



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Facultad de Ciencias Físicas

Escuela Profesional de Física

**Cerámicas prehispánicas y chaquiras arqueológicas de
Huanchaco: determinación de su composición
mineralógica y procedencia por difracción de rayos X y
refinamiento Rietveld**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

Frank Silvester MOYA BONIFACIO

ASESOR

Dra. Elvira Leticia ZEBALLOS VELÁSQUEZ

Lima, Perú

2023



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

Moya, F. (2023). *Cerámicas prehispánicas y chaquiras arqueológicas de Huanchaco: determinación de su composición mineralógica y procedencia por difracción de rayos X y refinamiento Rietveld*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Escuela Profesional de Física]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

Metadatos complementarios

Datos de autor	
Nombres y apellidos	Frank Silvester Moya Bonifacio
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	46686431
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0001-6320-3006
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	Felipe Américo Reyes Navarro
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	07630687
Miembro del jurado 1	
Nombres y apellidos	Robert Marino Espinoza Bernardo
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	41704209
Miembro del jurado 2	
Nombres y apellidos	Mauro Quiroga Agurto
Tipo de documento	DNI

Número de documento de identidad	10235960
Datos de investigación	
Línea de investigación	A.2.1.2. Arqueometría
Grupo de investigación	Cristalografía, Edafología, Arqueometría y Nuevos Materiales – CEANUM
Agencia de financiamiento	Sin financiamiento.
Ubicación geográfica de la investigación	En las Regiones de Lima provincias y El Callao
Año o rango de años en que se realizó la investigación	Julio 2020 – octubre 2023
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

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA

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

Siendo las 14:00 horas del viernes 20 de octubre del 2023, en el Salón de Grados de la Facultad de Ciencias Físicas (Auditorio 109), bajo la presencia del Dr. Felipe Américo Reyes Navarro (Presidente), el Mg. Robert Marino Espinoza Bernardo (Miembro Titular), la Dra. Elvira Leticia Zeballos Velásquez (Asesor) y el Mg. Mauro Quiroga Agurto (Miembro Suplente), se dio inicio a la Sesión Pública de Sustentación presencial de Tesis para la Licenciatura en Física, mediante la Modalidad M1, del Bachiller:

FRANK SILVESTER MOYA BONIFACIO

Dando lectura al Resumen del Expediente, el presidente del Jurado, invitó al Bachiller a realizar una exposición de la Tesis titulada: "Cerámicas prehispánicas y chaquiras arqueológicas de Huanchaco: determinación de su composición mineralógica y procedencia por difracción de rayos X y refinamiento Rietveld"

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

Al término de la deliberación del Jurado, el Dr. Felipe Américo Reyes Navarro, invitó al candidato y al público a pasar a la Sala de Sesión, para dar lectura al Acta de sustentación, en cuyo contenido se ha registrado la nota obtenida por el bachiller, la misma que ha sido de:

APROBADO CON MAXIMOS HONORES 19
(MENCIÓN) (NÚMERO)

DIECINUEVE
(LETRAS)

Finalmente, el presidente del Jurado, propone al consejo de la Facultad que se le declare Licenciado en Física al Bachiller Frank Silvester Moya Bonifacio. Siendo las 15:00 Horas, se levanta la Sesión.

Ciudad Universitaria, 20 de octubre del 2023


Dr. Felipe Américo Reyes Navarro
PRESIDENTE


Mg. Robert Marino Espinoza Bernardo
MIEMBRO TITULAR


Dra. Elvira Leticia Zeballos Velásquez
ASESOR

Mg. Mauro Quiroga Agurto
MIEMBRO SUPLENTE



CERTIFICADO DE SIMILITUD

Yo, Elvira Leticia Zeballos Velásquez, en mi condición de asesora acreditada con el ACUERDO COMITÉ DE GESTIÓN N.º 019-EPF-FCF-20 del 03 de julio de 2020, de la tesis cuyo título es "Cerámicas prehispánicas y chaquiras arqueológicas de Huanchaco: determinación de su composición mineralógica y procedencia por difracción de rayos X y refinamiento Rietveld", presentada por el bachiller Frank Silvester Moya Bonifacio para optar el Título de Licenciatura en Física.

CERTIFICO que se ha cumplido con lo establecido en la Directiva de Originalidad y de Similitud de Trabajos Académicos, de Investigación y Producción Intelectual. Según la revisión, análisis y evaluación mediante el software de similitud textual, el documento evaluado cuenta con el porcentaje de 14% de similitud, nivel **PERMITIDO** para continuar con los trámites correspondientes y para su **publicación en el repositorio institucional**. Se emite el presente certificado en cumplimiento de lo establecido en las normas vigentes, como uno de los requisitos para la obtención del título correspondiente.

Elvira Leticia Zeballos Velásquez

DNI: 06300389



*Este trabajo está dedicado a mi abuela
Ana G. Tolentino C.*

AGRADECIMIENTOS

This research used resources of the Advanced Photon Source, a U.S. Department of Energy (DOE) Office of Science User Facility operated for the DOE Office of Science by Argonne National Laboratory (USA) under Contract No. DE-AC02-06CH11357.

Mi agradecimiento al Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS (Campinas-Brasil) donde fue desarrollado el proyecto "*Archaeometric study of the composition and provenance of pre-Hispanic ceramic applying X-ray diffraction*" vinculado al presente trabajo.

Esta investigación fue desarrollada en el marco del Proyecto de Investigación "*Chaquiras y cerámicas prehispánicas de Huanchaco: investigando su composición y procedencia mediante técnicas y métodos físicos*", financiado por la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (RR N° 04274-R-17 del 24/07/2017, con código de proyecto B17130451).

Mi agradecimiento al Grupo de Investigación CEANUM (Cristalografía, Edafología, Arqueometría y Nuevos Materiales) y al Laboratorio de Cristalografía, ambos dirigidos por la Dra. Elvira L. Zeballos V., por el uso de sus instalaciones para la realización de esta investigación.

Un sincero agradecimiento a la Dra. Elvira L. Zeballos V., mi asesora de tesis, por su tiempo, tolerancia, dedicación y haberme brindado la oportunidad de recurrir a su conocimiento científico.

ÍNDICE

	Página
LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABLAS	IV
RESUMEN	V
ABSTRACT	VI
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I: ESTRUCTURA CRISTALINA. ESTRUCTURA DE ARCILLAS	5
1.1 GENERALIDADES	6
1.1.1 Cristal.	6
1.1.2 Estructura cristalina.	7
1.1.3 Celda unidad.	8
1.2 ARCILLAS	9
1.3 ESTRUCTURA DE LAS ARCILLAS Y CARGA LAMINAR	9
1.4 CLASIFICACIÓN	12
CAPÍTULO II: TÉCNICA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X	13
2.1 PRODUCCIÓN DE RAYOS X CONVENCIONAL	14
2.2 PRODUCCIÓN DE RAYOS X SINCROTRÓN	18
2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	20
2.4 INTENSIDAD DE LOS PICOS DE DIFRACCIÓN	22
2.4.1 Intensidad integrada.	22
2.4.2 Factor de Escala.	23
2.4.3 Factor de Multiplicidad.	23

2.4.4	Factor de Lorentz-Polarización.	23
2.4.5	Factor de Absorción.	25
2.4.6	Orientación Preferencial.	26
2.4.7	Factor de estructura.	27
2.4.8	Factor de Temperatura.	28
2.4.9	Factor de dispersión atómico.	29
CAPÍTULO III: ANÁLISIS DEL PERFIL DE DIFRACCIÓN		30
3.1	IDENTIFICACIÓN DE MATERIALES DESCONOCIDOS	31
3.2	MÉTODO DE RIETVELD	32
3.2.1	Forma de pico.	32
3.2.2	Ancho de pico (FWHM).	35
3.2.3	Método del cálculo.	35
CAPÍTULO IV: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL		40
4.1	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	41
4.2	MEDIDAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X CONVENCIONAL	43
4.3	MEDIDAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X SINCROTRÓN	43
4.4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
4.4.1	Muestras de cerámica y muestras geológicas.	48
4.4.1.1	Resultados de las medidas DRXC.	48
4.4.1.2	Identificación de la composición mineralógica de las muestras.	50
4.4.1.3	Refinamiento estructural por el método de Rietveld.	53
4.4.1.4	Resultados de las medidas DRXS.	57
4.4.2	Muestras de chaquira.	63

4.4.2.1	Resultados de las medidas DRXS.	63
4.4.2.2	Identificación de la composición mineralógica de las muestras.	64
4.4.2.3	Refinamiento estructural por el método de Rietveld.	66
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES		70
5.1	RESPECTO A LAS MUESTRAS DE CERÁMICA Y MUESTRAS GEOLÓGICAS	71
5.2	RESPECTO A LAS MUESTRAS DE CHAQUIRA	72
REFERENCIAS		73
ANEXO A		76
ANEXO B		95

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Ubicación geográfica de los sitios “Pampa La Cruz” e “Iglesia Colonial”.	1
Figura 2. Cristales que presentan isomorfismo.	6
Figura 3. Celda unidad con ejes cristalográficos.	8
Figura 4. Cristal formado por el desplazamiento de la celda unidad a lo largo de los ejes cristalográficos.	8
Figura 5. Unidad tetraédrica aislada.	10
Figura 6. Unidad octaédrica aislada.	10
Figura 7. Hojas tetraédricas (T).	10
Figura 8. Hojas octaédricas (O).	10
Figura 9. Estructura tipo TOT mostrando la región interlaminar.	11
Figura 10. Combinación de láminas TOT formando una celda unidad.	12
Figura 11. Diagrama esquemático de un tubo de rayos X sellado, con sus componentes (izquierda), y una fotografía de un tubo de rayos X sellado (derecha).	16
Figura 12. Espectros de rayos X típicos producidos por diferentes voltajes de aceleración de un ánodo de Cu.	16
Figura 13. Diagrama de niveles de energía para un átomo de Cu.	17
Figura 14. Espectro de rayos X que muestra la radiación continua (blanca) del cobre y molibdeno y sus líneas características K_{α} y K_{β} .	18

Figura 15. Maqueta de un anillo de almacenamiento.	19
Figura 16. Dispositivo Wiggler (LNLS).	20
Figura 17. Representación geométrica de la difracción de rayos X.	21
Figura 18. Interacción del haz incidente con la muestra.	25
Figura 19. Funciones de forma de pico.	33
Figura 20. Fragmentos de cerámica (izquierda) y chaquiras (derecha).	41
Figura 21. Morteros de ágata. Elaboración Propia.	42
Figura 22. Tubos conteniendo muestras pulverizadas (izquierda). Deshumedecedor (derecha).	42
Figura 23. Difractómetro SHIMADZU XRD 7000.	43
Figura 24. Advanced Photon Source. Argonne National Laboratory (USA).	44
Figura 25. Capilar de poliamida conteniendo muestra en polvo.	44
Figura 26. Anillo de almacenamiento del LNLS (Brasil).	45
Figura 27. Preparación de las muestras para las medidas DRXS, a cargo del tesista Frank Moya.	45
Figura 28. Tesista Moya procediendo a la calibración del soporte de la muestra para las medidas de difracción en la estación experimental XPD.	46
Figura 29. Equipo de investigadores del Proyecto “Archaeometric study of the composition and provenance of pre-hispanic ceramics applying X-ray diffraction”, integrado por el tesista Moya, en la estación experimental XPD.	47
Figura 30. Difractograma de la muestra CE-2 obtenido en la estación XPD del LNLS.	48

Figura 31. Difractogramas de las muestras de cerámica CE-1, CE-2 y CE-3, obtenidos con medidas DRXC.	49
Figura 32. Difractogramas de las muestras geológicas GE-1 y GE-2, obtenidos con medidas DRXC.	50
Figura 33. Fases identificadas en las muestras CE-1, CE-2 y CE-3.	51
Figura 34. Fases identificadas en las muestras GE-1 y GE-2.	52
Figura 35. Refinamiento Rietveld a partir de medidas DRXC de las muestras de cerámica.	54
Figura 36. Refinamiento Rietveld a partir de medidas DRXC de las muestras geológicas.	55
Figura 37. Difractogramas de las muestras de cerámica CE-1 y CE-2, obtenidos con medidas DRXS.	57
Figura 38. Difractogramas de la muestra de cerámica CE-1 con medidas DRXC (arriba) y DRXS (abajo).	58
Figura 39. Fases identificadas en las muestras CE-1 y CE-2, medidas por DRXS.	59
Figura 40. Refinamiento Rietveld a partir de medidas DRXS de las muestras de cerámica CE-1 y CE-2.	61
Figura 41. Difractogramas de las muestras de chaquira, obtenidos con medidas DRXS.	63
Figura 42. Identificación de fases de las muestras CH-1 y CH-2.	64
Figura 43. Identificación de fases de las muestras CH-3 y CH-4.	65
Figura 44. Refinamiento Rietveld a partir de medidas DRXS de las muestras de chaquira.	67

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1: Cristales que presentan polimorfismo.	7
Tabla 2: Sistemas cristalinos y parámetros reticulares.	7
Tabla 3: Catalogación de las muestras investigadas.	42
Tabla 4: Fases identificadas de las muestras de cerámica y geológicas (medidas con DRXC), incluyendo los códigos PDF.	53
Tabla 5: Porcentaje en peso de las fases de las muestras de cerámica (CE-1, CE-2, CE-3) y de las muestras geológicas (GE-1, GE-2), obtenido por refinamiento Rietveld, a partir de medidas DRXC.	56
Tabla 6: Factores R de ajuste.	56
Tabla 7: Comparación de las fases identificadas en las muestras CE-1 y CE-2, a partir de medidas DRXC y DRXS, incluyendo los códigos PDF.	60
Tabla 8: Comparación del porcentaje en peso de las fases identificadas en las muestras CE-1 y CE-2, con medidas DRXC y DRXS para ambas muestras.	62
Tabla 9: Factores R de ajuste.	62
Tabla 10: Fases identificadas en las muestras de chaquira del sitio Iglesia Colonial, incluyendo los códigos PDF, a partir de medidas DRXS.	66
Tabla 11: Porcentaje en peso de las fases de las muestras de chaquira, obtenido por refinamiento Rietveld, a partir de medidas DRXS.	68
Tabla 12: Factores R de ajuste.	68

RESUMEN

En el presente trabajo han sido caracterizadas muestras de cerámica del sitio arqueológico “Pampa La Cruz” y muestras geológicas provenientes de cantera de la zona, con el fin de determinar la procedencia del material utilizado para la preparación de las cerámicas. Asimismo, muestras de chaquira de color verde y azul del sitio “Iglesia Colonial” fueron investigadas con el propósito de obtener información respecto al transporte de minerales semipreciosos, lo cual es de gran relevancia para el entendimiento del sistema de intercambio comercial de la época. Ambos sitios están ubicados al sur del distrito de Huanchaco, Trujillo - La Libertad. “Pampa La Cruz” es un asentamiento que posee una rica estratigrafía, con una ocupación humana continua en Huanchaco de casi 1700 años; “Iglesia Colonial” está ubicado en una terraza marina que cubre una altura de 34 a 36 metros por encima del nivel del mar.

Como parte de la caracterización, en el presente trabajo fue realizada la identificación de la composición mineralógica de los materiales arqueológicos y geológicos antes mencionados, mediante la técnica de Difracción de Rayos X, utilizando radiación convencional y radiación sincrotrón. El análisis de las intensidades de difracción fue realizado mediante el método de Rietveld, con el fin de determinar cuantitativamente las fases identificadas.

En las muestras de cerámica se identificó fases de cuarzo y diversas arcillas; entre estas últimas se encontró anortita como fase mayoritaria después del cuarzo. En las muestras geológicas se observó una composición similar, con lo que podría concluirse que el material utilizado como materia prima para la elaboración de las cerámicas provendría de las muestras geológicas estudiadas. Respecto a las chaquiras, en las de color verde fueron identificadas gemas de malaquita y turquesa en alto porcentaje; en la azul se encontró sodalita como fase única. En algunas muestras de cerámica y de chaquira se encontró halita en pequeña proporción, probablemente proveniente del exterior como contaminante.

Palabras clave: Cerámica, chaquira, difracción de rayos X, radiación sincrotrón, método de Rietveld.

ABSTRACT

In the present work, ceramic samples from the "Pampa La Cruz" archaeological site and geological samples from quarries in the area have been characterized, in order to determine the origin of the raw material for the production of ceramics. Likewise, the green and blue bead samples from the "Iglesia Colonial" site were investigated with the purpose of obtaining information on the transport of semi-precious minerals, which is of great relevance to understand the mechanisms of commercial exchange in those times. Both sites are located in the southern zone of the district of Huanchaco, Trujillo - La Libertad. "Pampa La Cruz" is a settlement with a rich stratigraphy that covers almost 1700 years of uninterrupted human occupation in the Huanchaco area; "Iglesia Colonial" is located on a marine terrace that has a height of 34 to 36 meters above sea level.

As part of the characterization, in the present work the identification of the mineralogical composition of the aforementioned archaeological and geological materials was carried out, by means of the X-Ray Diffraction technique, using conventional radiation and synchrotron radiation. The analysis of the diffraction intensities was performed using the Rietveld method for the quantitative determination of the identified phases.

Quartz phases and various clays were identified in the ceramic samples; among the latter, anorthite was found as the majority phase after quartz. A similar composition was observed in the geological samples, which leads to the conclusion that the material used as raw matter for the elaboration of the ceramics would come from the geological samples studied. Regarding the beads, in the green ones, malachite and turquoise gems were identified in a high percentage; in the blue sodalite was found as a single phase. In some samples of ceramics and beads, halite was found in a small proportion, probably coming from outside as a contaminant.

Keywords: *Ceramics, beads, X-ray diffraction, synchrotron radiation, Rietveld method.*

INTRODUCCIÓN

Este trabajo fue desarrollado en el contexto del Proyecto con Financiamiento sobre **“Chaquiras y cerámicas prehispánicas de Huanchaco: investigando su composición y procedencia mediante técnicas y métodos físicos”**, correspondiente al período 2017, a cargo del Grupo de Investigación Cristalografía, Edafología, Arqueometría y Nuevos Materiales – CEANUM, de la Facultad de Ciencias Físicas, a cargo de la Dra. Elvira Zeballos Velásquez. A su vez, el mencionado proyecto fue desarrollado en el marco general del “Programa Arqueológico Huanchaco”, a cargo del Dr. Gabriel Prieto Burmester (miembro adjunto externo del CEANUM).

En esta investigación, cuyos resultados presentamos aquí, fueron estudiados materiales arqueológicos y geológicos procedentes de los sitios arqueológicos “Pampa La Cruz” e “Iglesia Colonial”, situados en el distrito de Huanchaco, Trujillo - La Libertad, (Figura 1). Seguidamente presentamos algunas referencias de estos lugares.

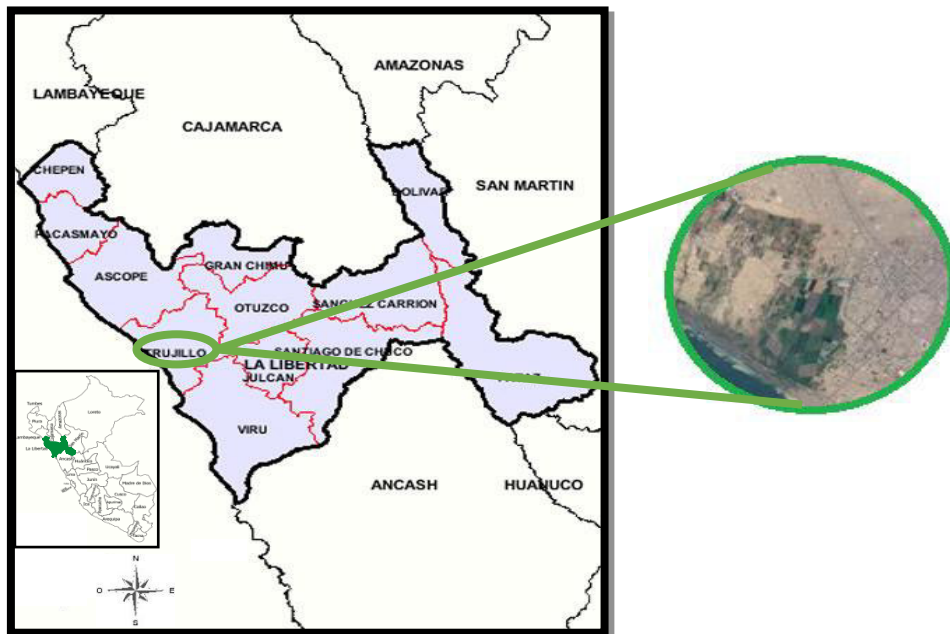


Figura 1. Ubicación geográfica de los sitios “Pampa La Cruz” e “Iglesia Colonial”.

(Imagen modificada de perutoptours, 2020

https://www.perutoptours.com/index12ll_mapa_departamento_la_libertad.html.

Acceso el 10 de enero de 2023).

“Pampa La Cruz” está ubicado al sur del distrito de Huanchaco, sobre una terraza marina en la margen del cauce seco donde desemboca uno de los tramos de la Quebrada del León y próximo al mar. Corresponde a un asentamiento con una rica estratigrafía, con una ocupación humana continua en Huanchaco de casi 1700 años. La ocupación de Gallinazo o Viru (100-550 d.E.C.) es la más importante, con un gran asentamiento doméstico-productivo, áreas de cementerios y de producción artesanal. En estas zonas se han reportado tumbas con chaquiras elaboradas con minerales verdes, así como vasijas de cerámica con una singular técnica decorativa: el negativo. Al parecer, la mayoría de estas vasijas fueron elaboradas en el valle de Viru (zona sur de Trujillo), pero se busca hacer estudios de difracción de rayos X para determinar la procedencia de las arcillas y desgrasantes utilizados, comparando los resultados de estos estudios con aquellos correspondientes a muestras geológicas de los valles de Viru, Moche y Chicama. Trabajos anteriores han sido utilizados como referencia [1].

“Iglesia Colonial” se ubica al Este del distrito de Huanchaco, sobre una terraza marina que cubre una altura de 34 a 36 metros por encima del nivel del mar. Actualmente el paisaje es dominado por el Santuario de Nuestra Señora Candelaria del Socorro de Huanchaco que data de finales del siglo XVI. El sitio viene siendo excavado por el Programa Arqueológico Huanchaco desde el 2016, registrándose en sus capas más antiguas una ocupación del “Período Horizonte Temprano Tardío” (400-200 a.E.C.), perteneciente a la cultura Salinar. Se trata de un conjunto de estructuras domésticas y algunas tumbas. En esta ocupación se registró un cementerio correspondiente al “Período Chimu-Inca y Colonial” (1400-1680 d.E.C.), con un conjunto de asociaciones tales como vasijas de cerámica, artefactos de metal, textiles y abundantes chaquiras, estas últimas preparadas con minerales de color verde, azul, de concha y de metal. El estudio de este sitio resulta importante para comprender el proceso de ocupación humana entre la transición Inca y el arribo de los españoles a la costa norteña del Perú. En tal sentido, resulta de gran importancia la información relativa al transporte de minerales semipreciosos como malaquita, turquesa, lapislázuli y crisocola, a fin de comprender los mecanismos de intercambio comercial de la época y como fueron afectados con el arribo de los españoles. Estudios preliminares sobre la composición de las chaquiras y la procedencia de la materia prima han reportado la presencia de estructuras “tipo turquesa” en su composición. Una caracterización de estos

materiales, objetivo del presente trabajo, podría ayudar a determinar no sólo su composición sino además si provenían de varios lugares.

Las diferentes muestras de chaquira y cerámicas fueron caracterizadas aplicando la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), utilizando radiación convencional y radiación sincrotrón. Las medidas con radiación sincrotrón fueron obtenidas en el Argonne National Laboratory (USA) y en el Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Brasil).

Las medidas de DRX fueron evaluadas mediante el modelamiento de las intensidades de los picos de difracción por el método de Rietveld, a fin de determinar cualitativa y cuantitativamente la composición y procedencia de los materiales.

El presente trabajo es presentado siguiendo la siguiente secuencia, donde los tres primeros capítulos abordan los fundamentos teóricos del trabajo y los dos últimos lo relativo al proceso experimental:

En el Capítulo I se presenta los conceptos respecto a la estructura cristalina en general y la de arcillas en particular, incluyendo la clasificación de estas últimas.

El Capítulo II presenta los fundamentos de la técnica de difracción de rayos X y la intensidad de los picos de difracción. Previamente se explica la generación de esta radiación, producida por fuentes convencionales o por aceleradores de partículas (radiación sincrotrón).

En el Capítulo III se presenta un análisis del perfil de difracción para determinar cualitativa y cuantitativamente los materiales. Se aborda el método Hanawalt y métodos computaciones para la identificación de la composición mineralógica de los materiales, así como el método de Rietveld para confirmar esta identificación y determinar cuantitativamente las fases identificadas.

En el Capítulo IV se explica el procedimiento experimental aplicado en la investigación, abordando la preparación de las muestras, las medidas DRX, discusión de los resultados cualitativos y cuantitativos.

El Capítulo V aborda las conclusiones del presente trabajo, extraídas del análisis de los resultados obtenidos.

En el Anexo A se presenta la información estructural de las fases identificadas.

El Anexo B está referido a las publicaciones de los resultados de este trabajo, en la *Revista Materia* (revista indexada en Web of Science) y en eventos nacionales e internacionales.

CAPÍTULO I

ESTRUCTURA CRISTALINA ESTRUCTURA DE ARCILLAS

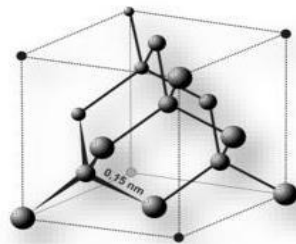
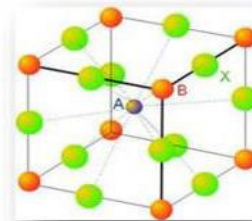
1.1 GENERALIDADES

1.1.1 Cristal

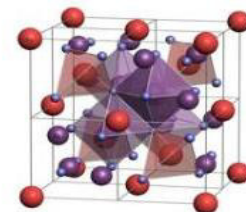
Un cristal es un sólido en que los átomos están ordenados en el espacio. Los cristales se caracterizan por tener una repetición periódica de las posiciones de los átomos, en donde estos están unidos por fuerzas de enlace [2, 3]. En una aproximación gráfica, los átomos son considerados como esferas rígidas que están en contacto y su tamaño depende de la configuración electrónica [4]. Según su enlace atómico, los cristales pueden ser de tres tipos: iónico, covalente, metálico.

Cristales con diferentes composiciones químicas e igual estructura constituyen un isomorfismo (Figura 2); inversamente, cuando un mismo compuesto presenta diferentes estructuras cristalinas, constituye un polimorfismo (Tabla 1) [5].

Estructura perovskita ($CaTiO_3$)



Estructura del corindón (Al_2O_3)



Estructura de espinela ($MgAl_2O_4$).

Figura 2. Cristales que presentan isomorfismo. (Imagen modificada de <http://propdelosmaterialestecdetoluca.blogspot.com/2017/03/tema-24.html>.

Acceso el 10 de enero de 2023).

Tabla 1: Cristales que presentan polimorfismo.

COMPOSICIÓN QUÍMICA	MINERAL	SIMETRÍA
SiO ₂	Tridimita	Hexagonal
	Cristobalita	Cúbico
C	Diamante	Cúbico
	Grafito	Hexagonal

1.1.2 Estructura cristalina

Los materiales sólidos pueden ser cristalinos o amorfos. La estructura cristalina es la organización de los iones, moléculas o átomos que tienen la propiedad de mantenerse unidos mediante enlaces, ordenados de forma geométrica y configurando los sistemas cristalinos. Hay siete tipos de sistemas cristalinos, como muestra la Tabla 2. La estructura cristalina puede ser estudiada a partir de la celda unidad que representa la unidad estructural del sistema.

Tabla 2: Sistemas cristalinos y parámetros reticulares.

