detector LYNXEYE XE que filtra la radiación de fluorescencia y $K\beta$. Se usó un voltaje de 40 kV y corriente de 40 mA. La medida se realizó a temperatura ambiente, en un rango angular 2θ de 2.7° a 65° , con paso angular de 0.02° (2θ) y 2 segundos por paso. La Figura 21a presenta el difractograma obtenido.

La medida con radiación sincrotrón fue obtenida con la línea de luz 11-BM del Advanced Photon Source (APS 11-BM) del Argonne National Laboratory (USA). La medida se realizó a temperatura ambiente, con radiación de longitud de onda incidente de 0.414523 \AA . La muestra fue empacada en capilares de poliamida de 0.8 mm de diámetro y se le hizo girar a 10 Hz durante la medida. Los datos fueron recolectados a través de doce cristales analizadores de Si (111) de la línea de luz, junto a doce detectores centelladores Oxford-Danfysik LaCl₃, dentro de un rango 2θ de 0.5 a 20 grados, con paso angular de 0.001° (2θ) y 0.1 s por paso. La Figura 21b presenta el difractograma obtenido.

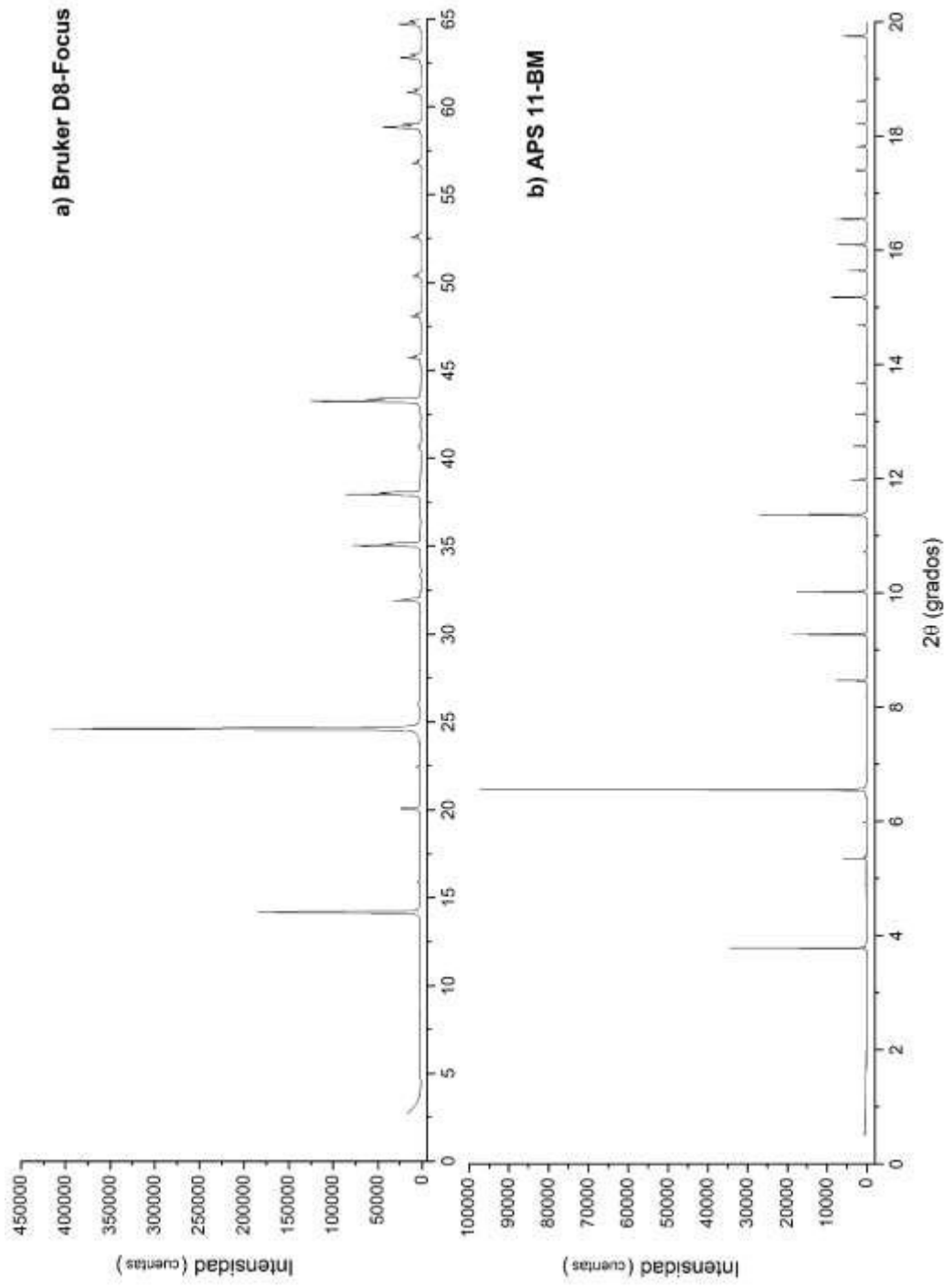


Figura 21. (a) Difractograma obtenido con un difractoro Bruker D8-Focus; (b) difractograma obtenido con la línea de luz 11-BM del APS.

En la Figura 22 se presenta una ampliación de la Figura 21, para el pico más intenso de la sodalita: (a) con difractómetro Bruker D8-Focus; (b) con la línea de luz 11-BM del APS.

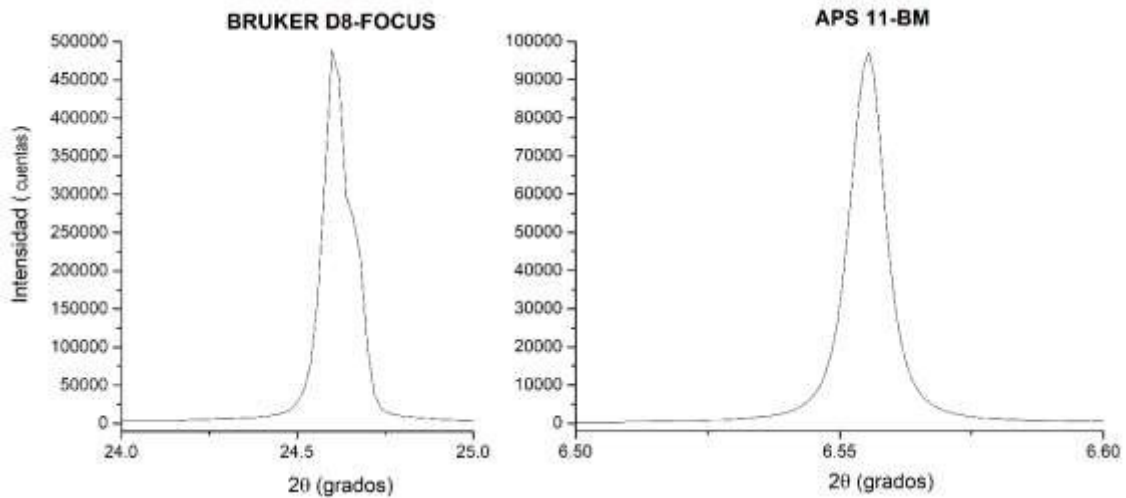


Figura 22. Pico más intenso de la sodalita: (a) usando difractómetro Bruker D8-Focus; (b) usando la línea de luz 11-BM del APS.

Cualitativamente, de la Figura 22 puede verse claramente la asimetría que presenta el pico con medida convencional (a), mientras que el pico con medida sincrotrón (b) resulta simétrico. Esta diferencia es esperada dada la superior calidad de la radiación sincrotrón que minimiza el efecto instrumental en la medida.

La cuantificación del efecto de asimetría (por divergencia axial) para ambas medidas fue realizada por modelamiento de las intensidades de los picos de DRX, según el método de Rietveld y mediante el programa TOPAS [66-68]. Fue usada la función Pseudo-Voigt modificada de Thompson-Cox-Hastings (TCHZ) para el modelamiento de la forma de pico. En las Figuras 23 y 24 presentamos los resultados del refinamiento y en la Tabla 1 los valores S/L y H/L correspondientes a los parámetros asociados a la asimetría debido a la divergencia axial.

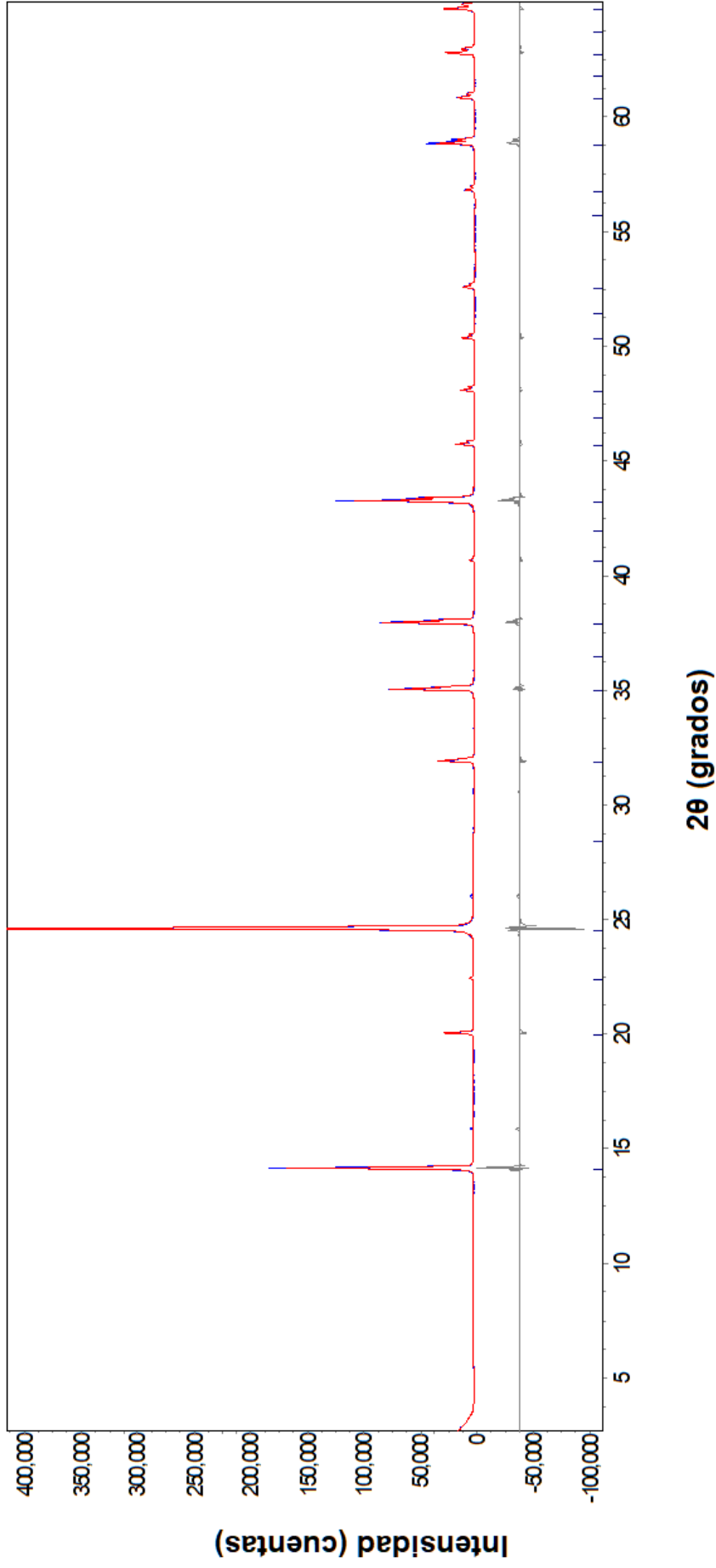


Figura 23. Refinamiento Rietveld respecto al difractograma obtenido con el difractorómetro Bruker D8-Focus.

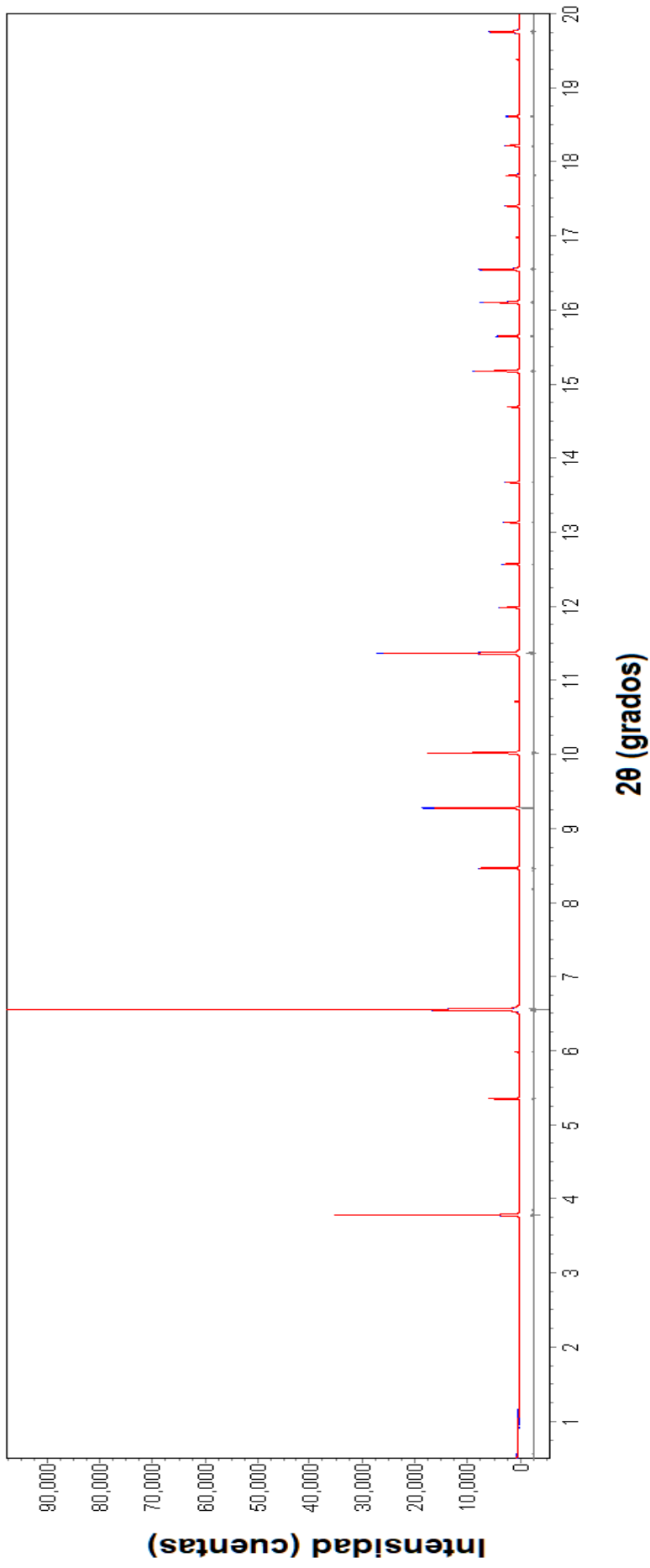


Figura 24. Refinamiento Rietveld respecto al difractograma obtenido con el equipo de la APS 11-BM.

TABLA 1. Parámetros S/L y H/L de asimetría por divergencia axial.

INSTRUMENTO	S/L	H/L
Bruker D8-Focus	4.36191	4.320765
APS 11-BM	0.07657	0.076305

De la Tabla 1 podemos ver que en el caso de la medida con el difractómetro Bruker D8-Focus, los valores S/L y H/L están en el rango de unidades, mientras que la medida con la APS 11-BM da valores del orden de centésimos, mostrando una drástica disminución del efecto de asimetría. Por lo tanto, es de particular importancia tener en cuenta este efecto en las medidas con difractómetros convencionales, lo cual debe ser considerado en el análisis por refinamiento Rietveld. En general, la información sobre este efecto instrumental se obtiene a partir de la medida de una muestra patrón con el difractómetro que va a ser usado en la investigación; para el presente trabajo fue usada la muestra SRM640e (polvo de silicio). El detalle de este procedimiento es descrito en el siguiente capítulo.

CAPITULO VI:

PROCESO EXPERIMENTAL

Preparación de la muestra

6.1.1 Muestreo

Luego de las excavaciones sobre el Montículo 1 del sitio arqueológico Pampa La Cruz, las pinturas murales, con capas muy finas de pigmentos, quedaron expuestas al medio ambiente por 6 meses para evaluar el efecto de agentes contaminantes (sales). Fueron realizados muestreos semanales para tener un conjunto de muestras, a fin de determinar y evaluar cualitativa y cuantitativamente su composición, en particular el contenido de sales. Luego de este muestreo, las muestras fueron clasificadas y catalogadas. Los pigmentos investigados en el presente trabajo provienen del Mural 1; este mural tiene aproximadamente tres metros de largo por cuarenta centímetros de altura, donde se puede apreciar pigmentos de color rojo, negro y blanco (Figura 25).



Figura 25. Pigmentos de color rojo, negro y blanco sobre el Mural 1
(© Programa Arqueológico Huanchaco).

Debido a los fuertes vientos de la zona por su proximidad al mar y para evitar la dispersión del pigmento, fueron extraídos pequeños fragmentos del mural que contenían los pigmentos adheridos a enlucidos; asimismo, fueron retiradas cuidadosamente muestras sobre la piedra que forma parte de la estructura del mural (Figura 26). Cabe precisar que los fragmentos fueron recolectados de las zonas propensas a desprendimiento, facilitando su recolección y priorizando el estado de conservación del mural (Figura 27).



Figura 26. Detalle de los pigmentos depositados directamente sobre piedra.



Figura 27. Extracción de los fragmentos de mural.

Posteriormente a la recolección, las muestras fueron empaquetadas con papel de aluminio y almacenadas dentro de recipientes de plástico (Figuras 28 y 29) para su traslado al Laboratorio de Cristalografía de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, en Lima, donde las muestras siguieron un protocolo experimental de preparación y caracterización.



