

2 ej.  
17

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE CIENCIAS



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

ESTUDIO DE ARCILLAS  
TRATADAS TERMICAMENTE  
POR MEDIO DE  
ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

TESIS PROFESIONAL  
CARRERA: FÍSICO.  
SERGIO CRUZ CONTRERAS

méxico, d.f.

1986

BIBLIOTECA CENTRAL



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# I N D I C E

	página		página
I. Introducción . . . . .	6	ANEXO 2. EFECTO MOSBAUER.	
II. Composición de las Arcillas Estudiadas . . . . .	9	A. Introducción . . . . .	48
III. Preparación de la Muestra Para Obtener su Espectro Mossbauer . . . . .	10	B. Antes de Mossbauer . . . . .	48
IV. Tiempo de Calentamiento . . . . .	12	C. Trabajo de Mossbauer . . . . .	51
V. Atmósfera de Calentamiento . . . . .	14	REFERENCIAS . . . . .	52
1. Arcillas sin Calentar . . . . .	16	ANEXO 3. ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER.	
2. Arcillas Calentadas . . . . .	16	Introducción. . . . .	53
2.A. Arcillas Calentadas en Atmósfera Oxidante. . . . .	16	1. Espectroscopía por Absorción Resonante. Espectro de Absorción . . . . .	53
2.B. Arcillas Calentadas en Atmósfera Reductora . . . . .	17	2. Espectroscopía Mossbauer . . . . .	54
3. Discusión . . . . .	17	2.A. Espectro de Absorción Mossbauer . . . . .	55
VI. Estudio Mossbauer de el Efecto del Contenido de Calcio en las Transformaciones que Experimenta el Fe en Arcillas Calentadas. . . . .	18	2.B. Parámetros Mossbauer. . . . .	57
1. Preparación de las Muestras. . . . .	18	2.B.a. Interacción Cuadrupolar Eléctrica y Corrimiento Isomérico para la Transición $3/2 \rightarrow 1/2$ en Fe. . . . .	58
1.a. Arcillas Naturales con Ca . . . . .	18	2.B.b. Corrimiento isomérico, Desdoblamiento Cuadrupolar e Interacción Magnética de la Transición $3/2 \rightarrow 1/2$ en Fe. . . . .	58
1.b. Arcillas Naturales sin Ca . . . . .	19	2.C. Importancia de los Parámetros Mossbauer. . . . .	59
2. Resultados Experimentales . . . . .	19	3. Aspecto Experimental de la Espectroscopía Mossbauer . . . . .	60
2.a. Arcillas con Ca sin Calentar . . . . .	19	REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFIA . . . . .	61
2.b. Arcillas Naturales con Ca Calentadas. . . . .	20	ANEXO 4. A. ESTRUCTURA DE LOS MINERALES ARCILLOSOS.	
2.c. Arcillas Descalcificadas sin Calentar. . . . .	23	B. TRANSFORMACIONES QUE EXPERIMENTAN LAS ARCILLAS AL CALENTARSE.	
2.d. Arcillas Descalcificadas Calentadas . . . . .	24	A. Estructura de los Minerales Arcillosos. . . . .	62
2.e. Discusión y Conclusiones . . . . .	27	1. Grupo de la Smectita . . . . .	63
BIBLIOGRAFIA. . . . .	31	2. Grupo del Caolín. . . . .	64
ANEXO 1: Interacciones Electromagnéticas del Núcleo Atómico con las Cargas Externas que lo Rodean.		3. Grupo de la Illita. . . . .	64
Introducción . . . . .	32	B. Transformaciones que Experimentan las Arcillas al Calentarse . . . . .	65
A. Corrimiento Isomérico . . . . .	33	1: Minerales Arcillosos Calentados. . . . .	65
B. Desdoblamiento Cuadrupolar Eléctrico . . . . .	37	2. Minerales No-Arcillosos Calentados. . . . .	67
C. Efecto Zeeman Nuclear . . . . .	46	REFERENCIAS . . . . .	67
REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFIA. . . . .	47		

---

# ESTUDIO DE ARCILLAS TRATADAS TERMICAMENTE POR MEDIO DE ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

---



---

## I. INTRODUCCION

Entre los objetos de fabricación humana más antiguos y más útiles están los fabricados con arcillas y sometidos a calentamiento. Numerosas culturas A.C. estuvieron en posesión de un conocimiento tecnológico bastante desarrollado en cuanto al método de fabricar cerámicas; conocimiento que les permitió seleccionar y tratar adecuadamente la arcilla tanto como resolver algunos problemas relacionados con el calentamiento de la arcilla, como son: construcción de hornos, temperatura y atmósfera del horno, tiempo de calentamiento, Etc.; sin embargo, comprender en términos fundamentales las complejas transformaciones químicas y mineralógicas que se inducen en una arcilla al calentarla no se ha logrado hasta ahora.

*Definición de Arcilla.*

En las ciencias de la tierra una *arcilla* se define<sup>2</sup> en términos del tamaño de sus partículas. El término *partícula* se usará para designar entidades físicas con frontera definida cuyo diámetro sea del orden de micrones o partes de él. Hechas las

---

anteriores aclaraciones, una arcilla será aquella fracción de tierra cuyas partículas tengan un diámetro menor de 40 000 Å (aproximadamente 2 micras).

*Composición de Las Arcillas Naturales*

Mineralógicamente, una arcilla natural está formada por un lado, de los llamados "minerales arcillosos", entre los cuales se encuentran: Montmorillonita, Caolinita, Anfibol, Illita, Nontronita, Beidolita, Saponita, Vermiculita, Etc.; y por otro, de compuestos a los cuales, a falta de mejor nombre, llamaremos "no-arcillosos", entre los cuales suelen estar: óxidos de Hierro, feldespatos, carbonatos, sulfatos, Etc..

*Minerales Arcillosos Calentados*

Al calentar una arcilla, los diferentes átomos, o grupos de ellos se afectarán en forma diferente, dependiendo de si se encuentran en el mineral arcilloso o fuera de él. Los minerales arcillosos (químicamente puros) y los cambios que experimentan al calentarse, han sido ampliamente estudiados<sup>1</sup>. En éste estudio se han utilizado diversas metodologías: análisis térmico diferencial, difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja, y más recientemente la espectroscopía Mossbauer, Etc.. Estos estudios han establecido como ciertos algunos hechos, como son : antes de los 100°C el mineral arcilloso pierde el agua que ha absorbido y que se retiene entre las láminas que lo forman; entre los 500 y 800°C -aproximadamente- el mineral arcilloso pierde iones OH (agua estructural) y en consecuencia hay una "modificación" en la estructura del mineral arcilloso, que en algunos casos puede llegar a la destrucción completa; alrededor de los 900°C tiene lugar la "formación de nuevas fases", -cuarzo, estantita, mulita, cristobalita, Etc.; alrededor de los 1500°C tiene lugar el proceso de "vitrificación" y finalmente, aproximadamente a los 1700°C el mineral arcilloso se funde. Podemos pues decir, que en cuanto a los minerales arcillosos corresponde, el efecto de calentarlos se traduce, básicamente a : pérdida de agua absorbida, pérdida de agua estructural, formación de nuevas fases, vitrificación y fusión.

*Compuestos No-Arcillosos Calentados*

En general, se conoce lo que le ocurre a los sulfatos, carbonatos, compuestos de Hierro, Etc., al calentarse. Se sabe que algunos se oxidan, otros se descomponen.

*Arcillas Naturales Calentadas*

Pero, a los efectos que el calentamiento tiene en una arcilla natural, tal como se obtiene del yacimiento, no se le ha puesto mucha atención. Y es que el problema es complicado, y hay, al menos, dos interrogantes que se tendrían que contestar para tener un "entendimiento cabal" de éstos efectos : (1) cómo influyen las condiciones -rapidez, tiempo, atmósfera, Etc.- del calentamiento ?; (2) qué papel desempeñan durante éste proceso los minerales no-arcillosos, tales como el cuarzo, feldespatos, carbonatos, Etc.?

*El Fe en Las Arcillas y La Espectroscopía Mossbauer*

Como anteriormente mencionamos, el Fe se encuentra en forma de óxidos unidos a las partículas de arcillas, existiendo también como ión sustitucional<sup>2</sup> en los sitios tetraédricos y octaédricos de los minerales arcillosos. Siendo uno de los isótopos del Fe, el Fe-57, un núcleo apropiado para la espectroscopía Mossbauer<sup>3</sup> es factible estudiar algunos aspectos de ellas, como veremos más adelante, con ésta metodología.