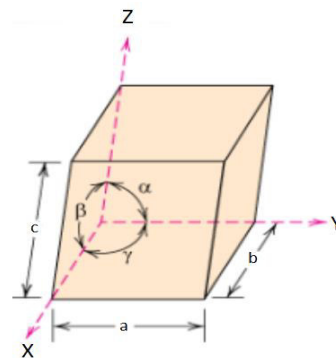
SISTEMAS CRISTALINOS	PARÁMETROS RETICULARES	
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómico	$a \neq b \neq c$ $\neq a$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Romboédrico o Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\neq a$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\neq a$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

1.1.3 Celda unidad

La celdilla o celda unidad es el volumen mínimo de repetición y está representada por un paralelepípedo o prismas definido sobre los tres ejes cristalográfico (Figura 3). La celdilla reconstruye el cristal al desplazarla a lo largo de los ejes y también es representativa de la simetría de su estructura cristalina (Figura 4) [2- 4].

Cuando la geometría de la celda es distinta de un cubo, se define en función de los parámetros reticulares que describen la forma y el tamaño de la celda unidad (aristas y ángulos) [6].

Figura 3. Celda unidad con ejes cristalográficos.



(https://documen.site/download/clase-2-estructuras-cristalinas_pdf. Acceso el 10 de enero de 2023).

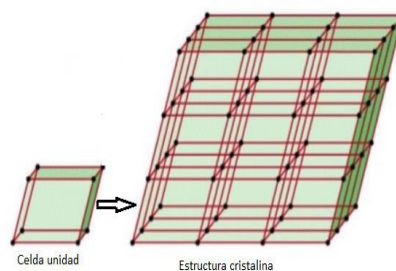


Figura 4. Cristal formado por el desplazamiento de la celda unidad a lo largo de los ejes cristalográficos. (<https://es.slideshare.net/tango67/cristales-y-celdas-unitarias>. Acceso el 11 de enero de 2023).

1.2 ARCILLAS

El término arcilla se aplica a un material natural, de tamaño de grano fino menor a 4 micrómetros [7, 8], producto de la intemperización y la erosión. También puede referirse a un grupo de minerales clasificados como silicatos.

La arcilla presenta plasticidad cuando es mezclada con cierta cantidad de agua [9]. En su composición química interviene Al, Si y H₂O, con Mn, Fe, Mg, K, Na y Ca en proporciones variables [4]. El carácter plástico de las arcillas las convierte en el material idóneo para la fabricación de cerámicas [10].

1.3 ESTRUCTURA DE LAS ARCILLAS Y CARGA LAMINAR

Las arcillas pertenecen al grupo de los filosilicatos que son una subclase de los silicatos. Los silicatos configuran tetraedros conformados por un átomo de silicio y cuatro átomos de oxígeno que lo rodean. Si la valencia de los átomos de oxígeno es -2 y del silicio en los silicatos es +4, entonces posee un déficit de cuatro cargas negativas $[Si O_4]^{-4}$. Cada unidad estructural tetraédrica tiene diferentes combinaciones entre ellos y con otros iones, produciendo la formación de seis grupos de silicatos: tectosilicatos, ciclosilicatos, nesosilicatos, inosilicatos, sorosilicatos y filosilicatos [9, 11].

Aspecto terminológico:

- Plano atómico: conjunto de átomos que configuran un plano.
- Hojas: Conjunto de planos atómicos (por ejemplo, hoja tetraédrica u octaédrica, como muestran las Figuras 7 y 8).
- Capas o láminas: apilamiento de hojas.

Los octaedros al igual que los tetraedros, eléctricamente se encuentran descompensados: cuando el catión octaédrico es el Mg (con cargas +2) o el Al (con carga +3), frente a las 12 cargas negativas de sus seis vértices. Para neutralizar dichas cargas, sus vértices son compartidos formando una lámina de octaedros, y se unen a los silicios de la lámina tetraédrica.

Respecto a los tetraedros (Figura 5), estos comparten su vértice superior con un octaedro, con Mg y/o Al en el centro del octaedro y con O y/o OH en los seis vértices de este. Los octaedros forman dos pirámides con un plano ecuatorial cuadrado entre ellas; sus caras son triángulos equiláteros. En estas estructuras, los octaedros se apoyan sobre una de sus caras (Figura 6) [11].

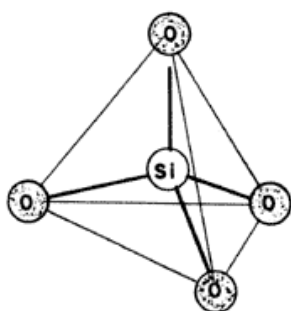
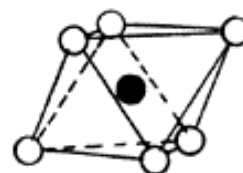


Figura 5. Unidad tetraédrica aislada.

(<https://core.ac.uk/download/pdf/143468593.pdf>. Acceso el 11 de enero de 2023).



○ = Hidroxilos ● Aluminio, Magnesio

Figura 6. Unidad octaédrica aislada.

(<https://www.humicorp.com/la-metamorfosis-de-las-arcillas/>. Acceso el 12 de enero de 2023).

Por lo anterior, la estructura de los filosilicatos está constituida por la combinación de hojas tetraédricas (T) (Figura 7) y octaédricas (O) (Figura 8). Tanto los átomos de oxígeno y silicio, como los aniones y cationes de las hojas T y O, se unen por enlaces covalentes.

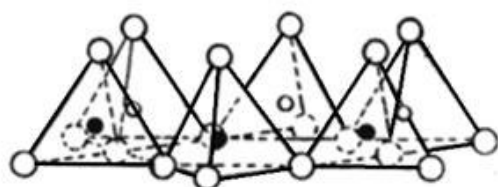


Figura 7. Hojas tetraédricas (T).

(<http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/js-pui/bitstream/132.248.52.100/3561/5/A5.pdf>. Acceso el 12 de enero de 2023).

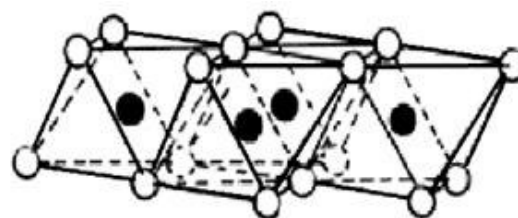


Figura 8. Hojas octaédricas (O).

(https://blog.ucc.edu.ar/edafologia/files/2014/08/Microsoft-PowerPoint-CIC-UCC_2014.pdf. Acceso el 14 de enero de 2023).

La combinación de una hoja de tipo T con una de tipo O producen la lámina TO (1:1). Si a este tipo de lámina se le suma una hoja de tipo T, se tiene una lámina TOT (2:1); esta configuración incluye una región entre las láminas conocida como región interlaminar (Figura 9). Esta región puede alojar moléculas de agua o cationes (arcillas expansivas). También tenemos la estructura tipo 2:1+1, en donde el 2 se refiere a las dos láminas del tetraedro y el 1+1 indica que las láminas del octaedro son diferentes (por ejemplo, la clorita) [11, 12].

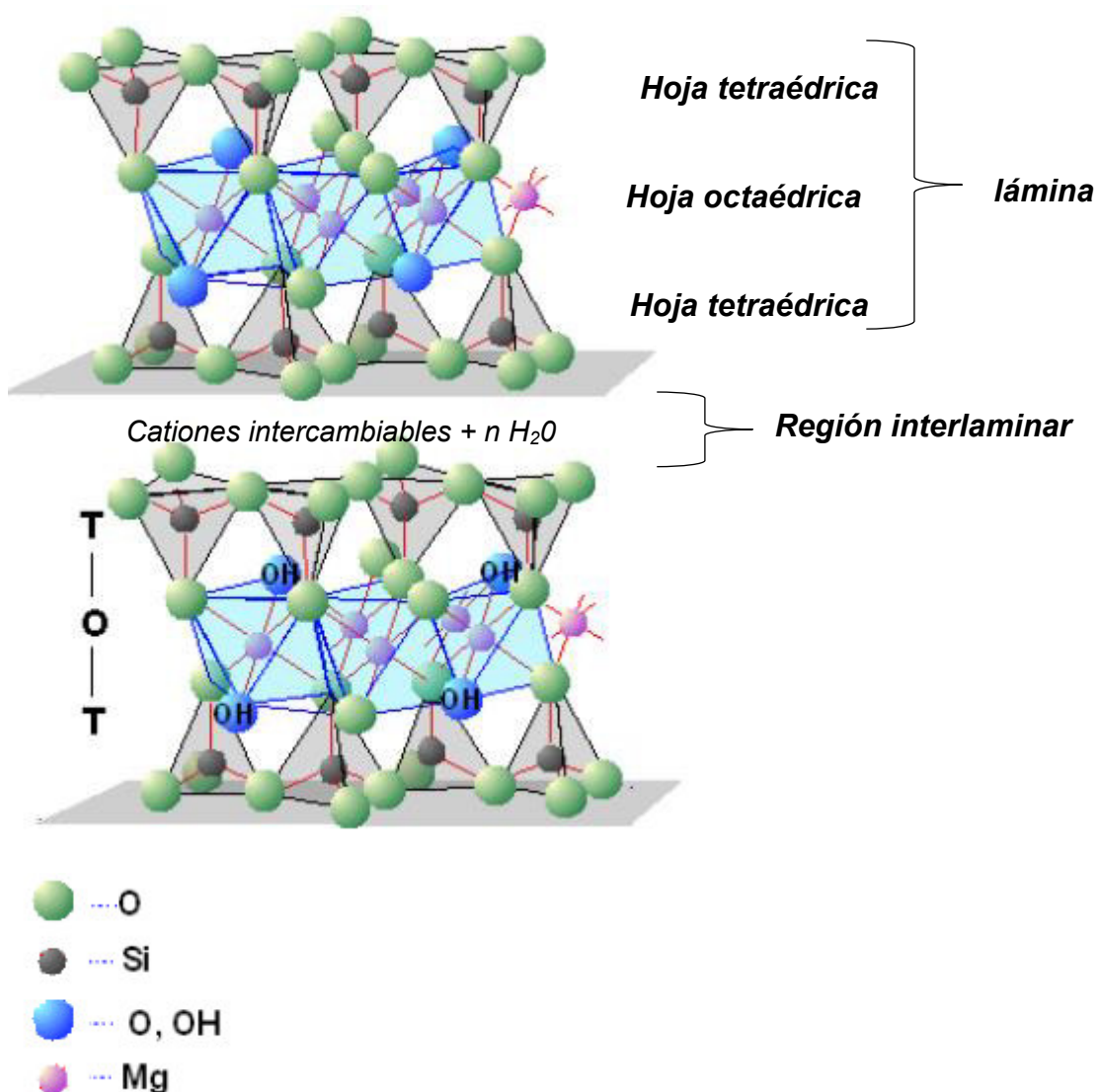


Figura 9. Estructura tipo TOT mostrando la región interlaminar.

(<https://www.ucm.es/data/cont/media/www/pag-15563/Filo%202.pdf>. Acceso el 14 de enero de 2023).

1.4 CLASIFICACIÓN

Se considera dos principales propiedades para clasificar las arcillas: expansibilidad y distancia interlaminar. Las arcillas que tienen una estructura de tipo 1:1 son no expansivas y las de tipo 2:1 pueden ser expansivas y no expansivas (Figura 10) [11-13]. Las de tipo 1:1 tienen una distancia interlaminar de, aproximadamente, 7 Å; las de tipo 2:1 es de, aproximadamente, 9 Å, distancia que puede aumentar a 10 Å ó 18 Å debido a los iones interlaminares que pueden estar hidratados en diferente grado.

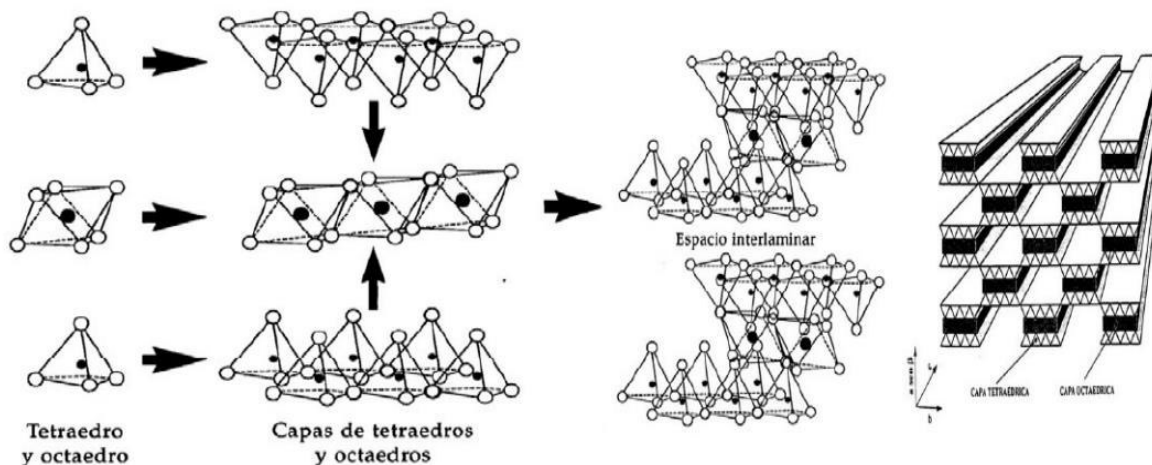


Figura 10. Combinación de láminas TOT formando una celda unidad.

(<https://www.fceia.unr.edu.ar/geologiaygeotecnia/Tipos%20de%20suelos%20-%20Arcilla%20-%202020%206%20ed.pdf>. Acceso el 16 de enero de 2023).

CAPÍTULO II

TÉCNICA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X pueden ser producidos en un tubo de rayos X (radiación convencional) o en aceleradores de partículas (radiación sincrotrón); en este último caso, los electrones, los cuales poseen una alta energía, están confinados en un anillo de almacenamiento. Seguidamente se presenta una breve descripción de estas modalidades de producción [14].

2.1 PRODUCCIÓN DE RAYOS X CONVENCIONAL

Los rayos X utilizados para experimentos de difracción son radiación electromagnética con longitudes de onda en el rango aproximado $0.1 - 5 \text{ \AA}$ (equivalente a un rango de energía de aproximadamente $125 \text{ keV} - 2.5 \text{ keV}$) [2]. Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por W. C. Röntgen mientras se investigaban los efectos de las descargas eléctricas de alta tensión con tubos de vacío y un generador eléctrico.

En un equipo estándar, los rayos X se producen en un tubo (al vacío) sellado (Figura 11) [15], donde los electrones se aceleran por una diferencia de potencial de hasta 60 kV y bombardean un ánodo metálico. Los rayos X divergentes salen del tubo a través de ventanas de berilio. Un tubo típico tiene una potencia nominal de hasta 3 kW. Los materiales de los ánodos deben ser buenos conductores tanto de electricidad como de calor, y con un alto grado de punto fusión; los elementos utilizados más comúnmente son Cu y Mo, con Cr, Fe, Co, Ag, y W para aplicaciones especializadas. La Figura 12 ilustra un espectro de emisión de rayos X típico de un ánodo de Cu, donde no se produce radiación característica hasta que el nivel de tensión alcanza un valor crítico (alrededor de 8.5 kV para Cu). El voltaje de funcionamiento típico es aproximadamente 4 veces el voltaje crítico: los niveles de voltaje más altos simplemente dan como resultado un aumento de la intensidad de la radiación de rayos X de alta energía ("blanca") con un aumento relativamente pequeño en la intensidad de las líneas características. La pérdida de energía de los electrones por colisión con los átomos suele tener lugar a través de múltiples eventos. El resultado es la producción de un espectro continuo de rayos X conocido como radiación blanca. La mínima longitud de onda (λ_{min}) se

obtiene a partir de la máxima energía perdida (E_{max}), según la siguiente ecuación [16]:

$$E_{max} = eV = hc/\lambda \quad (1)$$

donde:

e : Carga del electrón ($1.60218 \times 10^{-19} C$)

V : Voltaje

h : Constante de Plank ($6.62617 \times 10^{-34} J \cdot s$)

c : Velocidad de la luz ($2.99792 \times 10^8 m/s$)

λ : Longitud de onda

Despejando λ :

$$\lambda = hc/E_{max} = hc/eV \quad (2)$$

Remplazando los valores en la ecuación 5, obtenemos:

$$\lambda = 12.398/V \quad (3)$$

donde V está en kV y λ está en Å. Por tanto, cuanto mayor sea el voltaje de aceleración del generador de rayos X, más corta es la longitud de onda mínima que se pueda obtener.

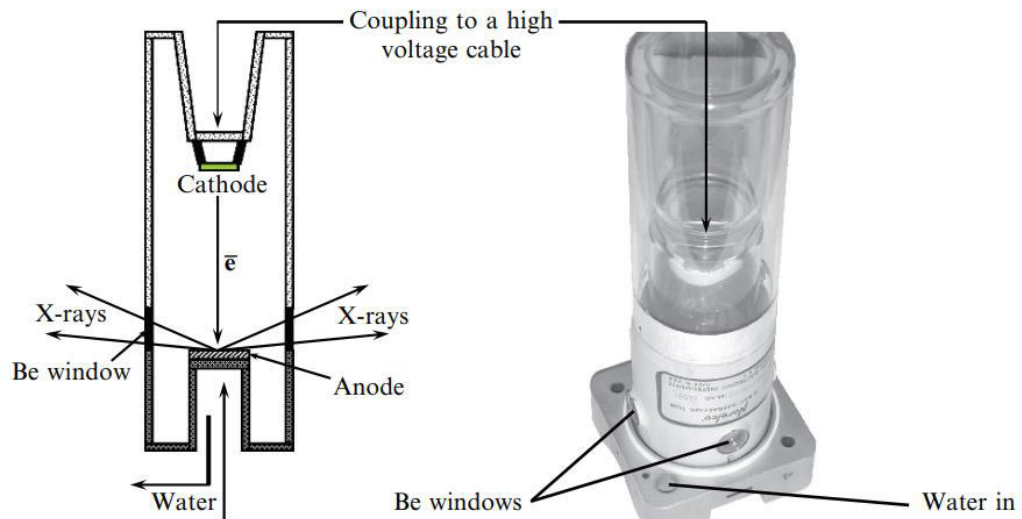


Figura 11. Diagrama esquemático de un tubo de rayos X sellado, con sus componentes (izquierda), y una fotografía de un tubo de rayos X sellado (derecha). (Imagen modificada de

<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/30395/1/BPD132005.pdf>.

Acceso el 16 de enero de 2023).

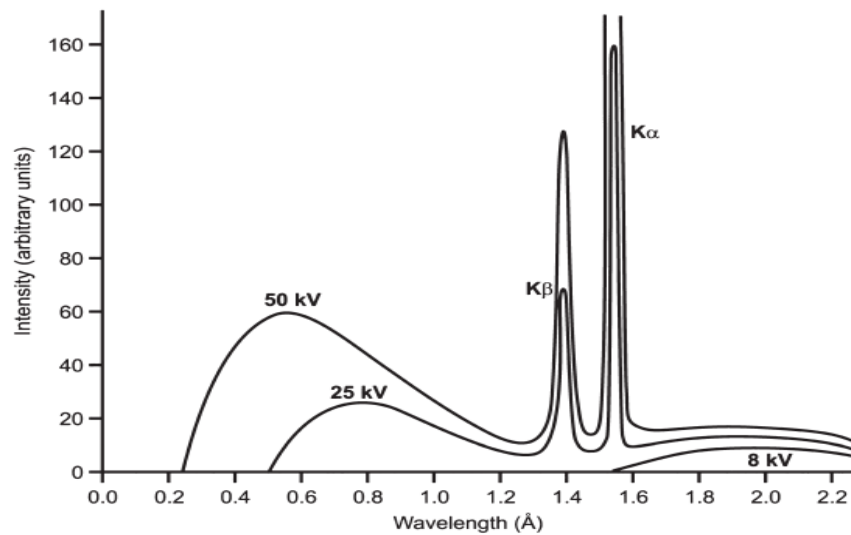


Figura 12. Espectros de rayos X típicos producidos por diferentes voltajes de aceleración de un ánodo de Cu. (http://joancaceres.com/wp-content/uploads/2021/06/Difraccion_de_Rayos_X-5.pdf. Acceso el 16 de enero de 2023).

Dependiendo del ánodo metálico, los electrones acelerados alcanzan una energía superior a un cierto valor umbral, produciendo un segundo espectro superpuesto a la radiación blanca, conformado por picos discretos que representan la “radiación característica”. La energía (y longitud de onda) de los picos va a depender del metal, ya que en este proceso un electrón es expulsado de una de las capas internas del átomo del metal. Esto da como resultado que un electrón de un nivel atómico superior caiga al nivel vacante, con la emisión de un fotón de rayos X caracterizado por la diferencia de energía entre los dos niveles. La Figura 13 muestra los niveles de energía para un átomo de cobre. En el espectro de rayos X del cobre, solo dos líneas características se ven con una resolución de baja energía. Sin embargo, a mayor resolución, la línea $k\alpha$ se ve como un doblete, cuyos componentes están etiquetados como $k\alpha_1$ y $k\alpha_2$ (Figura 14) [17, 18].

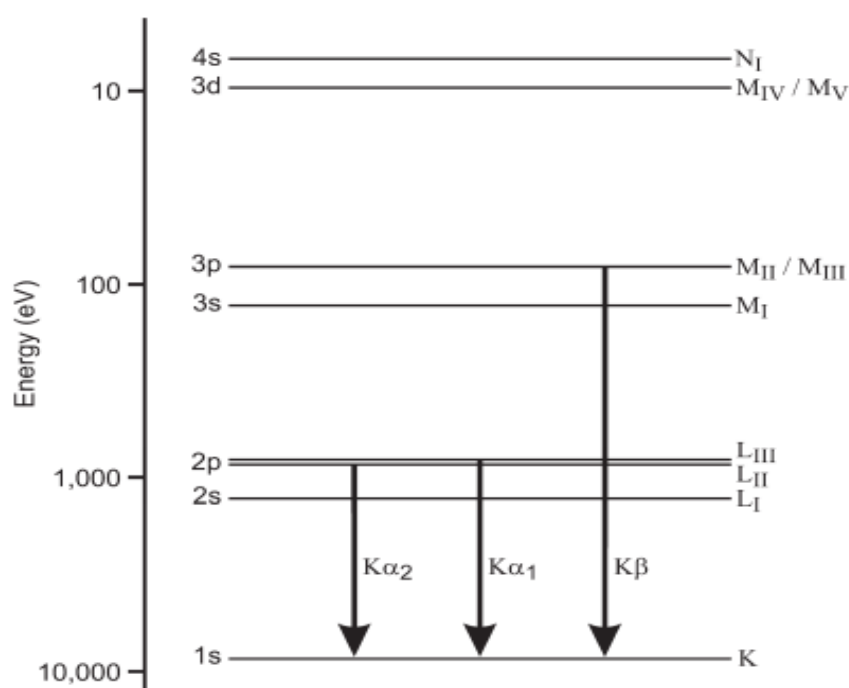


Figura 13. Diagrama de niveles de energía para un átomo de Cu.

(<https://books.google.com.pe/books?id=rGsoDwAAQBAJ&pg=PT20&dq=Powder+Diffraction+por+Robert+E.+Dinnebier,+Simon+J.+L.+Billinge&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwjT17Oa2Mr8AhU8LbkGHYNsDeEQ6AF6BAgJEAI#v=onepage&q=Powder%20Diffraction%20por%20Robert%20E.%20Dinnebier%2C%20Simon%20J.%20L.%20Billinge&f=false>. Acceso el 20 de enero de 2023).

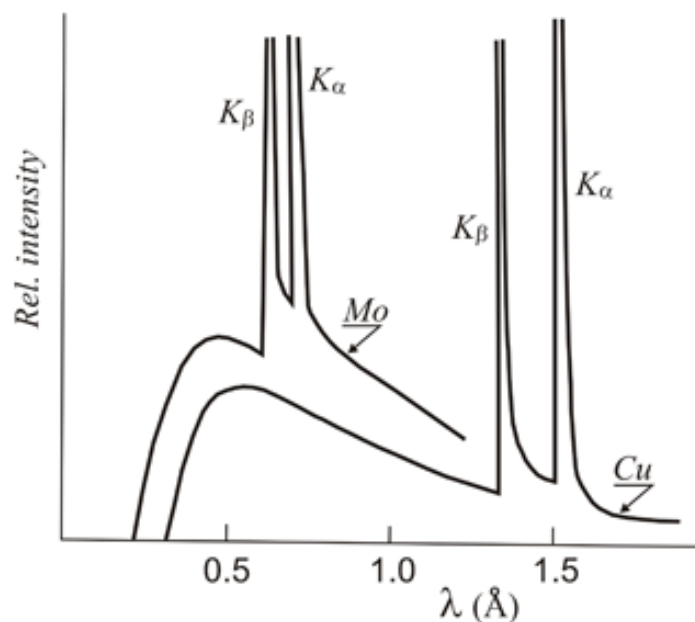


Figura 14. Espectro de rayos X que muestra la radiación continua (blanca) del cobre y molibdeno y sus líneas características K_{α} y K_{β} .

(https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_02.html. Acceso el 22 de enero de 2023).

2.2 PRODUCCIÓN DE RAYOS X SINCROTRÓN

Las fuentes de luz sincrotrón son instalaciones para producir radiación electromagnética de alto brillo y amplio espectro. Los haces de rayos X producidos son de muy alta intensidad, entre 100 y 10 000 veces más intensos que la radiación $k\alpha_1$ de los tubos de rayos X. Los electrones, que viajan a velocidades cercanas a la velocidad de la luz, están confinados a viajar en caminos casi circulares en un anillo de almacenamiento que está rodeado de una pared de concreto con varias aberturas. La trayectoria circular de los electrones es provocada por imanes colocados a intervalos regulares alrededor del anillo [17]. Una imagen de esta descripción es mostrada en la Figura 15, correspondiente al Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) de Brasil.

La radiación sincrotrón, la cual surge como resultado de la continua aceleración radial de los electrones, se emite tangencialmente desde el anillo y cubre un rango

de longitud de onda desde infrarrojos hasta longitudes de onda de rayos X muy cortas. La radiación pasa a un monocromador de cristal, configurado para reflejar la longitud de onda particular requerida. Aparte de la mayor intensidad, la ventaja de la radiación sincrotrón es que, a diferencia de los tubos de rayos X restringido a la longitud de onda particular $k\alpha_1$ del elemento del ánodo, el monocromador se puede "ajustar" para reflejar los rayos X bien lejos del borde de absorción de un elemento pesado en la muestra para minimizar los efectos de absorción, o por el contrario, próximo a este borde para maximizar efectos de absorción anómala. Los electrones deben inyectarse periódicamente en el anillo para reponer las pérdidas que se producen durante el funcionamiento. El flujo de fotones en un sincrotrón cambia con el tiempo: disminuye gradualmente debido a las pérdidas de electrones y luego aumenta periódica y bruscamente cuando se inyectan electrones en el anillo. Además, mediante la inserción de un dispositivo en el anillo de almacenamiento conocido como un wiggler (Figura 16), hace posible que a la salida de dicho dispositivo la radiación sincrotrón pueda "moverse" rápidamente en un rango de longitud de onda (típicamente $0.5\sim 2.0 \text{ \AA}$) [19], simulando así la radiación X "blanca". Las radiaciones también difieren en sus estados de polarización: la radiación proveniente de un tubo de rayos X está casi totalmente despolarizada, mientras que la radiación sincrotrón está totalmente polarizada en el plano del anillo de almacenamiento [20].

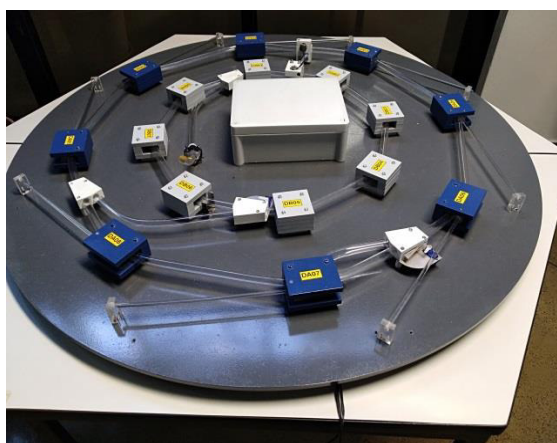


Figura 15. Maqueta de un anillo de almacenamiento. (Imagen: autoría propia).



Figura 16. Dispositivo Wiggler (LNLS). (Imagen: autoría propia).