Figura 28. Empaquetamiento de los fragmentos de mural en papel de aluminio.



Figura 29. Almacenamiento de las muestras en recipientes de plástico.

6.1.2 Extracción de los pigmentos y enlucidos, pulverizado y tamizado

En el Laboratorio de Cristalografía, siguiendo un protocolo adecuado, las muestras fueron preparadas para las medidas de DRX. En primer lugar, se hizo una limpieza cuidadosa de la superficie de los fragmentos para retirar restos de arena. Luego, en ambiente cerrado, de cada fragmento de mural fueron extraídas las capas de pigmento y los enlucidos, proceso que se realizó también muy cuidadosamente dado lo fino de las capas y la fragilidad de los fragmentos; todas

estas muestras fueron almacenadas en tubos de vidrio, clasificadas y catalogadas.

Del conjunto de muestras recolectadas, en el presente trabajo arqueométrico nos ocupamos del estudio de pigmentos blancos y sus enlucidos asociados (Tabla 2). La tabla presenta la relación de las muestras de fragmentos de mural (según las semanas de muestreo), la codificación de las muestras de pigmento y de los enlucidos. En la Figura 30 se presenta los fragmentos de mural con pigmento blanco, correspondientes a la muestra M12.

TABLA 2. Relación de los pigmentos blancos y enlucidos estudiados en este trabajo.

N°	Muestra de fragmento (Semana)	Código del pigmento	Código del enlucido
01	Muestra 12 (Semana 3)	PB-12	PB-12-E
02	Muestra 21 (Semana 6)	PB-21	PB-21-E
03	Muestra 22 (Semana 6)	PB-22	PB-22-E
04	Muestra 45 (Semana 12)	PB-45	PB-45-E
05	Muestra 46 (Semana 12)	PB-46	PB-46-E



Figura 30. Muestras de fragmento de mural recolectadas para la extracción de pigmentos y enlucidos.

Todas las muestras (pigmentos y enlucidos) fueron pulverizadas y tamizadas previamente a las medidas de DRX. La pulverización fue hecha manualmente usando un mortero de ágata (Figura 31); las muestras en polvo fueron tamizadas usando una malla de 400 mesh.

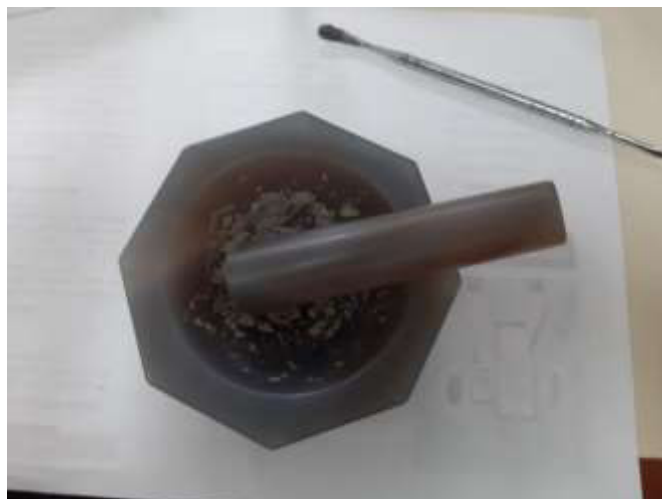


Figura 31. Pulverización de las muestras usando mortero de ágata.

6.1 Medidas de difracción de rayos X convencional

Las medidas de difracción fueron realizadas con difractómetro convencional, según el método de polvo y a temperatura ambiente. Fue usado un equipo SHIMADZU XRD-7000, con geometría Bragg-Brentano (Figura 32).



Figura 32. Difractómetro SHIMADZU XRD-7000.

6.2.1 Medidas de difracción de rayos X de la muestra patrón

Previamente a las medidas de los pigmentos y enlucidos, fue medida una muestra patrón polvo de silicio (SRM 640e) para recoger información sobre el efecto instrumental, particularmente respecto a la asimetría (por divergencia axial) de los picos de difracción. Las condiciones de medida de DRX son dadas en la Tabla 3. La medida fue realizada en un rango angular 2θ de 25° a 130° , paso angular de 0.02° y un tiempo de 2 segundos por paso. La información sobre el efecto instrumental fue obtenida por refinamiento Rietveld de la intensidad de los picos de difracción del difractograma obtenido (Figura 33). Los valores respecto al efecto de asimetría (H/L y S/L) son presentados en la Tabla 4.

TABLA 3. Condiciones de medida de DRX.

Tipo de ánodo	Cu
Longitud de onda $K_{\alpha 1}$ (Å)	1.5406
Voltaje (kV)	40
Amperaje (mA)	30
Tipo de detector	Puntual de Centelleo NaI(Tl)
Monocromador	Grafito
Goniómetro primario (mm)	200
Goniómetro secundario (mm)	200
Rendija de divergencia (°)	1.000
Rendija de dispersión (°)	1.000
Rendija de recepción (mm)	0.300
Tipo de barrido	Tiempo fijo

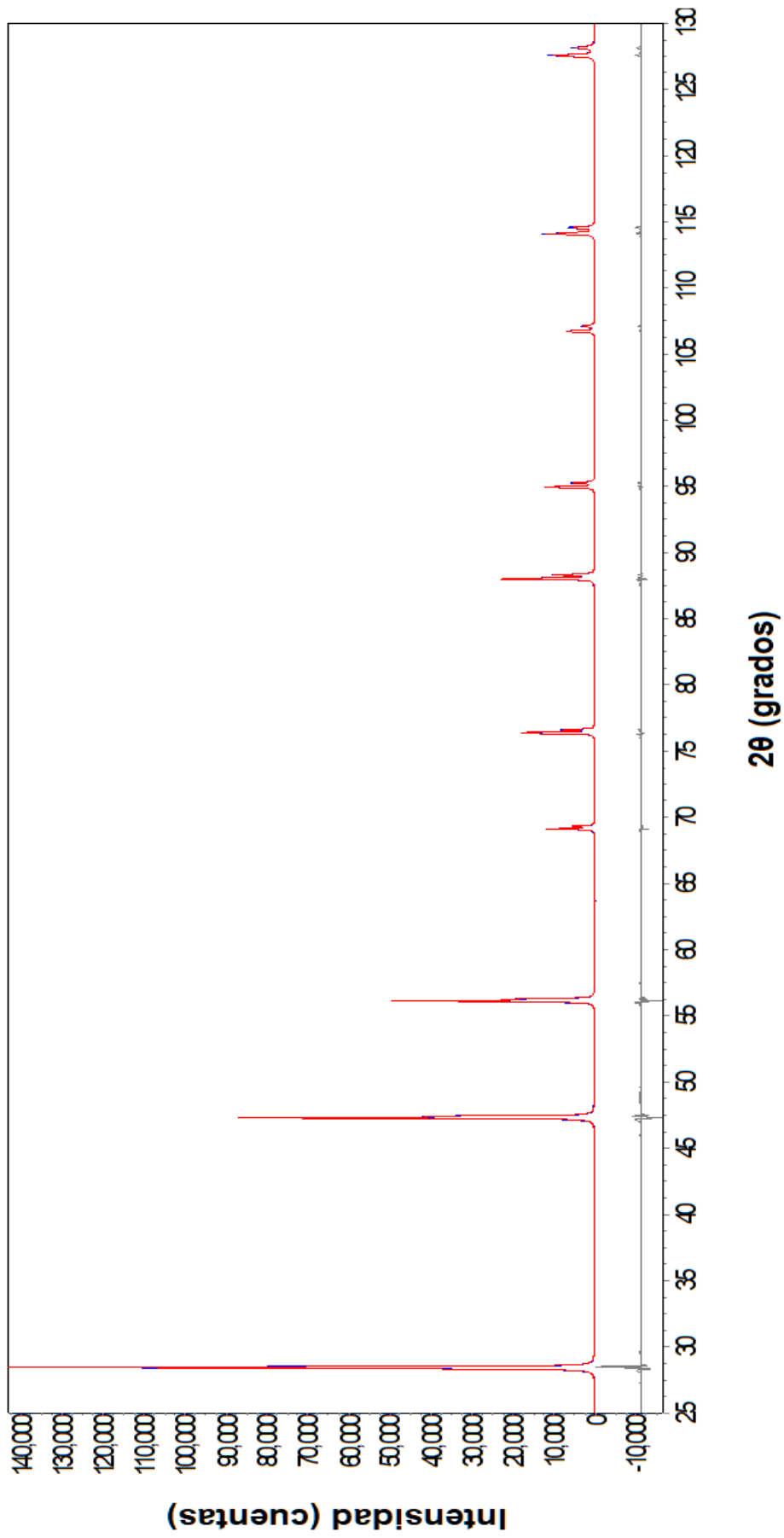


Figura 33. Resultado del refinamiento de Rietveld de la muestra patrón SRM 640e (polvo de silicio).

TABLA 4. Parámetros S/L y H/L de asimetría por divergencia axial correspondientes a la muestra patrón SRM 640e.

INSTRUMENTO	S/L	H/L
XRD-7000	13.854	13.859

6.2.2 Medidas de difracción de rayos X de las muestras de pigmento y enlucido

Las medidas fueron realizadas con iguales condiciones a las usadas para la muestra patrón (Tabla 3) y en un rango angular 2θ de 2.7° a 65° , con paso angular de 0.02° y un tiempo de 2 segundos por paso.

CAPÍTULO VII: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Identificación de las fases cristalinas

La identificación de las fases se realizó usando la metodología descrita en la sección (3.1) y la base de datos PDF (Powder Diffraction File) en su versión PDF-4+ 2020. En todas las muestras fueron identificados fases de arcilla y otros minerales. En la Figura 34 se presenta este proceso para el caso del pigmento PB-12 y en la Figura 35 para el caso del enlucido asociado PB-12-E.

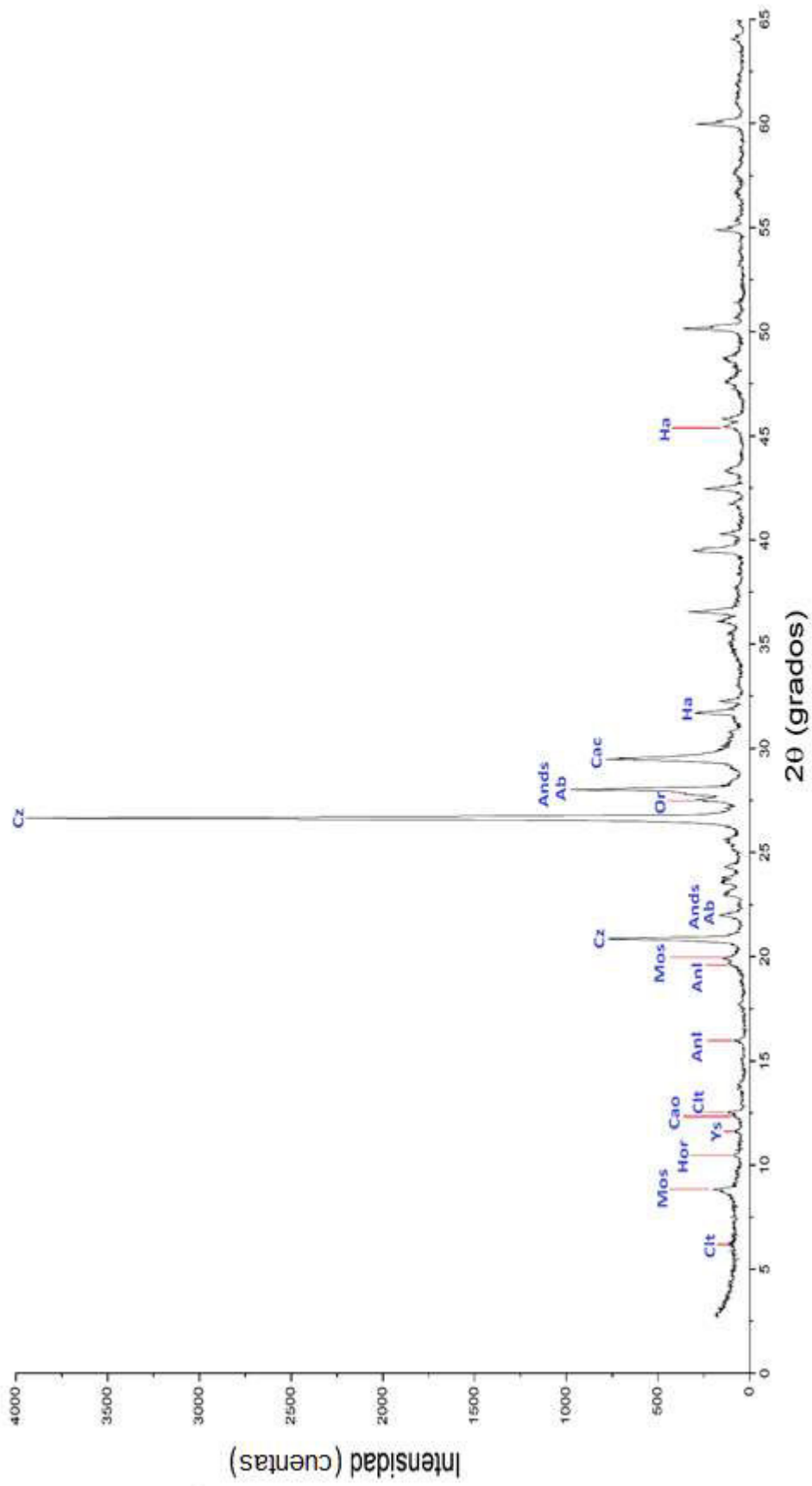


Figura 34. Identificación de las fases cristalinas en la muestra PB-12 (Qz: Cuarzo; Ys: Yeso; Ha: Halita; Ands: Andesina, Ab: Albita; Mos: Moscovita; Cit: Clorita; Hor: Hornblenda; Cao: Caolinita; Anl: Andalucita, Or: Ortoclasa; Cac: Calcita).

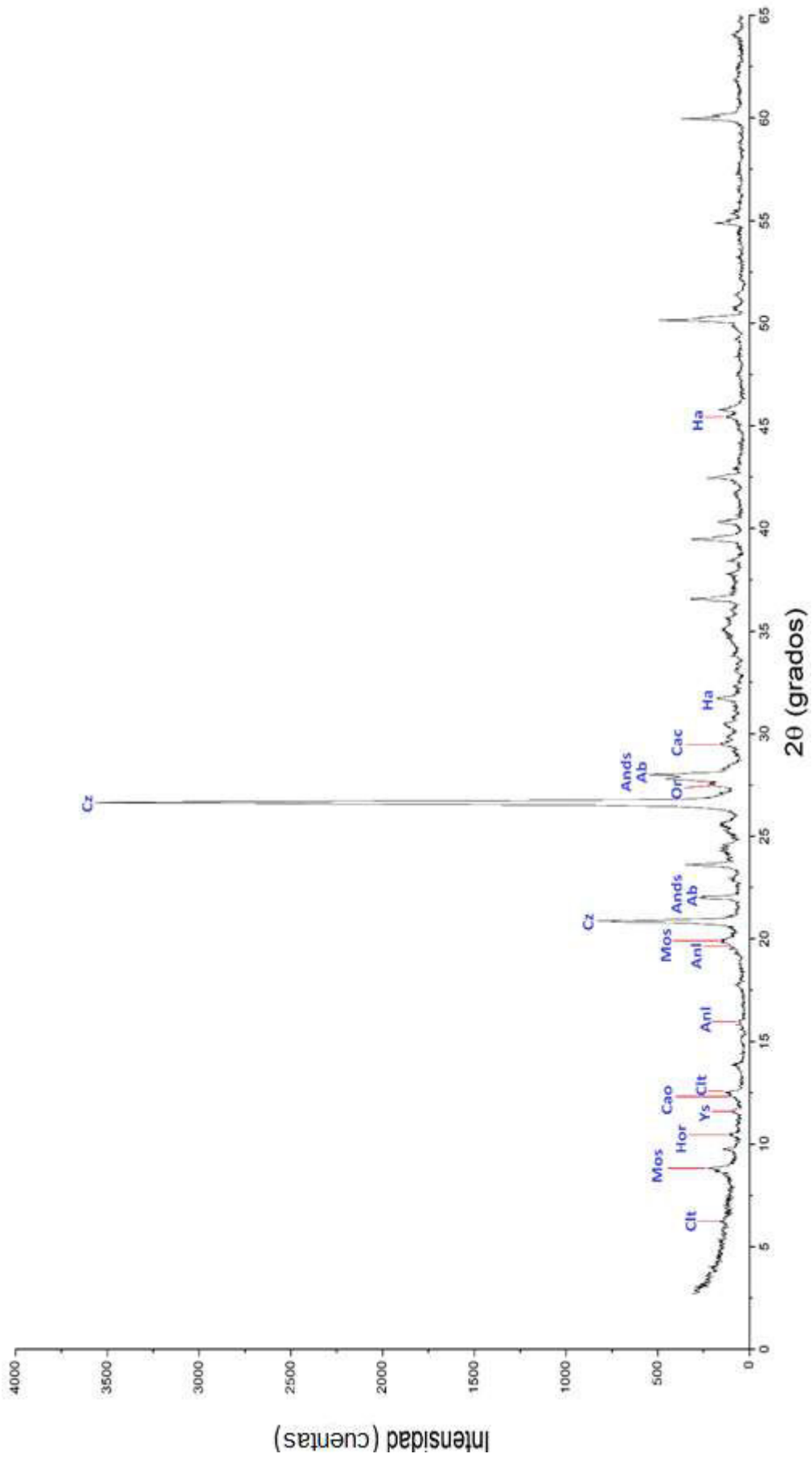


Figura 35. Identificación de las fases cristalinas en la muestra PB-12-E (Qz: Cuarzo; Ys: Yeso; Ha: Halita; Ands: Andesina, Ab: Albita; Mos: Moscovita; Clt: Clorita; Cao: Caolinita; Anl: Andalucita, Or: Ortoclasa; Cac: Calcita).