La introducción de la espectroscopía Mossbauer en el estudio de las arcillas<sup>4</sup>, como técnica analítica, es la más reciente, y ha sido ampliamente utilizada en los últimos años<sup>5</sup>. Desde el punto de vista de la espectroscopía Mossbauer, el aspecto de la composición de la arcilla que es relevante, es la posibilidad de que en la arcilla exista hierro: si en la arcilla no hay hierro -o algún otro "elemento Mossbauer"- nuestro sistema Mossbauer no tiene nada que hacer. En general, ¿se pueden estudiar las transformaciones que experimentan las arcillas al calentarse, por medio de la espectroscopía Mossbauer? No todas, sólo algunas: Es más, ninguna metodología es capaz de estudiar, por sí sola, LAS TRANSFORMACIONES, -así, en plural- que experimenta una arcilla al calentarse. Pero, ¿qué aspectos de tales transformaciones se "pueden" estudiar por Mossbauer? La respuesta, en nuestro caso, es : las que tengan que ver con el hierro. Se sabe -como se dijo anteriormente- que el hierro se puede encontrar en las arcillas bajo dos formas: como ión sustitucional en los minerales arcillosos y

en forma de partículas de óxido. En consecuencia, nuestro estudio podrá ser en las transformaciones que experimenten éstos dos tipos de fierros. Por lo anterior, se puede pensar en dos grandes grupos de cambios: (a) cambios que experimenta el fierro estructural y, (b) cambios que experimenta el fierro en forma de óxido.

Como se mencionó líneas arriba, las transformaciones que experimenten los distintos tipos de fierros, presentes en las arcillas naturales, se deberán a: las características propias de la arcilla y al tratamiento térmico a que se someta, en lo que a la arcilla concierne, uno de los factores importantes es su composición; en cuanto al tratamiento térmico, aspectos como: atmósfera de calentamiento, temperatura de calentamiento, tiempo de calentamiento, rapidez de calentamiento, rapidez de enfriamiento, Etc., son factores que influyen en los cambios que resienten los compuestos de fierro.

En Arqueología, el estudio de las cerámicas juega un papel importante. De éste estudio es factible deducir -hasta cierto punto- los nexos comerciales, influencias culturales y tecnología utilizada, entre otros aspectos, que han sido estimados como indicadores del desarrollo alcanzado por las culturas antiguas. Se han hecho intentos por establecer, con la ambigüedad posible, la temperatura de cocción<sup>8</sup>, el tipo de horno utilizado<sup>9</sup>, el proceso de decoración<sup>10</sup>, Etc., de una cerámica.

Estos estudios se han efectuado utilizando las técnicas más variadas: Fluorescencia de rayos X<sup>11</sup>, Microscopía Electrónica<sup>12</sup>, Activación Neutrónica<sup>13</sup>, Termoluminiscencia<sup>14</sup>, Absorción Atómica<sup>15</sup>, y la más usual de todas, Difracción de Rayos X. La introducción de la Espectroscopía Mossbauer en el estudio de restos arqueológicos es una de las más recientes adiciones a las técnicas analíticas y, durante los últimos 20 años, se ha utilizado ampliamente<sup>16</sup>.

Este trabajo responde, en mínima parte, a necesidades planteadas al aplicar la Espectroscopía Mossbauer a problemas arqueológicos. En él, se utiliza la espectroscopía Mossbauer para aproximarse a las transformaciones que experimenta una arcilla natural al calentarse. Este trabajo no pretende llegar a una comprensión cabal de las transformaciones que ocurren en una arcilla natural al calentarla. Corresponde a una parte de un proyecto más amplio que existe en el Lab. de Fís. Atómica y Molecular de la Fac. de Ciencias de la UNAM y que ya con anterioridad ha producido otros trabajos<sup>16,17,18,19</sup> en ésta dirección. Con ese ánimo, en éste trabajo se abordan aspectos como son:

- procedimiento de preparación de la muestra de arcilla natural, para obtener el "mejor" espectro Mossbauer;
- efecto del tiempo de calentamiento de la arcilla;
- efecto de la atmósfera del horno en el calentamiento de la arcilla;
- estudio de 4 arcillas naturales, sin calentar y calentadas a 200, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000°C en atmósfera oxidante;
- estudio de las cuatro arcillas anteriores a quienes se les extrajo los compuestos de Calcio, sin calentar y calentadas a las mismas temperaturas y en atmósfera oxidante.

La espectroscopía Mossbauer, fundada en el efecto del mismo nombre, permite medir la energía de interacción entre un núcleo atómico y cargas eléctricas que lo rodean. Es la razón por la cual el Anexo 1 trata de las interacciones entre el núcleo atómico con las cargas eléctricas que se encuentren en su vecindad, el Anexo 2 es una breve descripción del Efecto Mossbauer, el Anexo 3 describe la espectroscopía Mossbauer. Debido a que el trabajo se realizó con arcillas naturales, en el Anexo 4 se presenta por un lado, la estructura de los minerales arcillosos y por otro, las transformaciones que experimenta una arcilla natural al calentarla.

La Arqueología y la  
espectroscopía  
Mossbauer

Objetivo de Este  
trabajo

Anexo a éste trabajo.

# III. COMPOSICION DE LAS ARCILLAS ESTUDIADAS

Se utilizaron cuatro arcillas diferentes provenientes de Nochixtlán -Estado de Oaxaca-. Estas arcillas están enlistadas en la TABLA 1, junto con su composición elemental para los seis elementos más importantes

TABLA 1. COMPOSICION MINERALOGICA DE LAS ARCILLAS ESTUDIADAS.

ARCILLA TIPO	CONSTITUYENTES* (%)					
	M	CUAR	CAL	F	MIC	H
3	a**	a	r	a	-	m
8	a	a	r	a	-	m
11	a	a	a	m	m	m
12	a	a	a	m	-	-

\*En ésta Tabla M, CUAR, CAL, F, MIC y H significan Montmorillonita, Cuarzo, Calcita, Feldespatos, Mica, y Hematita respectivamente.  
\*\*a, r, m significa: abundante (>30%), regular (>15% <30%), menor (>5% <15%).

determinados por análisis químico cuantitativo. La TABLA 2 registra la

TABLA 2. COMPOSICION QUIMICA DE LAS ARCILLAS ESTUDIADAS.

ARCILLA TIPO	CONSTITUYENTES (% como óxidos)						
	C	Fe	Al	Si	K	Na	Ca
3	11.52	2.80	11.66	58.00	2.65	1.48	9.57
8	11.38	2.60	11.13	50.20	2.65	1.48	12.71
11	11.62	3.10	10.60	40.00	2.10	0.77	17.47
12	11.40	2.70	9.54	47.00	2.18	0.94	16.07

composición mineralógica obtenida por difracción de rayos X para cada arcilla\*.

\* Se agradece al Instituto de Investigación de Materiales de la UNAM el haber proporcionado las muestras de arcillas con las que se realizó éste trabajo, haber efectuado los estudios químicos y los análisis de difracción por rayos X.

### III. PREPARACION DE LA MUESTRA PARA OBTENER SU ESPECTRO MOSSBAUER.

Dadas las características de la fuente radiactiva utilizada, los únicos núcleos que son sensibles a la radiación gamma de 14.4 Kev son los núcleos de hierro. De lo anterior, al obtener por espectroscopía Mossbauer el espectro de absorción de una muestra cualquiera, éste se deberá única y exclusivamente a núcleos de hierro.

**RADIACION QUE FORMA EL ESPECTRO.** El espectro experimental -de absorción- que se obtiene se debe a la radiación que llega al detector. Sin embargo, esta radiación puede tener orígenes diversos, como son:

- radiación reemitida -después de haber sido absorbida- en dirección al detector,
- radiación que es "dispersada" pero no absorbida y que llega al detector,
- radiación que "atravesara" la muestra llegando directamente de la fuente al detector.

Hay que hacer notar que la cantidad de radiación que llega al detector no es igual a la que llega de la fuente a la muestra, debido a que hay pérdidas de radiación por:

- radiación que es "reemitida" pero no dentro del ángulo sólido determinado por el absorbedor y la ventana del detector,
- radiación que llega a la muestra y que no es absorbida puede ser "dispersada" fuera del ángulo conveniente para llegar al detector.