2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La técnica experimental que ha sido de la mayor importancia para revelar la estructura de los cristales es, sin duda, la difracción de rayos X. La difracción de rayos X en cristales fue descubierta por Laue, Friedrich y Knipping en Munich en 1912 y luego desarrollada por W. H. Bragg y W. L. Bragg en Leeds y Cambridge en los años anteriores a la Primera Guerra Mundial [18]. Los Bragg hicieron importantes avances en el análisis de fotografías de difracción de rayos X; un factor importante fue que concibieron los cristales en términos de capas o planos de átomos que se comportan como planos reflectantes de los rayos X con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia cuando la trayectoria de los haces difiere en un número entero de longitudes de onda [15] (Figura 17). Este comportamiento es expresado por la Ley de Bragg (según la cinemática de difracción:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4)$$

donde

n : orden de reflexión

λ : longitud de onda de los rayos X

d : distancia interplanar

θ : ángulo de incidencia

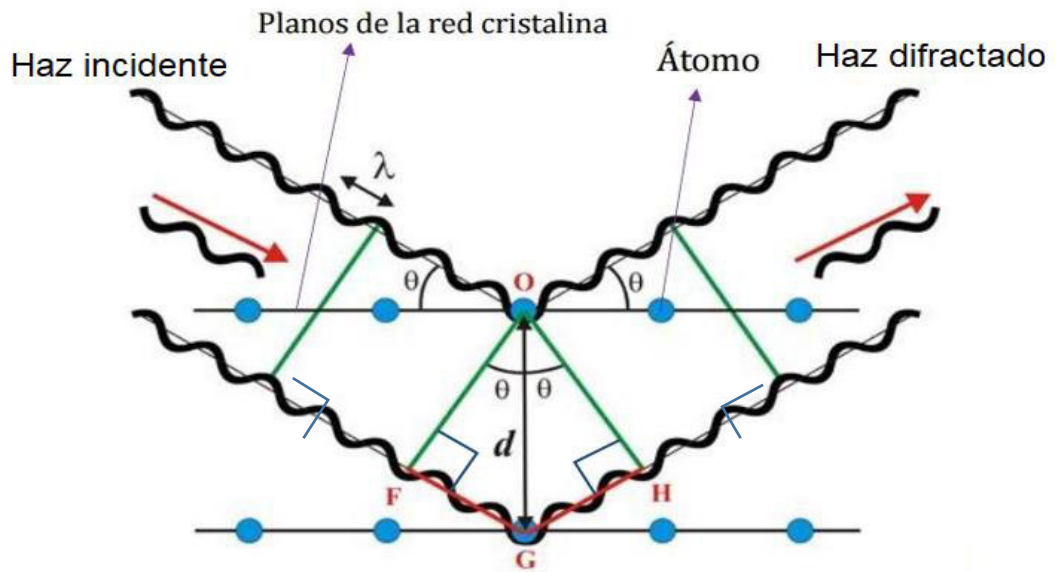


Figura 17. Representación geométrica de la difracción de rayos X. (Imagen modificada de <https://museovirtual.csic.es/csic75/laboratorios/lab3/lab3a.html>.

Acceso el 10 de enero de 2023).

Como presenta la Figura 17, para que se produzca la difracción, la diferencia de recorrido de los haces incidentes debe ser equivalente a un múltiplo entero de la longitud de onda ($n\lambda$), entonces

$$FG + GH = n\lambda \quad (5)$$

Usando expresiones trigonométricas para el segmento FG , tenemos

$$\text{sen } \theta = \frac{FG}{d} \quad FG = d \text{sen} \theta$$

Igualmente para el segmento GH

$$GH = d \text{sen} \theta$$

Remplazando estas relaciones en la ecuación (5) tenemos:

$$n\lambda = 2d \text{sen} \theta$$

relación que representa la Ley de Bragg (ecuación 4).

2.4 INTENSIDAD DE LOS PICOS DE DIFRACCIÓN

Cualquier perfil de difracción de polvo (difractograma) se compone de múltiples picos de Bragg que tienen diferentes intensidades, diferentes posiciones angulares y formas. Numerosos factores tienen funciones centrales o secundarias en la determinación de las intensidades máximas. Estos factores se pueden agrupar como sigue [18]:

- a) Factores estructurales: dependen de la estructura cristalina.
- b) Factores de la muestra: dependen del tamaño, forma, orientación preferencial, y distribución de grano, entre otros parámetros.
- c) Factores instrumentales: vinculados a las características de la radiación, detector, geometría de enfoque, rendija y/o geometría del monocromador.

Los dos últimos grupos de factores pueden considerarse secundarios, es decir, influyen, pero no determinan las intensidades de los picos de difracción individuales que están relacionadas con la parte estructural. Los factores estructurales dependen de la estructura del cristal (atómica), la cual es determinada por las posiciones relativas de cada átomo de la celda unitaria y otras particularidades, como el movimiento térmico [15, 18].

2.4.1 Intensidad integrada

La intensidad I_{hkl} dispersada por un punto reticular recíproco (hkl) corresponde a la Intensidad integrada del pico de difracción. Esta intensidad es una función de la estructura atómica y depende de múltiples factores y parámetros instrumentales. La intensidad integrada calculada se expresa como [18]:

$$I_{hkl} = S \times m_{hkl} \times LP \times A \times T_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \quad (6)$$

donde

I_{hkl} : intensidad integrada del grupo de planos hkl

S : factor de escala

m_{hkl} : factor de multiplicidad

LP : factor de Lorentz – Polarización

A : factor de absorción

T_{hkl} : factor de orientación preferencial

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

2.4.2 Factor de Escala

Resulta de la comparación de las intensidades observadas y calculadas, después de que las primeras se normalizan con respecto a las últimas. El factor de escala se aplica a todo el patrón de difracción, por lo tanto, la intensidad dispersada se mide convencionalmente utilizando un valor relativo. El factor de escala es una de las variables en el refinamiento de la estructura por el método de Rietveld; su valor es fundamental para lograr el mejor ajuste entre las intensidades calculadas y observadas.

2.4.3 Factor de Multiplicidad

El factor de multiplicidad m_{hkl} tiene en cuenta la familia de planos que contribuye en la intensidad de un mismo pico de difracción, por ello está asociado al sistema cristalino [21].

2.4.4 Factor de Lorentz- Polarización.

Es un factor que combina dos factores: el factor de Lorentz (L) y el factor de polarización (P). El primero tiene en cuenta factores geométricos relacionados con la orientación de los planos de difracción que afectan la intensidad del haz difractado; es utilizado para corregir el efecto resultante de la divergencia del haz incidente y la monocromatización parcial. Se expresa con la siguiente ecuación [18, 21]:

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta \sin \theta} \quad (7)$$

Usando $\sin 2\theta = 2 \sin \theta \cos \theta$ e ignorando todas las constantes, tenemos:

$$L = \frac{1}{\cos \theta \sin^2 \theta} \quad (8)$$

El factor de polarización es un factor de corrección que sirve para corregir la polarización causada por los rayos X que pasan a través de la muestra; este efecto provoca una disminución de la intensidad del haz difractado en función del ángulo de Bragg [18]. Se expresa con la siguiente ecuación:

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (9)$$

Cuando se usa un monocromador o radiación sincrotrón, se tiene:

$$P = \frac{1 - K + K \times \cos^2 2\theta \times \cos^2 2\theta_M}{2} \quad (10)$$

donde:

K : fracción de polarización del haz

$2\theta_M$: ángulo de Bragg considerando un monocromador

Las contribuciones de Lorentz y de Polarización son casi siempre expresadas con una sola relación, conocida como factor de Lorentz – Polarización (LP):

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos \theta \sin^2 \theta} \quad (11)$$

Si la radiación es monocromática o sincrotrón, el factor LP tiene la forma:

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta \times \cos^2 2\theta_M}{\cos \theta \sin^2 \theta} \quad (12)$$

2.4.5 Factor de Absorción

El factor de absorción en la difracción de polvo depende tanto de las características de la muestra como de su geometría. Cuando una muestra plana se estudia mediante la técnica de Bragg-Brentano, la intensidad dispersada no se ve afectada por la absorción siempre que la muestra sea altamente impermeable, homogénea y sea lo suficientemente gruesa.

Cuando los rayos X penetran en la materia, se transmiten parcialmente y se absorben parcialmente. Así, cuando un haz de rayos X viaja una distancia infinitesimal, dx , su intensidad se reduce por la fracción infinitesimal dI/I , que puede ser definido usando la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dI}{I} = -\mu dx \quad (13)$$

donde μ es el coeficiente de proporcionalidad expresado en las unidades de la distancia inversa, normalmente en cm^{-1} . Este coeficiente también se conoce como el coeficiente de absorción lineal de un material.

La Figura 18 presenta un esquema donde el haz incidente penetra en la muestra una distancia x_I antes de ser dispersado por el volumen infinitesimal dV .

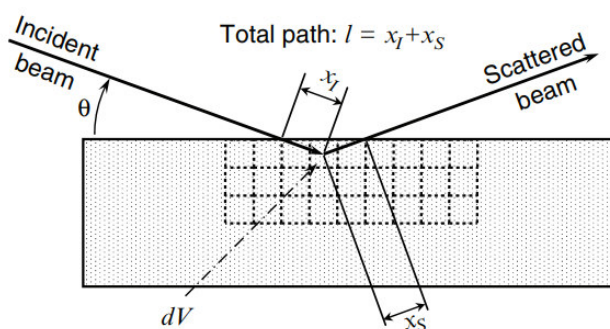


Figura 18. Interacción del haz incidente con la muestra.

([https://books.google.com.pe/books?id=2fl-AAAAQBAJ&pg=PR4&dq=Vitalij+K.+Pecharsky,+Peter+Y.+Zavalij+\(2009\)+Springer.&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwiB9IPH3sr8AhWUpJUCHehTAlgQuwV6BAqDEAo#v=onepage&q=Vitalij%20K.%20Pecharsky%2C%20Peter%20Y.%20Zavalij%20\(2009\)%20Springer.&f=false](https://books.google.com.pe/books?id=2fl-AAAAQBAJ&pg=PR4&dq=Vitalij+K.+Pecharsky,+Peter+Y.+Zavalij+(2009)+Springer.&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwiB9IPH3sr8AhWUpJUCHehTAlgQuwV6BAqDEAo#v=onepage&q=Vitalij%20K.%20Pecharsky%2C%20Peter%20Y.%20Zavalij%20(2009)%20Springer.&f=false)

Acceso el 10 de enero de 2023).

Antes de ser dispersado por la muestra, el haz atraviesa la distancia x_s (en la geometría de Bragg-Brentano, $x_l = x_s$). Como resultado de esto, la intensidad se reduce debido a la absorción de la muestra después de que el haz incide sobre ella. El recorrido total del haz incidente y el haz difractado a través de la muestra es $l = x_l + x_s$. Así, para calcular el efecto de absorción (A) en esta y en cualquier otra geometría, es preciso realizar la integración considerando el volumen total de la muestra que participa de la dispersión, mediante la relación:

$$A = \frac{1}{V} \int_V \exp(-\mu_{ef} l) dV \quad (14)$$

donde V es el volumen de la muestra, μ_{ef} es el coeficiente efectivo de absorción lineal, dV es un diferencial de volumen para una muestra plana en la geometría de reflexión [18] y l es el recorrido total del haz incidente y el haz difractado.

2.4.6 Orientación Preferencial

En una muestra en polvo, la orientación de los cristalitos debe ser aleatoria. La orientación preferencial es la orientación no aleatoria y puede producir importantes alteraciones en la intensidad dispersada [18]. Utilizando una expansión de armónicos esféricos, la orientación preferencial T en tres dimensiones puede calcularse a partir de una distribución radial dada por:

$$T(h, y) = 1 + \sum_{l=2}^L \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l C_l^{mn} k_l^m(h) k_l^n(y) \quad (15)$$

donde:

h : reflexión y orientación de la muestra.

L : orden máximo del armónico.

C_l^{mn} : coeficientes armónicos.

$k_l^m(h)$ y $k_l^n(y)$: factores armónicos en función de la reflexión y las orientaciones de la muestra, respectivamente.

2.4.7 Factor de estructura

El factor de estructura $|F_{hkl}|^2$ se expresa en función de la amplitud de estructura F_{hkl} . Cuando la celda unitaria contiene solo un átomo, la intensidad difractada resultante es solo de este átomo [22]. En el caso de una celda unitaria con muchos átomos con capacidad de dispersión diferente, la amplitud de la onda dispersada es expresada como una función compleja conocida como amplitud de estructura, dada por la relación:

$$F_{hkl} = \sum_j^N t_j(s) f_j(s) e^{2\pi i(\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j)} \quad (16)$$

donde:

F_{hkl} : amplitud de estructura

N : cantidad total de átomos de la celda unitaria
incluyendo los átomos simétricamente equivalentes

S : $\frac{\text{sen}(\theta_{hkl})}{\lambda}$

$t_j(s)$: factor de temperatura

f_j : factor de dispersión atómico

\mathbf{H} : vector perpendicular al plano hkl

\mathbf{r}_j : coordenadas del átomo j en la celda unitaria

2.4.8 Factor de Temperatura

Los átomos en un sólido cristalino vibran alrededor de su posición de equilibrio \mathbf{r} en la celda unitaria. Si hay un aumento en la temperatura, aumenta la amplitud de las vibraciones, provocando una disminución en las intensidades de los haces difractados. Estos desplazamientos provocados por la temperatura generan deformación de la densidad de electrones alrededor del átomo (a través de los enlaces químicos). Los movimientos oscilatorios de los átomos pueden ser complejos y como resultado se obtiene varios niveles de aproximaciones en la expresión del factor de temperatura dado por:

$$t_j = \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (17)$$

donde:

B_j : parámetro de desplazamiento medio del átomo j –ésimo

θ : ángulo de Bragg de la reflexión hkl

λ : longitud de onda

Este caso es llamado aproximación isotrópica, que supone la misma probabilidad de que un átomo se desvíe en cualquier dirección independientemente de su entorno. El parámetro de desplazamiento medio del átomo j -ésimo está dado por:

$$B_j = 8\pi^2 \langle u_j^2 \rangle \quad (18)$$

donde $\langle u_j^2 \rangle$ es la raíz cuadrada de la desviación cuadrática del átomo j respecto a su posición de equilibrio \mathbf{r} .

2.4.9 Factor de dispersión atómico

Como un átomo no es una partícula puntual, la dispersión de un haz de rayos X será influenciado por la distribución espacial de sus electrones. El factor de dispersión atómico también depende de la longitud de onda de los rayos X incidentes: mayor longitud de onda (rayos X menos energéticos) resulta en menor dispersión atómica; menor longitud de onda (rayos X más energéticos) resulta en mayor dispersión atómica. El factor de dispersión atómico del j -ésimo átomo en la celda unitaria, f_j , está dado por:

$$f_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp \left(-b_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) + c \quad (19)$$

donde a_i , b_i y c son coeficientes constantes para el átomo j .

CAPÍTULO III

ANÁLISIS DEL PERFIL DE DIFRACCIÓN

3.1 IDENTIFICACIÓN DE MATERIALES DESCONOCIDOS

Una de las principales aplicaciones de la difracción de rayos X es la identificación de materiales cristalinos desconocidos. El proceso de identificación utiliza una base de datos internacional de materiales orgánicos e inorgánicos conocidos (patrones), cuyos antecedentes referimos brevemente a continuación.

La tarea de crear una colección de patrones conocidos fue iniciada por Hanawalt, Rinn y Frevel [23, 24] en Dow Chemical Company; ellos obtuvieron y clasificaron datos de difracción de unas 1000 sustancias diferentes. Pronto se hizo evidente que estos datos eran de un gran valor para una amplia gama de industrias y, a inicios de 1941, varias sociedades técnicas, incluida la Sociedad Estadounidense de Pruebas y Materiales, comenzaron a cooperar en la adquisición y difusión de datos de difracción. Desde 1941 a 1969, se publicó y vendió un volumen creciente de datos en forma de tarjetas de archivo, una tarjeta para cada patrón. Desde 1969 esta actividad fue realizada por el Comité Conjunto de Normas de Difracción de Polvo (JCPDS), la cual, en 1978, pasó a llamarse Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD) [16, 23]. Las sustancias incluidas son elementos, aleaciones, compuestos inorgánicos, minerales y compuestos orgánicos. Esta base de datos es utilizada para la identificación de materiales desconocidos, aplicando el método de Hanawalt.

Dado que más de una sustancia puede tener el mismo valor de la distancia interplanar (d) para su pico de difracción más intenso, e incluso para su segundo pico más intenso, Hanawalt decidió caracterizar cada sustancia por los valores d de sus tres picos más intensos, a saber, d_1 , d_2 y d_3 para el pico más intenso, el segundo más intenso y el tercero más intenso, respectivamente [18]. Los valores de d_1 , d_2 y d_3 , junto con las intensidades relativas, suelen ser suficientes para caracterizar el patrón de un material desconocido. Actualmente existen programas computacionales que, mediante este método y utilizando la base de datos del JCPDS, permiten identificar los materiales con rapidez y eficiencia, siempre bajo el análisis del especialista.

3.2 MÉTODO DE RIETVELD

El método Rietveld es un procedimiento de refinamiento de la estructura por mínimos cuadrados. Utiliza modelos teóricos de la estructura de las fases del material previamente identificadas y los compara con las intensidades de los picos de difracción medidos. Por ello, los parámetros iniciales de dichos modelos teóricos deben ser razonablemente aceptables.

El método se formuló inicialmente para el análisis de patrones de difracción de neutrones (Rietveld 1967). La primera publicación completa tiene el título "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures" (Rietveld 1969). La difracción de una muestra policristalina, con neutrones o rayos X, reduce la red recíproca tridimensional a un diagrama unidimensional. Como consecuencia, tales patrones sufren superposiciones de picos, a veces accidentales debido a la falta de resolución, a veces intrínsecos en patrones para muestras con simetría cúbica o trigonal.

El enfoque de Rietveld se basa en el perfil de difracción completo, incluido el fondo. El método es ampliamente utilizado hoy en día y se extiende a cada vez más campos de análisis basados en la difracción, como el análisis de fase o el análisis de texturas [25].

Para entender el método de Rietveld, debe considerarse varios aspectos inherentes, tales como [18]:

- a) Forma de pico
- b) Ancho de pico (FWHM, ancho de pico a media altura)
- c) Orientación preferencial (descrita en el ítem 2.4.6)
- d) Método de cálculo

3.2.1 Forma de pico

En los programas computacionales que aplican el método de Rietveld, los perfiles de difracción se ajustan a una función empírica, la más común de las cuales es la pseudo-Voigt (una combinación lineal de funciones de forma de pico gaussianas y lorentzianas, Figura 19) [5, 21].

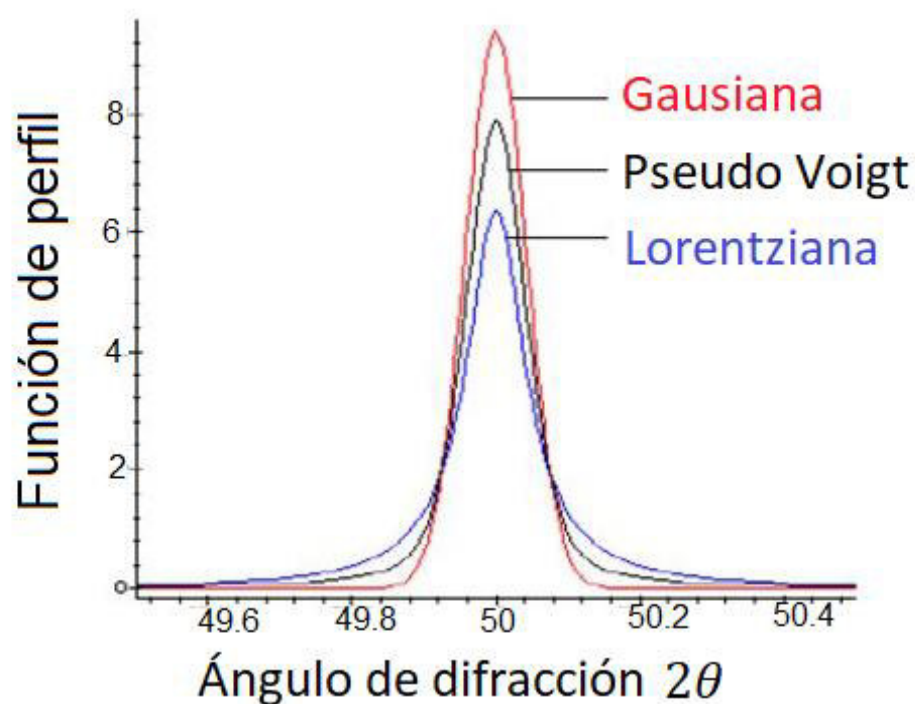


Figura 19. Funciones de forma de pico. (Imagen modificada de <https://slideplayer.es/slide/10669853/> . Acceso el 10 de enero de 2023).

La función gaussiana (G) tiene la forma

$$G = \frac{g_1}{H_k} e^{g_2 \left(\frac{X^2}{H_k^2} \right)} \quad (20)$$

donde:

$$g_1 = 2\sqrt{\ln(2)/\pi}$$

$$g_2 = -4\ln(2)$$

$X = (2\theta_i - 2\theta_k)$, es el ángulo de Bragg para la k – ésima reflexión

H_k es el ancho a la altura media del pico de difracción para la k – ésima reflexión.

La función lorentziana (L) tiene la forma

$$L = \frac{l_1}{H_k} \frac{1}{\left[1 + \frac{l_2 X^2}{H_k^2}\right]} \quad (21)$$

donde:

$$l_1 = 2/\pi$$

$$l_2 = 4$$

La función pseudo-Voigt (*PV*) es una aproximación analítica de la función Voigt, que a su vez es el producto de la convolución de una función gaussiana y una función lorentziana. Esta función, muy recomendable para el refinamiento debido a la estabilidad de refinamiento [21, 24], se expresa por la relación:

$$PV = \eta L + (1 + \eta)G \quad (22)$$

Para $\eta = 0$, la forma del pico de difracción será Gaussiana; para $\eta = 1$, la función será Lorentziana. Si el valor de η se encuentra entre 0 y 1, se tiene una combinación de ambas, expresada por:

$$\eta = \eta_0 + \eta_1 2\theta \quad (23)$$

donde:

η_0 y η_1 , son parámetros refinables

η es el parámetro de la mezcla de la forma del pico de difracción y se obtiene al refinar η_0 y η_1 [25].

3.2.2 Ancho de pico (FWHM)

El ancho de pico, descrito como ancho de pico a media altura, FWHM, es una función que depende del ángulo de difracción 2θ . Cagliotti ha estudiado la dependencia de FWHM respecto al ángulo para la difracción de neutrones [21], la cual es formulada mediante la relación:

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (24)$$

donde H es el ancho de pico a media altura; U , V y W son parámetros refinables. Los valores iniciales de estos parámetros son obtenidos de la medida de una muestra patrón. Hoy en día esta fórmula también se aplica para la difracción de rayos X.

3.2.3 Método del cálculo

La base para el refinamiento son los valores de intensidad y_i en cada uno de los pasos iguales a lo largo del ángulo de dispersión 2θ , con incrementos $\Delta(2\theta)$. El mejor ajuste es el mejor de los mínimos cuadrados que se ajustan a todos los valores y_i simultáneamente. La cantidad que se minimiza está dada por la relación:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2 \quad (25)$$

donde:

$$w_i = \frac{1}{y_i}$$

$y_i(\text{obs})$: intensidad observada

$y_i(\text{calc})$: intensidad calculada

Entre los parámetros refinables están los siguientes:

- a) Parámetros experimentales básicos: asimetrías de los picos de difracción; correcciones de punto cero, entre otros.
- b) Parámetros de ancho de pico a media altura: U, V, W.
- c) Parámetros estructurales: parámetros de la celda unitaria.
- d) Orientación preferencial (de asumir su existencia).

El método de Rietveld calcula la intensidad observada (y_{ci}) en cada punto del perfil de difracción, considerando las contribuciones de la muestra y del instrumento, a partir de la relación:

$$y_{ci} = y_{bi} + S \sum_i s_i \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 m_{hkl} LP A T_{hkl} P(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) \quad (26)$$

donde:

- y_{bi} : background
- S, s_i : factor de escala, factor de fracción de fase, respectivamente
- $|F_{hkl}|$: factor de estructura
- m_{hkl} : factor de multiplicidad
- LP : factor de Lorentz – Polarización
- A : factor de absorción
- T_{hkl} : factor de orientación preferencial
- $P(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$: función de la forma del pico

Cada perfil de difracción tiene un nivel diferente de ruido de fondo (background) [24]. Esto es debido a la dispersión inelástica, la dispersión del aire, el soporte de la muestra, el ruido del detector, etc. Para el modelamiento del background se dispone de tres tipos de funciones [26]:

a) Polinomio de Chebyshev, dada por la siguiente ecuación:

$$y_b = \sum_{j=1}^N B_j T_{j-1}(x) \quad (27)$$

donde:

N y B_j : coeficientes refinables

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

b) La función de la serie de Fourier de cosenos expresada por:

$$y_b = B_1 + \sum_{j=2}^N B_j \cos [x(j - 1)] \quad (28)$$

En algunos programas computacionales de refinamiento Rietveld, x puede estar expresado en 2θ grados, también en radianes o en otras unidades.

c) Polinomio en función de 2θ :

$$y_b = \sum_{m=0}^{11} B_m \left(\frac{2\theta}{BKPOS} - 1 \right)^m \quad (29)$$

donde $BKPOS$ es el valor inicial del background [26].

La calidad del refinamiento es desarrollada por factores estadísticos [26]. No existe una medida única de la calidad de refinamiento, pero la más importante está asociada a los factores R [21, 29], expresados por las siguientes relaciones:

$$R_p = \frac{\sum_i y_{oi} - y_{ci}}{\sum_i y_{oi}} \quad (30)$$

$$R_{wp}^2 = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_{oi})^2} \right] \quad (31)$$

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2 [y_{oi}]} \quad (32)$$

$$R_{exp}^2 = \left[\frac{N - P}{\sum_i w_i (y_{oi})^2} \right] w_i \quad (33)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{N_{obs} - N_{par}} \quad (34)$$

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (35)$$

donde

R_p : factor residual no ponderado del perfil

R_{wp} : factor residual ponderado del perfil

R_{exp} : factor residual esperado del perfil

χ^2 : promedio de los valores ("bondad de ajuste")

N : número de datos

P : número de variables de mínimos cuadrados (parámetros)

y_{oi} : intensidad observada a un ángulo $2\theta_i$

y_{ci} : intensidad calculada a un ángulo $2\theta_i$

w_i : peso de la reflexión

$\sigma[y_{oi}]$: incertidumbre estándar para y_{oi}

Si durante el refinamiento χ^2 inicia con un valor grande y luego va disminuyendo, eso indicaría que la calidad del refinamiento mejora. Idealmente χ^2 debería ser igual a uno en la convergencia, pero esto rara vez sucede. En el caso que χ^2 sea menor a uno, significa que $\sigma[y_{oi}]$ es incorrecta. Si χ^2 se acerca a uno, esto no garantiza el modelo correcto, simplemente significa que los errores son mínimos estadísticamente [5, 21]. Por ello, criterios acertados en el refinamiento y un análisis integral de sus resultados resultarían decisivos.

CAPÍTULO IV

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras, tanto cerámicas como chaquiras (Figura 20), así como las muestras geológicas, fueron preparadas para las medidas de DRX, de acuerdo a un protocolo experimental de preparación. La pasta de cerámica fue extraída cuidadosamente de los fragmentos, utilizando bisturí quirúrgico; este proceso no fue necesario en el caso de las chaquiras, las cuales fueron pulverizadas directamente.



Figura 20. Fragmentos de cerámica (izquierda) y chaquiras (derecha).
(Imagen: autoría propia).

Cada una de las muestras fue pulverizada separadamente, utilizando morteros de diferentes tamaños (Figura 21) para obtener una óptima pulverización; luego de ello, fueron tamizadas para obtener, en promedio, polvo homogéneo. Al término de este proceso, las muestras fueron catalogadas (Tabla 3) y almacenadas en tubos y en sistemas deshumecedores para protegerlas de la humedad (Figura 22).



Figura 21. Morteros de ágata. (Imagen: autoría propia).