En las Tablas 5, 6 y 7 se presenta las fases identificadas en todas las muestras, con sus respectivos códigos PDF. Información estructural de las fases identificadas, según la base de datos PDF-4+2020, es presentada en el **Anexo4**.

TABLA 5. Fases identificadas en las muestras PB-12, PB-12-E, PB-21 y PB-21-E.

N°	FASES CRISTALINAS	CÓDIGO PDF DE IDENTIFICACIÓN			
		PB-12	PB-12-E	PB-21	PB-21-E
01	Cuarzo	00-046-1045	00-046-1045	00-046-1045	00-046-1045
02	Calcita	00-066-0867	00-066-0867	00-066-0867	00-066-0867
03	Albita	00-009-0466	00-009-0466	00-009-0466	00-009-0466
04	Andalucita	04-009-8493	04-009-8493	04-009-8493	04-009-8493
05	Halita	01-080-3939	01-080-3939	01-080-3939	01-080-3939
06	Caolinita	04-013-2815	04-013-2815	04-013-2815	04-013-2815
07	Yeso	01-086-8063	01-086-8063	01-086-8063	01-086-8063
08	Clorita	04-013-2805	04-013-2805	04-013-2805	04-013-2805
09	Moscovita	04-012-1905	04-012-1905	04-012-1905	04-012-1905
10	Ortoclasa	01-089-6915	01-089-6915	01-089-6915	01-089-6915
11	Andesina	05-001-0869	05-001-0869	05-001-0869	05-001-0869
12	Hornblenda	01-085-2157	01-085-2157	01-085-2157	01-085-2157
13	Illita	-	-	-	00-026-0911

TABLA 6. Fases identificadas en las muestras PB-22, PB-22-E, PB-45 y PB-45-E.

N°	FASES CRISTALINAS	CÓDIGO PDF DE IDENTIFICACIÓN			
		PB-22	PB-22-E	PB-45	PB-45-E
01	Cuarzo	00-046-1045	00-046-1045	00-046-1045	00-046-1045
02	Calcita	00-066-0867	00-066-0867	00-066-0867	00-066-0867
03	Albita	00-009-0466	00-009-0466	00-009-0466	00-009-0466
04	Andalucita	04-009-8493	04-009-8493	04-009-8493	-
05	Halita	01-080-3939	01-080-3939	01-080-3939	01-080-3939
06	Caolinita	04-013-2815	04-013-2815	04-013-2815	04-013-2815
07	Yeso	01-086-8063	01-086-8063	01-086-8063	-
08	Clorita	04-013-2805	04-013-2805	04-013-2805	04-013-2805
09	Moscovita	04-012-1905	04-012-1905	04-012-1905	04-012-1905
10	Ortoclasa	01-089-6915	01-089-6915	01-089-6915	01-089-6915
11	Andesina	05-001-0869	05-001-0869	05-001-0869	05-001-0869
12	Hornblenda	01-085-2157	01-085-2157	01-085-2157	01-085-2157

TABLA 7. Fases identificadas en las muestras PB-46 y PB-46-E.

N°	FASES CRISTALINAS	CÓDIGO PDF DE IDENTIFICACIÓN	
		PB-46	PB-46-E
01	Cuarzo	00-046-1045	00-046-1045
02	Calcita	00-066-0867	00-066-0867
03	Albita	00-009-0466	00-009-0466
04	Andalucita	04-009-8493	04-009-8493
05	Caolinita	04-013-2815	04-013-2815
06	Yeso	01-086-8063	-
07	Clorita	04-013-2805	04-013-2805
08	Moscovita	04-012-1905	04-012-1905
09	Ortoclasa	01-089-6915	01-089-6915
10	Andesina	05-001-0869	05-001-0869
11	Hornblenda	01-085-2157	01-085-2157

Como presentan las Tablas 5, 6 y 7, en todas las muestras de pigmentos y enlucidos fueron identificadas fases de cuarzo y diversas arcillas; asimismo, fue identificada fase de halita (sal), con excepción del pigmento PB-46 y su enlucido asociado PB-46-E. Resultados cuantitativos sobre estas fases son presentados en la sección 7.2.

7.2 Refinamiento estructural por el Método de Rietveld

El refinamiento Rietveld de los parámetros estructurales se realizó con el programa TOPAS [66-68]. Para el modelamiento de la forma del pico se aplicó la función Pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings (PV-TCHZ); para el modelamiento de la orientación preferencial (en las medidas que presentaron este efecto) se usó la función de Dollase [50]. En el modelamiento de las intensidades de difracción fue considerado el efecto de asimetría por divergencia axial (descrito en el Capítulo V), utilizando la función de Finger [63]. Como se mencionó en la sección 6.2.1, la información sobre el efecto instrumental fue obtenida a partir del refinamiento de las intensidades de difracción de la muestra patrón SRM640e, información utilizada en el refinamiento de las intensidades para el caso de todas las muestras, tanto pigmentos como enlucidos.

Previamente, y a modo de ilustración, se presenta el refinamiento estructural para la medida de la muestra PB-12 y de su enlucido asociado PB-12-E, considerando dos casos: (1) sin incluir el efecto de asimetría (SIEA) y (2) incluyendo este efecto (IEA).

Para el primer caso (SIEA), en la Figura 36 se presenta los resultados del refinamiento Rietveld; la Tabla 8 presenta el porcentaje en peso de cada fase cristalina identificada en la muestra. En la tabla 9 se presenta los resultados de los índices de calidad de ajuste para este refinamiento.

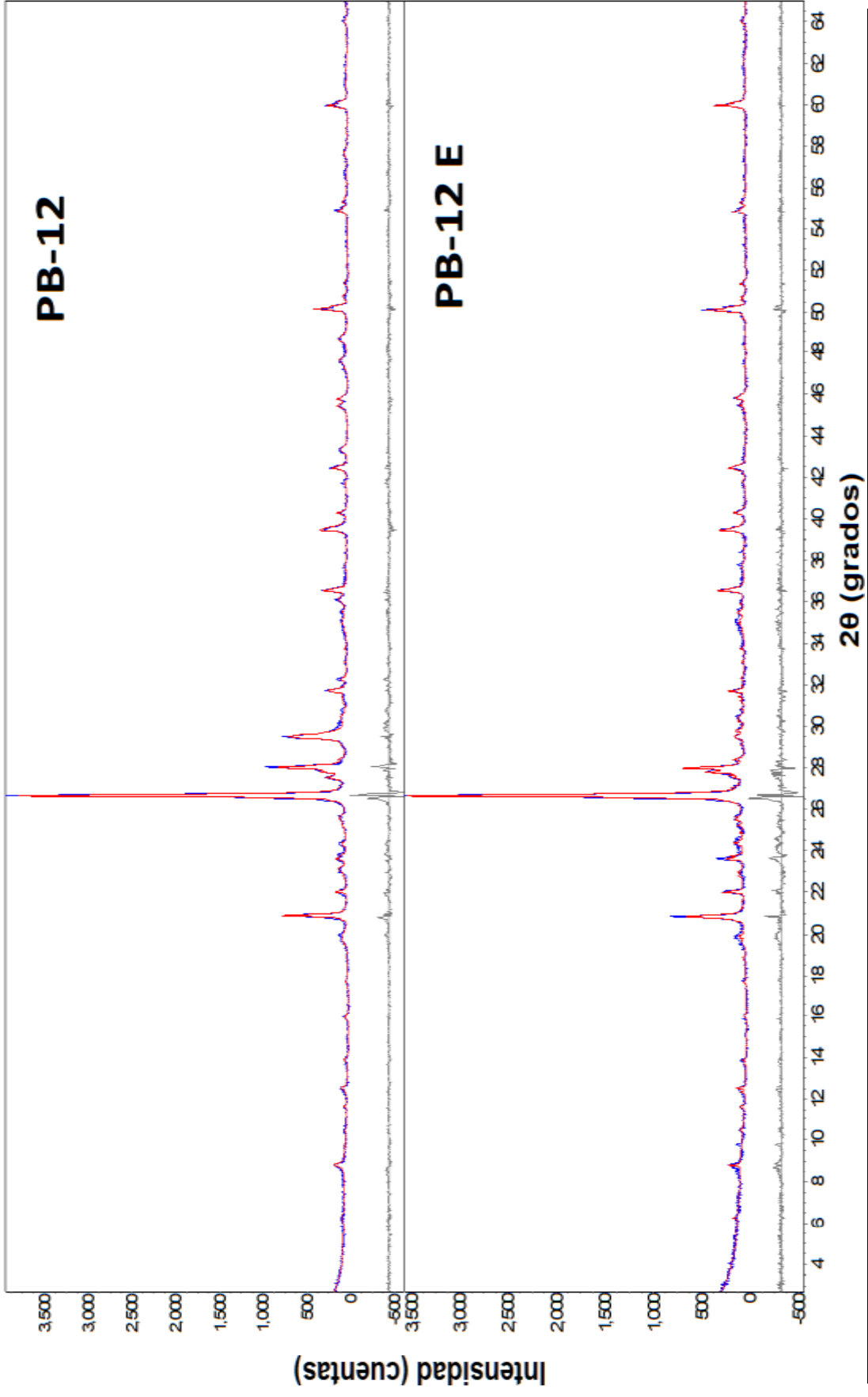


Figura 36. Resultado del refinamiento Rietveld (ignorando el efecto de asimetría) de las muestras PB-12 y PB-12-E. En azul se muestra el perfil de difracción experimental, en rojo el perfil de difracción teórico o calculado y en gris la diferencia entre ambos.

TABLA 8. Porcentaje en peso de las fases identificadas.

N°	FASES CRISTALINAS	PORCENTAJE EN PESO (%)	
		PB-12 (SIEA)	PB-12-E (SIEA)
01	Cuarzo	39.88	53.90
02	Calcita	17.43	2.42
03	Albita	10.46	7.18
04	Andalucita	3.26	1.99
05	Halita	2.00	1.35
06	Caolinita	4.17	1.61
07	Yeso	0.64	0.92
08	Clorita	2.62	2.76
09	Moscovita	10.06	5.88
10	Ortoclasa	2.87	5.03
11	Andesina	5.44	14.57
12	Hornblenda	1.17	2.39

TABLA 9. Criterios de calidad del refinamiento.

MUESTRAS	R_{wp}	R_p	R_e	Gof
PB-12	16.2898	12.5634	10.3410	1.5753
PB-12-E	18.1501	13.8913	10.1084	1.7955

Para el segundo caso (IEA), en la **Figura 37** se presenta los resultados del refinamiento Rietveld; la **Tabla 10** presenta el porcentaje en peso de cada fase cristalina identificada en la muestra. En la **Tabla 11** se presenta los resultados de los índices de calidad de ajuste para este refinamiento.

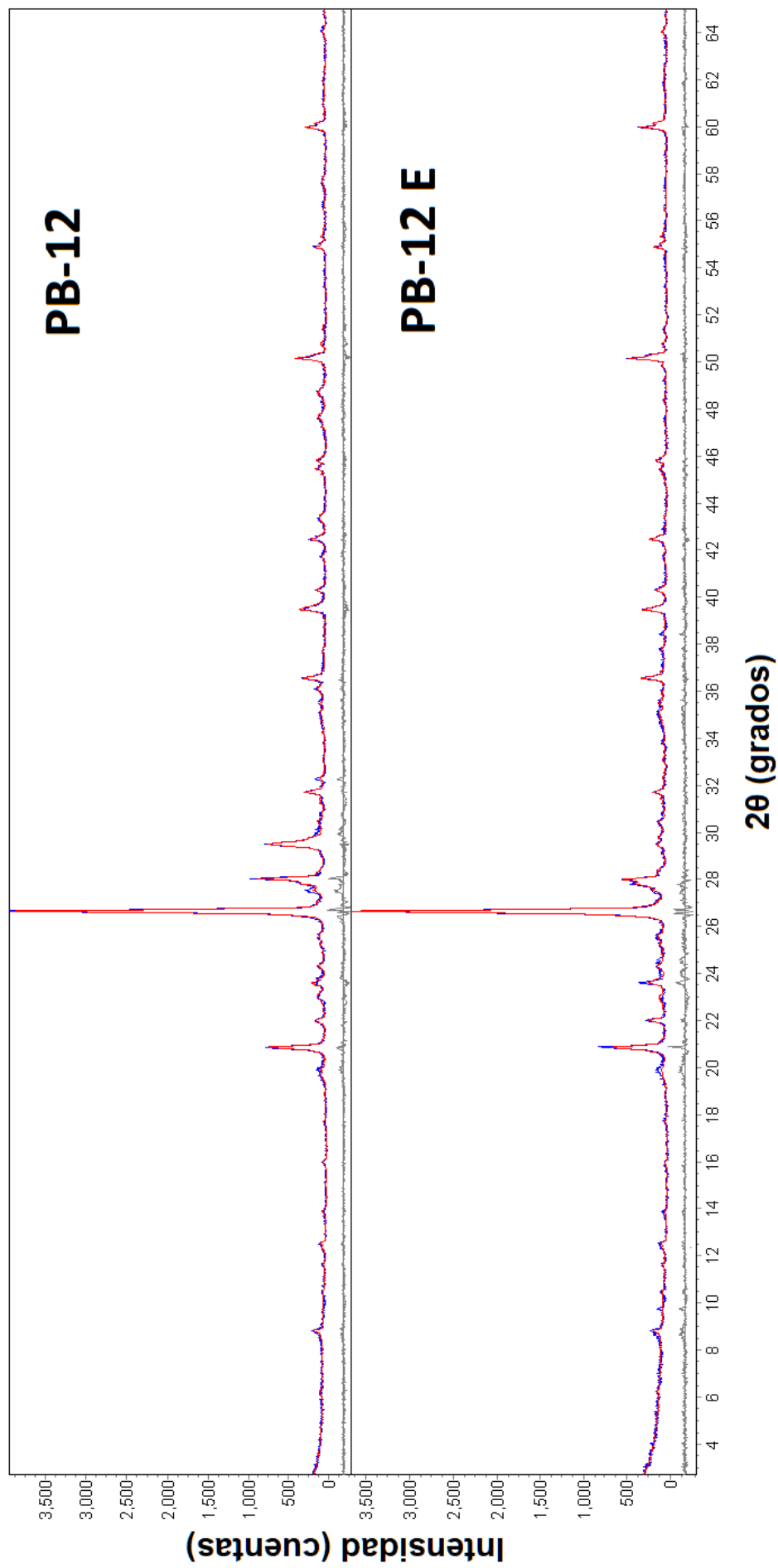


Figura 37. Resultado del refinamiento Rietveld (incluyendo el efecto de asimetría) de las muestras PB-12 y PB-12-E.

TABLA 10. Porcentaje en peso de las fases identificadas.

N°	FASES CRISTALINAS	PB-12 (IEA)	PB-12-E (IEA)
1	Cuarzo	40.11	46.94
2	Calcita	17.14	2.54
3	Albita	10.12	11.55
4	Andesina	7.98	12.70
5	Moscovita	6.14	6.82
6	Ortoclasa	5.41	6.12
7	Andalucita	3.05	2.20
8	Clorita	4.02	3.60
9	Halita	2.13	1.38
10	Hornblenda	1.73	3.00
11	Caolinita	1.62	2.15
12	Yeso	0.55	1.00

TABLA 11. Criterios de calidad del refinamiento.

MUESTRAS	R_{wp}	R_p	R_e	Gof
PB-12	15.7312	11.8586	10.3610	1.5183
PB-12-E	15.4597	11.5012	10.1231	1.5271

Para efectos de un análisis comparativo, en la Tabla 12 presentamos los resultados del porcentaje en peso para ambos casos (SIEA, IEA), obtenidos por refinamiento.

TABLA 12. Cuadro comparativo de los porcentajes en peso de las muestras PB-12 y PB-12-E, para ambos casos (SIEA, IEA), obtenidas por refinamiento.

N°	FASES CRISTALINAS	PB-12 (SIEA)	PB-12 (IEA)	PB-12-E (SIEA)	PB-12-E (IEA)
1	Cuarzo	39.88	40.11	53.90	46.94
2	Calcita	17.43	17.14	2.42	2.54
3	Albita	11.55	10.12	7.18	11.55
4	Andesina	5.44	7.98	14.57	12.70
5	Moscovita	10.06	6.14	5.88	6.82
6	Ortoclasa	2.87	5.41	5.03	6.12
7	Andalucita	3.26	3.05	1.99	2.20
8	Clorita	2.62	4.02	2.76	3.60
9	Halita	2.00	2.13	1.35	1.38
10	Hornblenda	1.17	1.73	2.39	3.00
11	Caolinita	4.17	1.62	1.61	2.15
12	Yeso	0.64	0.55	0.92	1.00

Como el efecto de asimetría altera la intensidad integrada de los picos de difracción y, a su vez, el porcentaje en peso de las fases es calculado a partir de esta intensidad, en consecuencia, en la Tabla 12 puede verse que, en todas las muestras, los resultados del porcentaje en peso IEA respecto de los SIEA son diferentes, puesto que este porcentaje depende de la intensidad de los picos. En consecuencia, por su importancia, el efecto de asimetría por divergencia axial fue considerado en el refinamiento Rietveld para todas las muestras investigadas (pigmentos y enlucidos), cuyos resultados son presentados en las Figuras 38 y 39. Las Tablas 13 y 14 contienen la información del porcentaje en peso de cada fase cristalina, obtenida por refinamiento. En la Tabla 15 se presenta los criterios de calidad del refinamiento.