Analizamos las influencias que tienen en la formación del espectro los distintos tipos de radiaciones. Con la radiación "no dispersada" no hay dificultad, ya que siempre llegará al detector con energía variable pero fija, variable, en el sentido de que su valor será el que tenga la radiación emitida por la fuente, que es variable dentro de un intervalo; fija, en el entendido de que ésta radiación, al no interaccionar con átomos de la muestra, su energía (que es la energía con la que la fuente la emite) no será modificada. En contraste, con la radiación "dispersada" hay dificultades, ya que llegará al detector con energías que dependerán de la magnitud de tal dispersión, y esto tendrá un efecto negativo -por su variabilidad- en la formación del espectro. Por esta razón, al obtener un espectro de cierta muestra es conveniente eliminar, en lo posible, las fuentes de dispersión de la radiación. Una de tales fuentes es sin duda, los núcleos, átomos o grupos de ellos diferentes al Hierro.

Por lo que vimos anteriormente, las arcillas naturales utilizadas, TABLA 1, son una mezcla de "minerales arcillosos": montmorillonita, mica, anfibol,

Etc., "compuestos de hierro": hematita; y además compuestos que no son ninguno de los anteriores y que denominaremos "compuestos no-arcillosos": calcita, feldspatos, cuarzo, Etc.. Debido a que ante efectos mecánicos las diferentes componentes de la arcilla exhiben variados grados de dureza, el tamaño de las partículas de polvo no será homogéneo. En este sentido, se analizó el efecto que sobre el espectro Mossbauer de una arcilla tienen algunos métodos de homogeneización. La arcilla utilizada para este estudio fué la -12. Varios métodos se podrían utilizar. Uno de ellos sería el que utilizan los alfareros en la selección de su barro y que consiste en moler y tamizar la arcilla, después dejarla reposar en agua algunos días con el fin de que las partículas gruesas decanten y quedarse sólo con la parte de arcilla que queda en la superficie. Este método, si bien elemental, tiene su justificación en la solubilidad y en la diferente densidad que tienen las componentes de la arcilla natural en relación al agua. Otra forma de homogeneizar la muestra, en el tamaño de sus partículas, es lavarla con exametafosfato de sodio, cuyo efecto en la arcilla es disgregar las partículas.

Cuatro procedimientos fueron practicados y son los siguientes:

- molido y tamizado,
- molido, tamizado y decantado,
- molido, tamizado y lavado con exametafosfato de sodio,
- molido, tamizado, decantado y lavado con exametafosfato de sodio;

el molido se efectuó en mortero, el tamizado con una malla de 0.074 mm y el decantado fué durante dos días en agua destilada.

La FIGURA 1 exhibe los espectros que se obtuvieron para muestras de la arcilla 12 sometida a los tratamientos arriba mencionados. A cada espectro se le ajustó un patrón hiperfino magnético y dos dobletes paramagnéticos. Los valores de los parámetros para cada uno de los patrones se muestra en la TABLA 3.

Pero veamos, ¿qué criterios vamos a utilizar para decidir, si de los cuatro procedimientos de homogeneización utilizados, hay uno que sea mejor?. Dos criterios vamos a utilizar: "observar a simple vista" -los espectros y ver si hay diferencia en cuanto a su definición; será mejor aquel que este más claramente definido. El otro criterio atenderá al valor de los parámetros calculados: será mejor aquel que de lugar a un parámetro de mayor precisión.

Antes de seguir adelante voy a referirme con bre

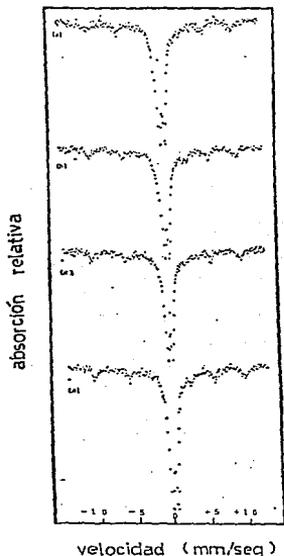


FIGURA 1. ESPECTROS MOSSBAUER DE MUESTRAS DE ARCILLA TIPO 12 PREPARADAS DE DIFERENTES FORMAS.

(a) MOLIDA Y TAMIZADA; (b) MOLIDA, TAMIZADA Y DECAN-  
TADA; (c) MOLIDA, TAMIZADA Y LAVADA CON EXAMETAFO-  
FATO DE SODIO; (d) MOLIDA, TAMIZADA, DECAN-  
TADA Y LAVADA CON EXAMETAFOFATO DE SODIO.

vedad, a dos errores que influyen en la precisión de los parámetros calculados. Uno es experimental, el otro es estadístico. El primero tiene que ver con las mediciones realizadas para obtener los datos, el segundo con el tratamiento matemático a que se someten tales datos y es igualmente válido, en general, para todo este trabajo.

Los datos experimentales del espectro Mossbauer se pueden representar gráficamente. Esta representación es un conjunto de puntos cuyas coordenadas son: una velocidad y un cierto número de cuentas. Tanto la velocidad como el número de cuentas son magnitudes medidas. En consecuencia, deben tener cierto error. Error que depende del procedimiento seguido en su medición. Tomando en cuenta éstos dos errores, cada punto del espectro se vería más o menos de la siguiente forma  $\pm$ , en donde el segmento horizontal representa el error en la medición de la velocidad, y el vertical el error en el número de cuentas. El error experimental, al que se hace referencia líneas arriba es el error en la velocidad.

¿Cuál es el error experimental en la velocidad? Como se dijo anteriormente, éste depende del procedimiento de medición. Miremos pues, sin entrar en complicaciones técnicas, como es éste procedimiento. La velocidad de que se habla, es la velocidad con la cual se mueve la fuente radiactiva. En nuestro caso, debido a que la fuente se mueve con aceleración constante, la velocidad varía proporcionalmente entre el valor cero y un valor  $V_{MAX}$ . Por consiguiente, la velocidad del fotón emitido por la fuente radiactiva es comprendida dentro de éste intervalo y hay en teoría un número infinito de ellas. Como no es posible medir este número infinito de velocidades, lo que se hace es dividir éste intervalo en un cierto número de subintervalos iguales y asociarle a cada uno de tales

TABLE 3. PARAMETROS HIPERFINOS DERIVADOS DE LOS ESPECTROS MOSSBAUER DE MUESTRAS DE ARCILLA TIPO 12 PREPARADAS DE DIFERENTES FORMAS. EL CORRIMIENTO ISOMERICO ( $\delta$ ) ES CON RESPECTO AL FE METALICO.

TRATAMIENTO*	I**		II		III		H K G
	$\delta$ mm/seg	$(e^2qQ/4)$ mm/seg	$\delta$ mm/seg	$(e^2qQ/4)$ mm/seg	$\delta$ mm/seg	$(e^2qQ/4)$ mm/seg	
a	$0.33 \pm 0.04$	$0.60 \pm 0.05$	$1.34 \pm 0.04$	$2.63 \pm 0.05$	$0.34 \pm 0.04$	$-0.05 \pm 0.04$	$502 \pm 2$
b	$0.32 \pm 0.04$	$0.62 \pm 0.05$	$1.36 \pm 0.04$	$2.73 \pm 0.05$	$0.40 \pm 0.04$	$-0.31 \pm 0.04$	$504 \pm 2$
c	$0.34 \pm 0.04$	$0.62 \pm 0.05$	$1.36 \pm 0.04$	$2.66 \pm 0.05$	$0.39 \pm 0.04$	$-0.16 \pm 0.04$	$506 \pm 2$
d	$0.37 \pm 0.04$	$0.61 \pm 0.05$	$1.28 \pm 0.04$	$2.42 \pm 0.05$	$0.41 \pm 0.04$	$-0.16 \pm 0.04$	$505 \pm 2$

\*a; molido y tamizado; b; molido, tamizado y decantado; c; molido, tamizado y lavado con exametafosfato de sodio; d; molido, tamizado, decantado y lavado con exametafosfato de sodio.

\*\*I, II y III corresponden a los patrones paramagnéticos férrico y ferroso y a la estructura magnética, respectivamente.

subintervalos, en forma lineal, una única velocidad. De esta manera, a los fotones que tengan velocidad comprendida dentro de un subintervalo, se les asocia solo una velocidad, aquella que corresponda al subintervalo en que se encuentren. En consecuencia, el error experimental que se comete al medir la velocidad de los fotones, es la mitad de lo que mida uno de los subintervalos. Para obtener los espectros de la FIGURA 1 se utilizó una velocidad máxima de 11 mm/seg y se dividió este intervalo, como en todo este trabajo, en 127 partes iguales, dando un error experimental de 0.04 mm/seg.