Tabla 3: Catalogación de las muestras investigadas.

MUESTRAS DE PAMPA LA CRUZ		MUESTRAS DE IGLESIA COLONIAL
Muestras de cerámica	Muestras geológicas	Muestras de chaquira
CE-1	GE-1	CH-1
CE-2	GE-2	CH-2
CE-3		CH-3
		CH-4



Figura 22. Tubos conteniendo muestras pulverizadas (izquierda).
Deshumecedor (derecha). (Imagen: autoría propia).

4.2 MEDIDAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X CONVENCIONAL

Las medidas de difracción de rayos X convencional (DRXC) fueron realizadas utilizando un difractómetro modelo SHIMADZU XRD 7000 (Figura 23), con las siguientes condiciones experimentales: radiación de Cu ($\lambda_{Cu} = 1.54 \text{ \AA}$); paso (2θ) de 0.02° ; tiempo por paso de 2 segundos; barrido desde 2.7° hasta 65° .



Figura 23. Difractómetro SHIMADZU XRD 7000. (Imagen: autoría propia).

4.3 MEDIDAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X SINCROTRÓN

Las medidas de difracción de rayos X sincrotrón (DRXS) se realizaron a temperatura ambiente, utilizando la línea de luz 11-BM del Advanced Photon Source, en el Argonne National Laboratory (ANL) (Figura 24). Fue usada radiación con longitud de onda de 0.414523 \AA . Las medidas fueron recolectadas en el rango angular (2θ) de 0.5° a 20° , con paso de 0.001° y tiempo por paso de 0.1 segundos. Fueron usados capilares de poliamida de 0.8 mm como portamuestras (Figura 25).



Figura 24. Advanced Photon Source. Argonne National Laboratory (USA). (© Argonne National Laboratory).

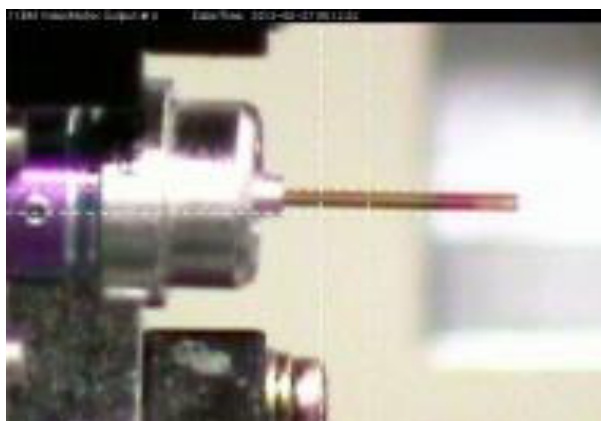


Figura 25. Capilar de poliamida conteniendo muestra en polvo.
(© Argonne National Laboratory).

También se contó con la disponibilidad del Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) de Campinas-Brasil (Figura 26) para las medidas, para lo cual se sometió el proyecto *“Archaeometric study of the composition and provenance of pre-hispanic ceramics applying X-ray diffraction”*, presentado por el Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias Físicas.



Figura 26. Anillo de almacenamiento del LNSL (Brasil). (Imagen: autoría propia).

La preparación de las muestras (Figura 27) y las medidas de difracción fueron ejecutadas en la estación experimental *Difração de raios X em policristais (XPD)* (Figura 28 y 29), para lo cual se hizo las calibraciones necesarias.



Figura 27. Preparación de las muestras para las medidas DRXS, a cargo del tesista Frank Moya. (Imagen: autoría propia).

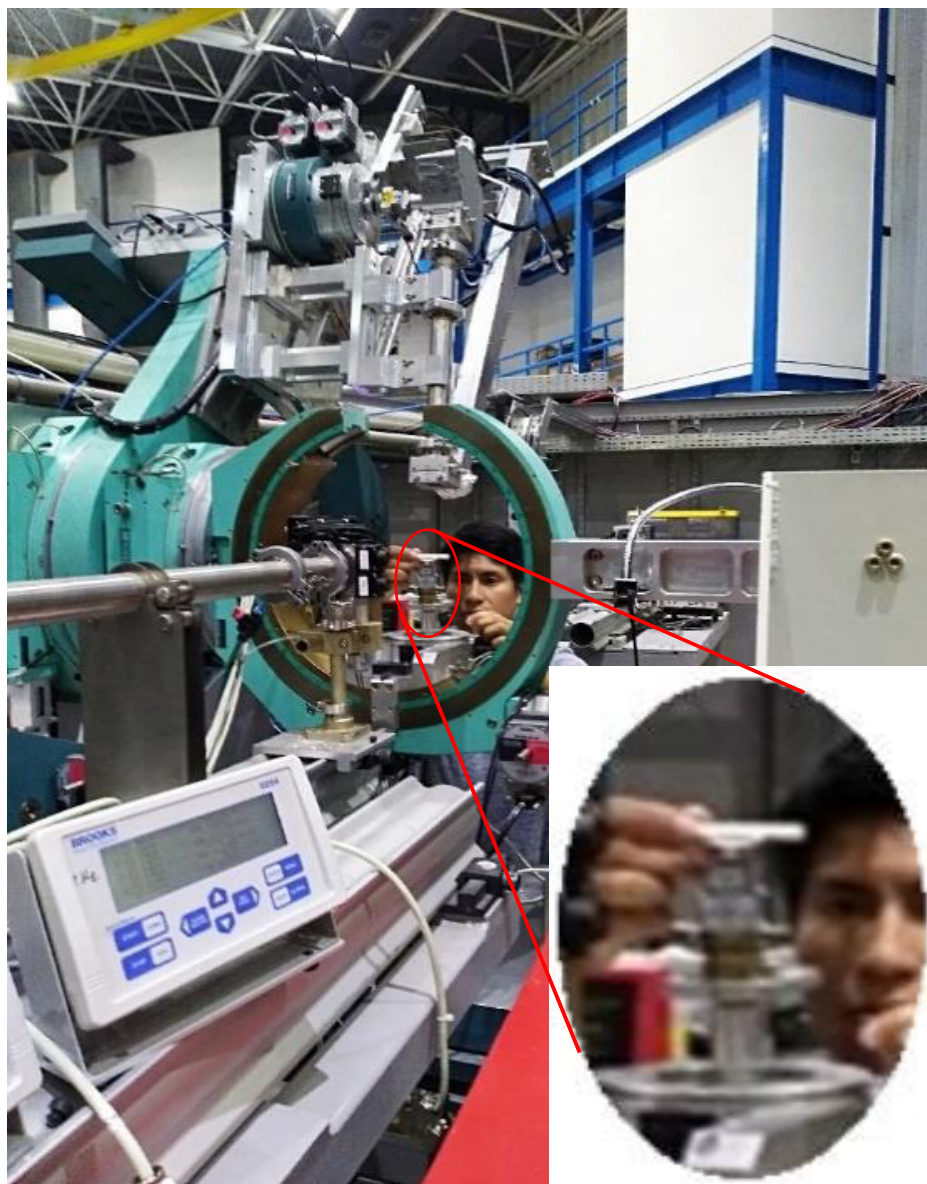


Figura 28. Tesista Moya procediendo a la calibración del soporte de la muestra para las medidas de difracción en la estación experimental XPD.

(Imagen: autoría propia).



Figura 29. Equipo de investigadores del Proyecto “Archaeometric study of the composition and provenance of pre-hispanic ceramics applying X-ray diffraction”, integrado por el tesista Moya, en la estación experimental XPD.

(Imagen: autoría propia).

La Figura 30 presenta el difractograma de una de las muestras de cerámica investigadas (CE-2). Una evaluación detallada de las medidas sincrotrón obtenidas en ambos laboratorios, tanto en el ANL como en el LNLS, permitió determinar la mejor calidad de las medidas del ANL, por lo que se decidió trabajar con estas para el análisis de los difractogramas. Los resultados son presentados en la siguiente sección.

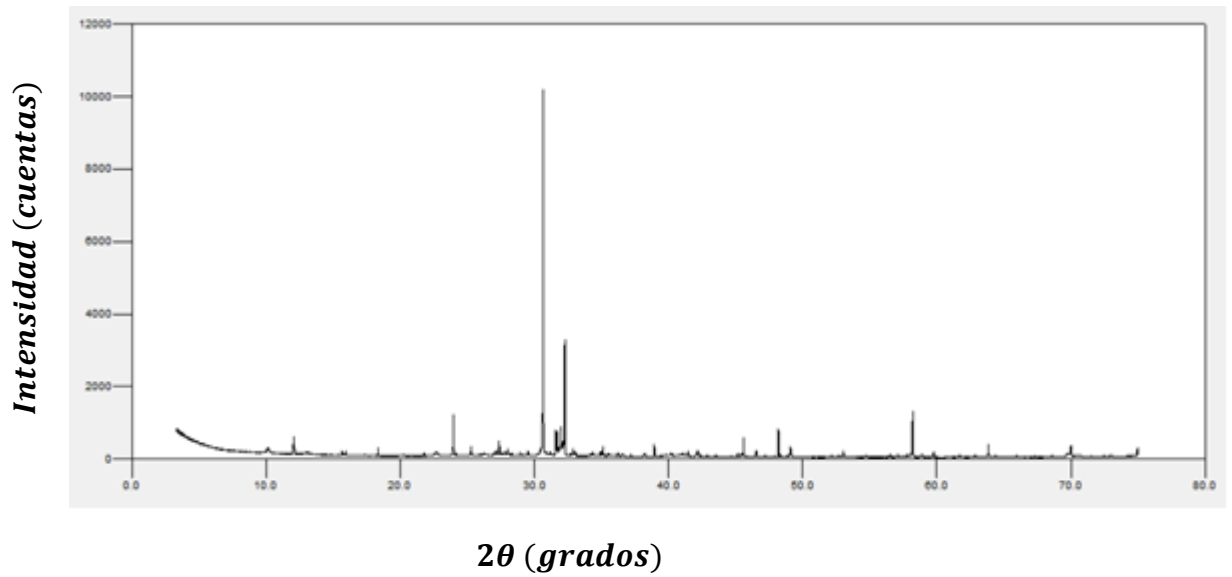


Figura 30. Diffractograma de la muestra CE-2 obtenido en la estación XPD del LNLS. (Imagen: autoría propia).

4.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.4.1 Muestras de cerámica y muestras geológicas

4.4.1.1 Resultados de las medidas DRXC

Las Figuras 31 y 32 presentan los difractogramas obtenidos con medidas DRXC de las muestras de cerámica y de las muestras geológicas, respectivamente.

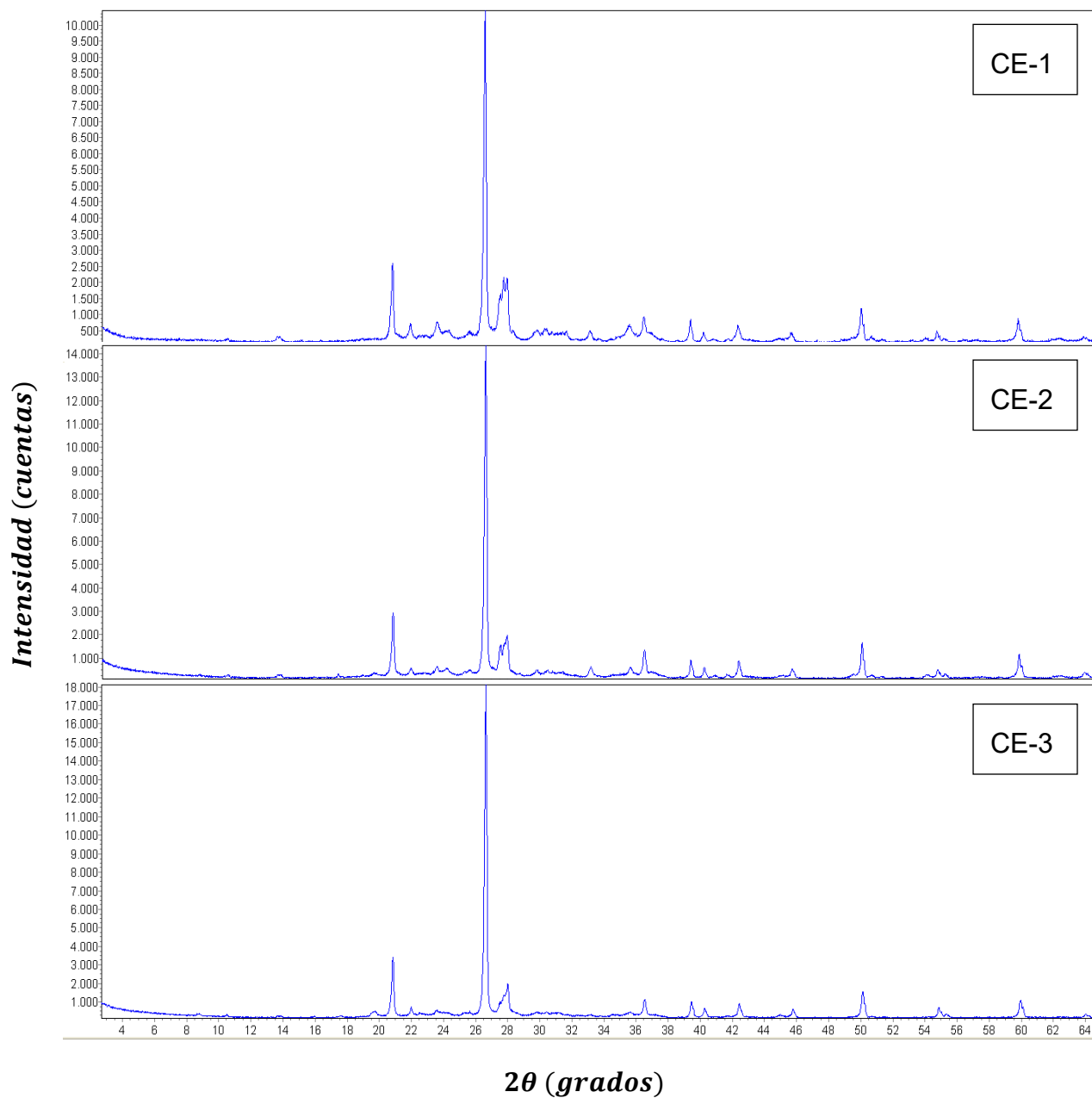


Figura 31. Difractogramas de las muestras de cerámica CE-1, CE-2 y CE-3, obtenidos con medidas DRXC. (Imagen: autoría propia).

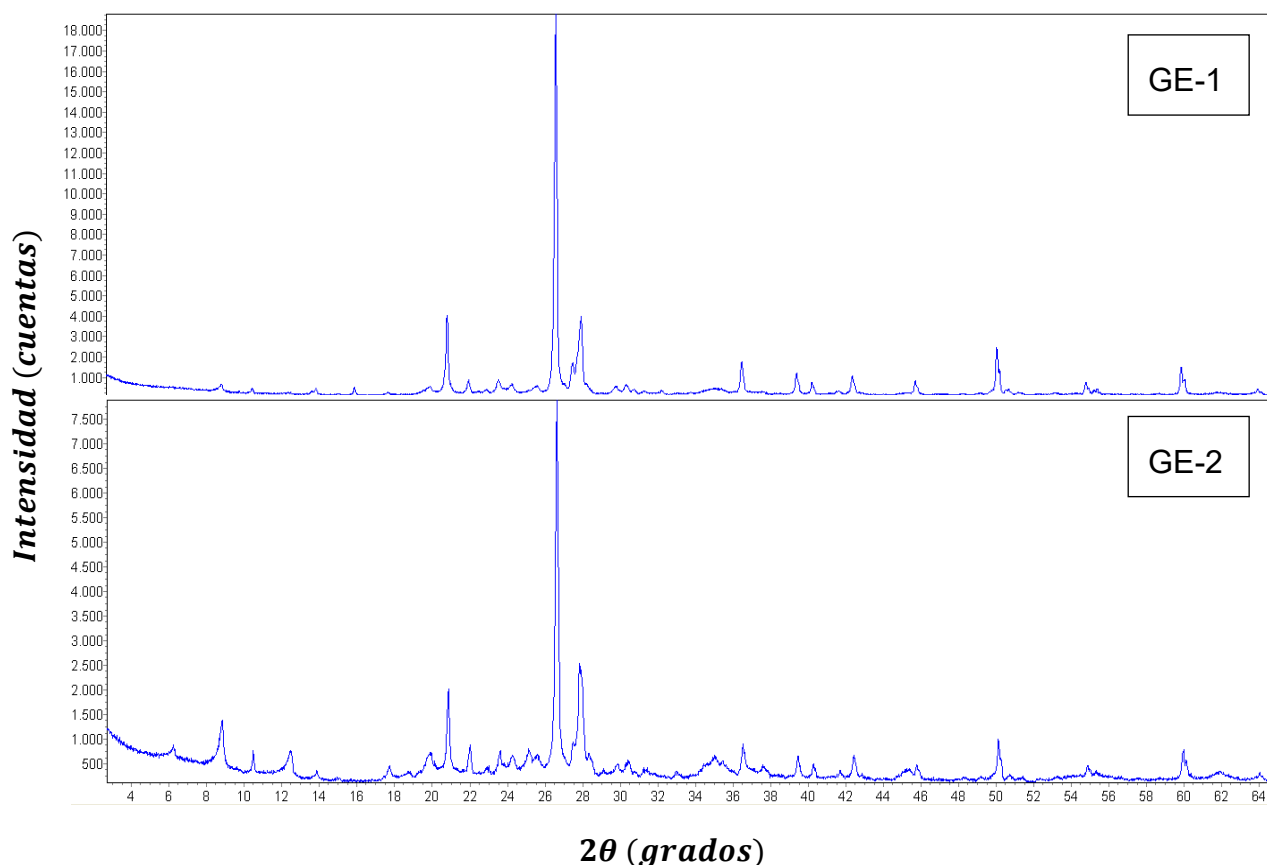


Figura 32. Difractogramas de las muestras geológicas GE-1 y GE-2, obtenidos con medidas DRXC. (Imagen: autoría propia).

4.4.1.2 Identificación de la composición mineralógica de las muestras

La composición mineralógica de las muestras fue identificada utilizando las bases de datos Powder Diffraction File (PDF) y Crystallography Open Database (COD). Las Figuras 33 y 34 presentan los resultados obtenidos en la identificación de fases mineralógicas presentes en las muestras de cerámica y en las geológicas, a partir de medidas DRXC. La Tabla 4 contiene los resultados de esta identificación, incluyendo los códigos PDF correspondientes a cada fase identificada.

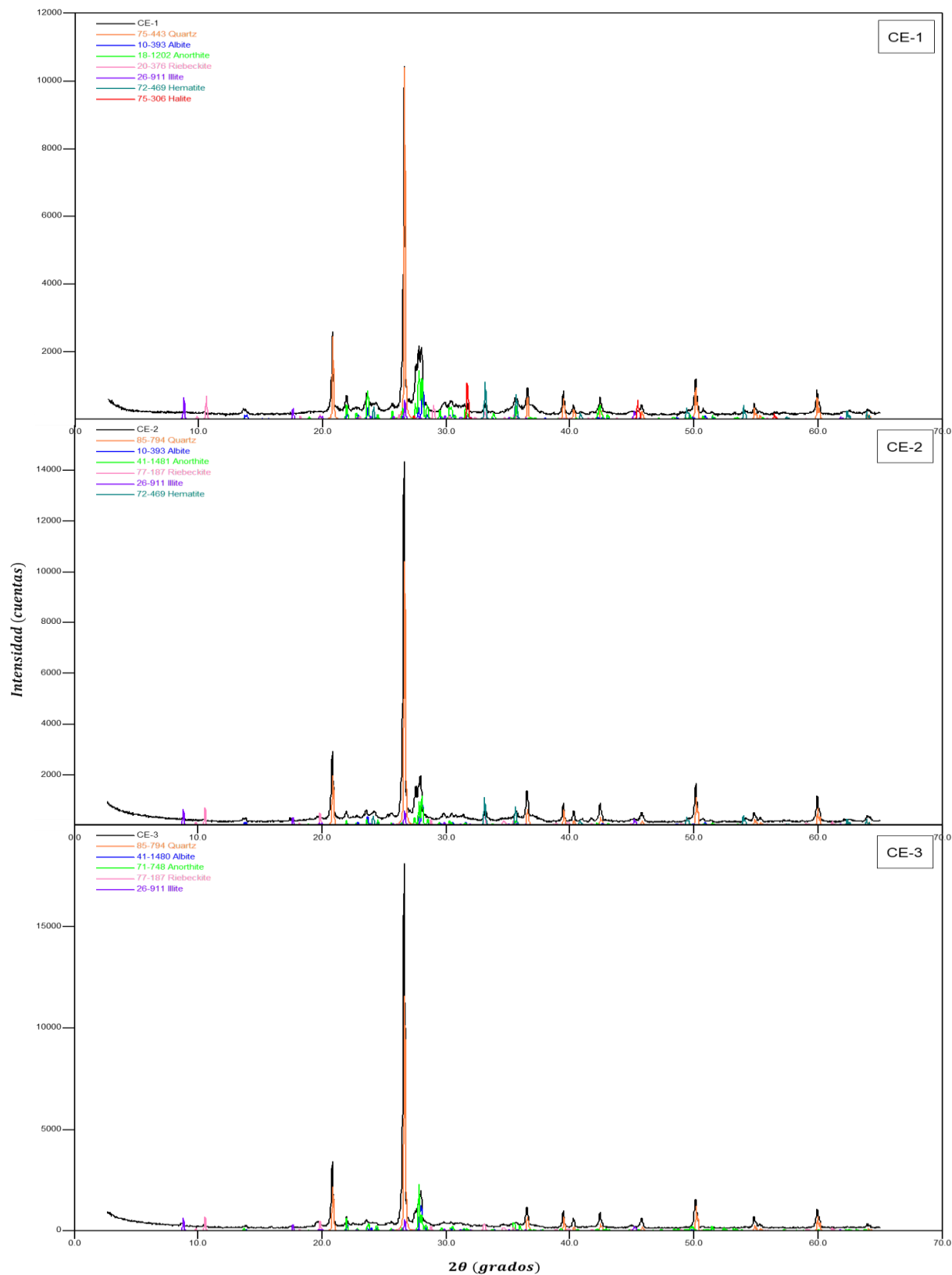


Figura 33. Fases identificadas en las muestras CE-1, CE-2 y CE-3.

(Imagen: autoría propia).

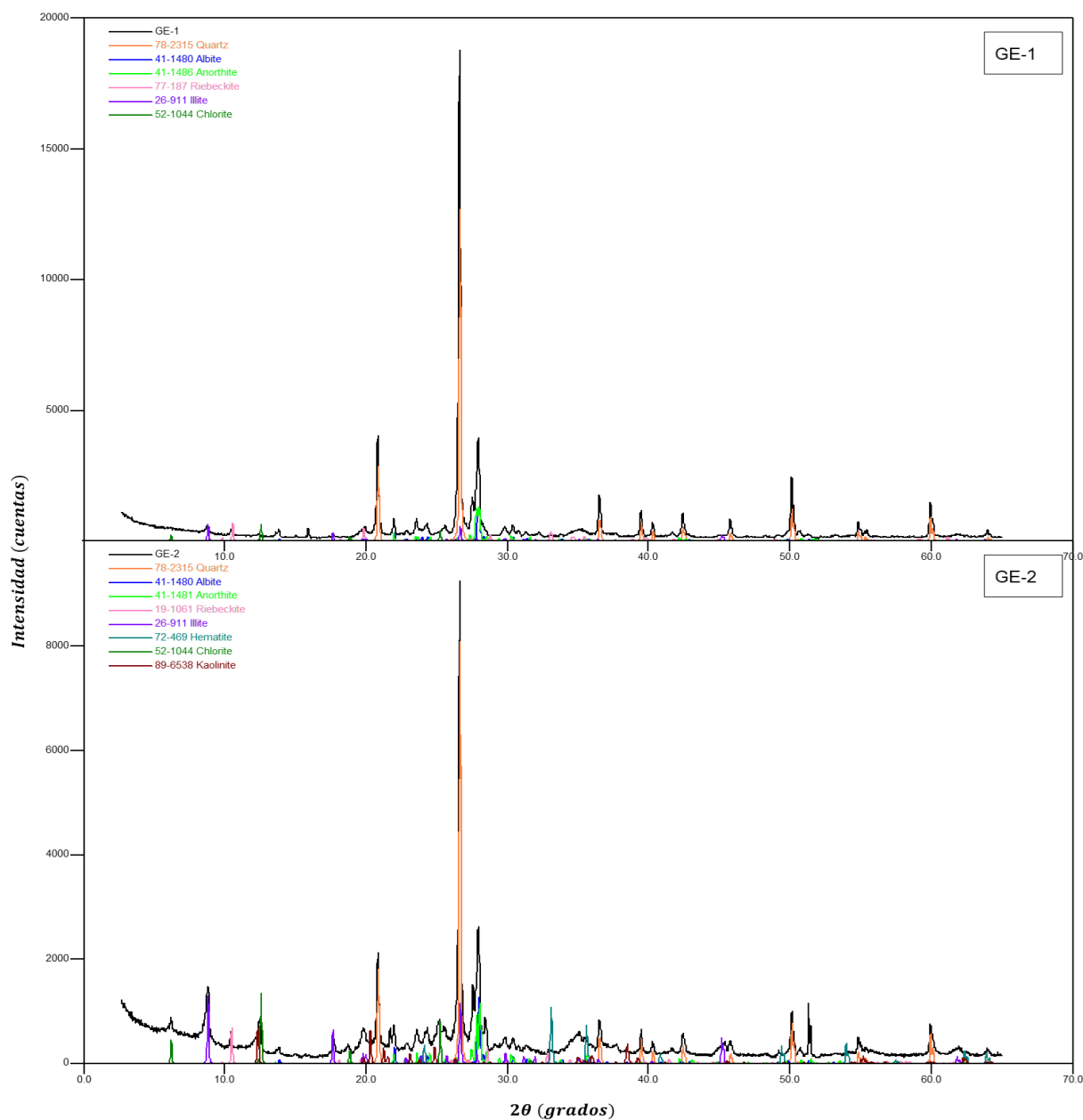


Figura 34. Fases identificadas en las muestras GE-1 y GE-2.
(Imagen: autoría propia).

Tabla 4: Fases identificadas de las muestras de cerámica y geológicas (medidas con DRXC), incluyendo los códigos PDF.

FASES IDENTIFICADAS	MUESTRAS Y CÓDIGOS PDF				
	CE-1	CE-2	CE-3	GE-1	GE-2
CUARZO	75-443	85-794	85-794	78-2315	78-2315
ALBITA	10-393	10-393	41-1480	41-1480	41-1480
ANORTITA	18-1202	41-1481	71-748	41-1486	41-1481
RIEBECKITA	20-376	77-187	77-187	77-187	19-1061
ILITA	26-911	26-911	26-911	26-911	26-911
HEMATITA	72-469	72-469			72-469
HALITA	75-306				
CLORITA				52-1044	52-1044
CAOLINITA					89-6538

4.4.1.3 Refinamiento estructural por el método de Rietveld

Para el refinamiento estructural por el método de Rietveld, fueron preparados los modelos teóricos basados en la identificación de fases mineralógicas presentada en la sección anterior; el método fue aplicado utilizando el programa TOPAS [29, 30]. Los resultados son presentados en las Figuras 35 y 36. El refinamiento confirmó las fases identificadas y proporcionó el porcentaje en peso de cada fase, como muestra la Tabla 5. En la Tabla 6 se presenta los valores R de ajuste obtenidos en el refinamiento.