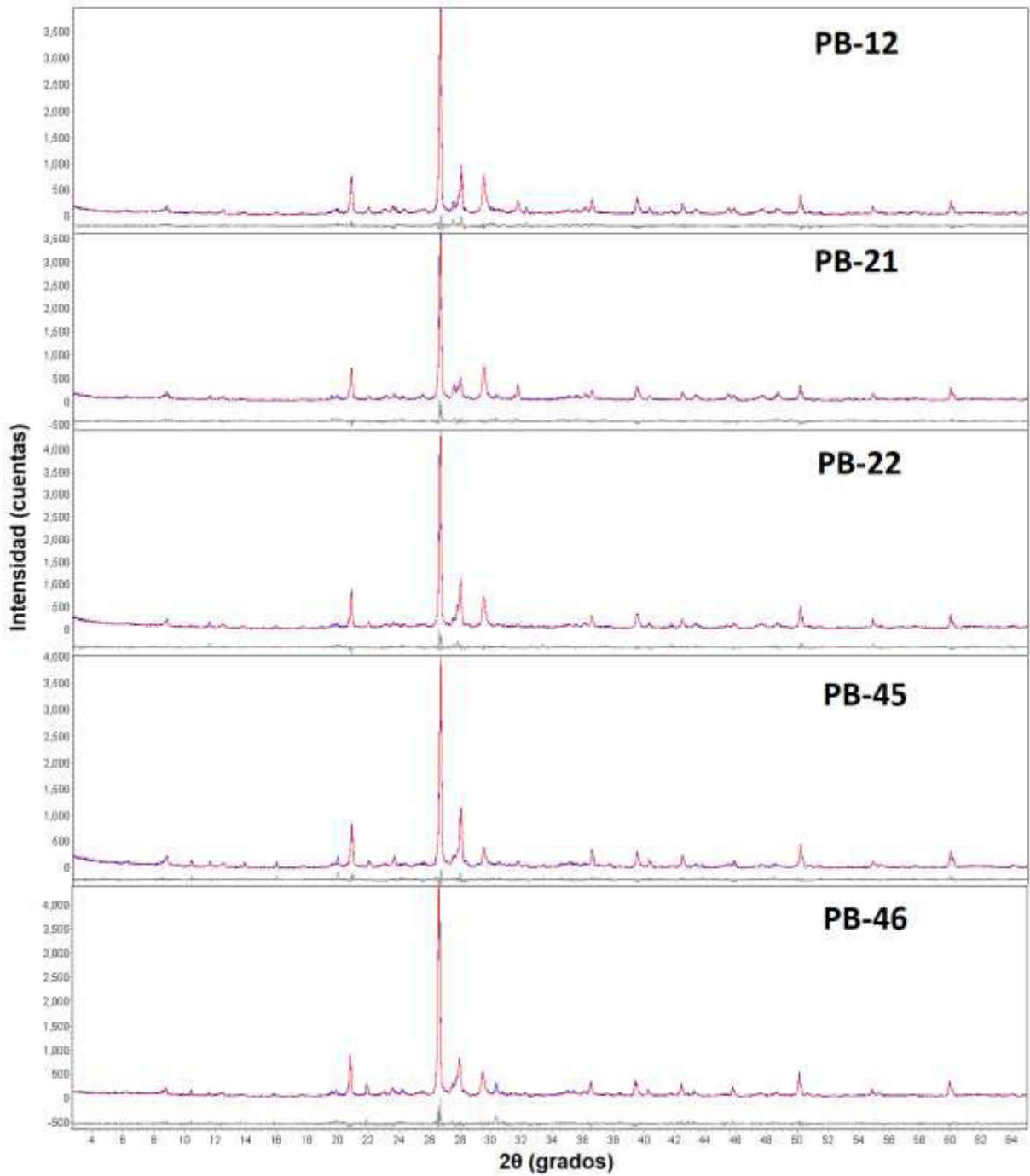


Figura 38. Resultados del refinamiento Rietveld respecto a las muestras de pigmento, considerando el efecto de asimetría.

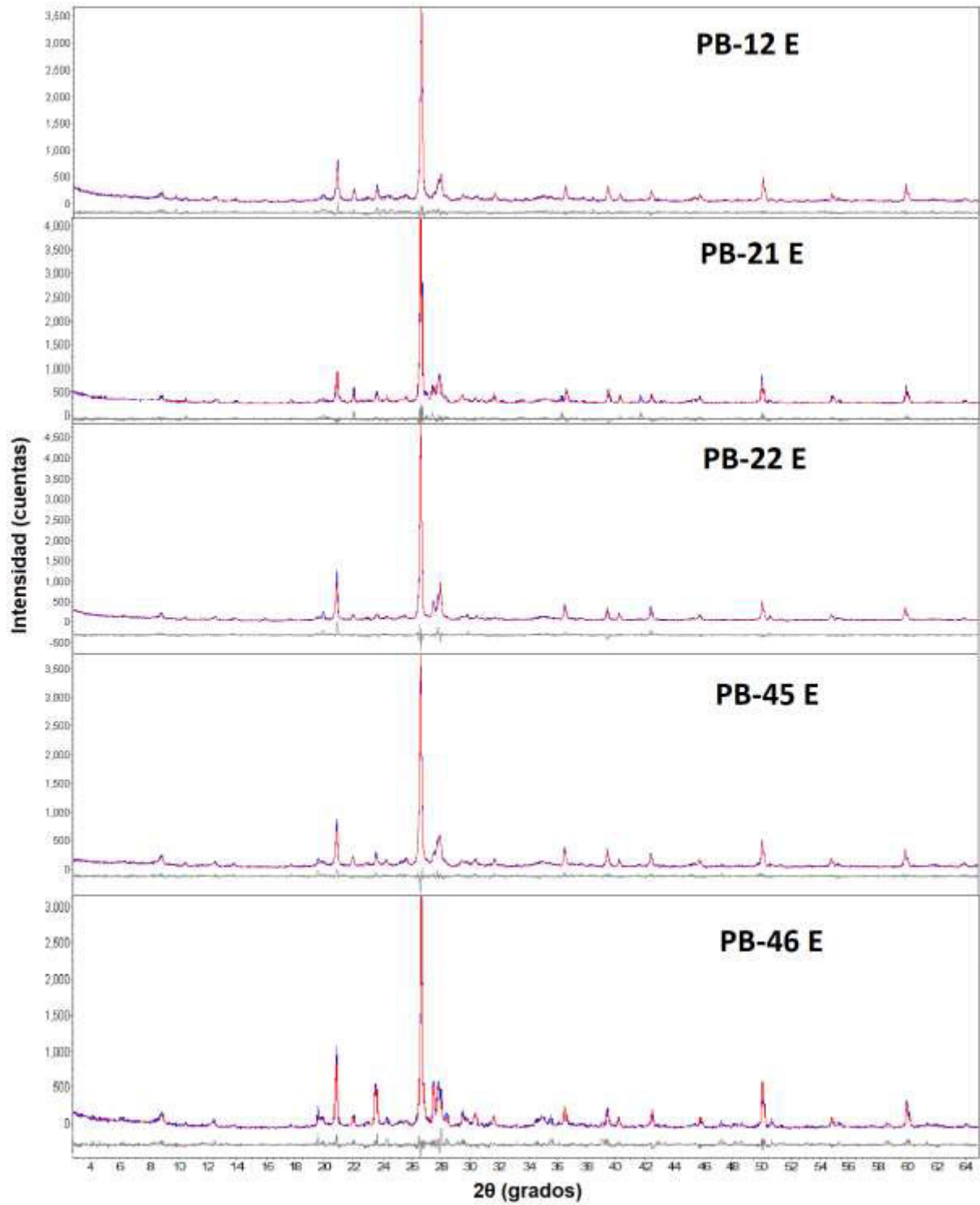


Figura 39. Resultados del refinamiento Rietveld respecto a las muestras de enlucido, considerando el efecto de asimetría.

TABLA 13. Porcentaje en peso de las fases identificadas en los pigmentos.

N°	FASES CRISTALINAS	PORCENTAJE EN PESO (%)				
		PB-12 (Semana 3)	PB-21 (Semana 6)	PB-22 (Semana 6)	PB-45 (Semana 12)	PB-46 (Semana 12)
01	Cuarzo	40.11	37.90	39.74	35.82	40.94
02	Calcita	17.14	15.83	14.13	6.37	9.32
03	Albita	10.12	4.40	3.26	7.68	6.01
04	Andesina	7.98	11.78	16.91	16.77	19.74
05	Moscovita	6.14	6.84	8.34	15.43	4.35
06	Ortoclasa	5.41	6.12	6.00	3.97	6.70
07	Andalucita	3.05	2.25	1.94	2.42	2.37
08	Clorita	4.02	5.83	4.07	5.32	4.58
09	Halita	2.13	2.49	0.40	0.78	-
10	Hornblenda	1.73	2.31	3.05	1.68	4.01
11	Caolinita	1.62	1.34	1.02	0.85	1.26
12	Yeso	0.55	2.91	1.14	2.91	0.72

TABLA 14. Porcentaje en peso de las fases identificadas en los enlucidos.

N°	FASES CRISTALINAS	PORCENTAJE EN PESO (%)				
		PB-12-E (Semana 3)	PB-21-E (Semana 6)	PB-22-E (Semana 6)	PB-45-E (Semana 12)	PB-46-E (Semana 12)
01	Cuarzo	46.94	43.15	51.06	36.04	37.01
02	Andesina	12.70	11.44	10.94	10.96	4.80
03	Albita	11.55	14.28	8.51	11.65	17.71
04	Moscovita	6.82	2.50	8.38	24.44	24.66
05	Ortoclasa	6.12	10.03	5.75	5.50	4.63
06	Clorita	3.6	6.36	6.76	6.63	2.05
07	Hornblenda	3.00	1.85	2.83	1.91	1.73
08	Calcita	2.54	2.94	1.15	1.27	2.11
09	Andalucita	2.20	2.13	2.71	-	0.14
10	Caolinita	2.15	1.22	0.93	0.87	5.16
11	Halita	1.38	1.17	0.40	0.73	-
12	Yeso	1.00	0.59	0.58	-	-
13	Illita	-	2.34		-	-

TABLA 15. Criterios de calidad de refinamiento.

MUESTRAS	R_{wp}	R_p	R_e	Gof
PB-12	15.7312	11.8586	10.3610	1.5183
PB-12-E	15.4597	11.5012	10.1231	1.5271
PB-21	16.5784	12.6996	10.5638	1.5694
PB-21-E	17.1823	12.7341	10.0134	1.7159
PB-22	15.0894	11.2345	10.1337	1.4890
PB-22-E	17.2056	12.9208	10.0063	1.7195
PB-45	14.0305	10.4278	10.0153	1.4001
PB-45-E	14.1049	10.7698	10.2028	1.3825
PB-46	16.0155	12.0276	10.1688	1.5750
PB-46-E	16.6841	12.4424	9.8769	1.6892

El refinamiento Rietveld confirmó las fases identificadas previamente en todas las muestras de pigmento, como vemos en la Tabla 13. Estas fases son comunes a todas las muestras, con excepción de la halita que no fue identificada en la muestra PB-46. Se observa la presencia de cuarzo, con un alto porcentaje, y diversas arcillas con porcentajes menores. La presencia de calcita, andesina y yeso podrían ser las fases responsables del color, dada la proporción importante en la que están presentes en las muestras, particularmente las dos primeras. Como vemos, la fase de halita está presente en pequeño porcentaje (< 3%); la presencia de esta sal probablemente se deba a la brisa marina, debido a la cercanía del sitio arqueológico al mar. Por otro lado, no se observó aumento porcentual de halita en los pigmentos expuestos mayor tiempo a la intemperie (muestras PB-21 y PB-22 de la semana 6; muestras PB-45 y

PB-46 de la semana 12); esto podría deberse a que los intervalos de tiempo del muestreo fueron muy cortos y no significativos estadísticamente.

En cuanto a los enlucidos asociados a los pigmentos (Tabla 14), su composición mineralógica es muy similar de una muestra para otra. Esta composición contiene un alto porcentaje de cuarzo y diversas arcillas en porcentajes menores.

En las Tablas 16, 17 y 18 se presentan un comparativo de los resultados obtenidos para los pigmentos y para su respectivo enlucido.

TABLA 16. Cuadro comparativo de los porcentajes en peso de las fases de los pigmentos de mural con los de su respectivo enlucido.

N°	FASES CRISTALINAS	PB-12	PB-12-E	PB-21	PB-21-E
1	Cuarzo	40.11	46.94	37.90	43.15
2	Calcita	17.14	2.54	15.83	2.94
3	Albita	10.12	11.55	4.40	14.28
4	Andesina	7.98	12.70	11.78	11.44
5	Moscovita	6.14	6.82	6.84	2.50
6	Ortoclasa	5.41	6.12	6.12	10.03
7	Andalucita	3.05	2.20	2.25	2.13
8	Clorita	4.02	3.60	5.83	6.36
9	Halita	2.13	1.38	2.49	1.17
10	Hornblenda	1.73	3.00	2.31	1.85
11	Caolinita	1.62	2.15	1.34	1.22
12	Yeso	0.55	1.00	2.91	0.59
13	Illita	-	-	-	2.34

TABLA 17. Cuadro comparativo de los porcentajes en peso de las fases de los pigmentos de mural con los de su respectivo enlucido.

N°	FASES CRISTALINAS	PB-22	PB-22-E	PB-45	PB-45-E
1	Cuarzo	39.74	51.06	35.82	36.04
2	Calcita	14.13	1.15	6.37	1.27
3	Albita	3.26	8.51	7.68	11.65
4	Andesina	16.91	10.94	16.77	10.96
5	Moscovita	8.34	8.38	15.43	24.44
6	Ortoclasa	6.00	5.75	3.97	5.50
7	Andalucita	1.94	2.71	2.42	-
8	Clorita	4.07	6.76	5.32	6.63
9	Halita	0.40	0.40	0.78	0.73
10	Hornblenda	3.05	2.83	1.68	1.91
11	Caolinita	1.02	0.93	0.85	0.87
12	Yeso	1.14	0.58	2.91	-

TABLA 18. Cuadro comparativo de los porcentajes en peso de las fases del pigmento de mural con los de su respectivo enlucido.

N°	FASES CRISTALINAS	PB-46	PB-46-E
1	Cuarzo	40.94	37.01
2	Calcita	9.32	2.11
3	Albita	6.01	17.71
4	Andesina	19.74	4.80
5	Moscovita	4.35	24.66
6	Ortoclasa	6.70	4.63
7	Andalucita	2.37	0.14
8	Clorita	4.58	2.05
9	Hornblenda	4.01	1.73
10	Caolinita	1.26	5.16
11	Yeso	0.72	-

Del comparativo de las Tablas 16, 17 y 18 se confirma que las fases responsables del color de los pigmentos están en mayor proporción en el pigmento y en mucha menor proporción en el enlucido asociado; esto último, como mencionamos arriba, sería debido al material residual presente en la interface pigmento-enlucido, afectando la composición del enlucido. En los enlucidos también se identificó fase de halita, aunque en menor proporción (< 2%) que en los pigmentos; esto reforzaría la hipótesis de que esta sal actúa sobre el mural como agente externo, depositándose en su superficie y disminuyendo su proporción a mayores profundidades en el mural.

Los resultados obtenidos en este trabajo sobre la composición de los pigmentos blancos difieren de los obtenidos **en investigación anterior** respecto al pigmento blanco del sitio Huaca de La Luna [9]. Asimismo, difieren cualitativa y cuantitativamente de nuestros resultados obtenidos en investigación anterior para este pigmento [10], los cuales mostramos en la Tabla 19.

Tabla 19. Resultados del porcentaje en peso de fases identificadas en pigmento blanco del sitio arqueológico Huaca de La Luna, obtenidos en estudio anterior [10].

Muestra	Porcentaje en peso de fases (%)					
	Cuarzo	Illita	Albita	Brushita	Caolinita	Tobermorita
L-4 (blanco)	70,50	9,23	3,94	4,57	6,21	5,56

Puede observarse que la composición mineralógica de los pigmentos blancos procedentes de Huaca de La Luna contiene mucho menor cantidad de fases (seis) que la de los pigmentos del sitio Pampa La Cruz (doce), además de diferir en algunas fases como la brushita y tobermorita presentes sólo en los primeros.

Los resultados obtenidos en este trabajo sobre la composición mineralógica de los enlucidos son similares a aquellos de muestras geológicas investigadas en trabajo anterior (Tabla 20) [74], provenientes de los valles de Virú, Río Seco y Moche. Esta similitud se presenta particularmente en relación a las fases de cuarzo, albita, caolinita y ortoclasa. Esto induciría a concluir que la materia prima más importante en la composición de estos enlucidos procedería de las zonas bajas de estos valles y no de otras regiones como la sierra o valles más distantes.

Tabla 20: Resultados del porcentaje en peso de las fases identificadas en muestras geológicas provenientes de los valles de Virú, Río Seco y Moche, obtenidos en estudio anterior [74] por refinamiento Rietveld.