Vemos ahora el error estadístico. Este error tiene su origen en el ajuste que se hace de los datos experimentales. Cuando se hace el ajuste, se toma en cuenta sólo la posición de los puntos en la gráfica, sin considerar los errores que están posiciones tienen. Al hacer el ajuste pues, nos olvidamos del error experimental. El error que se tenga al buscar la mejor curva -repito, diferente del experimental- que corresponda a los datos, será de carácter matemático, no físico y dependerá de en que tanto el espectro ajustado reproduzca el espectro experimental. Entre mas sean los puntos experimentales que pasen lo mas cerca posible del espectro ajustado, el ajuste será mejor. En general, en los ajustes realizados en este trabajo el error estadístico esta en la tercera cifra decimal.

En la mayor parte de los ajustes realizados en este trabajo el error en la velocidad es, aproximadamente, cuarenta veces el error estadístico. Por lo tanto, al calcular los parámetros Mossbauer, en muchos casos el error debido al ajuste fué despreciado. Los errores registrados en la TABLA 3 -como en todas las tablas que aparecen en este trabajo, registra el error mas grande posible: el debido a la medición en la velocidad ó al debido a esta medición junto con el error de ajuste.

Después de ésta siempre no muy breve digresión sobre los errores, volvamos a nuestro problema original. Estábamos en que dos iban a ser los criterios que utilizáramos para decidir si de los cuatro procedimientos seguidos al preparar la muestra, había uno mejor. Uno va a ser "visual" otro atenderá al valor de los parámetros calculados. DE ACUERDO AL PRIMERO, NO ES POSIBLE AFIRMAR LA SUPERIORIDAD DE UN PROCEDIMIENTO SOBRE LOS DEMÁS. LOS CUATRO SE VEN "MAS O MENOS" IGUALES. Si se observa la TABLA 3 se notará que, en general, las diferencias en los parámetros calculados se encuentran en la segunda cifra decimal, lo cual coincide con el error del parámetro calculado.

Esto, lo único que quiere decir, es que, en general, el valor de los parámetros se encuentra dentro de un mismo intervalo, y que si muestran diferencias, esas pueden ser achacadas más a errores experimentales que a la forma de preparar la muestra. Y, EN CONCLUSIÓN, PODEMOS DECIR, QUE CON RESPECTO AL SEGUNDO CRITERIO, PARA LOS PROPOSITOS DE LA ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER ES IRRELEVANTE LA FORMA EN LA CUAL SE PREPARE LA MUESTRA Y A LO LARGO DE ESTE TRABAJO LA FORMA DE PREPARAR LA MUESTRA SERA LA MAS SIMPLE: MOLER LA ARCILLA Y TAMIZARLA CON UNA MALLA DE 0.074 mm.

#### IV. TIEMPO DE CALENTAMIENTO.

De alguna manera los átomos o grupos de ellos están "amarrados" unos con otros en todos los compuestos. Estos "amarras" serán unos más fuertes que otros, dependiendo fundamentalmente de dos razones: propiedades de los átomos o grupos de ellos, y geometría en que se encuentren. Sin embargo, estos enlaces se pueden alterar. Romperlos o simplemente "aflojarlos" son formas de alterar los enlaces.

Es claro que en una arcilla natural aparecen enlaces de características diferentes. Lo que mantiene unido a los iones OH, no tiene, en principio, porque ser igual a lo que retiene al ión  $Fe^{3+}$  dentro de la misma estructura.

Una forma de alterar los enlaces es calentando una sustancia. Consecuente con lo anterior, no parece una peregrina la idea de que si se ha de aplicar calor para modificar los enlaces éste tendrá que ser en cantidades diferentes para enlaces también distintos. Imaginémonos por un momento que hemos ordenado "todos" los diferentes enlaces existentes entre los átomos que hay en una arcilla natural, en orden creciente a la cantidad de calor necesario para "modificar" las características iniciales de estos enlaces. Cuando a la arcilla natural se le aplique una cantidad  $Q$  de calor, es de esperarse que los enlaces que necesitan una cantidad igual o menor a  $Q$  para modificarse, lo harán, y aquellos que necesitan una cantidad mayor permanecerán sin alteración.

En resumen: cuando se le suministra calor a una sustancia se producen alteraciones en los enlaces que mantienen unidos a los átomos o grupos de ellos. Puede que éstos enlaces se lleguen a romper o simplemente "se aflojen". Al romperse los enlaces y quedar en libertad iones, electrones, protones, Etc., estos no pueden permanecer indefinidamente en libertad y, en

consecuencia, tenderán a recombinarse, tal vez en otro órden, y darán origen a compuestos en general diferentes de los originales. Los detalles precisos en cuanto a: órden en el rompimiento y en la recombinación, energías involucradas en éstos procesos no se conocen con exactitud para el caso de las arcillas naturales.

Uno de los aspectos del calentamiento de las arcillas en donde ha habido algo de dispersión es en el tiempo durante el cual se ha calentado. Algunos lo han hecho durante una hora<sup>20,21,22</sup>, otros durante tres<sup>23</sup>, otros durante cinco<sup>23</sup> y se da el caso de un mineral arcilloso calentado durante setenta horas<sup>3</sup> (GRIM, 1968, Pág. 309). Se afirma<sup>2</sup> que son necesarias de cinco a diez horas de calentamiento para que una transformación sea completa, etc.. De forma por demás sencilla uno puede pensar que para que una cierta transformación, que ocurre a una determinada temperatura, en un material X, sea completa, deberá de transcurrir un cierto tiempo. Es así como se han realizado estudios<sup>3</sup> (GRIM, 1968, CAP. 9) en algunos minerales arcillosos con el objeto de determinar el tiempo requerido para que éste pierda toda su agua estructural, a la temperatura en que éste ocurre. Para las arcillas naturales este tipo de estudio, tiene, por fuerza, que ser más complejo. Ya no se trata de un mineral arcilloso. Se trata de algo en donde además del mineral arcilloso hay otros compuestos que, lo más probable, influyen en el comportamiento de unos con otros. Estudiar un solo compuesto es, definitivamente, más simple que estudiar una mezcla de ellos, como es el caso de las arcillas naturales.

Como un ejemplo de éste tipo de estudios, realizados por espectroscopía Mossbauer, se puede citar el de Eissa<sup>24</sup> et al. quienes calentaron una arcilla a diferentes temperaturas (250°, 400°, 500°, 600°, 700° y 1000°C) durante varios intervalos (1, 3, 5, 10 y 25 hrs.) de tiempo. Trabajo que les permite mostrar la forma en que las razones  $Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$  y Mag/Total varían tanto con la temperatura de calentamiento como con el tiempo del mismo. De éste estudio se pueden obtener las siguientes conclusiones. Primero, para una temperatura de calentamiento, la razón entre la cantidad de iones ferrosos a la cantidad total de iones (tanto  $Fe^{2+}$

ricos como ferrosos) disminuye a medida que el tiempo de calentamiento aumenta y después de 10 hrs. de calentar la arcilla tal razón se acerca a un valor constante. Segundo, el valor constante, al cual tiene la razón antes mencionada, después de 10 hrs. de calentamiento, es mayor cuanto menor es la temperatura de calentamiento. Tercero, después de 10 hrs. de calentamiento, la "razón magnética" (Mag/Total), aumenta con la temperatura de calentamiento. Con respecto a ésta última conclusión, cabe hacer notar, que no sería posible afirmar que el aumento en la "razón magnética" débese únicamente a la temperatura y al tiempo de calentamiento, ya que como han mostrado Maniatis<sup>25</sup> et al. y como el presente trabajo ratifica, el contenido de calcio en la arcilla es un factor determinante en el comportamiento de la "razón magnética". Más adelante mostraremos que, sin necesidad de tiempos prolongados de calentamiento, es suficiente que la arcilla no contenga calcio (o lo contenga en

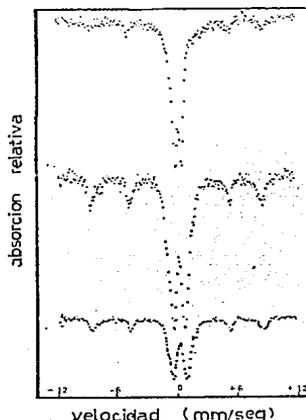


FIGURA 3. ESPECTROS MÖSSBAUER DE MUES TRAS DE ARCILLA TIPO 12 SIN CALENTAR Y CALENTADAS A 650°C. (a) arcilla a temperatura ambiente; (b) calentada durante una hora; (c) calentada durante 5 hrs. .