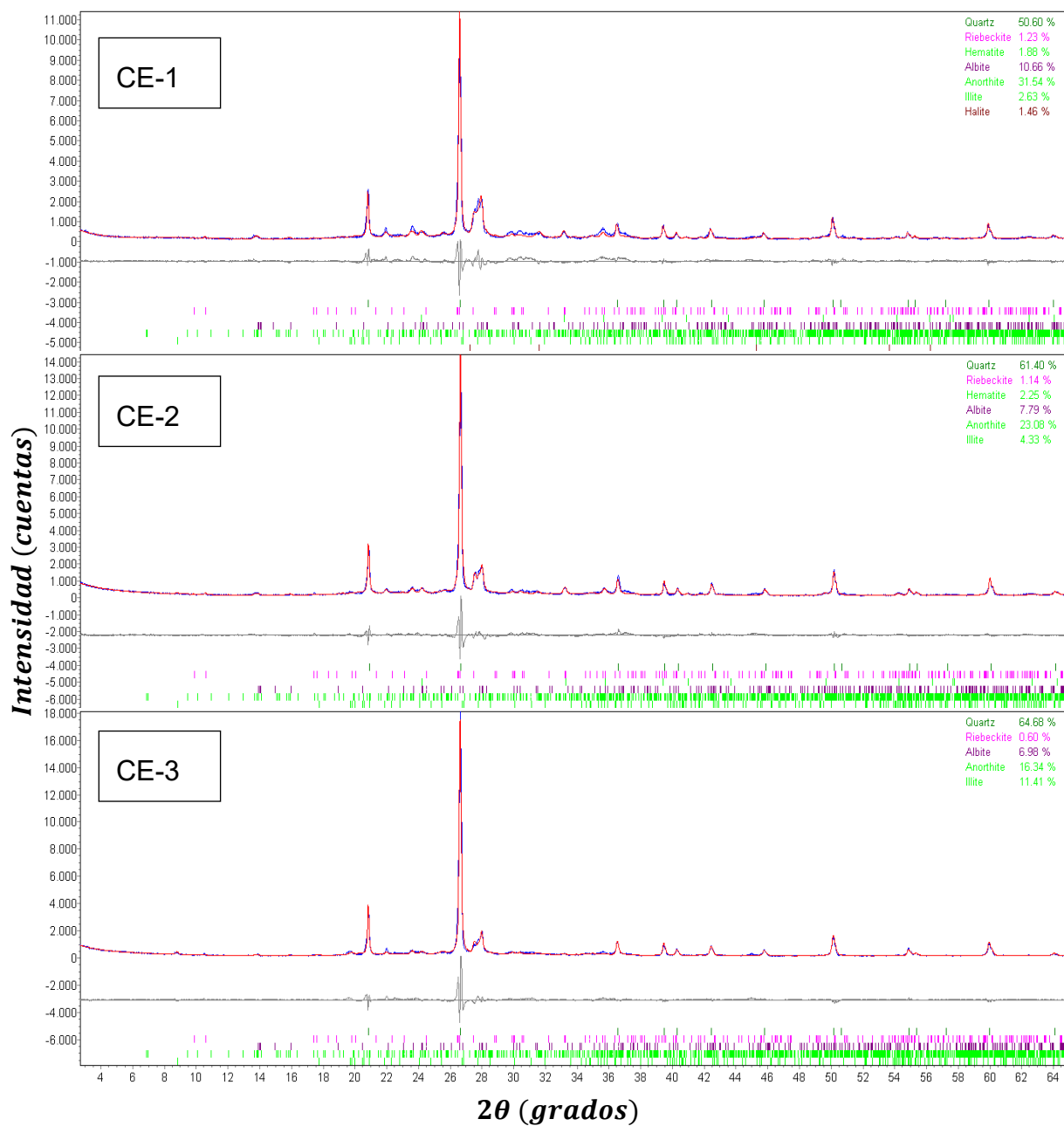


Figura 35. Refinamiento Rietveld a partir de medidas DRXC de las muestras de cerámica. (Imagen: autoría propia).

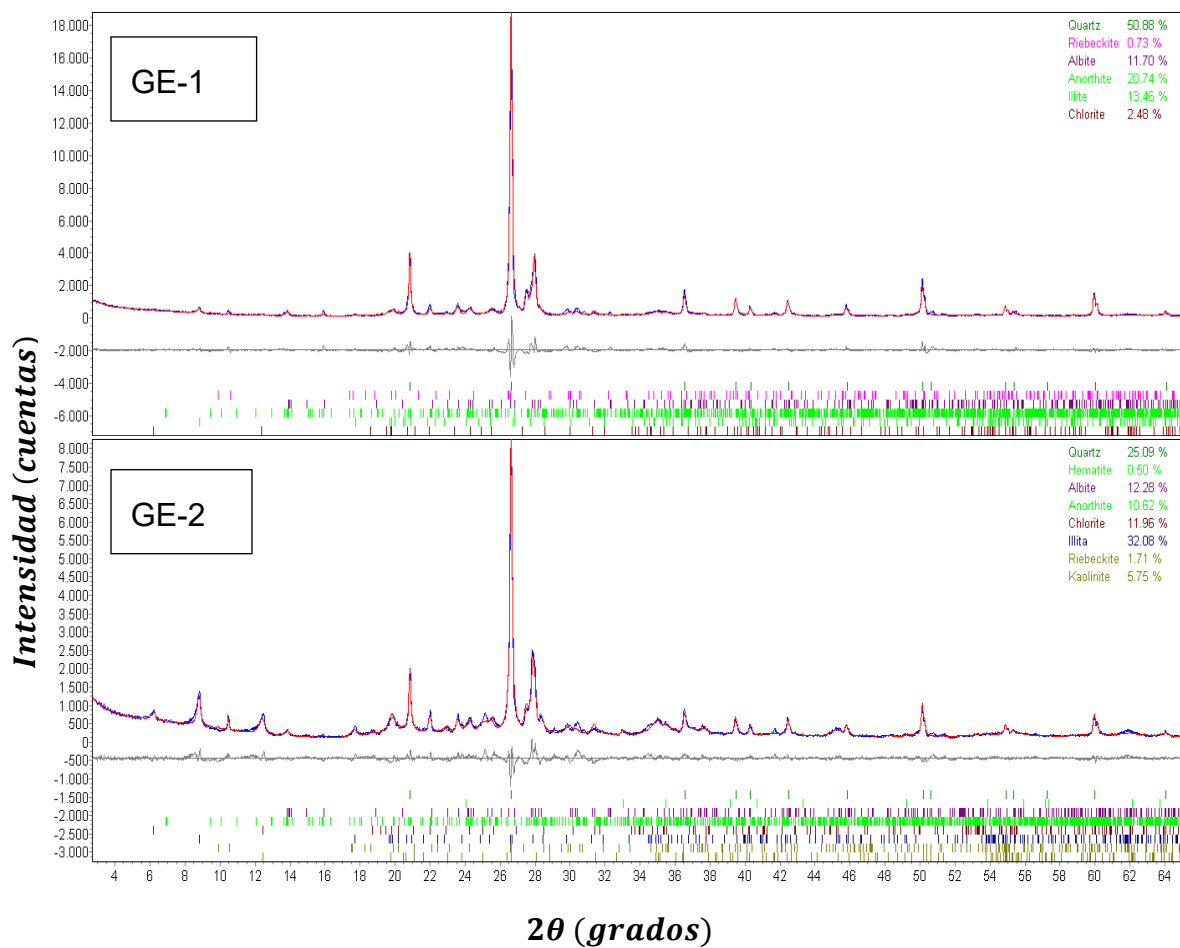


Figura 36. Refinamiento Rietveld a partir de medidas DRXC de las muestras geológicas. (Imagen: autoría propia).

Tabla 5: Porcentaje en peso de las fases de las muestras de cerámica (CE-1, CE-2, CE-3) y de las muestras geológicas (GE-1, GE-2), obtenido por refinamiento Rietveld, a partir de medidas DRXC.

FASES	PORCENTAJE EN PESO DE LAS FASES IDENTIFICADAS (%)				
	CE-1	CE-2	CE-3	GE-1	GE-2
CUARZO	50.60	61.40	64.68	50.88	25.09
ALBITA	10.66	7.79	6.98	11.70	12.28
ANORTITA	31.54	23.08	16.34	20.74	10.62
RIEBECKITA	1.23	1.14	0.60	0.73	1.71
ILITA	2.63	4.33	11.41	13.46	32.08
HEMATITA	1.88	2.25			0.50
HALITA	1.46				
CLORITA				2.48	11.96
CAOLINITA					5.75

Tabla 6: Factores R de ajuste.

Fases	Rwp	Rexp
CE-1	16.45	5.63
CE-2	14.13	5.35
CE-3	14.50	5.25
GE-1	14.95	5.01
GE-2	11.29	5.06

Como presenta la Tabla 5, las muestras de cerámica (CE-1, CE-2, CE-3) contienen fases de cuarzo en un alto porcentaje (> 50%) y arcillas; entre estas últimas, la anortita es la más abundante (> 16%) en todas las muestras. La presencia de la fase minoritaria hematita en las cerámicas CE-1 y CE-2, pero ausente o en muy baja proporción en las muestras geológicas, podría deberse a la preparación de las pastas antes de la cocción. Adicionalmente, en la muestra

CE-1 fue identificada fase de halita (sal) en pequeña proporción (< 2%), probablemente debido a contaminación externa proveniente del mar.

Por otro lado, las muestras geológicas presentan una composición mineralógica similar a la de las cerámicas. Las fases clorita y caolinita presentes en las muestras geológicas no fueron observadas en las muestras de cerámica; esto podría deberse a la preparación de las pastas antes del proceso cerámico. El análisis no reportó presencia de halita en las muestras geológicas.

En lo fundamental, el análisis comparativo de la composición mineralógica de las muestras de cerámica y de las muestras geológicas conduce a asumir que estas últimas podrían haber sido usadas como materia prima para la preparación de las vasijas de cerámica.

4.4.1.4 Resultados de las medidas DRXS

En la Figura 37 se presenta los difractogramas obtenidos con medidas DRXS del ANL, correspondientes a las muestras de cerámica CE-1 y CE-2.

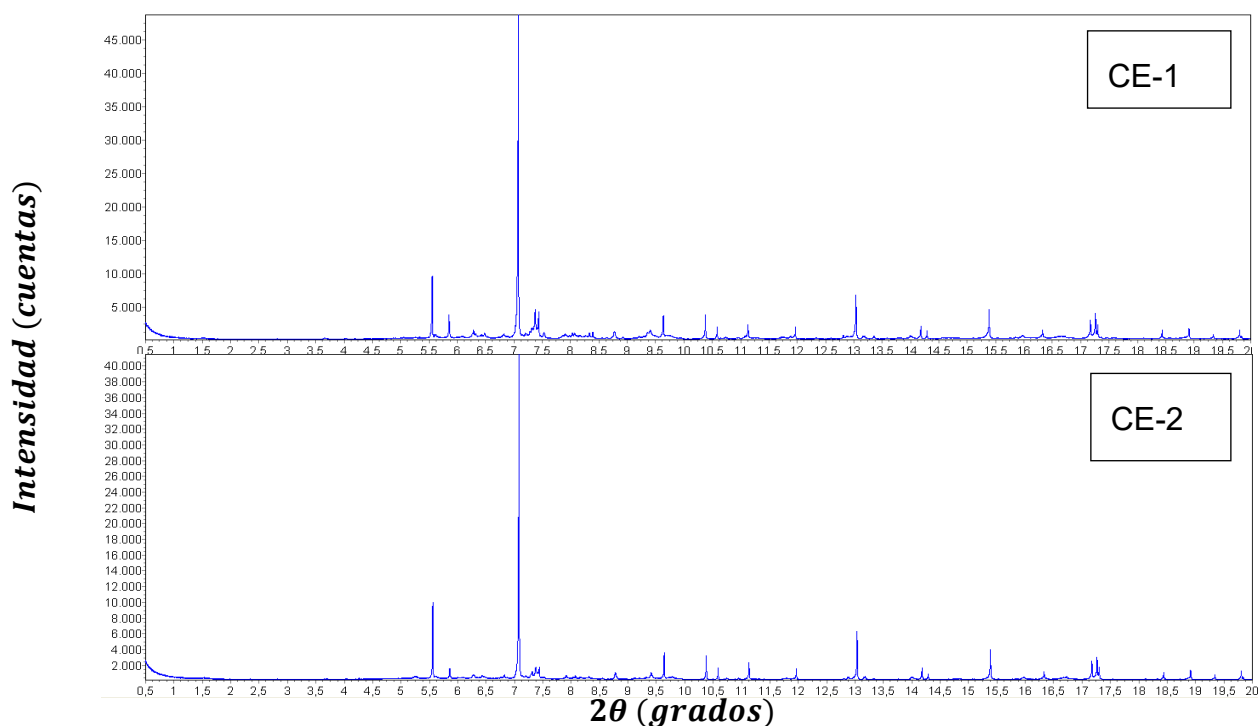


Figura 37. Difractogramas de las muestras de cerámica CE-1 y CE-2, obtenidos con medidas DRXS. (Imagen: autoría propia).

Para un análisis comparativo, la Figura 38 presenta los difractogramas correspondientes a la muestra CE-1 obtenidos con medidas DRXC y DRXS.

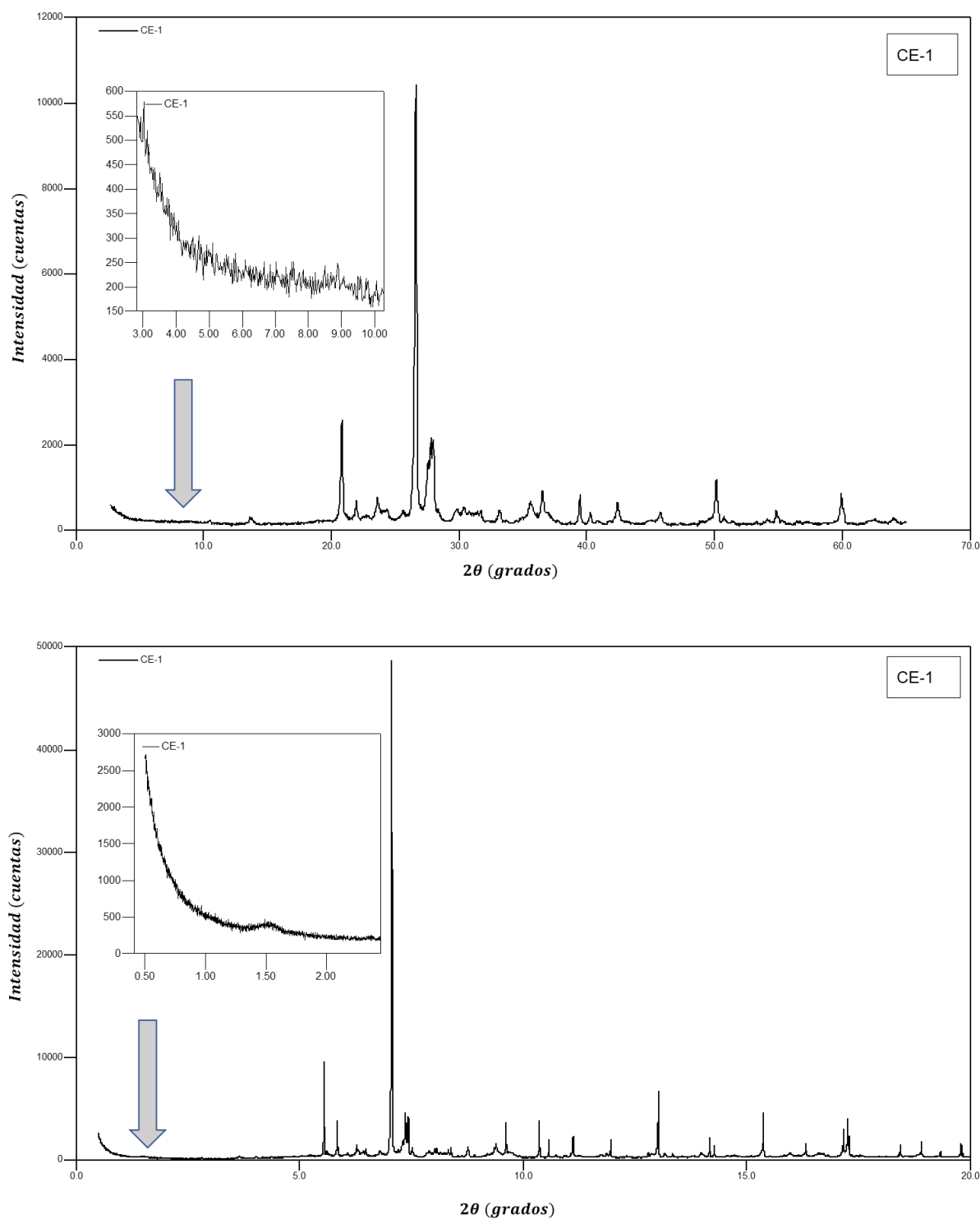


Figura 38. Difractogramas de la muestra de cerámica CE-1 con medidas DRXC (arriba) y DRXS (abajo). (Imagen: autoría propia).

La Figura 39 presenta los resultados de la identificación de fases de las muestras CE-1 y CE-2, a partir de las medidas DRXS. La tabla 7 presenta los resultados de la identificación para estas muestras (incluyendo los códigos PDF), correspondientes a las medidas DRXC y DRXS.

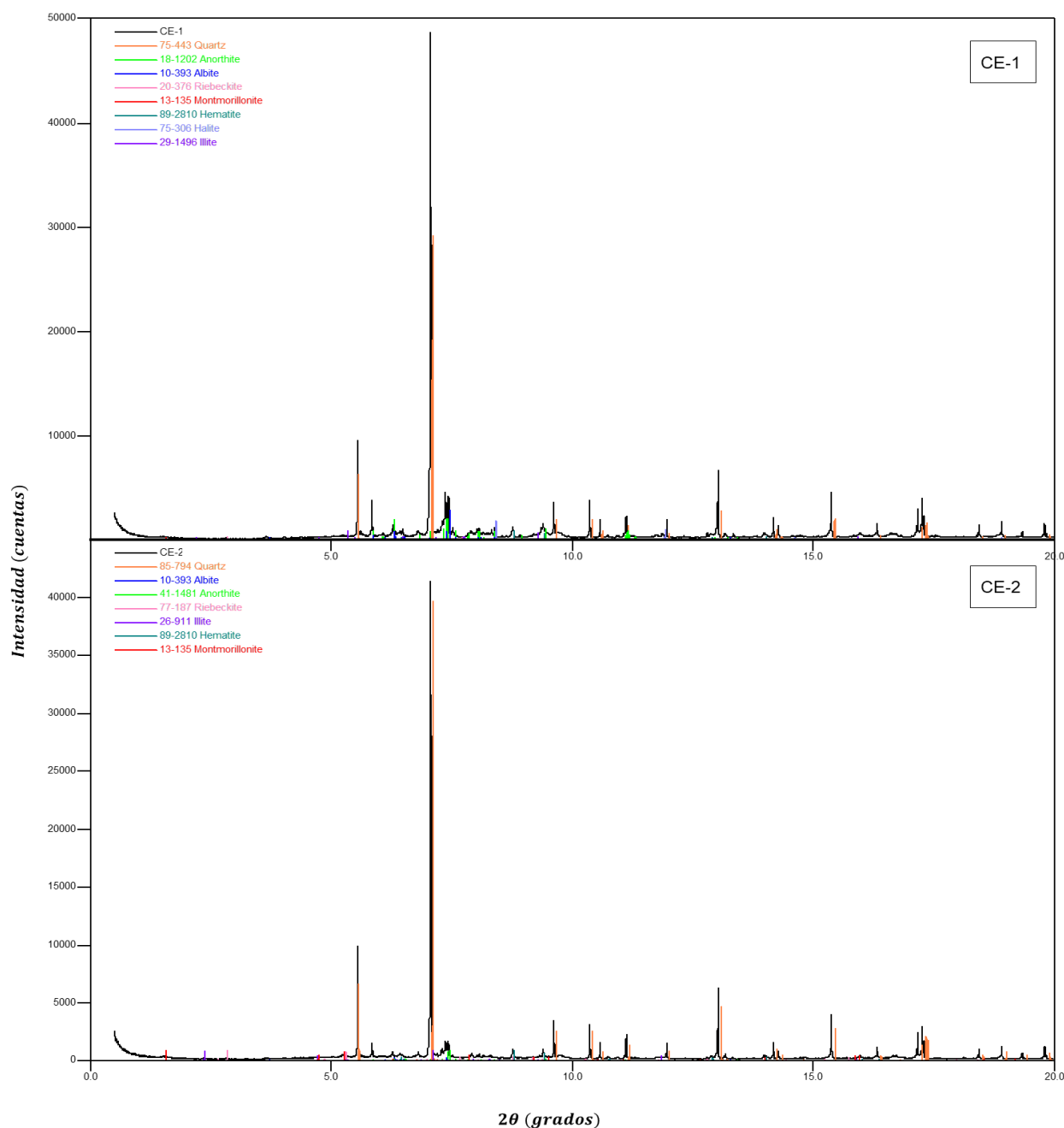


Figura 39. Fases identificadas en las muestras CE-1 y CE-2, medidas por DRXS. (Imagen: autoría propia).

Tabla 7: Comparación de las fases identificadas en las muestras CE-1 y CE-2, a partir de medidas DRXC y DRXS, incluyendo los códigos PDF.

FASES IDENTIFICADAS	MUESTRA CE-1		MUESTRA CE-2	
	Medida DRXC	Medida DRXS	Medida DRXC	Medida DRXS
CUARZO	75-443	75-443	85-794	85-794
ALBITA	10-393	10-393	10-393	10-393
ANORTITA	18-1202	18-1202	41-1481	41-1481
RIEBECKITA	20-376	20-376	77-187	77-187
ILITA	26-911	29-1496	26-911	26-911
HEMATITA	72-469	89-2810	72-469	89-2810
HALITA	75-306	75-306		
MONTMORILLONITA		13-135		13-135

Los resultados del refinamiento Rietveld respecto a las medidas DRXS de estas muestras son presentados en la Figura 40. El refinamiento confirmó las fases identificadas y proporcionó el porcentaje en peso para cada fase, como muestra la Tabla 8. La tabla también presenta un cuadro comparativo de los resultados del refinamiento obtenido con medidas DRXC y DRXS.

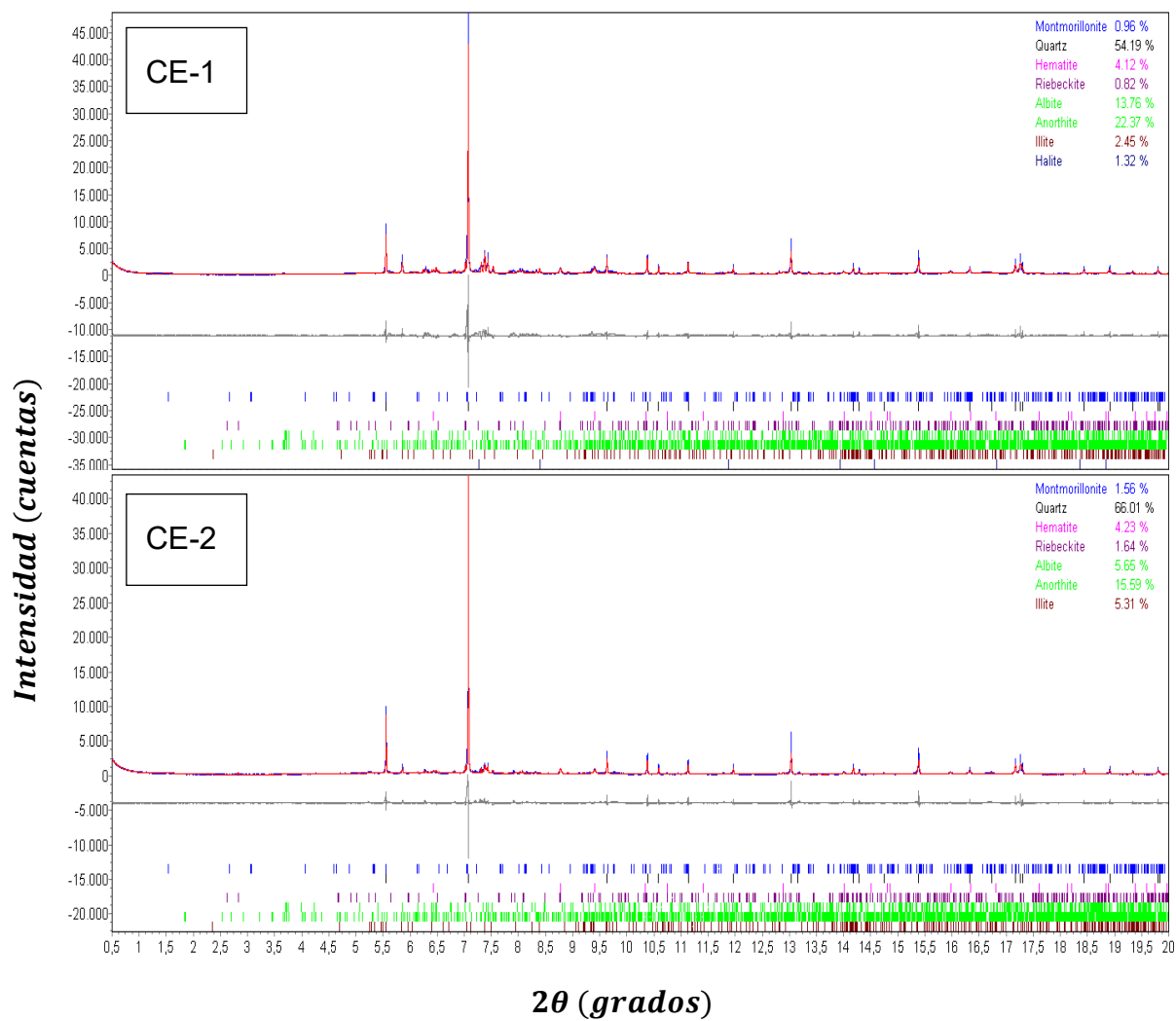


Figura 40. Refinamiento Rietveld a partir de medidas DRXS de las muestras de cerámica CE-1 y CE-2. (Imagen: autoría propia).

Tabla 8: Comparación del porcentaje en peso de las fases identificadas en las muestras CE-1 y CE-2, con medidas DRXC y DRXS para ambas muestras.

FASES	PORCENTAJE EN PESO DE LAS FASES IDENTIFICADAS (%)			
	MUESTRA CE-1		MUESTRA CE-2	
	Medida DRXC	Medida DRXS	Medida DRXC	Medida DRXS
CUARZO	50.60	54.19	61.40	66.01
ALBITA	10.66	13.76	7.79	5.65
ANORTITA	31.54	22.37	23.08	15.59
RIEBECKITA	1.23	0.82	1.14	1.64
ILITA	2.63	2.45	4.33	5.31
HEMATITA	1.88	4.12	2.25	4.23
HALITA	1.46	1.32		
MONTMORILLONITA		0.96		1.56

De la comparación que presenta la Tabla 8, puede observarse resultados cualitativos y cuantitativos similares entre las medidas DRXC y DRXS, con excepción de la fase montmorillonita identificada sólo en las medidas DRXS en ambas cerámicas CE-1 y CE-2; esta fase no es visualizada en la medida con radiación convencional. Además, puede observarse una mejor definición en las intensidades de los picos de DRXS respecto de los registrados por DRXC, como era de esperarse.

En la Tabla 9 se presenta los valores R de ajuste derivados del refinamiento, tanto para las medidas DRXC como para las medidas DRXS.

Tabla 9: Factores R de ajuste.

MUESTRAS	Medida DRXC		Medida DRXS	
	Rwp	Rexp	Rwp	Rexp
CE-1	16.45	5.63	20.66	4.25
CE-2	14.13	5.35	18.31	5.12

4.4.2 Muestras de chaquira

4.4.2.1 Resultados de las medidas DRXS

En la Figura 41 se presenta los difractogramas obtenidos con medidas DRXS del ANL, correspondientes a las muestras de chaquira.