MUESTRAS GEOLÓGICAS	PORCENTAJE EN PESO DE LAS FASES IDENTIFICADAS (%)								
	Albita	Cuarzo	Anortita	Riebeckita	Illita	Hematita	Ortoclasa	Montmorillonita	Caolinita
RÍO VIRÚ									
VI-1	21,31	34,38	9,48	1,81	22,48		4,96	0,75	4,83
VI-2	19,46	19,06	13,41	0,83	42,91			3,89	0,43
VI-3	14,83	29,72	20,21	0,65	28,20		6,39		
RÍO SECO									
RS-1	7,96	37,70	16,21	0,96	36,01	1,17			
RS-2	6,00	34,02	27,69	0,65	29,02			0,11	2,52
RS-3	9,46	27,32	9,27		39,67			1,91	12,38
RÍO MOCHE									
MO-1	9,29	28,73	15,54	0,96	29,15		4,43	0,92	10,98
MO-2	5,35	31,97	12,92	1,19	37,01			0,82	10,74

**CAPÍTULO VIII:
CONCLUSIONES Y
PERSPECTIVAS**

Conclusiones

- La asimetría del pico de difracción producida en una medida con radiación sincrotrón (generada por un acelerador de partículas) es casi nula, comparada con la producida por una radiación convencional (generada en un tubo de rayos X).
- La asimetría de los picos de difracción debido al efecto instrumental genera una variación en las intensidades de los picos de difracción; en consecuencia, los porcentajes en peso de las fases de la muestra analizada son afectados, por lo que es importante considerar este efecto en el análisis cuantitativo por el método de Rietveld.
- En los pigmentos fueron identificadas fases comunes de: cuarzo, calcita, albita, andesina, moscovita, ortoclasa, andalucita, clorita, halita, hornblenda, caolinita, yeso.
- En los enlucidos fueron identificadas fases comunes de: illita, yeso, cuarzo calcita, andesina, albita, moscovita, ortoclasa, andalucita, clorita, halita, hornblenda, caolinita.
- La coloración blanca de los pigmentos investigados se debería a la presencia de calcita, andesina y yeso.
- La presencia de halita tanto en pigmentos como en enlucidos (en mayor porcentaje en los primeros que en los segundos) se debería a que la sal actúa como un factor externo de contaminación, debido a la ubicación del sitio arqueológico muy próximo al mar. Se presume que la brisa marina transporta las partículas de sal, las cuales primero se depositan en la superficie del mural (pigmento) y por efecto de filtración penetran en la parte interna (enlucido).
- El corto período de tiempo de muestreo no permite visualizar acumulación de halita en el pigmento; esto se debería a que este período de tiempo no resulta significativo estadísticamente.

- Los resultados obtenidos en este trabajo sobre la composición de los pigmentos blancos difieren de los obtenidos respecto al pigmento blanco del sitio Huaca de La Luna. Asimismo, difieren cualitativa y cuantitativamente de nuestros resultados obtenidos en investigación anterior para este pigmento.
- La composición mineralógica de los enlucidos es similar a aquella de muestras geológicas provenientes de los valles de Virú, Río Seco y Moche, particularmente en relación a las fases de cuarzo, albita, caolinita y ortoclasa. Esto induciría a concluir que la materia prima de estos enlucidos procedería de las zonas bajas de estos valles y no de otras regiones como la sierra o valles más distantes.

Perspectivas

- Se sugiere que los períodos de tiempo de muestreo en los murales sean ampliados (por ejemplo, muestreos con intervalos de 6 meses) para el estudio de la degradación debido a contaminantes externos como las sales.
- Asimismo, se sugiere reevaluar los resultados de las muestras investigadas en este trabajo, utilizando radiación sincrotrón. Los beneficios de esta radiación, como su alta intensidad y la poca cantidad de muestra requerida, permitiría obtener medidas con más alta precisión.

REFERENCIAS

- [1] Cieza, E., Mayanga, R., Noriega, S., Vásquez, J. (2018). Estudio de los componentes rituales Chimú en Pampa la Cruz, Huanchaco, Valle bajo de Moche (Informe de Prácticas Pre-Profesionales). Universidad de Trujillo, Trujillo, Perú.
- [2] Prieto, G., Wright, V., Burger, R.L., Cooke, C.A., Zeballos-Velasquez, E.L., Watanave, A., Suchomel, M., Suescun, L. (2016). The source, processing and use of red pigment based on hematite and cinnabar at gramalote, an early Initial Period (1500-1200 cal. B.C.) maritime community, north coast of Peru. *Journal of Archaeological Science*, 5, 45-60.
- [3] Arrelucea, L.D: (2019) Redes de Producción cerámica e interacciones sociales de 100 a.C al 400/550 d.C en Pampa la Cruz, un asentamiento Virú en el Valle de Moche (Tesis de Maestría). Universidad Nacional de Trujillo, Trujillo, Perú.
- [4] Zeballos-Velásquez, E.L., Wright, V., Suescun, L., Asto, E.E. (2019). Archaeometrical analysis of pigments from Tambo Colorado archaeological site by synchrotron X-ray diffraction. *Revista Materia*, 24(1), 2019.
- [5] Zeballos-Velásquez, E.L. (2018). Estudio arqueométrico de pigmentos arqueológicos por difracción de rayos-X y refinamiento estructural por el método de Rietveld. XI Congreso Internacional Multidisciplinario de Investigación. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). México. 2018.
- [6] Wright, V., Pacheco, G., Torres, H., Huaman, H., Watanave, A., Zeballos-Velasquez, E.L., Suchomel, M.R., Suescun, L., Moulin, C., Melero, P.C. (2015). Mural paintings in Ancient Peru: The case of Tambo Colorado, Pisco Valley. *STAR: Science & Technology of Archaeological Research*, 1(2), 11-20.
- [7] Pigmentos prehispánicos del sitio arqueológico Pampas Gramalote: un estudio por difracción de rayos-X y técnicas complementarias. Proyecto de Investigación Multidisciplinario UNMSM 2013. Responsable Dra. Elvira L. Zeballos Velásquez.
- [8] Asto, E.E. (2019). Pigmentos del Complejo Arqueológico Tambo Colorado: un estudio de su procedencia mediante difracción de rayos-X sincrotrón y Método de Rietveld (Tesis de Licenciatura). Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

- [9] WRIGHT, V., *Étude de la polychromie des reliefs sur terre crue de la Huaca de la Luna, Trujillo, Pérou*. Thèse pour obtenir le grade de Docteur de L'université Paris I, Octobre 2007.
- [10] Zeballos-Velásquez, E.L., Wright, V., Wuatanave, A., Melero, P., "Análisis arqueométrico de pigmentos de murales de la Huaca de la Luna por difracción de rayos-x y refinamiento Rietveld", En: *Tiahuanaco 1903 - La Paz 2013: 110 años de colaboraciones arqueológicas franco-americanas*, La Paz, Bolivia, Octubre 2013.
- [11] Bennett, R.H., Hulbert, M.H. (1986). *Clay Microstructure*. Reidel Publishing Company.
- [12] Bernal, I., Cabezas, H. Espitia, C., Mojica, J., Quintero, J. (2003). Análisis próximo de arcillas para cerámica. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 27, 569-578.
- [13] Rodríguez-Carvajal, J. (1990). FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Abstracts, 127, Toulouse
- [14] Fancio, E. (1999). *Aplicação do Metodo de Rietveld para Análise Quantitativa de Fases dos polimorfos da Zircônia por Difração de Raios X (Tesis de Maestría)*. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- [15] Murray, H.H. (2007): *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*. Elsevier.
- [16] Bergaya, F., Lagaly, G. (2006). General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. *Developments in Clay Science*, 1, 1-18,
- [17] Brigatti, M.F., Galán, E., Theng, B.K. (2006). Structure and Mineralogy of Clay Minerals. *Developments in Clay Science*, 1, 19-86.
- [18] Toumassat, C., Bourg, I.C., Steefel, C.I., Bergaya, F. (2015). *Natural and engineered Clay Barriers*. Elsevier.
- [19] Velde, B. (1995). *Origin and Mineralogy of Clays*. Springer.
- [20] Moore, D.M., Reynolds JR., R. C. (1997). *X-Ray Diffraction and Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press.

- [21] Ismadji, S., Soeataredjo, F.E., Ayucitra, A. (2015). Clay Materials for Environmental Remediation. Springer.
- [22] Christidis, G.E., Blum, A.E., Eberl, D.D. (2006). Influence of layer charge and charge distribution of smectites on the flow behaviour and swelling of bentonites. *Applied Clay Science*, 34, 125-138.
- [23] Christidis, G.E., Blum, A.E., Eberl, D.D. (2003). Determination of layer –charge characteristics of smectites. *Clay and Clay Minerals*, 51 (6), 644-655.
- [24] Hurlburt, D. (1960). *Manual de mineralogía*. Reverté.
- [25] Billinge, S.J., Dinnebier, R.E. (2008) *Powder diffraction: Theory and Practice*. The Royal Society of Chemistry.
- [26] Arndt, U.W. (2006). Radiation Sources and Optics. *International Tables for Crystallography Volume F*, 125-132.
- [27] Perchary, V.K., Zavalij, P.Y. (2009) *Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer.
- [28] Willmott, P. (2019). *An Introduction to Synchrotron Radiation: Techniques and Applications*. Wiley.
- [29] Mobilio, S., Boscherini, F., Meneghini, C. (2015). *Synchrotron Radiation: Basics, Methods and Applications*, Springer.
- [30] Duke, P.J. (2000). *Synchrotron Radiation: Production and Properties*. Oxford University Press.
- [31] Hahn, T. (2005). *International Tables for Crystallography Volume A*. Springer.
- [32] Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M. (1992). *Fundamentals of Crystallography*. Oxford University Press.
- [33] Cullity, B.D., Stock, S.R. (2014). *Elements of X-Ray Diffraction*. Pearson.
- [34] Hammond, C. (2015). *The Basic of Crystallography and Diffraction*. Oxford University Press.
- [35] Ladd, M., Palmer, R. (2013). *Structure Determination by X-ray Crystallography*. Springer.

- [36] Blake, A.J., Clegg, W., Cole, J.M., Evans, J.S., Parsons, S., Watkin, D.J. (2009). *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice*. Oxford University Press.
- [37] Waseda, Y., Matsubara, E., Shinoda, K. (2011). *X-Ray Diffraction Crystallography*. Springer.
- [38] Klug, H.P., Alexander, L.E. (1974). *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. John Wiley & Sons.
- [39] Cheary, R.W, Coelho, A.A. (1992). A Fundamental Parameters Approach X-ray Line-Profiles Fitting. *Journal of Applied Crystallography*, 25, 109-121.
- [40] Cheary, R.W., Coelho, A.A., Cline, J.P. (2004). Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 109, 1-25.
- [41] Kaduk, J.A., Reid, J. (2011). Typical values of Rietveld instrument profile coefficients. *Powder Diffraction*, 26(1), 88-93.
- [42] SRM 640e (2015). Line Position and Line Shape Standard for Powder Diffraction. National Institute of Standards and technology. U.S. Department of Commerce: Gaithersburg, MD.
- [43] Bhuvanesh, N., Clearfield, A., Reibenspies, J. (2008) *Principles and Applications of Powder Diffraction*. John Wiley & Sons.
- [44] De Craef, M., McHenry, M.E. (2007). *Structure of Materials an Introduction to Crystallography, Diffraction, and Symmetry*. Cambridge University Press.
- [45] Prince, E. (2004). *International Tables for Crystallography Volume C*. Springer.
- [46] Young, R.A. (1993). *The Rietveld Method*, Oxford University Press. United States.
- [47] Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2, 65-71.
- [48] Thompson, P., Cox, D.E., Hastings, J.M. (1987). Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃. *Journal of Applied Crystallography*, 20, 79-83.

- [49] Buerger, M.J. (1940). The correction of X-ray Diffraction Intensities for Lorentz and Polarization Factors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 26(11), 637-642.
- [50] Dollase, W.A. (1986). Correction of Intensities for Preferred Orientation in Powder Diffractometry: Application to the March Model. *Journal of Applied Crystallography*, 19, 267-272.
- [51] Hanawalt, J.D., Rinn, H.W. (1936). Identification of Crystalline Materials. *Industrial and Engineering Chemistry*, 8(4), 244-247.
- [52] Hill, R.J., Fischer, R.X. (1990). Profile Agreement Indices in Rietveld and Pattern-Fitting Analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 23, 462-468.
- [53] Jansen, E., Schafer, W., Will, G. (1994). R values in Analysis of Powder Diffraction Data using Rietveld Refinement. *Journal of Applied Crystallography*, 27, 492-496.
- [54] Toby, B.H. (2006). R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction*, 21, 67-70.
- [55] Hill, R. J. (1991). Expanded use of the Rietveld method in studies of phase abundance in multiphase mixtures. *Powder Diffraction*, 6, 74–77.
- [56] Bish, D. L., Howard, S. A. (1988). Quantitative Phase Analysis using the Rietveld Method. *Journal of Applied Crystallography*, 21, 86-91.
- [57] O'Connor, B. H., Raven, M. D. (1988). Application of the Rietveld refinement procedure in assaying powdered mixtures. *Powder Diffraction*, 3, 2–6.
- [58] Hill, R. J., Howard, C. J. (1987). Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, 20, 467–474
- [59] Chung, F. H. (1974). Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 7, 519–525.
- [60] Chung, F. H. (1974). Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures II. Adiabatic principle of X-Ray diffraction analysis of mixtures. *Journal of Applied Crystallography*, 7, 526–531.

- [61] Larson, A.C., Von Dreele, R.B. (2004). General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748.
- [62] Van Laar, B., Yelon, W.B. (1984). The peak in Neutron Powder Diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, 17, 47-54.
- [63] Finger, L.W., Cox, D.E., Jephcoat, A.P. (1994). A Correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry due to Axial Divergence. *Journal of Applied Crystallography*, 27, 892-900.
- [64] Cheary, R.W., Coelho, A.A. (1998). Axial Divergence in a Conventional X-Ray Powder Diffractometer I. Theoretical Foundations. *Journal of Applied Crystallography*, 31, 851-861.
- [65] Cheary, R.W., Coelho, A.A. (1998). Axial Divergence in a Conventional X-Ray Powder Diffractometer II, Implementation and Comparison with Experiment. *Journal of Applied Crystallography*, 31, 862-868.
- [66] Dinnebier, R.E., Leineweber, A., Evans, J.S. (2019). Rietveld Refinement Practical Powder Diffraction Pattern Analysis using TOPAS. De Gruyter.
- [67] BRUKER AXS GMBH. TOPAS. User's Manual.
- [68] DIFFRACplus. TOPAS/TOPAS R/ TOPAS P. Version 3.0. Technical Reference, BRUKER AXS GmbH, Karlsruhe, West Germany.
- [69] Wilson, A.J. (1963). *Mathematical Theory of X-ray Powder Diffractometry*. Gordon & Breach, 1-53.
- [70] Pico, C., López, M.L., Veiga, M.L. (2007). *Cristaloquímica de materiales. Síntesis*.
- [71] Borchardt-Ott, W. (2011) *Crystallography: An Introduction*. Springer.
- [72] Muller, U. (2013). *Symmetry Relationships between Crystal Structures Application of Crystallographic Group Theory in Crystal Chemistry*. Oxford University Press.
- [73] Schwarzenbach, D. (1996). *Crystallography*. John Wiley & Sons.
- [74] Zeballos-Velásquez, E., Prieto, G., Arrelucea, L., Mejía, M., Andia, M., Moya, F. (2022). Pampa La Cruz: a diachronic study of its ceramic vessels and raw material sources using X-ray techniques. *Revista Matéria*, 27(2). Aceptado.

ANEXO 1

PUBLICACIÓN

Asto, E., Lizarraga, L., Zeballos-Velásquez, E., Prieto, G. Determinación cualitativa y cuantitativa de la composición mineralógica de pigmentos arqueológicos por difracción de rayos X y modelamiento de las intensidades experimentales según el método de Rietveld. Revista de Investigación de Física (2022). Aceptado.

Determinación cualitativa y cuantitativa de la composición mineralógica de pigmentos arqueológicos por difracción de rayos X y modelamiento de las intensidades experimentales según el método de Rietveld

Esteban Elvis Asto Ramos¹, Luis Miguel Angel Lizarraga Matto¹,
Elvira Zeballos-Velásquez¹ y Gabriel Prieto²

¹Laboratorio de Cristalografía, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Calle Germán Amézaga N° 375, Lima, Perú

²Departamento de Antropología, Universidad de Florida, 330 Newell Drive, Gainesville, Florida 32611

Resumen

El sitio arqueológico Pampa la Cruz está situado sobre una terraza marina, a 200 metros del litoral del distrito de Huanchaco en la ciudad de Trujillo. Por la importancia de este complejo arqueológico, uno de los grandes retos es el estudio de sus pinturas murales y pigmentos para su preservación. En función de esta perspectiva, la presente investigación fue desarrollada con el propósito de estudiar y determinar cualitativa y cuantitativamente la composición mineralógica de los pigmentos de mural por difracción de rayos X de polvo y, de esta forma, determinar la presencia de agentes degradantes. El análisis cuantitativo fue realizado por el método de Rietveld, a fin de obtener información sobre los parámetros estructurales y el porcentaje en peso de cada fase identificada. Fue determinada la composición mineralógica de los pigmentos, encontrándose un alto porcentaje de cuarzo, diversas arcillas como fases minoritarias y sal halita; esta última en pequeña proporción y como contaminante externo. Se espera que estos resultados contribuyan con la preservación, restauración y mantenimiento de este sitio arqueológico.

Palabras clave: Pigmento, arcilla, difracción de rayos X, método de Rietveld.

ANEXO 2

CONVOLUCIÓN

La convolución es un operador matemático que expresa la superposición de una función g cuando se desplaza sobre otra función f . Se define según la siguiente integral [69]:

$$h(t) = f(t) \otimes g(t) = \int_0^t f(\tau)g(t - \tau)d\tau \quad \text{para } t > 0 \quad (\text{A.1})$$

La variable de integración es τ . Se puede usar cualquier símbolo que se desee para la variable de integración.

Propiedades de la convolución

Linealidad

La convolución es lineal. Esto es, para funciones f_1, f_2, g y constantes c_1, c_2 se tendrá:

$$(c_1f_1 + c_2f_2) \otimes g = c_1(f_1 \otimes g) + c_2(f_2 \otimes g) \quad (\text{A.2})$$

Esta propiedad se cumple también en la integración.

Conmutatividad

$$f(t) \otimes g(t) = g(t) \otimes f(t) \quad (\text{A.3})$$

Asociatividad

$$f(t) \otimes (g(t) \otimes h(t)) = (f(t) \otimes g(t)) \otimes h(t) \quad (\text{A.4})$$

Delta de Dirac

$$\delta(t) \otimes f(t) = f(t) \text{ o } \delta(t - a) \otimes f(t) = f(t - a) \quad (\text{A.5})$$

Debido a estas propiedades, se puede referir a la convolución como un tipo de multiplicación.