TABLA 4. PARAMETROS HIPERFINOS DE LA ARCILLA TIPO 12 SIN CALENTAR Y CALENTADA A 650°C DURANTE 1 y 5 HORAS. EL CORRIMIENTO ISOMÉRICO ( $\delta$ ) ES CON RESPECTO AL FE METÁLICO. I, II y III CORRESPONDEN A LOS PATRONES PARAMAGNÉTICOS FÉRRICO Y FERROSO ASI COMO A LA ESTRUCTURA MAGNÉTICA, RESPECTIVAMENTE.

Tiempo de calentamiento TEMP. AMB.	I		II		III		II KC	$A_m/A_t$
	$\delta$ mm/sec	$(\sigma^2 q_0/4)$ mm/sec	$\delta$ mm/sec	$(\sigma^2 q_0/4)$ mm/sec	$\delta$ mm/sec	$(\sigma^2 q_0/4)$ mm/sec		
1 Hr	0.39	1.06	1.34	2.63	0.34	-0.19	505	0.16
5 Hr	0.36	1.14			0.36	-0.15	490	0.34
							442	0.36

proporción baja) para que la razón magnética aumente a partir de los 700°C de calentamiento. Debido a que los autores no reportan la composición de la arcilla que estudian, no se puede, en forma concluyente, explicar el aumento en la "razón magnética" que reportan en su trabajo sobre calentamiento.

En otra dirección, recordemos que éste trabajo se planteó como uno de sus objetivos el establecer la aplicabilidad de la espectroscopía Mossbauer al estudio de cerámicas antiguas. Uno de los problemas en la cocción de una cerámica es el tiempo en el cual ésta se calienta. Veamos si la espectroscopía Mossbauer es factible de que dé algún criterio en torno a este punto. Considerando que la temperatura alcanzada en un horno prehispánico<sup>4</sup> es del orden de los 700°C y que el tiempo de calentamiento, a ésta temperatura, no pudo ser mayor de 5 horas -por razones técnicas- se escogieron ésta temperatura y éste tiempo de calentamiento con el objeto de mostrar la aplicabilidad de la metodología Mossbauer en la dilucidación del tiempo de calentamiento de una cerámica. Si se lograra demostrar que para éste orden de temperaturas y para éstos intervalos de tiempo, los espectros Mossbauer que se obtuviesen mostrasen poca diferenciación, sería difícil pensar en una directa aplicación de tal metodología, a menos que se conocieran con bastante precisión factores como: composición de la arcilla utilizada, temperatura de calentamiento, etc. Con éste fin se calentaron a 650°C dos muestras de arcilla TIPO 12 durante una y cinco horas, respectivamente.

La FIGURA 3 presenta los espectros Mossbauer obtenidos. La TABLA 4 muestra los parámetros obtenidos al ajustar a cada espectro un patrón hiperfino magnético y otro paramagnético (para el caso del espectro a temperatura ambiente, que se muestra con fines comparativos, fué posible ajustar dos dobletes paramagnéticos). El ajuste se realizó suponiendo que el área de picos correspondientes a la misma transición es la misma. Del valor de los parámetros (que a lo más tienen un error de un 5%) no se pueda, en forma concluyente, hacer afirmación alguna en torno a la forma en la cual el tiempo de calentamiento -para los dos únicos tiempos considerados- afecta al Fe presente en la arcilla. Consecuente con lo anterior, al aplicar la espectroscopía Mossbauer a problemas de cocción de cerámicas antiguas, el tiempo de calentamiento -por las razones arriba apuntadas- carece de relevancia.

## V. ATMOSFERA DE CALENTAMIENTO.

¿Qué papel desempeña la atmósfera del horno, en el cual tiene lugar el calentamiento de la arcilla? Dependiendo de las características de la atmósfera. Concretamente, se debe a los gases que estén presentes en ella.

Mejor, dadas las características de la metodología utilizada en éste trabajo, la pregunta, más concreta, que se puede plantear es: ¿Cómo influye la atmósfera del horno en las transformaciones que se inducen en el Fe presente en una arcilla cuando ésta se calienta?.

Generalmente las atmósferas se han clasificado en oxidantes y reductoras. Una atmósfera oxidante está presente cuando una corriente de aire fluye a través de una arcilla incandescente. Una atmósfera reductora se produce encerrando la muestra hasta mantenerla aislada del aire y al mismo tiempo proporcionarle una atmósfera de hidrógeno, o una atmósfera de algún hidrocarburo, o una atmósfera de monóxido de carbono producida por carbón o madera. Una atmósfera oxidante es aquella que contiene oxígeno libre y facilita la oxidación de las sustancias de la arcilla, principalmente material carbónico y compuestos de hierro. Una atmósfera oxidante se obtiene cuando existen buenas corrientes de aire, pero los productos de la combustión del quemado de los combustibles están siempre mezclados con el aire y la proporción de oxígeno en los gases que rodean la arcilla en un fuego abierto y directo es por lo tanto la variable más grande. La rapidez de la oxidación depende de la proporción de oxígeno, de la temperatura, de la densidad de la arcilla y de las propiedades del material oxidado. En una atmósfera oxidante muchos compuestos que contengan poco o ningún oxígeno tenderán a combinarse con el oxígeno para formar óxido.

Por otro lado, todos los procesos de la química inorgánica pueden subdividirse en dos tipos; los que se producen sin alteración de la valencia de los elementos reaccionantes y los que implican una alteración de la valencia.

Las reacciones del segundo tipo se llaman reacciones de oxidación-reducción. En un principio, por oxidación se comprendía solamente la sustracción de oxígeno a un compuesto. Sin embargo en muchos procesos de oxidación-reducción se da la transferencia de

átomos de oxígeno, de hidrógeno o de electrones, teniendo los tres procesos, dos características importantes: 1) los procesos son acoplados, es decir, en cualquier reacción de oxidación, aparece una reacción recíproca de reducción, 2) en ellas se presenta un cambio químico neto, es decir, un átomo o un electrón va de una unidad de materia a otra. El reactivo que produce la oxidación se llama agente oxidante y es así mismo reducido por el agente reductor.

En éste trabajo se calentaron dos arcillas naturales, distintas en composición, en atmósfera oxidante en un caso, y reductora en otro. Las arcillas fueron del TIPO 3 y 11 descritas anteriormente pero a quienes previamente, por medios químicos, se les extrajo la calcita. Lo anterior con el objeto de ver si para el caso de atmósfera reductora se mantiene la observación hecha por MANIATIS<sup>23</sup> et al. acerca de la influencia que el contenido de calcio tiene sobre los óxidos magnéticos que contenga la arcilla. Las arcillas estuvieron en forma de polvo. El horno utilizado produce calor mediante corriente eléctrica. La temperatura a que se calentaron las arcillas fué de 600°C. El tiempo de calentamiento fué de 2 Hrs. La atmósfera oxidante fué simplemente aire y la atmósfera reductora se obtuvo quemando madera seca en el interior del horno. En la cámara del horno, en la cual estaban las arcillas que se calentaron, se quemaba la madera. Hay que hacer notar que el horno no cierra herméticamente.

A simple vista, el color fué la principal diferencia observada entre las arcillas calentadas en atmósferas diferentes. El color de las que se calentaron en aire es rojizo. El color de las que se calentaron en atmósfera reductora es negro. La FIGURA 4 exhibe los espectros Mossbauer que se obtuvieron para las cuatro muestra. Los espectros se obtuvieron de muestras en polvo de aproximadamente 150 mg. Todos los espectros fueron obtenidos estando a una temperatura ambiente tanto la fuente como el absorbedor.