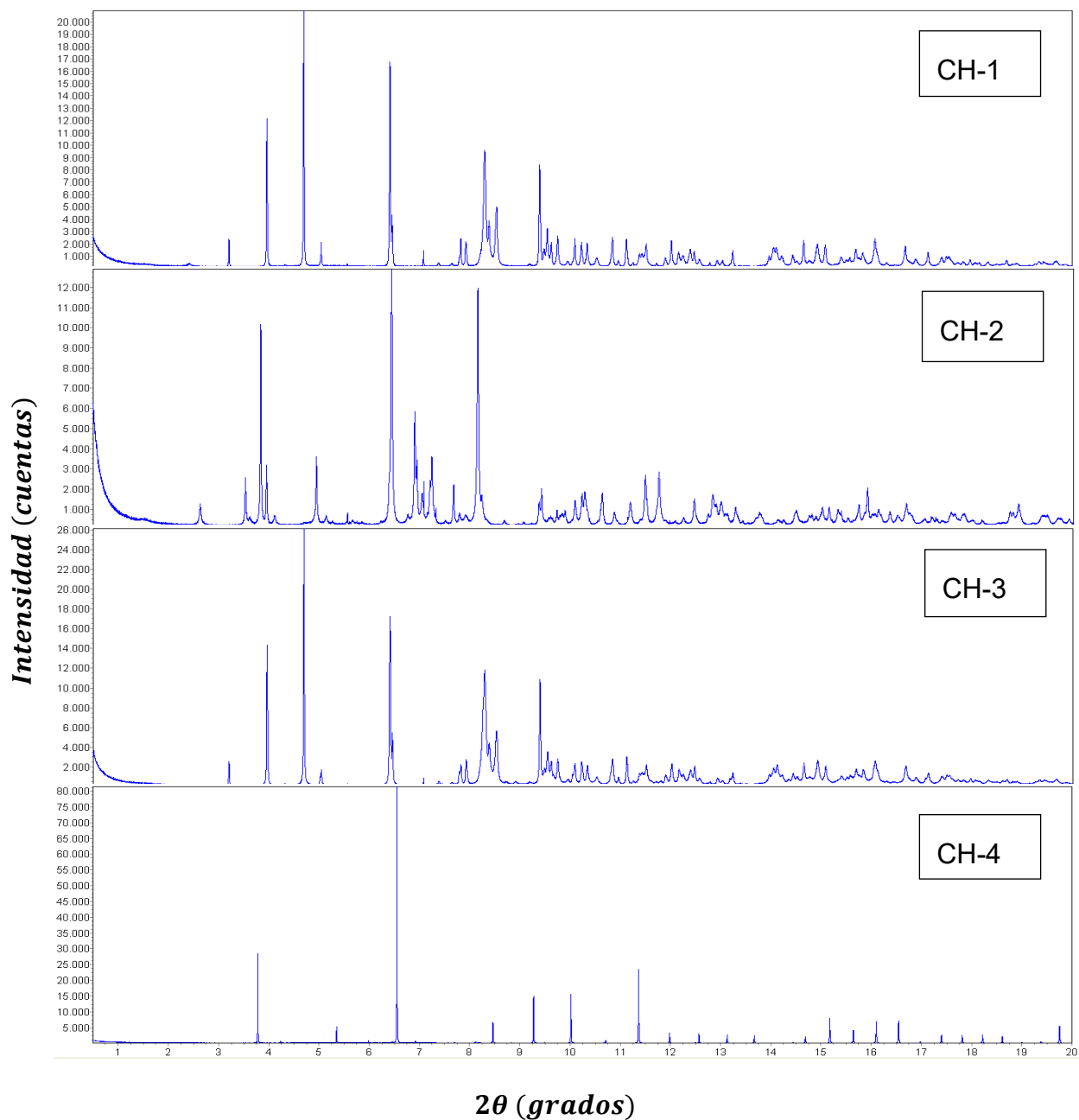


Figura 41. Difractogramas de las muestras de chaquira, obtenidos con medidas DRXS. (Imagen: autoría propia).

4.4.2.2 Identificación de la composición mineralógica de las muestras

En las Figuras 42 y 43 se presenta los resultados de la identificación de fases mineralógicas correspondientes a las muestras de chaquiras, a partir de medidas DRXS. En la Tabla 10 se presenta los resultados de esta identificación, incluyendo los códigos PDF correspondientes a cada fase identificada.

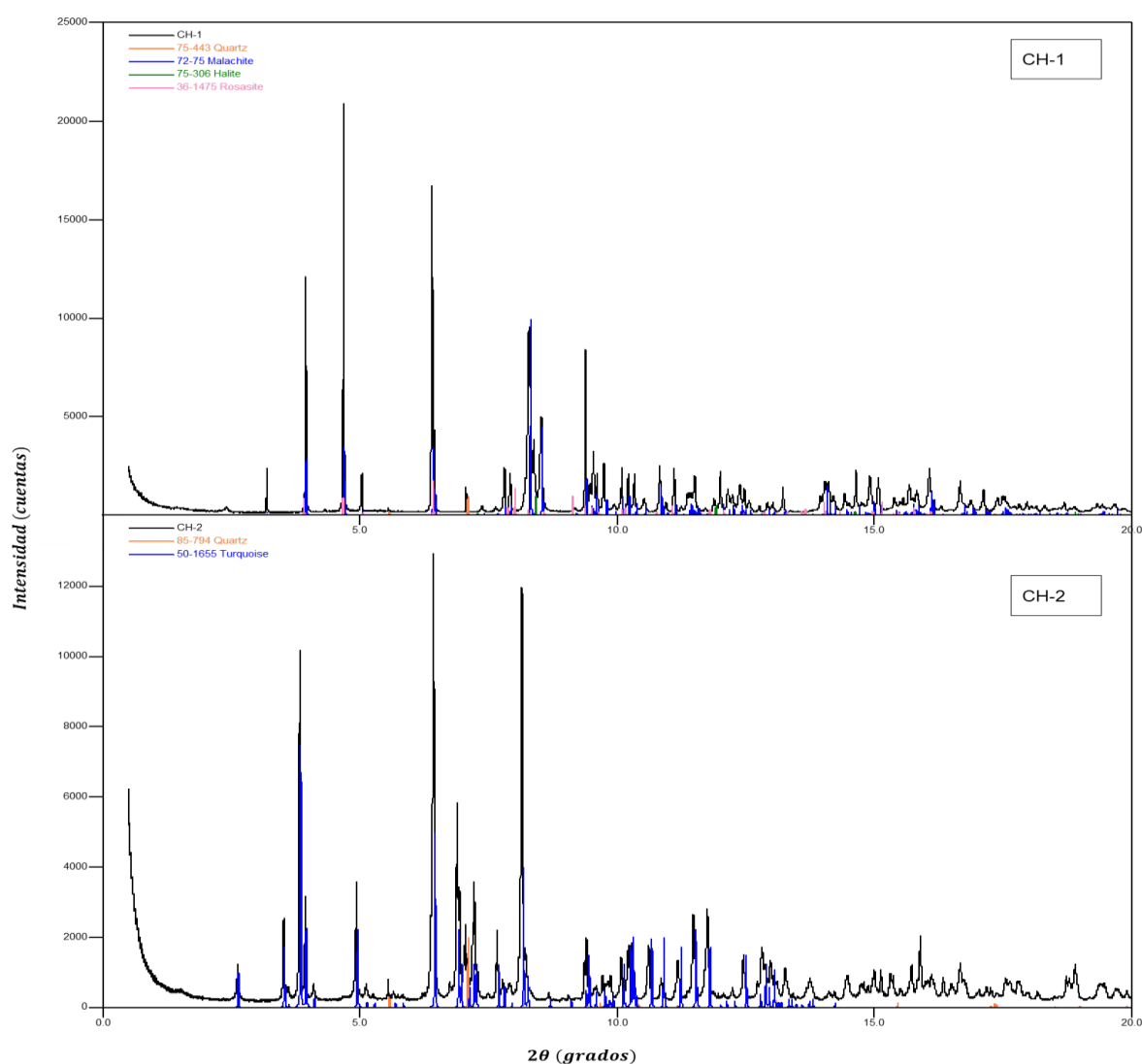


Figura 42. Identificación de fases de las muestras CH-1 y CH-2.

(Imagen: autoría propia).

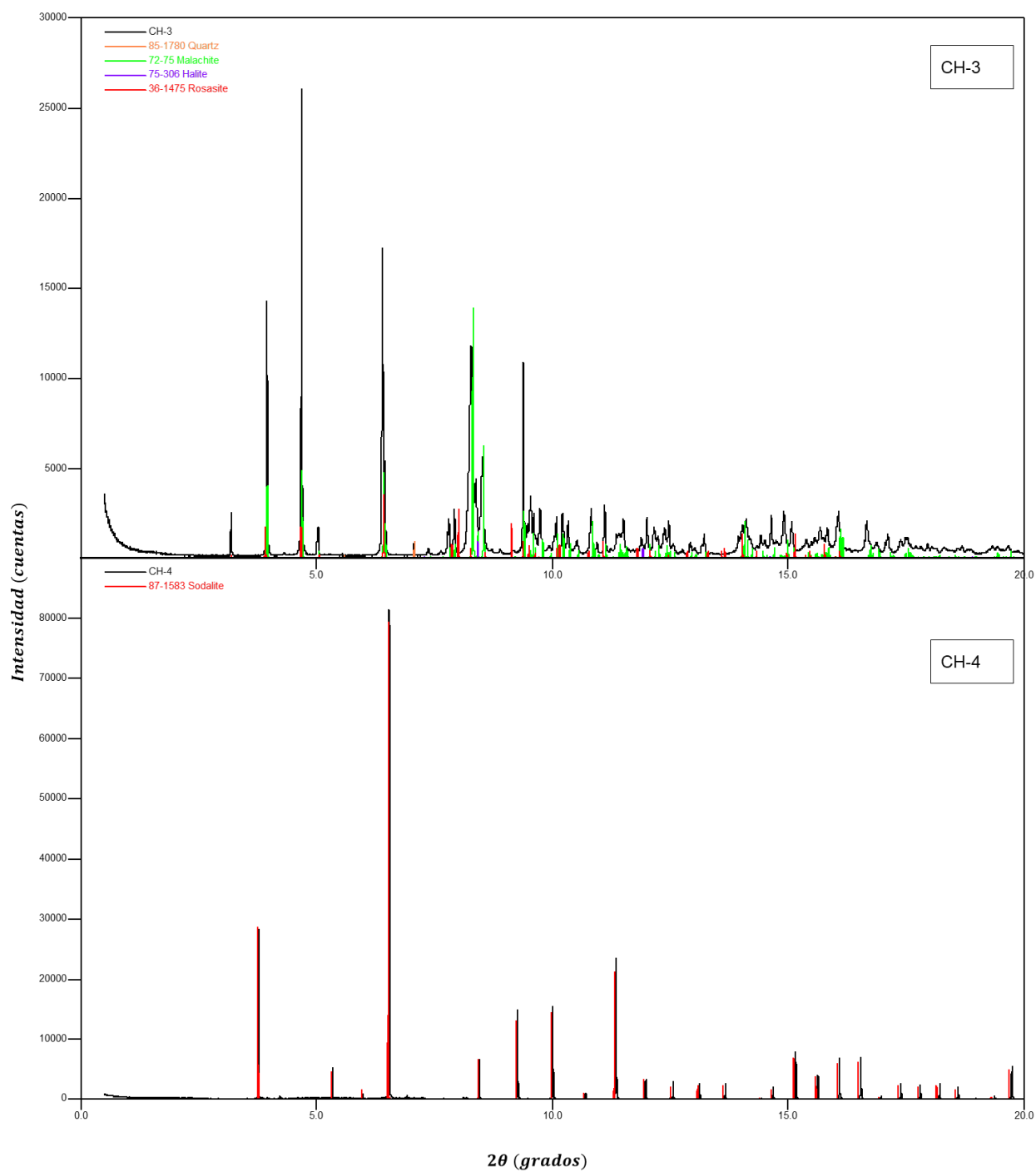


Figura 43. Identificación de fases de las muestras CH-3 y CH-4.
(Imagen: autoría propia).

Tabla 10: Fases identificadas en las muestras de chaquira del sitio Iglesia Colonial, incluyendo los códigos PDF, a partir de medidas DRXS.

FASES IDENTIFICADAS	MUESTRAS			
	CH-1 (verde)	CH-2 (verde)	CH-3 (verde)	CH-4 (azul)
CUARZO	75-443	85-794	85-1780	
MALAQUITA	72-75		72-75	
HALITA	75-306		75-306	
ROSASITA	36-1475		36-1475	
TURQUESA		50-1655		
SODALITA				87-1583

4.4.2.3 Refinamiento estructural por el método de Rietveld

Los resultados son presentados en la Figura 44. El refinamiento confirmó las fases identificadas y proporcionó el porcentaje en peso de cada fase, como muestran la Tabla 11. En la Tabla 12 se presenta los valores R de ajuste obtenidos en el refinamiento.

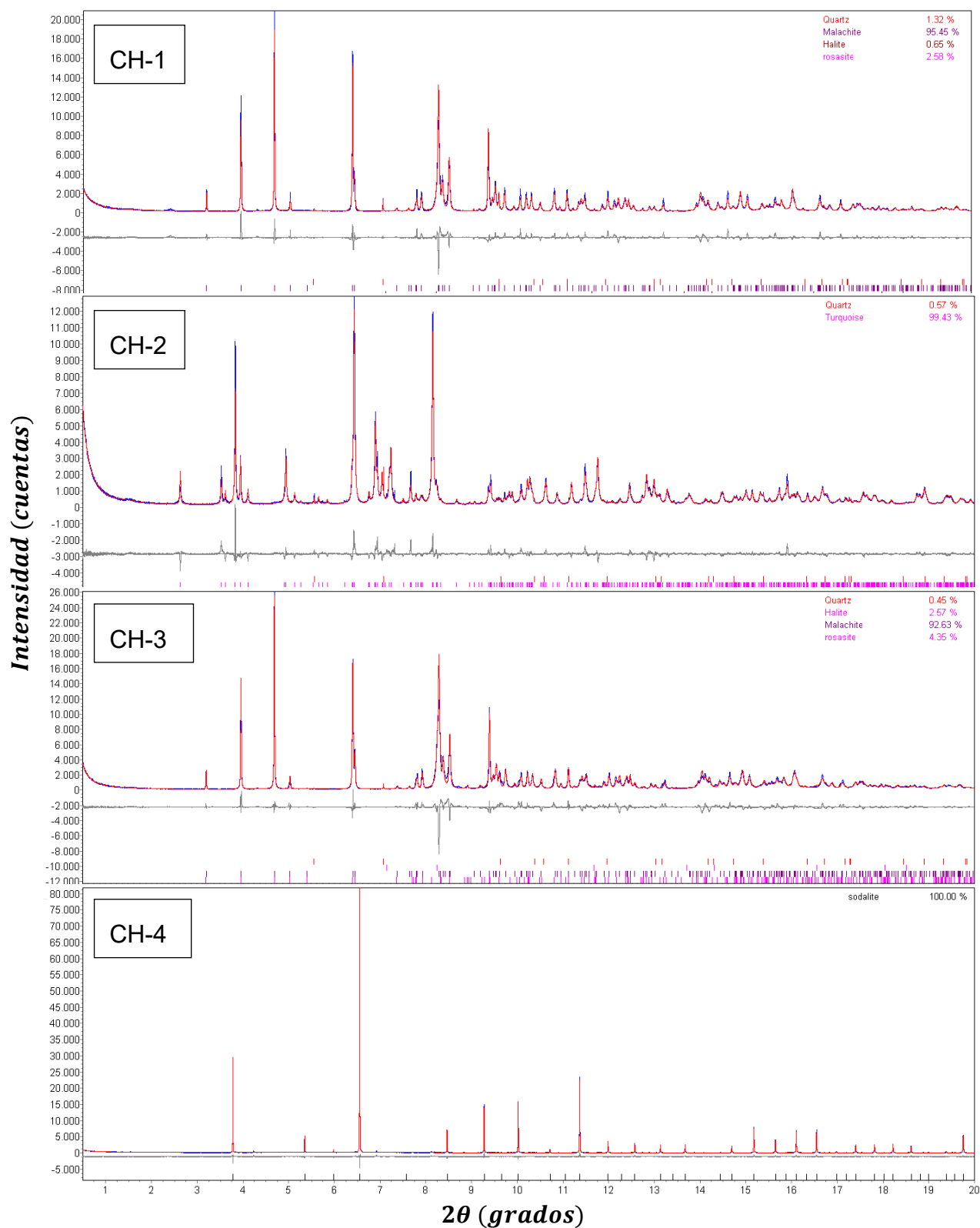


Figura 44. Refinamiento Rietveld a partir de medidas DRXS de las muestras de chaquiras. (Imagen: autoría propia).

Tabla 11: Porcentaje en peso de las fases de las muestras de chaquiras, obtenido por refinamiento Rietveld, a partir de medidas DRXS.

FASES	PORCENTAJE EN PESO DE LAS FASES IDENTIFICADAS (%)			
	CH-1 (verde)	CH-2 (verde)	CH-3 (verde)	CH-4 (azul)
CUARZO	1.32	0.57	0.45	
MALAQUITA	95.45		92.63	
HALITA	0.65		2.57	
ROSASITA	2.58		4.35	
TURQUESA		99.43		
SODALITA				100

Tabla 12: Factores R de ajuste.

MUESTRAS	Rwp	Rexp
CH-1	13.85	4.15
CH-2	10.38	3.98
CH-3	15.46	3.61
CH-4	10.78	6.00

Como muestra la Tabla 11, en las chaquiras verdes CH-1 y CH-3 fue determinado un alto porcentaje de malaquita (> 92%) y rosasita en pequeña proporción (< 5%); esta última fase suele encontrarse asociada a la primera [32]. La presencia de halita en estas muestras, aunque en pequeña proporción (< 3%), se debería a contaminación externa. En la chaquiras verde CH-2, el análisis reportó la presencia de una estructura tipo turquesa en gran proporción (~100%). El cuarzo está presente en pequeño porcentaje (< 2%) en todas las chaquiras verdes. En la chaquiras azul CH-4 fue identificada como única fase la gema sodalita. Estas tres fases (malaquita, turquesa y

sodalita), identificadas en las chaquiras como fases mayoritarias, son gemas muy apreciadas con características específicas.

Según la literatura consultada [33], la malaquita $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$ es un mineral que pertenece al grupo de los carbonatos, caracterizado por su color verde. Considerado una gema, este mineral suele utilizarse como material ornamental [34].

La turquesa $[\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ es un mineral de la clase de los fosfatos [33]; se le encuentra en color azul verdoso. Forma parte de las gemas más antiguas y apreciadas por importantes culturas antiguas, particularmente del continente americano (maya, azteca, inca, chimú, moche, entre otras). Una referencia importante es que, anterior a la década de 1990, se produjeron hallazgos de chaquiras elaboradas con este material en el sitio arqueológico “Huaca del Sol”, mientras era investigada la existencia de talleres de producción en el sitio “Huacas de Moche”, localizado en la costa norteña del Perú [35].

Respecto a la sodalita ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$), este mineral forma parte del grupo de los silicatos; generalmente se le encuentra en color azul o lila claro [33]. Considerada una gema, la sodalita es utilizada en la preparación de diversos accesorios, como pendientes y collares.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

En este trabajo fueron investigadas muestras de cerámica, muestras geológicas y chaquiras arqueológicas, por la técnica de difracción de rayos X, utilizando radiación convencional y radiación sincrotrón. Todas las medidas de difracción de rayos X fueron analizadas mediante el método de Rietveld. Del análisis y evaluación de los resultados obtenidos son extraídas las conclusiones que se detalla a continuación.

5.1 RESPECTO A LAS MUESTRAS DE CERÁMICA Y MUESTRAS GEOLÓGICAS

Fueron investigadas muestras de vasijas de cerámica domésticas halladas en el sitio de "Pampa La Cruz"; asimismo, se estudiaron muestras geológicas de arcillas, a fin de analizar la procedencia de la materia prima (arcilla) de las vasijas de cerámica. La investigación fue realizada utilizando la técnica de difracción de rayos-X por el método de polvo, empleando radiación convencional y radiación sincrotrón. Las medidas de difracción de rayos X fueron analizadas mediante el método de Rietveld.

En todas las muestras de cerámica fueron identificadas fases de cuarzo y diversas arcillas; entre estas últimas, la anortita se presenta como fase mayoritaria (> 16%). Fase de hematita, prácticamente ausente en las muestras geológicas, fue identificada en bajo porcentaje (<3%) en las muestras de cerámica CE-1 y CE-2; esto podría deberse a las condiciones de preparación de la pasta antes de la cocción. La presencia de halita en pequeña proporción (~1%) en la muestra CE-1 podría deberse a contaminación externa. Las muestras geológicas presentaron una composición similar al de las cerámicas, de lo que puede concluirse que la materia prima para la elaboración de las cerámicas procedería de estas muestras geológicas.

Con fines de comparación cualitativa y cuantitativa, las muestras CE-1 y CE-2 fueron medidas por DRXC y DRXS. Las medidas con radiación sincrotrón DRXS reportaron mayor resolución en los difractogramas respecto a las medidas con radiación convencional DRXC, permitiendo así una identificación más precisa de las fases.

5.2 RESPECTO A LAS MUESTRAS DE CHAQUIRA

Muestras de chaquira arqueológicas de color verde y azul fueron caracterizadas mediante medidas de DRXS (con radiación sincrotrón); las medidas se analizaron por el método de Rietveld. Las chaquiras verdes CH-1 y CH-3 contienen gema de malaquita en elevado porcentaje ($> 92\%$); la presencia de halita en pequeña proporción ($< 3\%$) podría ser resultado de contaminación externa. La chaquira verde CH-2 contiene gema de turquesa también en alto porcentaje ($\sim 100\%$). La chaquira azul CH-4 está compuesta por sodalita, gema empleada en la confección de alhajas.

Los resultados obtenidos podrían proporcionar información relevante respecto al transporte de minerales semipreciosos como malaquita, turquesa y sodalita, para una mejor comprensión tanto del sistema de intercambio comercial en aquellas épocas como de los efectos producidos en su dinámica por el arribo de los españoles. En tal sentido, investigaciones aplicando técnicas físicas complementarias están en proyección para un mayor acopio de información de estos materiales.

Es de resaltar la conveniencia del uso de la radiación sincrotrón con la técnica de difracción de rayos X para el análisis de materiales arqueológicos, tanto por la gran resolución de las medidas como por la pequeña cantidad de muestra que se requiere, mucho menor que la necesaria para una medida con radiación convencional; esto es muy relevante en la investigación arqueológica. Otro aspecto que se debe resaltar es la información cuantitativa de las fases mineralógicas de estos materiales, la cual es obtenida mediante el método de Rietveld, como se ha mostrado en este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] LEONARDO ARRELUCEA MAFALDO, GABRIEL PRIETO BURMESTER, ISABELLE DRUC, ELVIRA ZEBALLOS VELÁSQUEZ. ¿Qué hay detrás de las vasijas?: Estudio de la cerámica con decoración negativa en Pampa la Cruz, Bahía de Huanchaco Costa Norte del Perú del 200 al 500 d.C. Actas del V Congreso Nacional de Arqueología Volumen II Primera edición, agosto 2019. Lima. Perú.
- [2] AMIGO, J. M., BRIANSO, MC., COY YLL, R., SOLANS HUGUET, J. *Cristalografía*. Editorial Rueda, Madrid, 1981.
- [3] JAIME RODRIGUES LARA, *Fundamentos de cristalografía física*. Departamento de Físicas, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1986.
- [4] CARLOS P. M., MARÍA L. G., MARÍA V. B. *Cristaloquímica de materiales de la estructura de las propiedades de los sólidos inorgánicos*. Ed. Síntesis, N° 19, 2007.
- [5] DANIELA JARAMILLO R. *Desarrollo de un protocolo para la aplicación del método de Rietveld y del estándar interno en la caracterización de materiales cerámicos con contenido de amorfos*. Departamento de Ciencias Físicas. Escuela de Ciencias. Universidad EAFIT, Medellín, 2015.
- [6] GUINIER, A. et al. (1995). *Diffraction Methods and Crystal Structure Analysis*. In: Marfunin, A.S. (eds) *Methods and Instrumentations: Results and Recent Developments*. *Advanced Mineralogy*, vol 2. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-78526-9_2.
- [7] BERGAYA, F., BENEKE, K., BERRY, R.W., LAGALY, G., TANKERSLEY, K. B. *Clay Science: A Young Discipline and a Great Perspective*. *Developments in Clays Science*, 5, 819-855, 2013.
- [8] BERGAYA, F., LAGALY, G. *General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science*. *Developments in Clay Science*, 5, 1-19, 2013.
- [9] DOMÍNGUEZ, J.M., SCHIFTER, I. *Las Arcillas: El Barro Noble*, Fondo de Cultura Económica, México, 1995.

- [10] LINARES, J.; HUERTAS, F. y CAPEL, J.; La arcilla como material cerámico. Características y comportamiento.
- [11] BRIGATTI, M.F., GALÁN, E., THENG, B.K. Structure and Mineralogy of clay Minerals. *Developments in Clay Science*, 5, 21-81, 2013.
- [12] VELDE, B. *Origin and Mineralogy of Clays*, Springer, Paris, France, 1995.
- [13] QUIROGA AGURTO, M. (2021). Evaluación del efecto térmico en arcillas por difracción de rayos X: análisis cuantitativo de fases por el método de Rietveld.
- [14] MOORE, M. M. REYNOLDS Jr., R. C. *X-ray Diffraction and the identification and analysis of Clay Minerals*, 2nd. Ed. Oxford University Press, Oxford 378, 1997.
- [15] BILLINGE, S.J., DINNEBIER, R.E. *Powder diffraction: Theory and Practice*. The Royal Society of Chemistry, United Kingdom, 2008.
- [16] MARK LADD REX PALMER *Structure determination by X-ray crystallography*, fifth edition, SPRINGER.
- [17] MOBILIO, S., BOSCHERINI, F., MENEGHINI, C. *Synchrotron Radiation: Basics, Methods and Applications*, Springer, Italy, 2015.
- [18] PERCHARSKY, V.K., ZAVALIJ, P.Y. *Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 2nd. Ed. Springer, USA, 2009.
- [19] CHRISTOFER HAMMOND *The basics of crystallography and diffraction fourth editions*, OXFORD, 1997.
- [20] WILLMOTT, P. *An Introduction to Synchrotron Radiation: Techniques and Applications*. Wiley, United Kingdom, 2011.
- [21] ÉDER JULIO KINAST *Refinamiento estructural com o método Rietveld: implementação e ensayos com o programa fullprof*, Porto Alegre, Abril de 2000.
- [22] TORRES, M. Z., PENA, J. L., AMAYA, O. C., RODRÍGUEZ, R. C., & LIRA, M. M. (2003). Caracterización por difracción de rayos-X de películas delgadas de CdSxTe1-x. *Superficies y vacío*, 16(1), 40-44.
- [23] E. J. SONNEVELD and J. W. VISSER, "Automatic collection of powder data from photographs," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 8, no. 1, 1975.
- [24] YOUNG, R.A. *The Rietveld Method*, Oxford University Press, United States, 1993.

- [25] YOUNG, R.A., LARSON, A.C., PAIVA-SANTOS, C.O., User's guide to program dbws-9807a for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns with a PC and various other computers. School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, E.U.A., 2000.
- [26] TOBY, B.H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?, Powder diffraction, 21. No 1, 2006.
- [27] BLAKE, J.A., CLEGG, W., COLE, J.M., EVANS, J.S., MAIN, P., PARSONS, S., WATKIN, D.J. Crystal Structure Analysis: Principles and Practice. Oxford University Press, New York, 2009.
- [28] CULLITY, B. D. Elements of X-Ray Diffraction. Addison-Wesley, Massachusetts, 1956.
- [29] RIETVELD, H.M. "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic". J.Appl. Cryst., 2, pp. 65-71, 1969.
- [30] DIFFRACplus. TOPAS/TOPAS R/ TOPAS P. Version 3.0. User's Manual, BRUKER AXS GmbH, Karlsruhe, West Germany.
- [31] DIFFRACplus. TOPAS/TOPAS R/ TOPAS P. Version 3.0. Technical Reference, BRUKER AXS GmbH, Karlsruhe, West Germany.
- [32] ASTURNATURA.COM, <https://www.asturnatura.com/mineral/rosasita/1352.html>. Accedido en Junio de 2022.
- [33] MINDAT.ORG, <https://www.mindat.org/strunz.php>. Accedido en Agosto de 2019.
- [34] KLEIN, C., HURLBUT, C.S., Jr. Manual de Mineralogía. 4 ed., Barcelona, Editorial Reverté, S.A., 1997.
- [35] UCEDA, S., RENGIFO, C., "La especialización del trabajo: teoría y arqueología. El caso de los orfebres Mochicas", Bulletin de l'Institut français d'études andines, v. 35, n.2, 2006, <http://journals.openedition.org/bifea/4574>; DOI: 10.4000/bifea.4574. Accedido en Agosto de 2019.