ANEXO 3

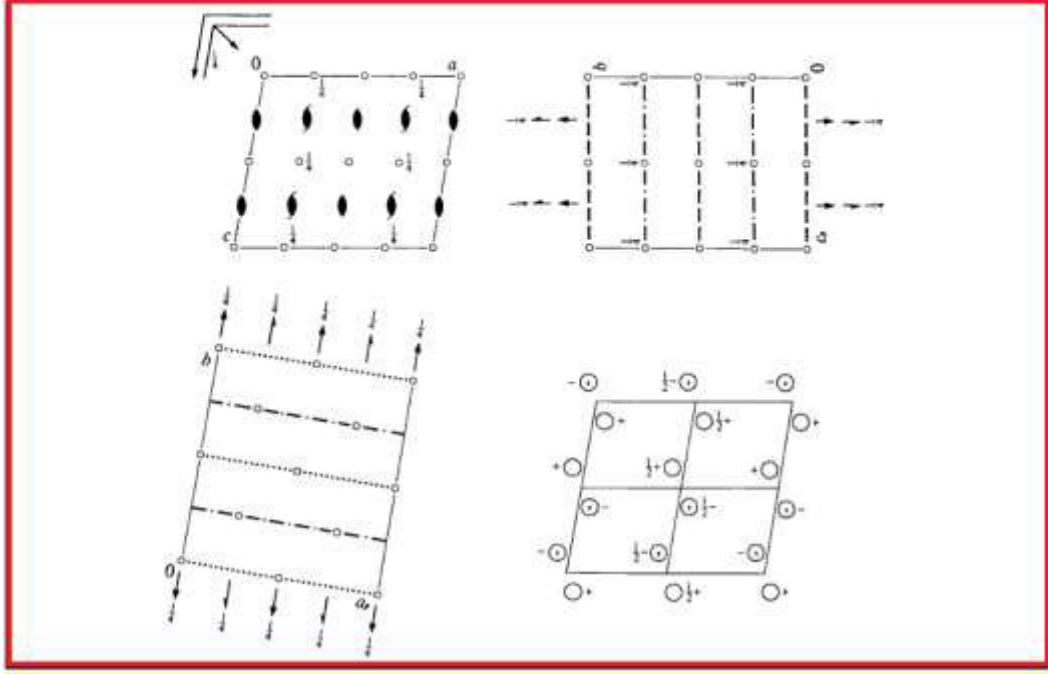
Tabla Internacional de Cristalografía (Volumen A)

La información que se presenta seguidamente, recogida de la **Tabla Internacional de Cristalografía** [31,70-73], es una descripción del grupo espacial del sistema monoclinico, según las secciones que se muestra en la Figura A.1. Esta información es útil para entender el contenido de las fichas PDF utilizadas en el presente trabajo:

- (1) Nomenclatura del grupo espacial.
- (2) Diagramas para los elementos de simetría y la posición general.
- (3) Origen.
- (4) Unidad asimétrica.
- (5) Operaciones de simetría.
- (6) Generadores.
- (7) Posiciones de Wyckoff y condiciones de reflexión.

$C2/c$	C_{2h}^6	$2/m$	Monoclinic
No. 15	$C12/c1$		Pattern symmetry $C12/m1$
UNIQUE AXIS b , CELL CHOICE 1			

(1)



(2)

Origin at 1 on glide plane c

(3)

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}$

(4)

Symmetry operations
 For $(0,0,0)+$ set
 (1) 1 (2) $2: 0, y, \frac{1}{2}$ (3) $\bar{1}: 0, 0, 0$ (4) $c: x, 0, z$
 For $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)+$ set
 (1) $i: (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ (2) $2(0, \frac{1}{2}, 0): (\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2})$ (3) $\bar{1}: (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ (4) $m(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}): x, \frac{1}{2}, z$

(5)

Generators selected (1); $i(1,0,0)$; $i(0,1,0)$; $i(0,0,1)$; $i(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; (2); (3)

(6)

Positions		Coordinates				Reflection conditions
Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry		$(0,0,0)+ (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)+$				General:
8	f 1	(1) x, y, z	(2) $\bar{x}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(3) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(4) $x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$	$hkl: h+k=2n$ $h0l: h, l=2n$ $0kl: k=2n$ $hk0: h+k=2n$ $0k0: k=2n$ $h00: h=2n$ $00l: l=2n$ Special: as above, plus no extra conditions
4	e 2	$0, y, \frac{1}{2}$	$0, \bar{y}, \frac{1}{2}$			$hkl: k+l=2n$
4	d $\bar{1}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$			$hkl: k+l=2n$
4	c $\bar{1}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$			$hkl: l=2n$
4	b $\bar{1}$	$0, \frac{1}{2}, 0$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$			$hkl: l=2n$
4	a $\bar{1}$	$0, 0, 0$	$0, 0, \frac{1}{2}$			$hkl: l=2n$

(7)

Figura A.1: Descripción del grupo espacial del sistema monoclinico.

(1) Nomenclatura del grupo espacial.

La Figura A.2 presenta la nomenclatura utilizada para referirse al grupo espacial correspondiente al sistema monoclinico.

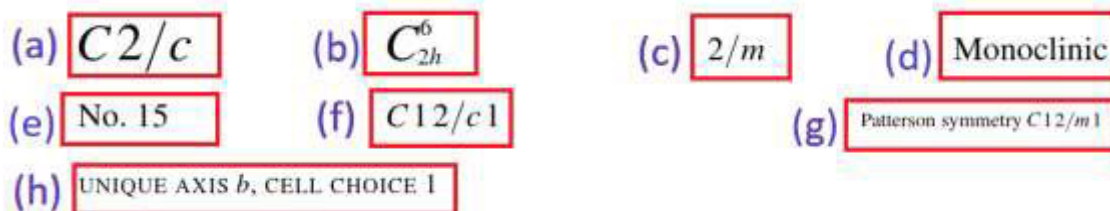


Figura A.2: Nomenclatura del grupo espacial

- (a) Nomenclatura Hermann-Mauguin del grupo espacial.
- (b) Nomenclatura Schoenflies del grupo espacial.
- (c) Nomenclatura del grupo puntual relacionado con el grupo espacial.
- (d) Nombre del sistema cristalino.
- (e) Número secuencial del grupo espacial.
- (f) Nomenclatura en extenso del grupo espacial.
- (g) Simetría de Patterson.
- (h) Elemento de simetría, celda seleccionada.

Los sistemas monoclinicos solo tienen una ***dirección de simetría***. Convencionalmente, la dirección de simetría es etiquetada como “**b**” o “**c**”. A fin de distinguir entre los diferentes ajustes, el símbolo completo de Hermann-Mauguin contiene dos entradas extra “1”. Estos indican sus dos direcciones axiales que no son direcciones simétricas de la red. Para describir la estructura de los sistemas monoclinicos, depende de dos opciones:

- (i) La celda unitaria escogida, denominada “cell choice”
- (ii) El etiquetado de los bordes de la celda, especialmente de la dirección de la simetría monoclinica (“unique axis”), llamada “setting”.

Cell choices

Un borde del cristal, es decir un eje del cristal, es siempre escogido a lo largo de la ***dirección de simetría*** monoclinica. Los otros bordes son localizados en el plano

perpendicular a esta dirección y coincide con los vectores de traslación en este plano monoclinico.

Setting

El término ajuste o “setting” de una celda o de un grupo espacial se refiere a la asignación de las etiquetas (a, b, c) y direcciones de los bordes de una celda unitaria dada, resultando en un conjunto de vectores bases **a**, **b**, **c**. En los grupos espaciales monoclinicos, la dirección de simetría es única. Su etiquetado debe ser escogido primero, y dependiendo de lo que se escoja, se puede definir “unique axis b”, “unique axis c” o “unique axis a”.

(2) Diagramas de los grupos espaciales

Son proyecciones ortogonales, es decir, la dirección de la proyección es perpendicular al plano de la figura, y sirven para dos propósitos:

- (i) Mostrar las locaciones relativas y orientación de los elementos de simetría.
- (ii) Ilustrar el arreglo del conjunto simétricamente equivalente de las posiciones generales.

Cuando los ejes son perpendiculares entre sí, las proyecciones son en direcciones a los ejes. Si algún eje no es paralelo al plano de la figura, estos son indicados bajo el subíndice p, como por ejemplo a_p , b_p y c_p . Esto aplica para los grupos espaciales monoclinicos o triclinicos. Todos los símbolos gráficos para los elementos de simetría se encuentran en el Capítulo 4 de la Tabla Internacional de Cristalografía [31].

(3) Origen

La determinación y descripción de la estructura cristalina son facilitadas enormemente por la correcta elección del origen de la celda unitaria. Este origen ha sido escogido de acuerdo a las siguientes convenciones:

- (i) Todos los grupos espaciales centrosimétricos son descritos con un centro de inversión como origen. Una descripción más profunda es dada si un grupo espacial centrosimétrico contiene un punto de alta simetría de sitio que no coincide con el centro de simetría.
- (ii) Para grupos espaciales no centrosimétricos, el origen es para un punto de alta simetría de sitio. Si la simetría de sitio no es mayor que 1, el origen es localizado

en un eje tornillo, o un plano de deslizamiento, o en la intersección de varios elementos de simetría.

(4) Unidad asimétrica

La unidad asimétrica de un grupo espacial es una parte cerrada más pequeña del espacio desde el cual, mediante la aplicación de todas las operaciones de simetría del grupo espacial, se llena todo el espacio. Esto implica que los planos de reflexión y los ejes de rotación deben formar planos límites y bordes límites de la unidad asimétrica. Una unidad asimétrica contiene toda la información necesaria para la completa descripción de la estructura del cristal.

En los casos donde la unidad asimétrica no es únicamente determinada por simetría, su elección puede depender del propósito de su aplicación. Para todos los grupos espaciales triclinicos, monoclinicos y ortorrómbicos., la unidad asimétrica es escogida como un paralelepípedo con un vértice en el origen de la celda y con planos de contorno paralelos a las caras de la celda. Su notación es dada por la notación:

$$0 \leq x_i \leq \text{limite máximo de } x_i$$

donde

x_i toma los valores de x, y o z.

Para grupos espaciales con alta simetría, en los casos donde el origen no coincide con el vértice de la unidad asimétrica o donde todos los planos del contorno de la unida asimétrica son paralelos a la celda, el paralelepípedo será:

$$\text{límite mínimo de } x_i \leq x_i \leq \text{limite máximo de } x_i$$

(5) Operaciones de simetría

Una operación de simetría de un objeto dado en el espacio de puntos E^n es un movimiento de E^n , el cual mapea este objeto (punto, conjunto de puntos, patrón del cristal) en sí mismo. Cabe resaltar que cualquier movimiento puede ser una operación de simetría, porque para cualquier movimiento uno puede construir un objeto el cual es mapeado en sí mismo por este movimiento.

Los tripletes de coordenadas de la posición general, como es dada en la tabla del grupo espacial, pueden ser tomados como una notación reducida para las

operaciones de simetría del grupo espacial. Cada triplete de coordenada $\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}$ corresponde a la operación de simetría que mapea un punto con coordenadas x, y, z en un punto con coordenadas $\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}$. El mapeo de x, y, z en $\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}$ es dado por las ecuaciones:

$$\tilde{x} = W_{11}x + W_{12}y + W_{13}z + w_1$$

$$\tilde{y} = W_{21}x + W_{22}y + W_{23}z + w_2$$

$$\tilde{z} = W_{31}x + W_{32}y + W_{33}z + w_3$$

Las operaciones de simetría pueden ser representadas por una notación matricial que consiste de una matriz \mathbf{W} de (3x3) y una matriz columna \mathbf{w} de (3x1), de modo que:

$$\tilde{\mathbf{x}} = (\mathbf{W}, \mathbf{w})\mathbf{x} = \mathbf{W}\mathbf{x} + \mathbf{w}$$

con

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \quad \tilde{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} \tilde{x} \\ \tilde{y} \\ \tilde{z} \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{W} = \begin{pmatrix} W_{11} & W_{12} & W_{13} \\ W_{21} & W_{22} & W_{23} \\ W_{31} & W_{32} & W_{33} \end{pmatrix}$$

donde \mathbf{W} es la parte de rotacional y $\mathbf{w} = \mathbf{w}_g + \mathbf{w}_l$ es la parte traslacional; \mathbf{w} es la suma de la parte traslacional intrínseca \mathbf{w}_g (parte deslizamiento y tornillo) y la parte de la locación \mathbf{w}_l (debido a la locación del elemento de simetría) de la operación de simetría.

El esquema de numeración (1)...(p)... de las entradas en los bloques de operación de simetría y posición general son lo mismo. Cada triplete de coordenada de la posición general es precedido por un número entre paréntesis (p). El mismo número (p) precede a su correspondiente operación de simetría. Para grupos espaciales con celda primitiva, ambas listas contienen el mismo número de entradas. El esquema de numeración de la posición general es aplicado para cada uno de estos bloques.

La información requerida para describir una operación de simetría por una única notación depende del tipo de operación (Tabla A.1).

TABLA A.1: Información necesaria y simbología para describir las operaciones de simetría.

TIPO DE OPERACIÓN DE SIMETRÍA	INFORMACIÓN NECESARIA	SIMBOLOGÍA
Traslación	Vector de traslación	t , seguido por el vector entre paréntesis
Rotación	Locación de los ejes de rotación, ángulos y sentido de la rotación	n , con el superíndice + o -, seguido por la ubicación del eje
Rotación de tornillo	Como para la rotación, más el vector tornillo	Similar a la rotación, más el vector tornillo entre paréntesis
Reflexión	Locación del plano de reflexión	m , seguido por la ubicación del plano espejo
Reflexión de deslizamiento	Como para la reflexión, más el vector de deslizamiento	g , más la parte de deslizamiento entre paréntesis
Inversión	Ubicación del centro de inversión	$\bar{1}$, seguido por la locación del centro de inversión
Rotoinversión	Como para la rotación, más la locación del punto de inversión	\bar{n} , con el superíndice + o -, seguido por la ubicación del eje

(6) Generadores

En teoría de grupos, un conjunto de generadores de un grupo es un conjunto de elementos de grupo tal que cada elemento de grupo puede ser obtenido como un producto ordenado de los generadores. Para los grupos espaciales, los generadores pueden siempre ser obtenidos y ordenados de tal forma que cada operación de

simetría W puede ser escrita como un producto de h generadores G_j ($j=1,2,\dots,h$). Por lo tanto:

$$W = G_h^{k_h} * G_{h-1}^{k_{h-1}} * \dots * G_3^{k_3} * G_2^{k_2} * G_1^{k_1}$$

donde k_j son números enteros.

Los generadores seleccionados (Generators selected) establecen la operación de simetría y su secuencia, para generar todos los puntos simétricamente equivalentes de las posiciones generales desde un punto coordinado x, y, z . Las traslaciones generadoras son listadas como $t(1,0,0), t(0,1,0), t(0,0,1)$; igualmente para traslaciones de centrado adicionales. Las otras operaciones de simetría son dadas como números (p) que refieren al correspondiente triplete de coordenada de la posición general y su correspondiente entrada bajo operaciones de simetría.

Para todos los grupos espaciales, la operación identidad es dada por (1), y es seleccionada como el primer generador. Esta es seguida por los generadores $t(1,0,0), t(0,1,0), t(0,0,1)$ de la traslación de la red integral y, si es necesario, por las traslaciones de centrado, por ejemplo $t(1/2,1/2,0)$ para una red tipo C. De esta manera, el punto x, y, z y todos sus puntos equivalentes de traslación son generados.

Los grupos espaciales de la misma clase cristalina son generados en la misma forma (Tabla A.2).

TABLA A.2. Secuencia de los generadores para las clases cristalinas

Símbolos de Hermann-Mauguin de las clases cristalinas	Generadores G_i (secuencia de izquierda a derecha)
1 $\bar{1}$	1 $\bar{1}$
2 m $2/m$	2 m 2, $\bar{1}$
222 $mm2$ mmm	$2_z, 2_y$ $2_z, m_y$ $2_z, 2_y, \bar{1}$
4 $\bar{4}$ $4/m$ 422 $4mm$ $\bar{4}2m$ $\bar{4}m2$ $4/mmm$	$2_z, 4$ $2_z, \bar{4}$ $2_z, 4, \bar{1}$ $2_z, 4, 2_y$ $2_z, 4, m_y$ $2_z, \bar{4}, 2_y$ $2_z, \bar{4}, m_y$ $2_z, 4, 2_y, \bar{1}$
3 $\bar{3}$ 321 (rhombohedral coordinates) 312 $3m1$ (rhombohedral coordinates) $31m$ $\bar{3}m1$ (rhombohedral coordinates) $\bar{3}1m$	3 3, $\bar{1}$ 3, 2_{110} $3_{111}, 2_{10\bar{1}}$ 3, $2_{\bar{1}10}$ 3, m_{110} $3_{111}, m_{10\bar{1}}$ 3, m_{110} 3, $2_{110}, \bar{1}$ $3_{111}, 2_{10\bar{1}}, \bar{1}$ 3, $2_{\bar{1}10}, \bar{1}$
6 $\bar{6}$ $6/m$ 622 $6mm$ $\bar{6}m2$ $\bar{6}2m$ $6/mmm$	$3, 2_z$ $3, m_z$ $3, 2_z, \bar{1}$ $3, 2_z, 2_{110}$ $3, 2_z, m_{110}$ $3, m_z, m_{110}$ $3, m_z, 2_{110}$ $3, 2_z, 2_{110}, \bar{1}$
23 $m\bar{3}$ 432 $\bar{4}3m$ $m\bar{3}m$	$2_z, 2_y, 3_{111}$ $2_z, 2_y, 3_{111}, \bar{1}$ $2_z, 2_y, 3_{111}, 2_{110}$ $2_z, 2_y, 3_{111}, m_{110}$ $2_z, 2_y, 3_{111}, 2_{110}, \bar{1}$

(7) Posiciones de Wyckoff y condiciones de reflexión

Las posiciones de Wyckoff comprenden posiciones generales y posiciones especiales. La siguiente es una descripción de cada término que se muestra en la Figura A.3:

- (i) Multiplicidad M de la posición de Wyckoff: es el número de puntos equivalentes por celda unitaria. Para celdas primitivas, la multiplicidad de la posición general es igual al orden del grupo puntual del grupo espacial; para celdas centradas, M es un producto del orden del grupo puntual y el número (2, 3 ó 4) de puntos de red por celda. La multiplicidad de la posición especial siempre es divisor de la multiplicidad de la posición general.
- (ii) Letra de Wyckoff: es un código para las posiciones de Wyckoff, comenzando con a para la posición inferior y sube en orden alfabético.
- (iii) Simetría de sitio: son operaciones de simetría que dejan invariante la posición de Wyckoff.
- (iv) Coordenadas: la secuencia de los tripletes de coordenadas están basados en los generadores.
- (v) Condiciones de reflexión.