Por lo que se observa en los espectros, hay diferencia entre los fierros que se encuentran en la arcilla

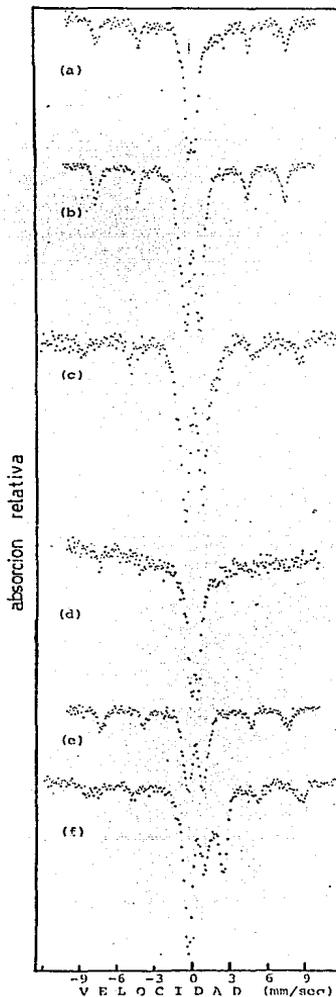


FIGURA 4 . ESPECTROS MOSSBAUER DE ARCILLAS SIN CALENTAR Y CALENTADAS A 600°C EN ATMOSFERA OXIDANTE Y REDUCTORA. (a), (b), (c) arcilla tipo 3 (descalcificada) sin calentar, calentada en atmósfera oxidante y calentada en atmósfera reductora respectivamente; (d), (e), (f) arcilla tipo 11 (descalcificada) sin calentar, calentada en atmósfera oxidante y calentada en atmósfera reductora, respectivamente.

lla sin calentar y en las calentadas en atmósfera oxidante o reductora. A continuación discutiremos brevemente, primero sobre las arcillas sin calentar (con fines comparativos) y después las calentadas, tratando inicialmente las calentadas en atmósfera oxidante y a continuación las calentadas en atmósfera reductora.

### V. 1. ARCILLAS SIN CALENTAR.

En general, los espectros están formados de dos patrones paramagnéticos y de un patrón de estructura magnética. ESTRUCTURA PARAMAGNETICA. Los dobletes paramagnéticos se pueden deber, en parte, a Fe que está en la estructura del mineral arcilloso, en este caso la montmorillonita y la mica (Ver TABLA 1), también a partículas de óxido que debido al tamaño de sus partículas se comportan superparamagnéticamente a temperatura ambiente. Se puede decidir si se da la segunda alternativa obteniendo un espectro Mossbauer a una temperatura del orden de los 77°K. Se sabe que a esa temperatura las partículas finas de óxido dejan de comportarse superparamagnéticamente. En consecuencia, el doblete paramagnético que se obtuviese se debería, exclusivamente, a los iones de Fe que estuviesen en la estructura del mineral arcilloso. Debido a que tal cosa no se hizo, no se puede decir, categóricamente, a que se debe el doblete que se observa. No se pudo obtener un espectro a temperatura del nitrógeno líquido, debido a que cuando se obtuvieron los datos experimentales para este trabajo, el Lab. de Física Atómica y Molecular de la Fac. de Ciencias no contaba con el equipo adecuado para ello. La TABLA 5 presenta los parámetros calculados para los espectros que se muestran en la FIGURA 4. De los valores de los parámetros hiperfinos uno de los dobletes se puede asociar a iones férricos (el valor del corrimiento isomérico y del desdoblamiento cuadrupolar para iones férricos<sup>21</sup>, aceptados comúnmente son 0.36 mm/seg y 0.57 mm/seg respectivamente; el corrimiento isomérico es con respecto al Fe) y el otro a iones ferrosos (los parámetros hiperfinos para los iones ferrosos son, aproxima-

damamente, 1.1 mm/seg y 2.5 mm/seg para el corrimiento isomérico y para el desdoblamiento cuadrupolar, respectivamente<sup>26</sup>). TODOS los corrimientos isoméricos reportados en este trabajo serán con respecto al Fe. Los iones férricos se pueden asociar con la montmorillonita, concordando esto con los resultados que se obtienen por difracción de rayos-X (TABLA 1), y los iones ferrosos con la mica<sup>23</sup>, que al no ser detectada por difracción de rayos-X, tal vez no deba a que se encuentra en muy poca cantidad. ESTRUCTURA MAGNETICA. El análisis por difracción de rayos-X, practicado a las arcillas sin calentar reveló la presencia de hematita (TABLA 1). Los mismos parámetros hiperfinos ( $\delta = 0.37$  mm/seg y  $H = 511$  KG) derivados del espectro Mossbauer (TABLA 5) obtenido para las arcillas sin calentar se aproximan bastante bien a los aceptados comúnmente para la hematita<sup>28</sup>. Los picos correspondientes a la estructura magnética se muestran muy anchos, pero tal vez esto se pueda deber a que la hematita se encuentra poco cristalizada<sup>24</sup>.

### V. 2. ARCILLAS CALENTADAS.

En el siguiente apartado se discute más ampliamente el comportamiento de las arcillas al calentarse en atmósfera oxidante. Por el momento sólo haremos algunas observaciones comparando los resultados que se obtuvieron al calentar las arcillas en atmósferas diferentes. Por las formas que presentan (FIGURA 4) los espectros, se deduce que, mínimamente, la proporción de fierro en diferente estado de oxidación es distinto para diferentes atmósferas de calentamiento.

V. 2.A. ARCILLAS CALENTADAS EN ATMOSFERA OXIDANTE. Ambos espectros (FIGURAS 4-b y 4-c) exhiben un doblete paramagnético, siendo el perteneciente a la arcilla 3 más simétrico que el de la arcilla 11. Los dos tipos de arcillas presentan estructura magnética, si bien la correspondiente a la arcilla 11 muestra picos más anchos y más asimétricos que los que exhibe el espectro de la arcilla 3.

TABLA 5. PARAMETROS HIPERFINOS DE LAS ARCILLAS 3 Y 11 (SIN CALCITA) A TEMP. AMB. Y CALENTADAS A 600°C EN ATMOSFERA OXIDANTE Y EN ATMOSFERA REDUCTORA. LOS PATRONES I Y II CORRESPONDEN A LA ESTRUCTURA PARAMAGNETICA Y EL PATRON III CORRESPONDE A LA ESTRUCTURA MAGNETICA. EL CORRIMIENTO ISOMERICO ( $\delta$ ) ES CON RESPECTO AL Fe METALICO.

TIPO DE ARCILLA	I		II		III			
	$\delta$ mm/seg	$(e^2qQ/4)$ mm/seg	$\delta$ mm/seg	$(e^2qQ/4)$ mm/seg	$\delta$ mm/seg	$(e^2qQ/4)$ mm/seg	H KG	
3	TEMP. AMB.	0.37±0.04	0.55±0.04	1.36±0.06	2.54±0.06	0.37±0.04	-0.18±0.05	511±2
	ATHOS. OXD.	0.37±0.04	1.15±0.04			0.38±0.04	-0.21±0.05	504±2
	ATHOS. REDUC.	0.37±0.04	1.33±0.04	1.00±0.06	2.60±0.07	0.36±0.06	-0.30±0.08	488±4
11	TEMP. AMB.							
	ATHOS. OXD.	0.37±0.04	1.32±0.04			0.38±0.04	-0.29±0.05	498±2
	ATHOS. REDUC.	0.38±0.08	1.32±0.09	1.08±0.08	2.35±0.09	0.43±0.04	+0.09±0.06	470±4

### V.2.B. ARCILLAS CALENTADAS EN ATMOSFERA REDUCTORA.

Al calentar las arcillas en atmósfera reductora se observan diferencias más visibles. Los espectros que se obtienen (FIGURAS 4-c y 4-f) están formados de una parte paramagnética y de otra magnética. En donde la diferencia entre la arcilla 3 y la 11 es más notoria, es en la parte paramagnética de los espectros obtenidos. El espectro de la arcilla 11 exhibe claramente dos dobletes paramagnéticos. Uno de ellos coincide, aproximadamente, en posición, con el obtenido en atmósfera oxidante. Para la arcilla 3, el espectro sólo exhibe, con claridad, un doblete paramagnético; si bien, los picos de él son asimétricos en ancho como en alto.

La parte correspondiente a la estructura magnética de los espectros obtenidos para ambas arcillas es mucho más ancho y sus picos bastante más asimétricos, comparados con los obtenidos en atmósfera oxidante.

### V.3. DISCUSION.

La TABLA 5 muestra los parámetros Mossbauer de rivados de los espectros que se exhiben en la FIGURA 4. A todos los espectros obtenidos se les ajustó un patrón de estructura magnética. A los que se obtuvieron de arcillas calentadas en atmósfera reductora fué posible ajustarles dos dobletes paramagnéticos, en los otros casos sólo se les ajustó uno.