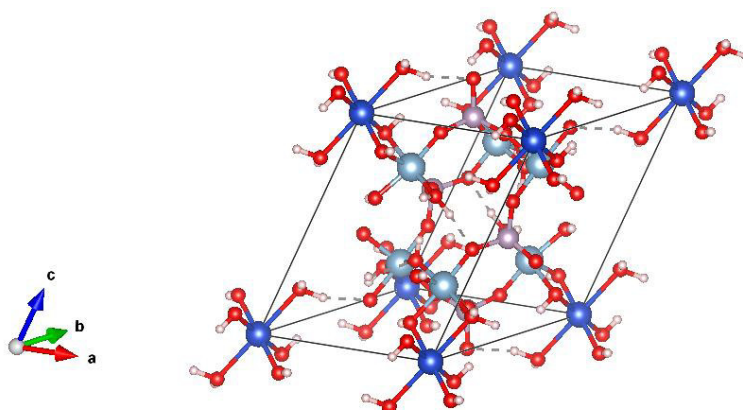
ANEXO A

INFORMACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LAS FASES IDENTIFICADAS.

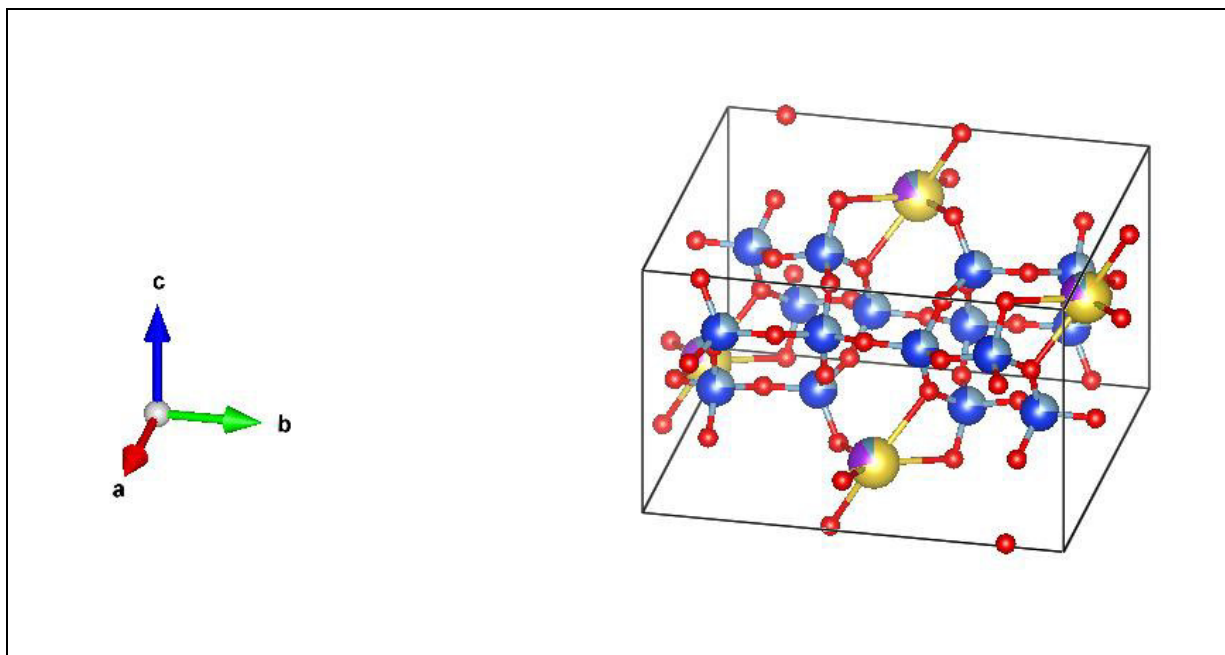
La representación gráfica de las estructuras cristalinas fue obtenida a partir de los datos estructurales de cada fase y del programa libre VESTA [Copyright (C) 2006-2019, Koichi Momma and Fujio Izumi].

Mineral				Turquesa		
Fórmula química				Cu P ₄ Al ₆ O ₂₈ H ₁₆		
Procedencia				American Mineralogist Cristal Structure Database		
Ficha				0010612		
Grupo espacial				P -1		
Sistema cristalino				Triclínico		
Parámetros de la celda unidad				a: 7.42400	α: 68.6100	
				b: 7.62900	β: 69.7100	
				c: 9.91000	γ: 65.0800	
N°	átomo	x	y	z	Ocupancia	
1	Cu	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	
2	P	0.35040	0.38670	0.94290	1.00000	
3	P	0.84230	0.38660	0.45700	1.00000	
4	Al	0.28430	0.17660	0.75210	1.00000	
5	Al	0.75200	0.18620	0.27360	1.00000	
6	Al	0.24480	0.50230	0.24380	1.00000	
7	O	0.06750	0.36330	0.38410	1.00000	
8	O	0.80580	0.34350	0.62620	1.00000	
9	O	0.27520	0.35540	0.11290	1.00000	
10	O	0.06630	0.06390	0.19730	1.00000	
11	O	0.23750	0.07390	0.62870	1.00000	

12	O		0.73340	0.08570	0.12430	1.00000
13	O		0.29780	0.40160	0.60600	1.00000
14	O		0.32490	0.22270	0.90490	1.00000
15	O		0.98570	0.28070	0.84710	1.00000
16	O		0.57560	0.04670	0.68550	1.00000
17	O		0.78660	0.40670	0.13190	1.00000
18	O		0.46300	0.29500	0.32770	1.00000
19	O		0.78640	0.22810	0.43230	1.00000
20	O		0.57790	0.36600	0.89870	1.00000
21	H		0.86670	0.03330	0.75330	1.00000
22	H		0.15000	0.15670	0.15000	1.00000
23	H		0.63330	0.14330	0.59000	1.00000
24	H		0.39330	0.08330	0.29000	1.00000
25	H		0.14330	0.16670	0.59330	1.00000
26	H		0.65000	0.14330	0.10000	1.00000
27	H		0.98000	0.35000	0.90000	1.00000
28	H		0.45000	0.26760	0.42330	1.00000



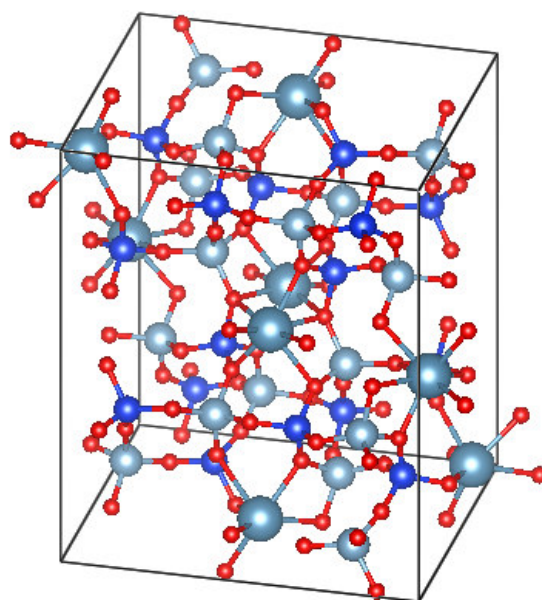
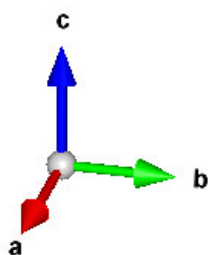
Mineral				Albita		
Fórmula química				Na (Al Si ₃ O ₈)		
Procedencia				American Mineralogist Crystal Structure Database		
Ficha				0019654		
Grupo espacial				C-1		
Sistema cristalino				Triclínico		
Parámetros de la celda unidad				a: 8.25200 b: 12.93600 c: 7.13900	α: 92.1100 β: 116.3200 γ: 90.2200	
N°	átomo		x	y	Z	Ocupancia
1	Na		0.27030	0.00330	0.13530	0.710
2	K		0.27030	0.00330	0.13530	0.224
3	Ca		0.27030	0.00330	0.13530	0.069
4	Al		0.00850	0.17110	0.21850	0.250
5	Si		0.00850	0.17110	0.21850	0.750
6	Al		0.00600	0.81640	0.22710	0.250
7	Si		0.00600	0.81640	0.22710	0.750
8	Al		0.69330	0.11150	0.32890	0.250
9	Si		0.69330	0.11150	0.32890	0.750
10	Al		0.69040	0.87980	0.34960	0.250
11	Si		0.69040	0.87980	0.34960	0.750
12	O		0.00330	0.13770	0.99070	1.000
13	O		0.59940	0.9945	0.28020	1.000
14	O		0.82190	0.11940	0.20920	1.000
15	O		0.82120	0.85310	0.23810	1.000
16	O		0.02070	0.29640	0.26880	1.000
17	O		0.02070	0.68990	0.23120	1.000
18	O		0.19160	0.11710	0.39430	1.000
19	O		0.18810	0.87010	0.41910	1.000



Mineral				Anortita		
Fórmula química				Ca Si ₂ Al ₁₂ O ₈		
Procedencia				American Mineralogist Cristal Structure Database		
Ficha				1000034		
Grupo espacial				P-1		
Sistema cristalino				Triclínico		
Parámetros de la celda unidad				a: 8.173000	α: 93.1130	
				b: 12.86900	β: 115.913	
				c: 14.16500	γ: 91.2610	
N°	átomo	x	Y	z	Ocupancia	
1	Ca	0.2651	0.9864	0.0867	1.000	
2	Ca	0.2692	0.0312	0.5435	1.000	
3	Ca	0.7737	0.5359	0.5412	1.000	
4	Ca	0.7634	0.5052	0.0747	1.000	
5	Si	0.0092	0.1592	0.1044	1.000	

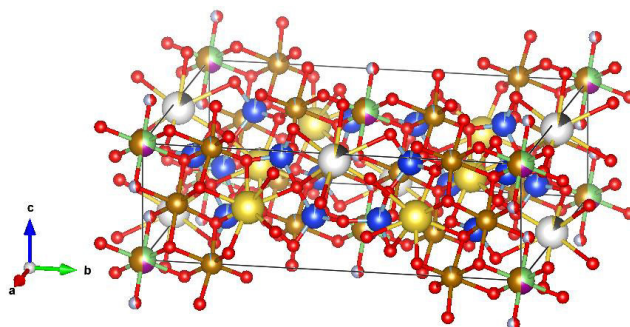
6	Al		0.0066	0.161	0.6112	1.000
7	Si		0.5062	0.656	0.6042	1.000
8	Al		0.4984	0.6658	0.1128	1.000
9	Al		0.9912	0.8152	0.1176	1.000
10	Si		0.0061	0.8154	0.6135	1.000
11	Al		0.5073	0.3145	0.6212	1.000
12	Si		0.5041	0.3204	0.1099	1.000
13	Al		0.6845	0.113	0.1519	1.000
14	Si		0.6814	0.1034	0.6646	1.000
15	Al		0.1907	0.611	0.6674	1.000
16	Si		0.1713	0.6067	0.1495	1.000
17	Si		0.6742	0.8829	0.1876	1.000
18	Al		0.6809	0.8719	0.6725	1.000
19	Al		0.1762	0.3789	0.6734	1.000
20	Si		0.1852	0.3775	0.1816	1.000
21	AL		0.0269	0.1242	0.996	1.000
22	O		0.9812	0.1257	0.4835	1.000
23	O		0.4875	0.6241	0.4868	1.000
24	O		0.5169	0.6247	0.9966	1.000
25	O		0.5744	0.9913	0.1434	1.000
26	O		0.572	0.9897	0.6379	1.000
27	O		0.0731	0.4875	0.6354	1.000
28	O		0.0734	0.4932	0.1386	1.000
29	O		0.8154	0.1018	0.0806	1.000
30	O		0.8124	0.0968	0.6057	1.000
31	O		0.3325	0.5957	0.6047	1.000
32	O		0.2854	0.6034	0.0798	1.000
33	O		0.8175	0.8554	0.1443	1.000
34	O		0.8113	0.8518	0.6034	1.000
35	O		0.2987	0.3559	0.6115	1.000
36	O		0.3419	0.3587	0.1333	1.000
37	O		0.0141	0.2796	0.1351	1.000

38	O		0.0205	0.2909	0.6474	1.000
39	O		0.5094	0.7769	0.6344	1.000
40	O		0.5092	0.7965	0.151	1.000
41	O		0.0008	0.6806	0.1044	1.000
42	O		0.0089	0.6899	0.6013	1.000
43	O		0.5165	0.1788	0.6101	1.000
44	O		0.5071	0.1963	0.0975	1.000
45	O		0.1826	0.1059	0.1917	1.000
46	O		0.2155	0.1025	0.6847	1.000
47	O		0.6989	0.6079	0.679	1.000
48	O		0.6908	0.6043	0.2019	1.000
49	O		0.2038	0.874	0.2107	1.000
50	O		0.1709	0.8564	0.7197	1.000
51	O		0.6884	0.3628	0.7332	1.000
52	O		0.7006	0.3697	0.197	1.000



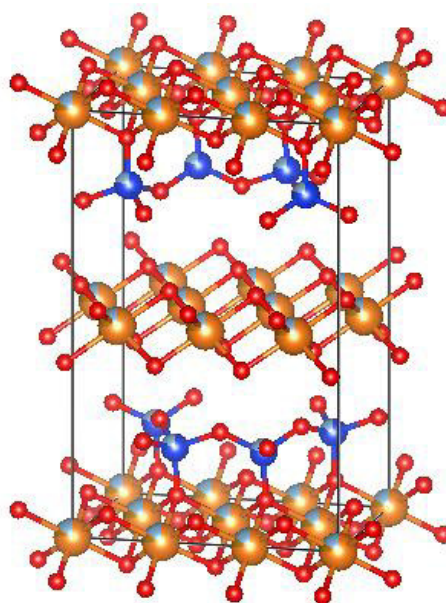
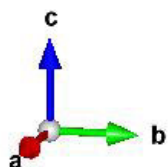
Mineral			Riebeckita			
Fórmula química			Al _{0.354} Ca _{0.014} F _{1.253} Fe _{4.36} H _{0.892} K _{0.29} Li _{0.344} Mn _{0.182} Na _{2.024} O _{22.892}			
Procedencia			Crystallography Open Database			
Ficha			9004132			
Grupo espacial			C 2/m			
Sistema cristalino			Monoclínico			
Parámetros de la celda unidad			a: 9.81100		α: 90.0000	
			b: 18.01300		β: 103.6800	
			c: 5.32600		γ: 90.0000	
Nº	átomo	x	y	z	Ocupancia	
1	Na	0.0387	0.500	0.0833	0.019	
2	K	0.0387	0.500	0.0833	0.145	
3	Na	0.0000	0.2782	0.500	0.993	
4	Ca	0.0000	0.2782	0.500	0.007	
5	Li	0.0000	0.0000	0.0000	0.336	
6	Mn	0.0000	0.0000	0.0000	0.182	
7	Fe	0.0000	0.0000	0.0000	0.482	
8	Fe	0.0000	0.09069	0.500	0.93	
9	Fe	0.0000	0.09069	0.500	0.066	
10	Li	0.0000	0.09069	0.500	0.004	
11	Fe	0.0000	0.18262	0.0000	0.943	
12	Al	0.0000	0.18262	0.0000	0.057	
13	Al	0.2796	0.08585	0.2905	0.05	
14	Si	0.2796	0.08585	0.2905	0.95	
15	Al	0.2901	0.17057	0.8015	0.01	
16	Si	0.2901	0.17057	0.8015	0.99	
17	O	0.1098	0.0913	0.2047	1.00	
18	O	0.1195	0.1723	0.7378	1.00	
19	O	0.1118	0.0000	0.7095	0.446	

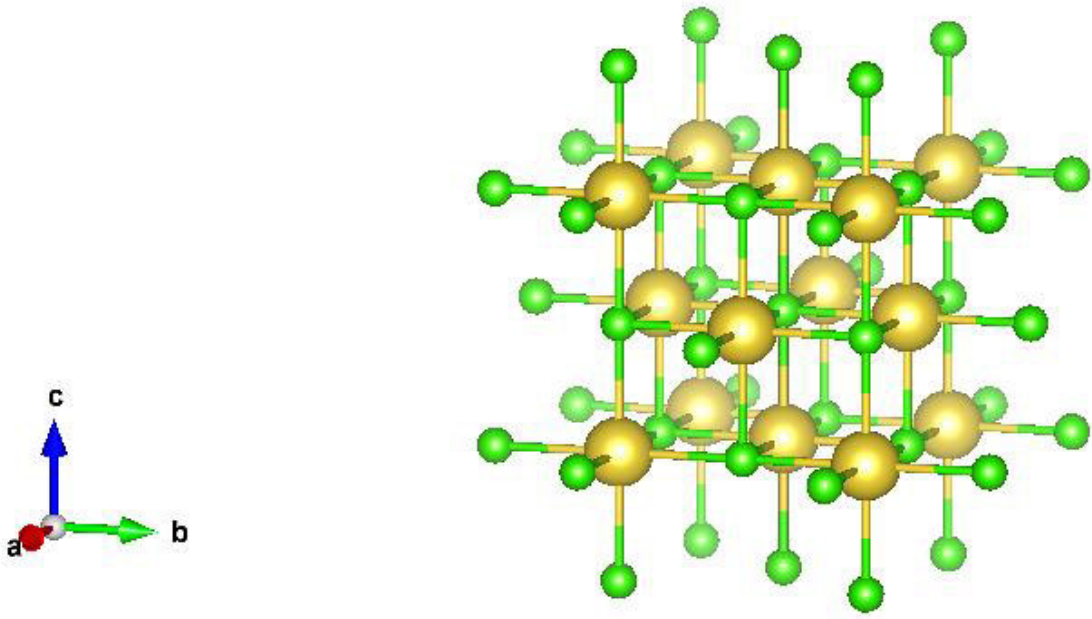
20	F		0.1118	0.0000	0.7095	0.6265
21	O		0.3656	0.2491	0.8013	1.00
22	O		0.3491	0.1282	0.0814	1.00
23	O		0.3399	0.1206	0.5778	1.00
24	O		0.3325	0.0000	0.3004	1.00



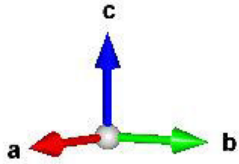
Mineral				Clorita		
Fórmula química				Mg _{2.92} Fe _{0.255} Al _{0.865} Si _{0.588} O ₉ H ₄		
Procedencia				American Mineralogist Crystal Structure Database		
Ficha				0004285		
Grupo espacial				C 2/m		
Sistema cristalino				Monoclínico		
Parámetros de la celda unidad				a: 5.32700	α: 90.0000	
				b: 9.22700	β: 96.9000	
				c: 14.23000	γ: 90.0000	
N°	átomo	x	y	z	Ocupancia	
1	Mg	0.00000	0.00000	0.00000	0.76400	
2	Fe	0.00000	0.00000	0.00000	0.08500	

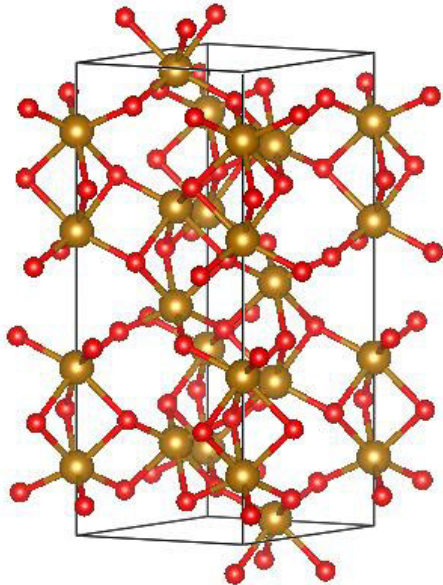
3	Al		0.00000	0.00000	0.00000	0.15100
4	Mg		0.00000	0.33260	0.00000	0.76400
5	Fe		0.00000	0.33260	0.00000	0.15100
6	Al		0.00000	0.16740	0.50000	0.76400
7	Mg		0.00000	0.16740	0.50000	0.08500
8	Fe		0.00000	0.16740	0.50000	0.15100
9	Al		0.00000	0.50000	0.50000	0.76400
10	Mg		0.00000	0.50000	0.50000	0.08500
11	Fe		0.00000	0.50000	0.50000	0.15100
12	Al		0.22970	0.16670	0.19330	0.79400
13	Si		0.22970	0.16670	0.19330	0.20600
14	Al		0.19200	0.16680	0.07800	1.00000
15	O		0.20900	0.00000	0.23300	1.00000
16	O		0.50770	0.23390	0.23400	1.00000
17	O		0.19200	0.50000	0.07200	1.00000
18	O-H		0.15200	0.00000	0.42500	1.00000
19	O-H		0.14100	0.33680	0.42700	1.00000
20	O-H		0.1852	0.3775	0.1816	1,000



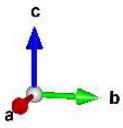
Mineral				Halita		
Fórmula química				NaCl		
Procedencia				American Mineralogist Crystal Structure Database		
Ficha				0003397		
Grupo espacial				Fm-3m (225)		
Sistema cristalino				Cúbico		
Parámetros de la celda unidad				a: 5.6401	α: 90.0000	
				b: 5.6401	β: 90.0000	
				c: 5.6401	γ: 90.0000	
N°	átomo		x	Y	z	Ocupancia
1	Na		0.00000	0.00000	0.00000	1.00000
2	Cl		0.50000	0.50000	0.50000	1.00000
						

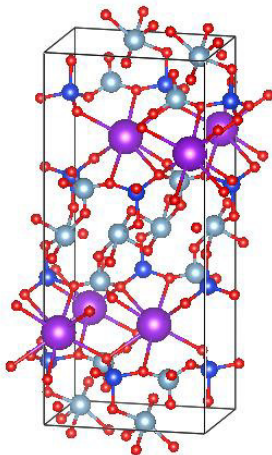
Mineral				Hematita		
Fórmula química				Fe ₂ O ₃		
Procedencia				American Mineralogist Crystal Structure Database		
Ficha				0000143		
Grupo espacial				R-3C (167)		
Sistema cristalino				Hexagonal (trigonal)		
Parámetros de la celda unidad				a: 5.0380	α: 90.0000	
				b: 5.0380	β: 90.0000	
				c: 13.772	γ: 120.0000	
N°	átomo	x	y	z	Ocupancia	
1	Fe	0.00000	0.00000	0.35530	1.00000	
2	O	0.30590	0.50000	0.25000	1.00000	

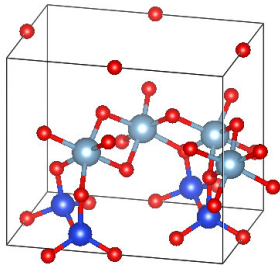


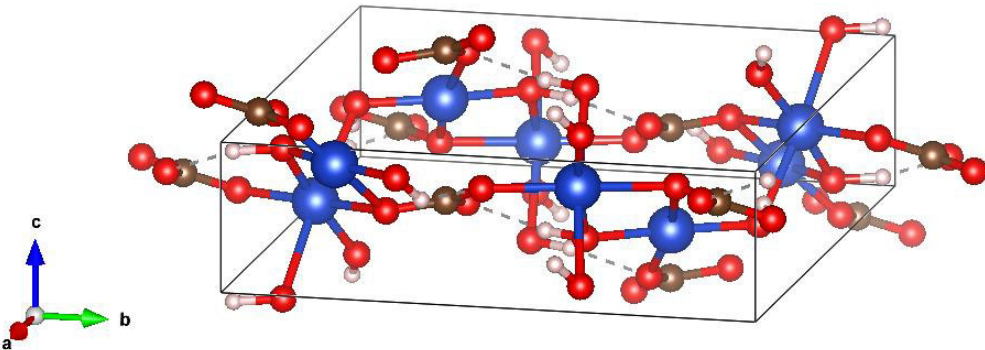


Mineral			Ilita			
Fórmula química			K Al ₄ Si ₂ O ₁₂			
Procedencia			American Mineralogist Crystal Structure Database			
Ficha			0012865			
Grupo espacial			C2/c (15)			
Sistema cristalino			Monoclínico			
Parámetros de la celda unidad			a: 5.2226		α: 90.0000	
			b: 9.0183		β: 95.665	
			c: 20.143		γ: 90.0000	
N°	átomo	x	y	z	Ocupancia	
1	K	0.0000	0.0901	0.25000	1.00000	
2	Al	0.4432	0.2635	0.13650	1.00000	
3	Al	0.2586	0.0828	0.00680	1.00000	
4	Si	0.4825	0.9297	0.13700	1.00000	
5	O	0.4623	0.9194	0.05050	1.00000	
6	O	0.3835	0.2665	0.06630	1.00000	
7	O	0.4259	0.1039	0.15300	1.00000	
8	O	0.2226	0.8368	0.16850	1.00000	
9	O	0.2735	0.3722	0.16780	1.00000	
10	O	0.4080	0.5671	0.04540	1.00000	



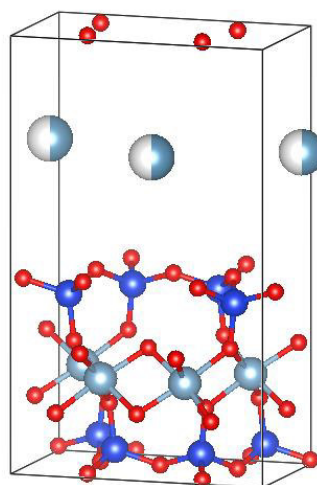
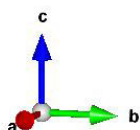


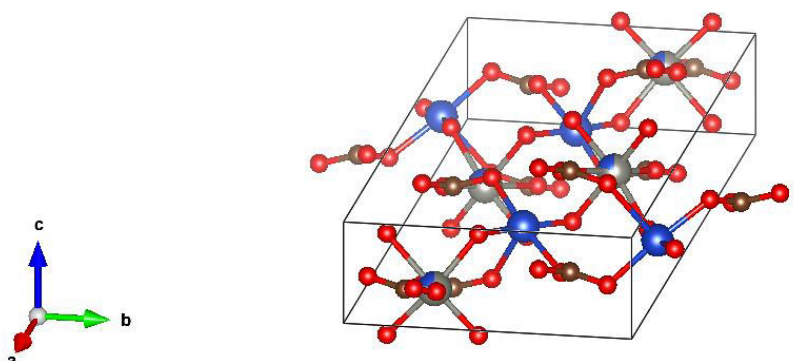
Mineral			Caolinita			
Fórmula química			Al ₂ Si ₂ O ₉ H ₄			
Procedencia			American Mineralogist Cristal Structure Database			
Ficha			0012232			
Grupo espacial			C1			
Sistema cristalino			Triclínico			
Parámetros de la celda unidad			a: 5.15540		α: 91.7000	
			b: 8.94480		β: 104.8620	
			c: 7.40480		γ: 89.8220	
N°	átomo		x	y	z	Ocupancia
1	Al		0.29710	0.49570	0.47210	1.00000
2	Al		0.79260	0.33000	0.46990	1.00000
3	Si		0.99420	0.33930	0.09090	1.00000
4	Si		0.50640	0.16650	0.09130	1.00000
5	O		0.05010	0.35390	0.31700	1.00000
6	O		0.12140	0.66040	0.31750	1.00000
7	O		0.00000	0.50000	0.00000	1.00000
8	O		0.20850	0.23050	0.02470	1.00000
9	O		0.20120	0.76570	0.00320	1.00000
10	O-H		0.05100	0.96980	0.32200	1.00000
11	O-H		0.96490	0.16650	0.60510	1.00000
12	O-H		0.03480	0.47690	0.60800	1.00000
13	O-H		0.03340	0.85700	0.60940	1.00000
						

Mineral		Malaquita				
Fórmula química		Cu ₂ O ₅ H ₂ C				
Procedencia		American Mineralogist Crystal Structure Database				
Ficha		0009305				
Grupo espacial		P 21/a (14)				
Sistema cristalino		Monoclínico				
Parámetros de la celda unidad		a: 9.502	α: 90.0000			
		b: 11.974	β: 98.7500			
		c: 3.240	γ: 90.0000			
N°	átomo	x	y	z	Ocupancia	
1	Cu	0.498070	0.287870	0.893130	1.00000	
2	Cu	0.232290	0.393210	0.388320	1.00000	
3	O	0.094000	0.351690	0.916000	1.00000	
4	O	0.376530	0.416100	0.864900	1.00000	
5	H	0.020000	0.380000	0.710000	1.00000	
6	H	0.410000	0.500000	0.860000	1.00000	
7	C	0.266600	0.140420	0.471000	1.00000	
8	O	0.131230	0.136270	0.338100	1.00000	
9	O	0.332670	0.235060	0.444600	1.00000	
10	O	0.334140	0.055570	0.628900	1.00000	
						