Positions			Coordinates				Reflection conditions
Multiplicity	Wyckoff letter	Site symmetry	$(0,0,0)+ (\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)+$				General:
8	f	1	(1) x,y,z	(2) $\bar{x},y,\bar{z}+\frac{1}{2}$	(3) \bar{x},\bar{y},\bar{z}	(4) $x,\bar{y},z+\frac{1}{2}$	$hkl : h+k=2n$
			Posiciones generales				$h0l : h,l=2n$
4	e	2					$0kl : k=2n$
4	d	$\bar{1}$					$hk0 : h+k=2n$
4	c	$\bar{1}$					$0k0 : k=2n$
4	b	$\bar{1}$					$h00 : h=2n$
4	a	$\bar{1}$					$00l : l=2n$
							Special: as above, plus
							no extra conditions
							$hkl : k+l=2n$
							$hkl : k+l=2n$
							$hkl : l=2n$
							$hkl : l=2n$

Figura A.3: Posiciones de Wyckoff.

Las posiciones generales son un conjunto de puntos simétricamente equivalentes, es decir, una órbita cristalográfica. Se dice que está en "posición general" si cada uno de sus puntos es dejado invariante solo por la operación identidad, pero no por otra operación de simetría del grupo espacial.

Las posiciones especiales son un conjunto de puntos simétricamente equivalentes, es decir, si sus puntos son mapeados sobre sí mismos por la identidad y al menos por otra operación de simetría del grupo espacial. El número de posiciones especiales en un grupo espacial depende del número y tipos de operaciones de simetría que mapean en sí mismos. Esto implica que algunas restricciones específicas son impuestas en las coordenadas de cada punto de la posición especial.

El conjunto de todas las operaciones de simetría que mapean un punto en sí mismo forman un grupo, el cual es conocido como grupo de simetría de sitio de ese punto. Las posiciones generales siempre tienen simetría de sitio 1, mientras que la posición especial tiene simetría de sitio mayor, la cual puede diferir entre una y otra posición especial. Los símbolos de simetría de sitio muestran la misma secuencia de dirección de simetría que el símbolo del grupo espacial. Los conjuntos de direcciones de simetría equivalentes que no aportan ningún elemento al grupo de simetría de sitio se representan mediante un punto.

Las condiciones de reflexión sistemática para difracción de cristales por radiación son:

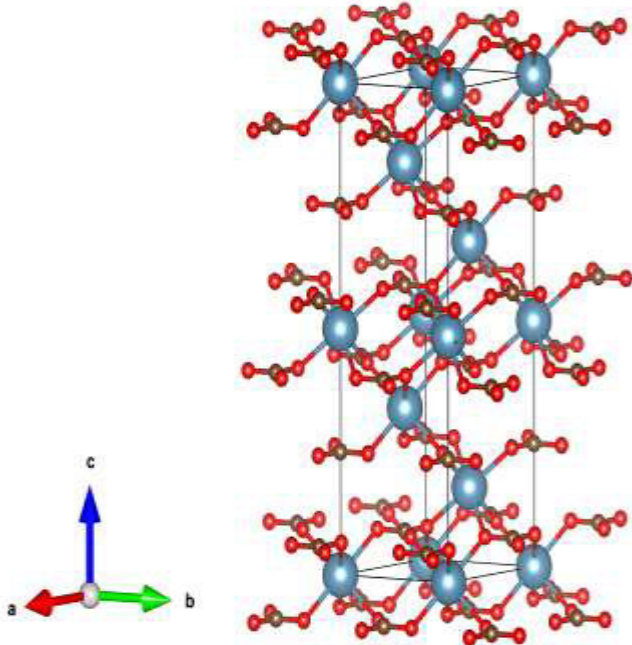
- (i) Condiciones generales. Estas se aplican para todas las posiciones de Wyckoff de un grupo espacial, independientemente de la posición de Wyckoff ocupada por los átomos en una estructura cristalina particular.
- (ii) Condiciones especiales. Aplican solo a las posiciones especiales de Wyckoff y ocurren siempre en adición a la condición general del grupo espacial.

ANEXO 4

INFORMACIÓN CRISTALOGRÁFICA DE LAS FASES CRISTALINAS

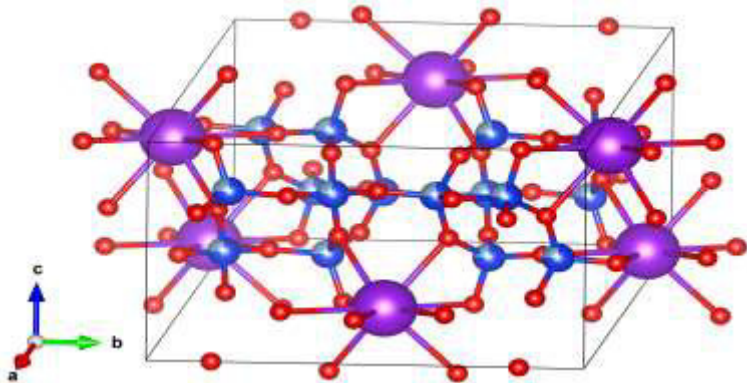
La visualización de los modelos estructurales fue realizada con el programa libre VESTA [Copyright (C) 2006-2019, Koichi Momma and Fujio Izumi].

PDF N° 00-066-0867							
Nombre del mineral		Calcita		Sistema cristalino		Trigonal	
Grupo espacial (GE)		R-3c		N° de GE		167	
Fórmula química		CaCO ₃					
PARAMETROS DE LA CELDA UNIDAD							
a=4.988 Å, b=4.988 Å, c=17.061 Å				$\alpha=90.00^\circ$, $\beta=90.00^\circ$, $\gamma=120.00^\circ$			
POSICIONES ATÓMICAS							
N°	Átomo	X	Y	Z	Ocupancia	B	
1	Ca	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	1.03433	
2	C	0.0000	0.0000	0.2500	1.0000	0.96327	
3	O	0.2575	0.0000	0.2500	1.0000	1.38964	

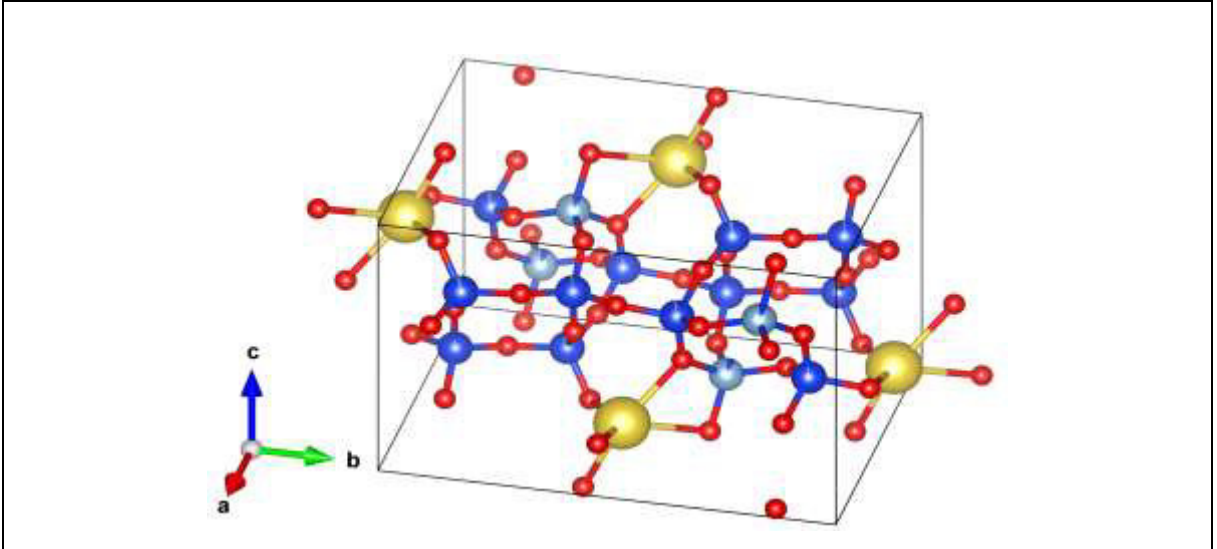


PDF N° 04-013-2815							
Nombre del mineral	Caolinita		Sistema cristalino		Triclínico		
Grupo espacial (GE)	C 1		N° de GE		1		
Fórmula química	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄						
PARÁMETROS DE LA CELDA UNIDAD							
a=5.1554 Å; b=8.9448 Å; c=7.4048 Å				α=91.70° ; β=104.862° ; γ=89.822°			
POSICIONES ATÓMICAS							
N°	Átomo		X	Y	Z	Ocupancia	U
1	Si		0.99420	0.33930	0.09090	1.000	0.006
2	Si		0.50640	0.16650	0.09130	1.000	0.006
3	Al		0.29710	0.49570	0.47210	1.000	0.010
4	Al		0.79260	0.3300	0.46990	1.000	0.010
5	O		0.05010	0.35390	0.31700	1.000	0.009
6	O		0.12140	0.66040	0.31750	1.000	0.009
7	O		0.0000	0.5000	0.0000	1.000	0.009
8	O		0.20850	0.23050	0.02470	1.000	0.009
9	O		0.20120	0.76570	0.00320	1.000	0.009
10	O		0.50100	0.96980	0.32200	1.000	0.011
11	O		0.96490	0.16650	0.60510	1.000	0.011
12	O		0.3480	0.47690	0.60800	1.000	0.011
13	O		0.03340	0.85700	0.60940	1.000	0.011

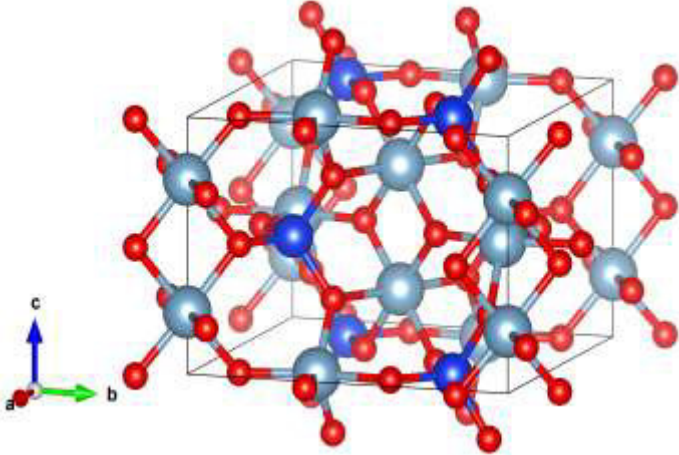
PDF N° 01-083-6915							
Nombre del mineral	Ortoclasa		Sistema cristalino		Monoclínico		
Grupo espacial (GE)	C2/m		N° de GE		12		
Fórmula química	K (Al Si ₃ O ₈)						
PARÁMETROS DE LA CELDA UNIDAD							
a=5.5739 Å; b=12.9874 Å; c=7.2018 Å				α=90.000° ; β=116.042° ; γ=90.000°			
POSICIONES ATÓMICAS							
N°	Átomo		X	Y	Z	Ocupancia	U
1	Si		0.0090	0.1842	0.2226	0.750	0.002
2	Al		0.0090	0.1842	0.2226	0.250	0.002
3	Si		0.7078	0.1185	0.3395	0.750	0.002
4	Al		0.7078	0.1185	0.3395	0.250	0.002
5	O		0.0000	0.1487	0.0000	1.000	0.012
6	O		0.6328	0.0000	0.2782	1.000	0.012
7	O		0.8307	0.1466	0.2218	1.000	0.012
8	O		0.0364	0.3126	0.2546	1.000	0.012
9	O		0.1821	0.1254	0.4063	1.000	0.012
10	K		0.2832	0.0000	0.1358	1.000	0.006



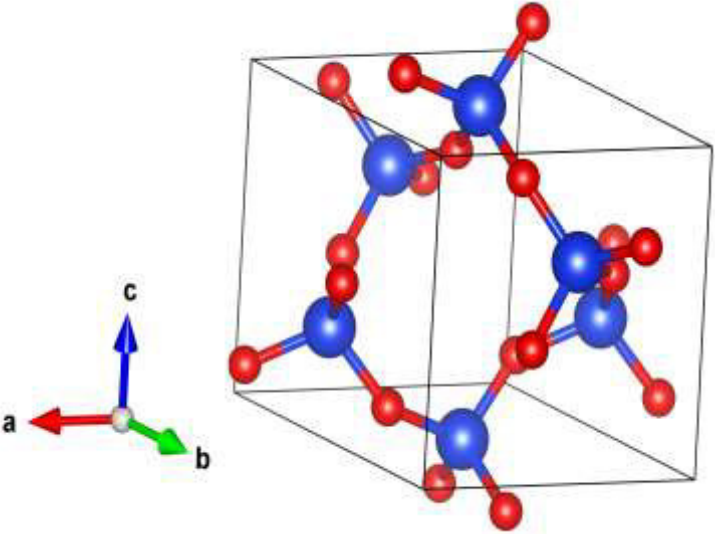


PDF N° 00-009-0466							
Nombre del mineral		Albita		Sistema cristalino		Triclínico	
Grupo espacial (GE)		C-1		N° de GE		2	
Fórmula química		Na (Al Si ₃ O ₈)					
Parámetros de la celda unidad							
a=8.141 Å; b=12.795 Å; c=7.145 Å				α=94.04° ; β=116.56° ; γ=87.98°			
Posiciones atómicas							
N°	Átomo	X	Y	Z	Ocupancia	B	
1	Si	0.0088	0.1690	0.2090	0.090	0.720	
2	Al	0.0088	0.1690	0.2090	0.910	0.720	
3	Si	0.0039	0.8200	0.2366	0.960	0.650	
4	Al	0.0039	0.8200	0.2366	0.040	0.650	
5	Si	0.6921	0.1104	0.3159	0.980	0.700	
6	Al	0.6921	0.1104	0.3159	0.020	0.700	
7	Si	0.6825	0.8816	0.3600	0.970	0.690	
8	Al	0.6825	0.8816	0.3600	0.030	0.690	
9	O	0.0048	0.1320	0.9681	1.000	1.150	
10	O	0.5935	0.9971	0.2807	1.000	0.880	
11	O	0.8134	0.1108	0.1911	1.000	1.230	
12	O	0.8205	0.8513	0.2573	1.000	1.440	
13	O	0.0142	0.3017	0.2705	1.000	1.080	
14	O	0.0240	0.6933	0.2296	1.000	1.070	
15	O	0.2059	0.1094	0.3885	1.000	1.150	
16	O	0.1833	0.8684	0.4345	1.000	1.300	
17	Na	0.2691	0.9898	0.1460	1.000	3.080	



PDF N° 04-009-8493							
Nombre del mineral		Andalucita		Sistema cristalino		Ortorrómbico	
Grupo espacial (GE)		P n n m		N° de GE		58	
Fórmula química		Al ₂ (Si O ₄) O					
Parámetros de la celda unidad							
a=7.7992 Å; b=7.9050 Å; c=5.5591 Å				α=90.000°; β=90.000°; γ=90.000°			
Posiciones atómicas							
N°	Átomo	X	Y	Z	Ocupancia	U	
1	Si	0.24606	0.25217	0.0000	1.000	0.004	
2	Al	0.0000	0.00000	0.24196	1.000	0.005	
3	Al	0.37054	0.13900	0.5000	1.000	0.004	
4	O	0.42326	0.36293	0.5000	1.000	0.005	
5	O	0.42438	0.36293	0.0000	1.000	0.005	
6	O	0.10280	0.40022	0.0000	1.000	0.007	
7	O	0.23064	0.13397	0.23948	1.000	0.006	