PARTE PARAMAGNETICA. De los dos dobletes para magnéticos que a los espectros de las arcillas sin calentar se les ajustó, uno corresponde a iones férricos y otro a iones ferrosos. Esto se deduce del valor de sus parámetros hiperfinos (TABLA 5) en la página anterior se dieron los valores usuales en la literatura para éstos tipos de iones). Para ambas arcillas se nota con claridad que la proporción de iones férricos (patrones I en la TABLA 5) es mayor cuando se calientan en aire. Por ejemplo, cuando a los espectros que se obtuvieron de arcillas calentadas en atmósferas oxidantes se les intentó ajustar un doblete ferroso, ésto no fué posible. Sin duda ésto fué debido a la escasa cantidad de iones ferrosos que están presentes. Cosa diferente ocurre al calentar la arcilla en atmósfera reductora. La arcilla natural 11 exhibe claramente la presencia de dos dobletes paramagnéticos. En grado mucho menor ésto mismo se presenta para la arcilla 3. Veamos los espectros que se muestran en las figuras 4-c y 4-f. La diferencia entre ellos es notable. El que corresponde a la arcilla 11 (4-f) muestra claramente dos dobletes paramagnéticos, cosa que no ocurre con el que corresponde a la arcilla 3 (4-c). Si partimos de que: a) tienen compo-

sición semejante (TABLA 1), b) fueron calentadas al mismo tiempo, en las mismas condiciones no encuentran explicación a la gran diferencia que presentan los espectros correspondientes a las arcillas 3 y 11 calentadas en atmósfera oxidante.

PARTE MAGNETICA. Sean cuales fueren las razones que expliquen las variaciones que exhibe la parte magnética de la arcilla al ser calentada en diferentes atmósferas, una cosa es cierta, y es que éstas actúan de manera diferente sobre los óxidos que están presentes en la arcilla original. Una de ellas, la oxidante, propicia la oxidación. La otra, genera una reducción de los óxidos de hierro.

Para el caso de la reducción, si bien no se conocieron con exactitud qué gases estaban presentes en el horno al quemar la madera, es casi seguro que hubo una cierta cantidad de monóxido de carbono. El monóxido de carbono<sup>30</sup> se forma cuando la combustión del carbón o de sus compuestos se produce en condiciones de insuficiencia de oxígeno.

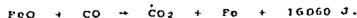
El monóxido de carbono generalmente se obtiene como resultado de la reacción entre el dióxido de carbono y carbón incandescente. Desde el punto de vista químico, una de las características del monóxido de carbono es su poder reductor. Sin embargo, esta propiedad la exhibe a temperaturas de aproximadamente 600°C. Por la acción del calor el CO reduce muchos óxidos metálicos a metales, lo cual es de suma importancia para la metalurgia. Es así como en un alto horno se obtiene por reducción de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el hierro. En este sentido, si es que es cierto lo que la difracción de rayos-x dice, acerca de la presencia de hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) -TABLA 1-, lo más probable es que con CO y a 600°C algo de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) se pueda formar de acuerdo a la siguiente reacción



De igual manera, una vez formada la magnetita ésta se puede reducir de nuevo para dar el FeO según la reacción



al reducirse el FeO da Fe, siguiendo el siguiente esquema



Estas reacciones son, las que se producen en un alto horno y que de alguna manera es posible que se presenten al calentar la arcilla en una atmósfera reductora de monóxido de carbono.

## VI. ESTUDIO MOSSBAUER DE EL EFECTO DEL CONTENIDO DE CALCIO EN LAS TRANSFORMACIONES QUE EXPERIMENTA EL Fe EN ARCILLAS CALENTADAS.

El estudio de los cambios que ocurren en una arcilla natural al calentarla es importante por algunas razones. Las arcillas entran como componentes en los materiales cerámicos y éstos son, entre los materiales utilizados en la moderna tecnología, uno de los más versátiles en cuanto a aplicaciones se refiere. Por otro lado, uno de los primeros progresos tecnológicos del hombre fue la fabricación de utensilios con la conjugación de los elementos aire, tierra, fuego y agua. El análisis de los distintos tipos de cerámicas ha sido uno de los indicadores utilizados en antropología al estudiar cierto horizonte cultural. Pero, una vasija es el producto final de cocer -en determinadas condiciones- cierto tipo de arcilla con características propias.

El estudio de los cambios que ocurren en una arcilla natural al calentarla se ha realizado sirviendo de metodologías como: difracción de rayos-X<sup>21</sup>, fluorescencia de rayos-X<sup>3</sup>, análisis térmico diferencial<sup>3</sup>, espectroscopía infrarroja<sup>3</sup>, absorción atómica<sup>15</sup> y espectroscopía Mossbauer<sup>22, 23, 24, 25</sup>, entre otras. En términos generales, dadas las características de la espectroscopía Mossbauer, ésta es aplicada a estudiar los cambios que ocurren, al calentar la arcilla, en los componentes de ésta que contienen hierro. En este sentido se han realizado numerosos trabajos<sup>20, 23, 27</sup>. Algunos de éstos<sup>25, 32</sup> han mostrado que uno de los factores que influyen en la manera en que los cambios arriba mencionados ocurren es la cantidad de calcio que está presente en la composición de la arcilla natural calentada. En éste apartado se presentan los resultados obtenidos de un estudio similar a los anteriores. Este trabajo se enmarca dentro de uno más amplio que tiende a determinar la forma en la cual los compuestos que no contienen hierro y que están presentes en una arcilla natural influyen en los cambios que ocurren -al calentar la arcilla- en los compuestos que sí contienen hierro.

## VI.1. PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

### VI.1.a. arcillas naturales con Ca.

Se estudiaron cuatro tipos de arcillas provenientes de lugares próximos a la fábrica de azulejos que existe en NOCHIXTLAN, ESTADO DE OAXACA. Estas arcillas están enlistadas en la TABLA 1, junto con su composición elemental para los seis elementos más importantes determinados por análisis químico cuantitativo. La TABLA 2 registra la composición mineralógica obtenida por difracción de rayos-X para cada arcilla. (Agradecemos al Instituto de Investigación de Materiales de la UNAM el haber proporcionado las muestras de arcillas y el haber realizado los análisis tanto químicos como mineralógicos). Las muestras con un contenido de calcio mayor que el 30% son consideradas calcáreas; aquellas que su contenido sea menor serán consideradas no-calcáreas.

Todas las muestras fueron de arcilla en polvo, para lo cual se molió la arcilla en mortero y se tamizó con una malla de 0.047 mm. Las arcillas se calentaron en aire en una cantidad de aproximadamente 200 mg.

El horno utilizado produce calentamiento por corriente eléctrica y con él se pueden alcanzar temperaturas máximas de 1100°C. Las arcillas se calentaron a 200°, 400°, 500°, 600°, 700°, 800°, 900° y 1000°C. El procedimiento de calentamiento fué el siguiente: se introducían al horno cinco muestras (por razones de tamaño del horno) y se empezaba a elevar la temperatura a una rapidez de calentamiento variable. La razón es, precisamente, porque el horno utilizado, en el intervalo de temperaturas mínimo y máximo que puede alcanzar no presenta una rapidez de calentamiento constante. Una vez alcanzada la temperatura de calentamiento deseada, el horno se mantenía a esa temperatura durante un período de 2 horas. Transcurrido ese tiempo, se abría el horno y se extraía una de las cinco muestras calentadas. Inmediatamente se cerraba el horno y de nueva cuenta se continuaba aumentando la temperatura hasta obtener la siguiente; ahora permanecía el horno durante otras dos horas en esta nueva temperatura y al terminar éste tiempo, se abría nuevamente el horno y se extraía una de las 4 muestras calentadas, así se continuaba hasta calentar las 5 muestras. Una vez sacada una muestra, ésta se dejaba enfriar a temperatura ambiente. Es de notarse lo siguiente: el tiempo de calentamiento fué variable. Desde 2 horas que fué lo que permaneció la primera muestra calentada, hasta más de 10 hrs. que tardó la última en calentarse. Esto que parece un error, lo es sólo aparentemente. Este procedimiento de calentamiento

to asegura que una transformación que resiente una arcilla calentada a 500°C también la ha experimentado la calentada a 600°C, y en consecuencia, si hubiese diferencia entre la calentada a 600°C y la calentada a 500°C, ésta se debería únicamente a la diferencia de temperaturas.