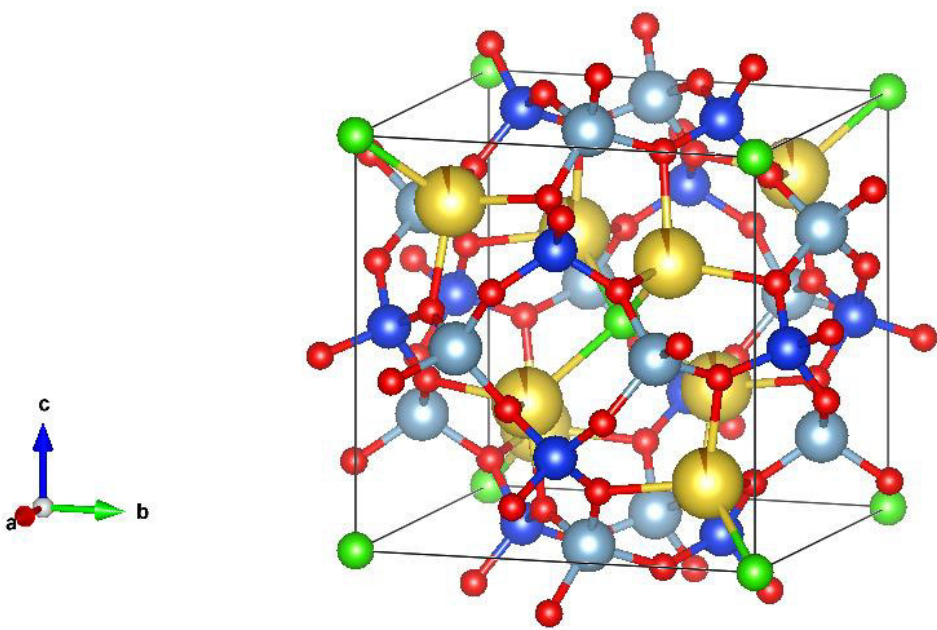
Mineral				Montmorillonita		
Fórmula química				Al ₂ Si ₄ O ₁₂ Ca _{0.5}		
Procedencia				American Mineralogist Crystal Structure Database		
Ficha				0002868		
Grupo espacial				P 1		
Sistema cristalino				Monoclínico		
Parámetros de la celda unidad				a: 5.18000	α: 90.0000	
				b: 8.98000	β: 90.0000	
				c: 15.0000	γ: 90.0000	
N°	átomo		x	y	z	Ocupancia
1	Al		0.87530	0.33300	0.22140	1.00000
2	Al		0.87530	0.66700	0.22140	1.00000
3	Al		0.37530	0.83300	0.22140	1.00000
4	Al		0.37530	0.16700	0.22140	1.00000
5	Si		0.55880	0.32900	0.04300	1.00000
6	Si		0.55880	0.67100	0.04300	1.00000
7	Si		0.69190	0.82900	0.39990	1.00000
8	Si		0.69190	0.17100	0.39990	1.00000
9	Si		0.05880	0.82900	0.04300	1.00000
10	Si		0.05880	0.17100	0.04300	1.00000
11	Si		0.19190	0.32900	0.39990	1.00000
12	Si		0.19190	0.67100	0.39990	1.00000
13	O		0.51340	0.50000	0.00990	1.00000
14	O		0.82800	0.72800	0.00000	1.00000
15	O		0.82800	0.27200	0.00000	1.00000
16	O		0.49540	0.00000	0.15200	1.00000
17	O		0.56820	0.69100	0.14870	1.00000
18	O		0.57220	0.30900	0.14870	1.00000
19	O		0.73730	0.00000	0.43290	1.00000
20	O		0.42270	0.22800	0.44280	1.00000

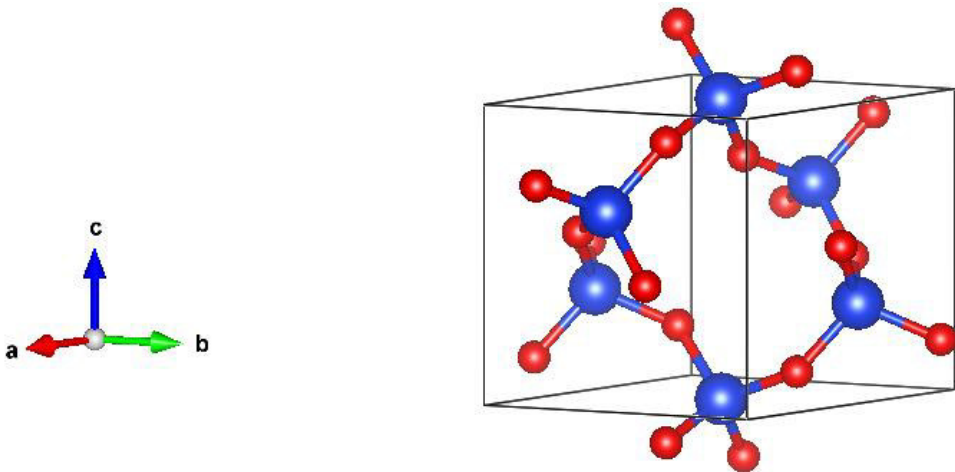
21	O		0.42270	0.77200	0.44280	1.00000
22	O		0.75530	0.50000	0.29080	1.00000
23	O		0.68240	0.19100	0.29410	1.00000
24	O		0.67840	0.80900	0.29410	1.00000
25	O		0.01340	0.00000	0.00990	1.00000
26	O		0.32800	0.22800	0.00000	1.00000
27	O		0.32800	0.77200	0.00000	1.00000
28	O		0.99540	0.50000	0.15200	1.00000
29	O		0.06820	0.19100	0.14870	1.00000
30	O		0.07220	0.80900	0.14870	1.00000
31	O		0.23730	0.50000	0.43290	1.00000
32	O		0.92270	0.72800	0.44280	1.00000
33	O		0.92270	0.27200	0.44280	1.00000
34	O		0.25530	0.00000	0.29080	1.00000
35	O		0.18240	0.69100	0.29410	1.00000
36	O		0.17840	0.30900	0.29410	1.00000
37	Ca		0.18930	0.00000	0.72150	0.50000
38	Ca		0.68930	0.50000	0.72150	0.50000



Mineral				Rosasita		
Fórmula química				Cu _{1.2} Zn _{0.8} C O ₅ H ₂		
Procedencia				American Mineralogist Crystal Structure Database		
Ficha				0011132		
Grupo espacial				P 21/a (14)		
Sistema cristalino				Monoclínico		
Parámetros de la celda unidad				a: 12.8976	α: 90.0000	
				b: 9.3705	β: 110.262	
				c: 3.1623	γ: 90.0000	
N°	átomo	x	y	z	Ocupancia	
1	Cu	0.21030	0.00070	0.44900	1.00000	
2	Zn	0.39450	0.23020	0.17300	0.80000	
3	Cu	0.39450	0.23020	0.17300	0.20000	
4	C	0.14140	0.27450	0.66540	1.00000	
5	O	0.13530	0.14200	0.76000	1.00000	
6	O	0.23120	0.34330	0.86300	1.00000	
7	O	0.05200	0.34470	0.47100	1.00000	
8	O	0.35430	0.09460	0.64800	1.00000	
9	O	0.41870	0.38500	-0.25600	1.00000	
						

Mineral			Sodalita			
Fórmula química			Na _{3.76} Fe _{0.04} Al ₃ Si ₃ O ₁₂ Cl			
Procedencia			American Mineralogist Crystal Structure Database			
Ficha			0005193			
Grupo espacial			P-4 3n (128)			
Sistema cristalino			Cúbico			
Parámetros de la celda unidad			a: 8.877	α: 90.0000		
			b: 8.877	β: 90.0000		
			c: 8.877	γ: 90.0000		
N°	átomo	x	y	z	Ocupancia	
1	Na	0.17780	0.17780	0.17780	0.94000	
2	Fe	0.17780	0.17780	0.17780	0.06000	
3	Al	0.25000	0.50000	0.00000	1.00000	
4	Si	0.25000	0.00000	0.50000	1.00000	
5	O	0.13900	0.43820	0.14980	1.00000	
6	Cl	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	



Mineral		Quarzo			
Fórmula química		SiO ₂			
Procedencia		Crystallography Open Database			
Ficha		1011097			
Grupo espacial		P3121 (152)			
Sistema cristalino		Hexagonal			
Parámetros de la celda unidad		a: 4.9130 Å	α: 90.00		
		b: 4.9130 Å	β: 90.00		
		c: 5.4040 Å	γ: 120.0		
Posiciones atómicas					
N°	átomo	x	y	Z	Ocupancia
1	Si	0.46500	0.00000	0.33333	1.000
2	O	0.41700	0.27800	0.22200	1.000
					

ANEXO B

PUBLICACIONES

1. REVISTA MATÉRIA. Indexada en la base de datos WEB OF SCIENCE (2022).

REVISTAMATÉRIA

V.27 N.02

ISSN 1517-7076 artículos e13204, 2022

Pampa La Cruz: un estudio diacrónico de sus vasijas de cerámica y fuentes de materia prima mediante técnicas de rayos X

Pampa La Cruz: a diachronic study of its ceramic vessels and raw material sources using X-ray techniques

Elvira Zeballos-Velásquez¹, Gabriel Prieto², Leonardo Arrelucea³,
Mirian Mejía⁴, Miguel Andía⁴, Frank Moya¹

¹Laboratorio de Cristalografía, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Calle Germán Amézaga N° 375, Ciudad Universitaria, Código Postal 15081, Lima, Perú.

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

³Laboratorio de Arqueología y Conservación del Programa Arqueológico Huanchaco, Universidad Nacional de Trujillo, Av. Juan Pablo II, Código Postal 13011, Trujillo, Perú.

⁴Laboratorio de Análisis de Suelos, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Calle Germán Amézaga N° 375, Ciudad Universitaria, Código Postal 15081, Lima, Perú.
e-mail: ezeballosv@unmsm.edu.pe, gabrielprietobur@gmail.com; leoarrelucea@gmail.com; mmejiam@gmail.com; miguel.andia@unmsm.edu.pe; frank.moya@unmsm.edu.pe

RESUMEN

En este trabajo se presenta los resultados del estudio de materiales arqueológicos (fragmentos de cerámica) provenientes del sitio Pampa La Cruz y de muestras geológicas del valle de Moche y Virú (costa norte del Perú), con el objetivo de caracterizar la estructura de los componentes cristalográficos que conforman la matriz de dichos materiales, mediante las técnicas de Fluorescencia de Rayos-X por Energía Dispersiva y Difracción de Rayos-X por el método del polvo. Los perfiles de difracción fueron evaluados mediante el método de Rietveld para cuantificar la composición mineralógica de los materiales. Del análisis de los fragmentos de cerámica se determinó la presencia de fases de cuarzo y diversas arcillas. En las muestras geológicas fueron identificadas estas mismas fases, lo que sugiere que las cerámicas procederían de estos materiales geológicos. En base a estos resultados se presenta una propuesta para contrastar la composición mineralógica de muestras geológicas con la de muestras arqueológicas. Considerando que la región investigada ha probado ser uno de los asentamientos con uno de los usos más antiguos de vasijas de cerámica en la costa norte peruana, los resultados del presente estudio, junto a otros complementarios, podrían ser trascendentales, pues pueden ayudar a entender la dinámica de los antiguos pobladores en la obtención de las materias primas y producción de sus vasijas de cerámica, vitales para su alimentación y otros fines ceremoniales. Esto, a su vez, podría estar vinculado al modelo económico que se aplica actualmente en la región para épocas prehispánicas.

Palabras clave: Cerámica, arcilla, fluorescencia de rayos-X por energía dispersiva, difracción de rayos-X, método de Rietveld.

ABSTRACT

This paper presents the results of the study of archaeological materials (ceramic fragments) from the Pampa La Cruz site and geological samples from the Moche and Virú valley (north coast of Peru), with the aim of characterizing the structure of the crystallographic components that make up the matrix of said materials, using the techniques of X-ray fluorescence by dispersive energy and X-ray diffraction by the powder method. The diffraction profiles were evaluated using the Rietveld method to quantify the mineralogical composition of the materials. From the analysis of the ceramic fragments, the presence of quartz and various clays was determined. These same phases were identified in the geological samples, suggesting that the ceramics would have come from these geological materials. Based on these results, a proposal is presented to contrast the mineralogical composition of geological samples with those of archaeological samples. Considering

Autor Responsable: Elvira Zeballos-Velásquez

Fecha de envío: 17/01/2021

Fecha de aprobación: 01/02/2022

10.1590/S1517-707620220002.1304

2. REVISTA MATÉRIA. Indexada en la base de datos WEB OF SCIENCE (2020).

REVISTA MATÉRIA

ISSN 1517-7076 artículos e-12598, 2020

V.25 N.01

Caracterización arqueométrica de cuentas y cerámicas prehispánicas de Huanchaco mediante técnicas y métodos físicos

Archeometric characterization of pre-Hispanic beads and ceramics from Huanchaco by physical techniques and methods

Elvira Zeballos-Velásquez¹, Gabriel Prieto²,
Leopoldo Suescun³, Esteban Asto¹,
Frank Moya¹

¹ Laboratorio de Cristalografía. Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Calle Germán Amézcaga N° 375, Ciudad Universitaria, Lima, Lima, Perú.
e-mail: ezeballosv@unmsm.edu.pe

² Proyecto Huanchaco, Universidad Nacional de Trujillo, Av. Juan Pablo II, Trujillo, Trujillo, Perú.

³ Cryssmat-Lab / DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Av. Gral. Flores 2124, 11800, Montevideo, Montevideo, Uruguay.

e-mail: gabrielprietobur@gmail.com, leopoldo@fq.edu.uy, elvis27anis@gmail.com, moyabonifacio@gmail.com

RESUMEN

El presente estudio está referido a la caracterización de materiales arqueológicos de cuentas y cerámicas, provenientes de los sitios arqueológicos "Iglesia Colonial" y "Pampa La Cruz" de Huanchaco, respectivamente. Las cuentas de "Iglesia Colonial" fueron registradas en contextos funerarios del Periodo Chimu Inca (1450-1532 d.C.) y Colonial Temprano (1532-1650 d.C.). La importancia de estudiar este sitio radica en entender cómo se dio la ocupación humana entre la transición Inca y la llegada de los Españoles a la costa norte del Perú. En el sitio "Pampa La Cruz" fueron descubiertas tumbas conteniendo cuentas y vasijas de cerámica con la técnica decorativa del "negativo". En este trabajo fragmentos de cerámica de este sitio fueron investigados, su composición mineralógica fue determinada cualitativa y cuantitativamente. Esta información contribuiría a identificar la posible fuente de arcillas utilizadas para la preparación de las vasijas, lo que, a su vez, podría ayudar a determinar si es que las vasijas provenían de varios lugares, o si los mismos pobladores del sitio las procesaban.

La caracterización de las muestras fue realizada por la técnica de difracción de rayos X. Las medidas fueron analizadas a partir del modelamiento de la intensidad de difracción experimental, aplicando el método de Rietveld, a fin de determinar cuantitativamente el porcentaje en peso de las componentes minerales cristalinas de las muestras.

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

ABSTRACT

The present study is concerned with the characterization of archaeological materials of beads and ceramics, from the archaeological sites "Iglesia Colonial" and "Pampa La Cruz" of Huanchaco, respectively. The beads of "Iglesia Colonial" were recorded in funerary contexts of the Chimu Inca Period (1450-1532 A.D.) and Early Colonial Period (1532-1650 A.D.). The importance of studying this site lies in understanding the evolution of human occupation between the Inca transition and the arrival of the Spaniards to the north coast of Peru. In the "Pampa La Cruz" site, tombs containing beads and ceramic vessels prepared with the decorative technique of "the negative" were discovered. In this work fragments of the ceramics of this site were investigated, its mineralogical composition was determined qualitatively and quantitatively. This information would help to identify the possible source of clays used for the preparation of the vessels, which, in turn, could help determine if the vessels came from various places, or if the site's inhabitants themselves processed them.

The characterization of the samples was carried out by the X-ray diffraction technique. The measurements were analyzed by the modeling of the experimental diffracted intensity, applying the Rietveld method, in

Autor Responsable: Elvira Zeballos-Velásquez

Fecha de envío: 29/08/2019

Fecha de aprobación: 25/11/2019

10.1590/S1517-707620200001.0924

3. Encuentro Científico Internacional de Verano. Realizado en la Universidad Ricardo Palma. Enero de 2020.

Encuentro Científico Internacional 2020 de verano

Libro de resúmenes

Física

Análisis de la composición mineralógica de chaquiras y cerámicas prehispánicas de Huanchaco mediante técnicas físicas

Frank Silvester Moya Bonifacio ¹, Elvira Zeballos Velásquez ¹, Oscar G. Prieto Burmester ²

¹Laboratorio de Cristalografía. Universidad Nacional Mayor De San Marcos, Calle Germán Amézcaga 375, Lima, Perú

² Proyecto Huanchaco. Universidad Nacional de Trujillo, Av. Juan Pablo II S/N, Trujillo, Perú

Resumen

En el presente trabajo han sido investigados materiales arqueológicos y geológicos provenientes de los sitios arqueológicos "Pampa La Cruz" e "Iglesia Colonial", ubicados en el departamento de La Libertad, provincia de Trujillo, distrito de Huanchaco. Fueron investigadas muestras de chaquira de color verde y muestras geológicas del mismo color; asimismo, analizamos muestras de cerámica y muestras geológicas de arcilla. El estudio fue realizado aplicando la técnica de difracción de rayos-X convencional, por el método del polvo [1]; la reflectividad fue evaluada mediante el método de Rietveld para cuantificar la composición mineralógica de los materiales [2]. En las chaquiras, el análisis cualitativo determinó la presencia de minerales semipreciosos, como turquesa y malaquita, y fases de arcilla. La muestra geológica no presenta las fases encontradas en las chaquiras, lo que sugiere que estas últimas no procederían de la primera. Asimismo, fue determinada la composición de las muestras de cerámica, identificándose fases de arcilla. En las muestras geológicas fueron identificadas estas mismas fases, lo que induce a concluir que las cerámicas procederían de estos materiales geológicos.

Descriptor: *Chaquira, cerámica, arcilla, difracción de rayos-X, método de Rietveld.*

Abstract

In the present work, archaeological and geological materials of the "Pampa La Cruz" and "Iglesia Colonial" archaeological sites, located in the department of La Libertad, province of Trujillo, district of Huanchaco, have been investigated. Green chaquira samples and geological samples of the same color were investigated; we also analyze ceramic samples and clay geological samples. The study was carried out by applying the conventional X-ray diffraction technique, using the powder method [1]; the reflectivity was evaluated by the Rietveld method to quantify the mineralogical composition of the materials [2]. In the chaquiras, the qualitative analysis determined the presence of semi-precious minerals, such as turquoise and malachite, and clay phases. The geological sample does not present the phases found in the chaquiras, which suggests that the latter would not come from the first. Likewise, the composition of the ceramic samples was determined, identifying the clay phases. These same phases were identified in the geological samples, which leads us to conclude that the ceramics would come from these geological materials.

Keywords: *Chaquira, ceramics, clay, X-ray diffraction, Rietveld method.*

Referencias

- [1] Moore, M. M., Reynolds Jr., R. C. X ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2nd. Ed. Oxford University Press, Oxford 378 (1997).
- [2] Rodríguez-Carvajal, J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Abstracts, p. 127, Toulouse, 1990.

Email: moyabonifacio@gmail.com, ezeballosv@unmsm.edu.pe, gabrielprietobur@gmail.com

4. Encuentro Científico Internacional de Invierno. Realizado en la Universidad Ricardo Palma. Agosto de 2019.

Encuentro Científico Internacional 2019 de invierno

Libro de resúmenes, julio 2019

Física

Determinación cualitativa y cuantitativa de la composición de cerámicas arqueológicas por difracción de rayos X y refinamiento Rietveld

Frank Silvester Moya Bonifacio¹, Elvira Zeballos Velásquez¹, Oscar G. Prieto Burmester²

¹ Laboratorio de Cristalografía. Universidad Nacional Mayor De San Marcos, Calle Germán Amézaga 375, Lima, Perú

² Proyecto Huanchaco. Universidad Nacional de Trujillo, Av. Juan Pablo II S/N, Trujillo, Perú

Resumen

Presentamos resultados de la investigación de materiales arqueológicos y geológicos provenientes del sitio "Pampa La Cruz", ubicado en el departamento de La Libertad, provincia de Trujillo, distrito de Huanchaco. El sitio se encuentra sobre la terraza marina al borde del cauce seco de la desembocadura de uno de los ramales de la Quebrada del León y a escasos 200 metros de la orilla del mar. Se trata de un asentamiento con una rica estratigrafía que cubre casi 1,700 años de ocupación humana ininterrumpida. Fueron analizadas muestras de cerámica y muestras geológicas de arcilla, para determinar su composición y la procedencia de las primeras. El estudio fue realizado aplicando la técnica de difracción de rayos-X por el método del polvo [1]; la reflectividad fue evaluada mediante el método de Rietveld [2] para cuantificar la composición mineralógica de los materiales. En las muestras de cerámica fueron identificadas fases de arcilla; estas mismas fases fueron identificadas en las muestras geológicas, lo que induce a concluir que la materia prima para preparar las cerámicas procederían de estos materiales geológicos.

Descriptores: *Cerámica, arcilla, difracción de rayos-X, método de Rietveld.*

Abstract

We present the results of the investigation of archaeological and geological materials of the site "Pampa La Cruz", located in the department of La Libertad, province of Trujillo, district of Huanchaco. The site is located on the marine terrace on the edge of the dry channel of the mouth of one of the branches of the Quebrada del León and only 200 meters from the seashore. It is a settlement with a rich stratigraphy covering almost 1,700 years of uninterrupted human occupation. The ceramic samples and the geological samples of clay were analyzed to determine their composition and the origin of the former. The study was carried out applying the technique of X-ray diffraction using the powder method [1]; The reflectivity was evaluated by the Rietveld method [2] to quantify the mineralogical composition of the materials. In the ceramic samples, clay phases were identified; These same phases were identified in the geological samples, which leads us to conclude that the raw material to prepare the ceramics would come from these geological materials.

Keywords: *Ceramic, clay, X-ray diffraction, Rietveld method.*

Referencias

- [1] M. M Moore, R. C Reynolds, X ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, (Oxford University Press, Oxford, 1997), 2 Ed., p 378.
- [2] J Rodriguez-Carvajal, "Fullprof: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis," Abstract of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France, 1990, p. 127.

E-mail: moyabonifacio@gmail.com, ezeballosv@unmsm.edu.pe, gabrielprietobur@gmail.com

5. XVII Encuentro Científico Internacional de Invierno. Realizado en la Universidad Ricardo Palma. Agosto de 2018.

Encuentro Científico Internacional 2018 de invierno

Libro de resúmenes

Caracterización de muestras arqueológicas y geológicas por difracción de rayos-X

Frank Silvester Moya Bonifacio, Elvira Zeballos Velásquez

Laboratorio de Cristalografía. Universidad Nacional Mayor De San Marcos. Calle Germán Amézaga 375, Lima, Perú

Resumen

Muestras arqueológicas (cerámicas) y geológicas, provenientes del sitio arqueológico "Pampa La Cruz", fueron evaluadas por difracción de rayos X convencionales [1], a fin de determinar su composición mineralógica y la procedencia de las arcillas para la producción de las cerámicas. El sitio está ubicado en el departamento de la Libertad en la zona sur de Huanchaco, sobre la terraza marina al borde del cauce seco de la desembocadura de uno de los ramales de la Quebrada del León y a escasos 200 metros de la orilla del mar. Se trata de un asentamiento con una rica estratigrafía que cubre casi 1700 años de ocupación humana ininterrumpida. Fases de arcilla y otros minerales fueron identificados en los materiales, a partir de la evaluación de la reflectividad por métodos analíticos y computacionales [2].

Descriptor: *Cerámica, arcilla, difracción de rayos-X*

Abstract

Archaeological (ceramics) and geological samples, from the "Pampa La Cruz" archaeological site, were evaluated by conventional X-ray diffraction [1], in order to determine their mineralogical composition and the origin of the clays for the production of the ceramics. The site is located in the department of La Libertad in the southern zone of Huanchaco, on the marine terrace on the edge of the dry channel of the mouth of one of the branches of the Quebrada del León and just 200 meters from the seashore. It is a settlement with a rich stratigraphy that covers almost 1700 years of uninterrupted human occupation. Phases of clay and other minerals were identified in the materials, from the evaluation of reflectivity by analytical and computational methods [2].

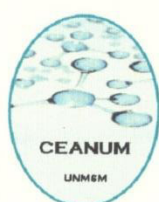
Keywords: *Ceramic, clay, X-ray diffraction*

Referencias

- [1] Moore, M. M., Reynolds Jr., R. C. X ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2nd. Ed. Oxford University Press, Oxford 378 (1997).
- [2] J.N. Mendoza. Tesis para optar Título Profesional de Licenciado en Física , UNMSM, 1998.

E-mail: moyabonifacio@gmail.com, ezaballosv@unmsm.edu.pe, gabrielprietobur@gmail.com

6. III Encuentro de Física concurso de crecimiento de cristales. Evento organizado por el Grupo de Investigación Cristalografía, Edafología, Arqueometría y Nuevos Materiales (CEANUM). Agosto del 2019.



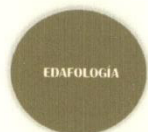
UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
GRUPO DE INVESTIGACIÓN CEANUM

CERTIFICADO



Otorgado a:

FRANK SILVESTRE MOYA BONIFACIO




Por su participación en calidad de **PONENTE** en el **III ENCUENTRO DE FÍSICA - CONCURSO DE CRECIMIENTO DE CRISTALES**, con el tema **“ANÁLISIS DE MUESTRAS ARQUEOLÓGICAS Y GEOLÓGICAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y REFINAMIENTO RIETVELD”**, evento organizado por el Grupo de Investigación CEANUM, realizado el 22 y 23 de Octubre de 2019.



Mg. **Máximo Poma T.**
Facultad de Ciencias Físicas
Decano

Ciudad Universitaria, 23 de Octubre de 2019.


Dra. **Elvira L. Zeballos V.**
Comisión Organizadora
Coordinadora

7. **II Encuentro de Física.** Evento organizado por el grupo de Investigación Cristalografía, Edafología, Arqueometría y Nuevos Materiales (CEANUM). Agosto del 2018.



8. Proyecto desarrollado en el Laboratório Nacional de Luz Síncrotron Campinas-Brasil. Del 3 al 7 de abril del 2018.

“Archaeometric study of the composition and provenance of pre-Hispanic ceramic applying X-ray diffraction”.

05/04/2018

https://sauonline.lnls.br/duo/duo_view_permanence.php?VISITID=4188


CNPEM
Centro Nacional de Pesquisa
em Energia e Materiais




SAU - SERVIÇOS DE APOIO AOS USUÁRIOS

DECLARAÇÃO

Declaramos para os devidos fins que FRANK SILVESTER MOYA BONIFACIO esteve no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS, entre os dias 03/04/2018 a 07/04/2018 realizando medidas como pesquisador(a) pela proposta de pesquisa abaixo:

Proposta de Pesquisa	Título	Data de Realização
XPD-20170636	ARCHAEOLOGICAL STUDY OF THE COMPOSITION AND PROVENANCE OF PRE-HISPANIC CERAMICS APPLYING X-RAY DIFFRACTION	03/04/2018 a 07/04/2018

Atenciosamente,



Serviços de Apoio aos Usuários

O LNLS integra o Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), Organização Social qualificada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC)
Campus: Rua Giuseppe Máximo Scalfaro, 10.000 - Polo II de Alta Tecnologia - Caixa Postal 6192 - 13083-

https://sauonline.lnls.br/duo/duo_view_permanence.php?VISITID=4188