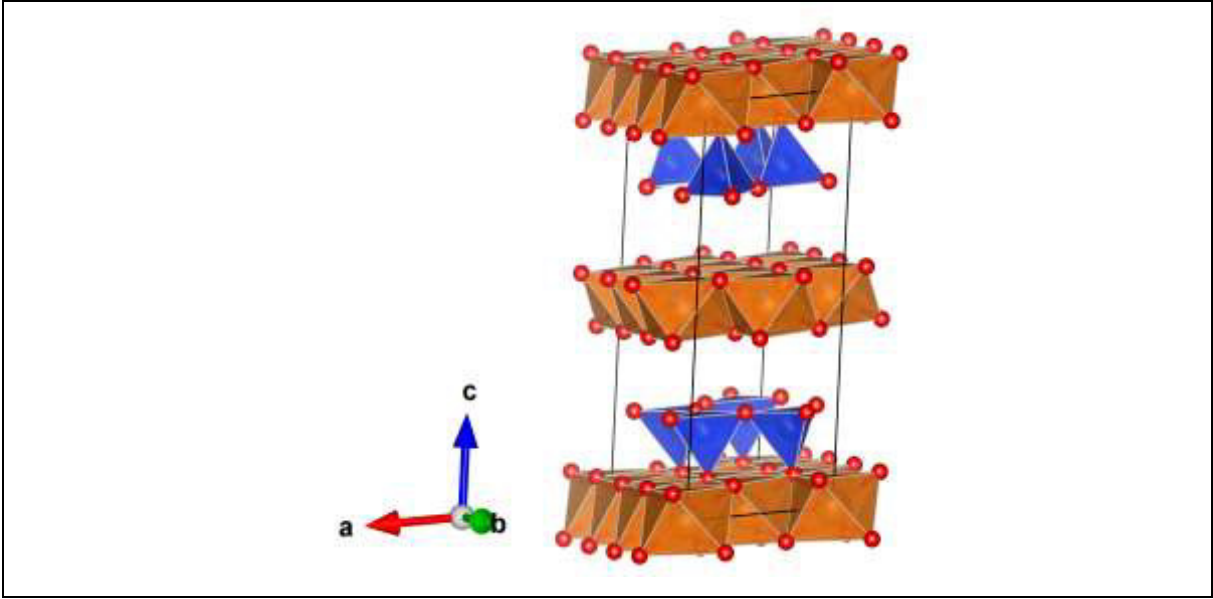


PDF N° 00-046-1045							
Nombre del mineral	Cuarzo		Sistema cristalino		Hexagonal		
Grupo espacial (GE)	P 322		N° de GE		154		
Fórmula química	SiO ₂						
Parámetros de la celda unidad							
a=4.91427 Å; b=4.91427 Å; c=5.40580Å			$\alpha=90.000^\circ$; $\beta=90.000^\circ$; $\gamma=120.000^\circ$				
Posiciones atómicas							
N°	Átomo		X	Y	Z	Ocupancia	U
1	Si		0.47230	0.00000	0.66667	1.000	0.008
2	O		0.41600	0.26580	0.78810	1.000	0.017
							

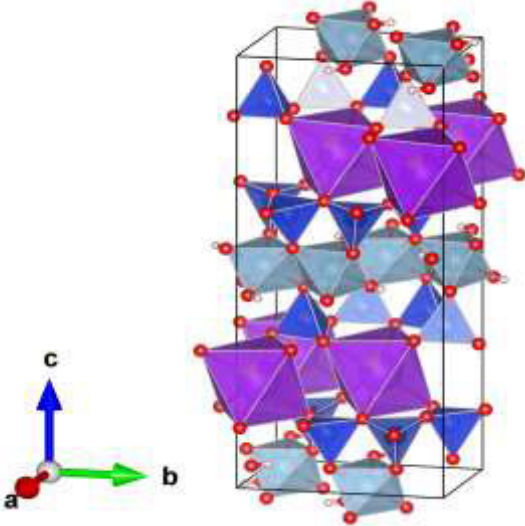
PDF N° 01-086-8063							
Nombre del mineral		Yeso		Sistema cristalino		Monoclínico	
Grupo espacial (GE)		C 2/c		N° de GE		15	
Fórmula química		Ca (SO ₄) (H ₂ O) ₂					
Parámetros de la celda unidad							
a=6.277 Å; b=15.181 Å; c=5.672 Å				α=90.00°; β=114.11°; γ=90.00°			
Posiciones atómicas							
N°	Átomo	X	Y	Z	Ocupancia	U	
1	S	0.0000	0.32727	0.75000	1.000	0.010	
2	Ca	0.0000	0.17050	0.2500	1.000	0.012	
3	O	0.08319	0.27218	0.59103	1.000	0.017	
4	O	0.19997	0.38195	0.91298	1.000	0.017	
5	O	-0.20823	0.6826	-0.07831	1.000	0.024	
6	H	-0.25800	0.08700	-0.2340	1.000	0.033	
7	H	-0.24400	0.02000	-0.0770	1.000	0.044	

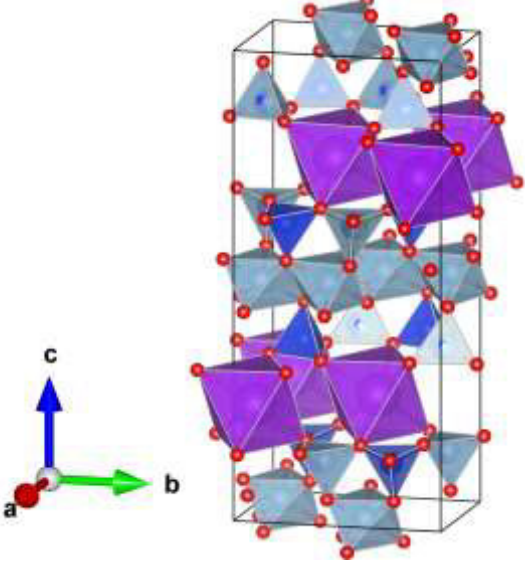
The image displays a 3D ball-and-stick model of the gypsum crystal structure within a monoclinic unit cell. The model shows calcium (blue), sulfur (yellow), oxygen (red), and hydrogen (white) atoms. A coordinate system is shown with axes a (red), b (green), and c (blue).



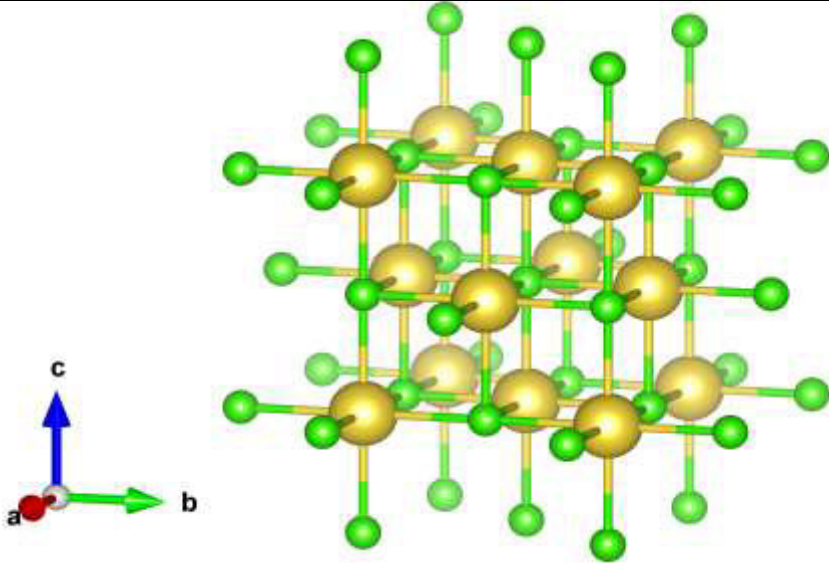
PDF N° 01-013-2805							
Nombre del mineral		Clorita		Sistema cristalino		Monoclínico	
Grupo espacial (GE)		C 2/m		N° de GE		12	
Fórmula química		Mg _{2.8} Fe _{1.75} Al _{2.7} i _{2.65} O ₁₀ (OH) ₈					
Parámetros de la celda unidad							
a=5.3363 Å; b=9.2400 Å; c=14.3700 Å				α=90.00°; β=96.930°; γ=90.00°			
Posiciones atómicas							
N°	Átomo	X	Y	Z	Ocupancia	U	
1	Mg	0.0000	0.0000	0.0000	0.764	0.007	
2	Fe	0.0000	0.0000	0.0000	0.085	0.007	
3	Al	0.0000	0.0000	0.0000	0.151	0.007	
4	Mg	0.0000	0.33269	0.0000	0.764	0.007	
5	Fe	0.0000	0.33269	0.0000	0.085	0.007	
6	Al	0.0000	0.33269	0.0000	0.151	0.007	
7	Mg	0.0000	0.16654	0.5000	0.764	0.008	
8	Fe	0.0000	0.16654	0.5000	0.085	0.008	
9	Al	0.0000	0.16654	0.5000	0.151	0.008	
10	Mg	0.0000	0.5000	0.5000	0.764	0.006	
11	Fe	0.0000	0.5000	0.5000	0.085	0.006	
12	Al	0.0000	0.5000	0.5000	0.151	0.006	
13	Si	0.22844	0.16673	0.19152	0.794	0.007	
14	Al	0.22844	0.16673	0.19152	0.206	0.007	
15	O	0.19140	0.1666	0.07678	1.000	0.009	
16	O	0.2100	0.0000	0.2328	1.000	0.016	
17	O	0.5070	0.23440	0.23270	1.000	0.016	
18	O	0.19010	0.5000	0.07340	1.000	0.010	
19	O	0.15170	0.000	0.43070	1.000	0.015	
20	O	0.1407	0.33680	0.43040	1.000	0.016	



PDF N° 04-012-1905							
Nombre del mineral	Moscovita		Sistema cristalino	Monoclínico			
Grupo espacial (GE)	C 2/c		N° de GE	15			
Fórmula química	$K_{0.8} Na_{0.2} Al_{2.95} Si_{3.1} O_{10} (OH)_2$						
Parámetros de la celda unidad							
a=5.191 Å; b=9.006 Å; c=20.06800 Å			$\alpha=90.00^\circ$; $\beta=95.77^\circ$; $\gamma=90.00^\circ$				
Posiciones atómicas							
N°	Átomo	X	Y	Z	Ocupancia	B	
1	Si	0.4650	0.9298	0.13540	0.770	0.900	
2	Al	0.4650	0.9298	0.13540	0.230	0.900	
3	Si	0.4513	0.2585	0.1355	0.770	0.910	
4	Al	0.4513	0.2585	0.1355	0.230	0.910	
5	Al	0.2502	0.0834	0.0001	0.985	0.810	
6	Fe	0.2502	0.0834	0.0001	0.015	0.810	
7	K	0.0000	0.0989	0.2500	0.820	1.860	
8	Na	0.0000	0.0989	0.2500	0.180	1.860	
9	O	0.4146	0.0932	0.1685	1.000	1.380	
10	O	0.2519	0.8096	0.1573	1.000	1.500	
11	O	0.2515	0.3716	0.1689	1.000	1.390	
12	O	0.4623	0.9442	0.0535	1.000	1.010	
13	O	0.3835	0.2515	0.5340	1.000	1.010	
14	O	0.4577	0.5614	0.0500	1.000	1.100	
15	H	0.3710	0.6270	0.0500	1.000	6.300	

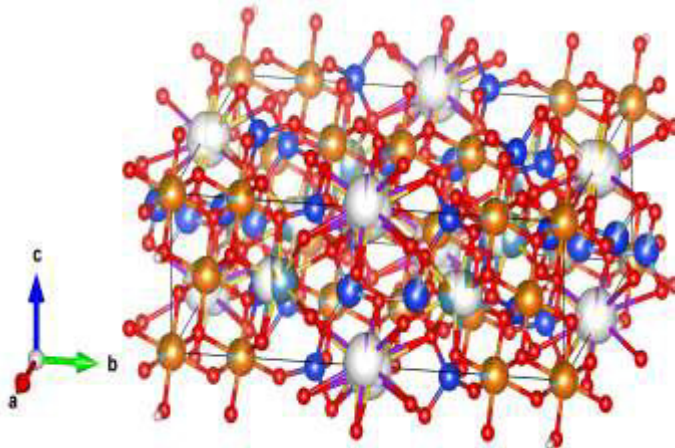


PDF N° 00-026-0911							
Nombre del mineral	Illita		Sistema cristalino		Monoclínico		
Grupo espacial (GE)	C 2/c		N° de GE		15		
Fórmula química	(K, OH ₃) Al ₂ Si ₃ Al O ₁₀ (OH) ₂						
Parámetros de la celda unidad							
a=5.1890 Å; b=8.9960 Å; c=20.0960 Å				α=90.00°; β=95.18°; γ=90.00°			
Posiciones atómicas							
N°	Átomo		X	Y	Z	Ocupancia	B
1	Al		0.2484	0.08710	0.0016	1.000	0.300
2	O		0.4650	0.9450	0.0527	1.000	1.500
3	O		0.4250	0.2600	0.0520	1.000	1.500
4	O		0.4530	0.5580	0.0520	1.000	1.500
5	Al		0.4625	0.9242	0.1372	0.500	0.300
6	Si		0.4625	0.9242	0.1372	0.500	0.300
7	Si		0.4593	0.2550	0.1365	1.000	0.300
8	O		0.4080	0.0960	0.1680	1.000	1.500
9	O		0.2450	0.8020	0.1620	1.000	1.500
10	O		0.2629	0.3713	0.01674	1.000	1.500
11	K		0.0000	0.1016	0.2500	1.000	0.400
							

PDF N° 01-080-3939							
Nombre del mineral		Halita		Sistema cristalino		Cúbico	
Grupo espacial (GE)		F m -3 m		N° de GE		225	
Fórmula química		NaCl					
Parámetros de la celda unidad							
a=6.64020 Å; b=5.64020 Å; c=5.64020Å				$\alpha=90.000^\circ$; $\beta=90.000^\circ$; $\gamma=90.000^\circ$			
Posiciones atómicas							
N°	Átomo		X	Y	Z	Ocupancia	U
1	Na		0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	1.000
2	Cl		0.5000	0.5000	0.5000	1.000	1.000
							

PDF N° 01-085-2157							
Nombre del mineral	Hornblenda		Sistema cristalino	Monoclínico			
Grupo espacial (GE)	C 2/m		N° de GE	12			
Fórmula química	(Na _{0.11} K _{0.01}) (Ca _{1.68} Na _{0.04} Fe _{0.28}) (Mg _{3.65} Fe _{1.14} Al _{0.21}) (Si _{7.38} Al _{0.62} O ₂₂) (OH) ₂						
Parámetros de la celda unidad							
a=9.8100 Å; b=18.0910 Å; c=5.29400 Å			α=90.00°; β=104.580°; γ=90.00°				
Posiciones atómicas							
N°	Atomo		X	Y	Z	Ocupancia	B
1	O		0.10990	0.08780	0.21490	1.0000	0.76192
2	O		0.12020	0.17270	0.72790	1.0000	0.68472
3	O		0.11040	0.00000	0.71320	1.0000	0.85364
4	O		0.36720	0.24830	0.79010	1.0000	0.96626
5	O		0.34760	0.13600	0.10020	1.0000	0.91876
6	O		0.34370	0.11850	0.59190	1.0000	0.94522
7	O		0.33680	0.00000	0.28780	1.0000	0.10111
8	Al		0.28080	0.08460	0.29640	0.155	0.41745
9	Si		0.28080	0.08460	0.29640	0.845	0.51745
10	Si		0.29000	0.17710	0.00000	1.000	0.60429
11	Mg		0.00000	0.08860	0.50000	0.780	0.61566
12	Fe		0.00000	0.08860	0.50000	0.220	0.61566
13	Mg		0.00000	0.17710	0.00000	0.710	0.5566
14	Al		0.00000	0.17710	0.00000	0.080	0.5566
15	Fe		0.00000	0.17710	0.00000	0.210	0.5566
16	Mg		0.00000	0.00000	0.00000	0.670	0.66336
17	Al		0.00000	0.00000	0.00000	0.050	0.6800
18	Fe		0.00000	0.00000	0.00000	0.280	0.66336
19	Na		0.00000	0.27780	0.50000	0.020	0.88786
20	Ca		0.00000	0.27780	0.50000	0.750	0.88786
21	Fe		0.00000	0.27780	0.50000	0.120	0.88786
22	Ca		0.00000	0.25280	0.50000	0.090	2.4800
23	Fe		0.00000	0.25280	0.50000	0.020	2.48

24	Na	Yellow	0.00000	0.50000	0.00000	0.090	1.82
25	K	Purple	0.02820	0.50000	0.05730	0.020	2.52
26	Na	Yellow	0.00000	0.48070	0.0000	0.010	2.5
27	H	Orange	0.20130	0.0000	0.7459	1.000	0.8



PDF N° 05-001-0869							
Nombre del mineral	Andesina		Sistema cristalino	Triclínico			
Grupo espacial (GE)	P 1		N° de GE	1			
Fórmula química	Ca _{0.49} Na _{0.51} Si _{2.51} Al _{1.49} O ₈						
Parámetros de la celda unidad							
a=9.8100 Å; b=18.0910 Å; c=5.29400 Å			$\alpha=90.00^\circ$; $\beta=104.580^\circ$; $\gamma=90.00^\circ$				
Posiciones atómicas							
N°	Átomo		X	Y	Z	Ocupancia	U
1	O		0.68988	0.36687	0.21624	1.0000	0.016
2	O		0.58030	-0.00760	0.13875	1.0000	0.011
3	O		0.30090	0.39270	0.30826	1.0000	0.014
4	O		0.49744	0.37119	0.01133	1.0000	0.016
5	O		0.31610	0.35230	0.12272	1.0000	0.019
6	O		0.81212	0.10411	0.09412	1.0000	0.014
7	O		0.51468	0.18853	0.10704	1.0000	0.015
8	O		0.48741	0.20847	-0.13993	1.0000	0.014
9	Na		0.26694	-0.01310	0.08090	0.510	0.026
10	Ca		0.26694	-0.01310	0.08090	0.124	0.026
11	Ca		0.27129	0.02957	0.04822	0.366	0.018
12	Si		0.49368	0.33622	-0.10682	0.416	0.008
13	Si		0.50304	0.31733	0.10594	0.703	0.008
14	Si		0.68538	0.10870	0.15790	0.720	0.008
15	Si		0.18069	0.37913	0.17682	0.671	0.008
16	Al		0.49368	0.33622	-0.10682	0.584	0.008
17	Al		0.50304	0.31733	0.11594	0.297	0.008
18	Al		0.68538	0.10870	0.15790	0.280	0.008
19	Al		0.18069	0.37913	0.17862	0.329	0.008