### VI.1.b. arcillas naturales sin Ca.

A las cuatro arcillas anteriormente descritas se les extrajo la calcita -se agradece al Ing. Quím. Luis Barba, del Instituto de Investigaciones Antropológicas de la UNAM, el haber realizado la extracción de la calcita- por los procedimientos químicos usuales y se prepararon las muestras en la forma arriba descrita.

## VI.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

El espectro Mossbauer se obtuvo de muestras de arcilla en forma de polvo en cantidad aproximada de 150 mg, estando la fuente y el absorbedor a temperatura ambiente. La fuente utilizada fué de Cobalto-57 en una matriz de paladio y con un espectrómetro de aceleración constante.

A los espectros se les ajustó, por el método de mínimos cuadrados, un patrón hiperfino magnético y a lo más, en algunos casos, dos patrones paramagnéticos. Al hacer esto lo que se intentaba era reproducir la forma del espectro experimental y poder determinar la absorción relativa del hierro ferroso y del ferrico tanto para la parte paramagnética como para la magnética. Al hacer el ajuste, no en todos ellos se aplicaron las mismas restricciones. Las restricciones impuestas siempre fueron sobre las alturas y los anchos de los picos, pero no en sus posiciones. Las áreas de los picos se calcularon a partir de los anchos y alturas que se obtuvieron del ajuste.

### VI.2.a. arcillas con Ca sin calentar.

La FIGURA 5 muestra los espectros obtenidos para las arcillas 3, 8, 11 y 12 sin calentar. Los espectros exhiben, básicamente, dos estructuras: un patrón hiperfino magnético y un doblete paramagnético. Cabe hacer notar, no obstante lo anterior, que a las arcillas 8 y 12 les fué posible ajustar un doblete paramagnético de más. A simple vista se puede ver que el patrón hiperfino magnético es diferente. El correspondiente a las arcillas 3 y 8 está más claramente definido y en general se observa más grande que el que corresponde a las arcillas 11 y 12. Para el caso del doblete paramagnético central -que es el más visible- en las cuatro arcillas se observa bastante similitud. Esto de

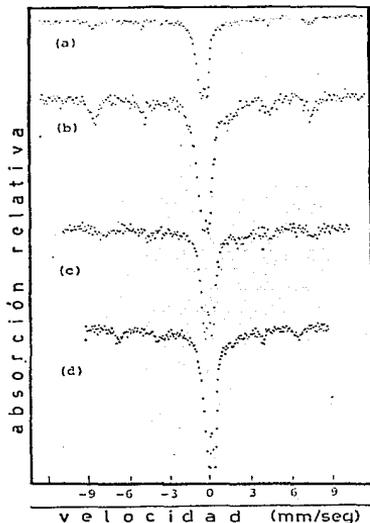


FIGURA 5. ESPECTROS MOSSBAUER DE ARCILLAS NATURALES SIN CALENTAR. Las figuras (a), (b), (c) y (d) corresponden, respectivamente, a las arcillas tipo 3, 8, 11 y 12.

cierta manera garantiza de que en el caso de que hubiese otro doblete que correspondiera a un tipo de hierro con un estado de oxidación diferente, su influencia es pequeña. La TABLA 6 presenta los valores de los parámetros hiperfinos para estos espectros. El valor del corrimiento isomérico del patrón hiperfino magnético varía de 0.35 a 0.40 mm/seg y la intensidad del campo magnético (H) varía de 505 a 511 KG. Lo más probable es que este patrón hiperfino magnético corresponda a la hematita<sup>24</sup>, pero al menos para las arcillas 11 y 12, el grado de cristalización de ésta hematita puede ser bajo. Además, por el ancho de los picos, probablemente exista una mezcla de hematita con diferentes grados de cristalización (Maniatis<sup>25</sup> et al., 1980, Pág. 265). El valor del corrimiento isomérico para uno de los dobletes paramagnéticos (I) varía de 0.33 a 0.38 mm/seg y el valor de su doblamiento cuadrupolar se encuentra entre los valores 0.50 a 0.60 mm/seg. Por el valor de estos parámetros se puede afirmar que éste de

TABLA 6. PARAMETROS HIPERFINOS DE LAS ARCILLAS TIPO 3, 8, 11 y 12 SIN CALENTAR. LOS PATRONES I Y II CORRESPONDEN A LA ESTRUCTURA PARAMAGNETICA Y EL PATRON III CORRESPONDE A LA ESTRUCTURA MAGNETICA. EL CORRI MIENTO ISOMERICO ( $\delta$ ) ES CON RESPECTO AL Fe METALICO.

TIPO DE ARCILLA	I		II		III		H KG	$\lambda_m / \lambda_c$
	$\delta$ mm/seg	( $e^2qQ/4$ ) mm/seg	$\delta$ mm/seg	( $e^2qQ/4$ ) mm/seg	$\delta$ mm/seg	( $e^2qQ/4$ ) mm/seg		
3	0.45±0.04	0.52±0.05			0.37±0.05	-0.18±0.06	510±2	0.195±0.006
8	0.37±0.06	0.50±0.07	1.26±0.07	2.55±0.07	0.39±0.05	-0.17±0.06	510±2	0.26±0.004
11	0.34±0.04	0.60±0.05			0.43±0.07	-0.10±0.07	511±2	0.138±0.005
12	0.33±0.04	0.60±0.05	1.34±0.06	2.63±0.07	0.34±0.05	-0.05±0.06	505±2	0.160±0.003

blote paramagnético corresponde a iones de  $Fe^{+3}$  en la estructura de la montmorillonita <sup>21,22</sup>. Sin embargo, bien puede ocurrir que tal doblete no sea debido únicamente a  $Fe^{+3}$  en la estructura de la montmorillonita, ya que la hematita <sup>26</sup> con tamaño de grano del orden de 200 Å tiene parámetros hiperfinos del mismo orden de magnitud. El segundo doblete que se ajustó a las arcillas 8 y 12, por el valor del corrimiento isomérico ( $\delta = 1.2$  mm/seg) y del desdoblamiento cuadrupolar ( $e^2qQ/4 = 2.6$  mm/seg) correspondería a iones ferrosos dentro de la estructura de la clorita <sup>29</sup>. De acuerdo a los resultados por difracción de rayos-X, en la arcilla 11 existe mica. Por los parámetros obtenidos para el primer doblete (I en la TABLA 6) paramagnético, lo anterior no puede asegurarse o negarse, ya que la Illit <sup>30</sup> tiene parámetros semejantes a los acá obtenidos. En conclusión, se puede afirmar que en cuanto a los compuestos con fierro se refiere, la espectroscopia Mossbauer ratifica los resultados obtenidos por difracción de rayos-X, ya que si bien, por ésta última técnica se sabe (TABLA 1) que algunas arcillas (la 12) no tienen hematita, éste se debe con toda seguridad, a la cantidad en la que éste material está presente, lo que hace que no sea detectada por difracción de rayos-X, pero sí por espectroscopia Mossbauer.

### VI.2b arcillas naturales con Ca calentadas.

La FIGURA 6 presenta los espectros obtenidos para las muestras de la arcilla 8 calentadas a diferentes temperaturas y también el espectro obtenido para la arcilla 8 sin calentar. Espectros parecidos a éstos se obtuvieron para la arcilla 3. La FIGURA 7 presenta los espectros obtenidos de muestras de la arcilla 12 calentadas a diferentes temperaturas y también el espectro obtenido para ésta arcilla sin calentar. Espectros parecidos a éstos se obtuvieron para la arcilla 11. Una diferencia inmediata que se hace notar entre los espectros de la FIGURA 6 y los de la FIGURA 7 es en la posición magnética. En tanto que para la arcilla 8 los picos

correspondientes a la estructura magnética se definen mejor, al tiempo que crecen (en altura) a medida que la temperatura de calentamiento aumenta; para la arcilla 12 se aprecia un ligero aumento (en altura) alrededor de los 700°C, y después una disminución (en altura). Igualmente, puede observarse que durante todas las temperaturas de calentamiento los picos de la parte magnética de la arcilla 12 se mantienen demasiado anchos. Las TABLAS 7 y 8 registran los valores de los parámetros obtenidos del ajuste de los espectros experimentales. Como es más fácil apreciar la variación de éstos parámetros al variar la temperatura de calentamiento mediante una gráfica, la FIGURA 8 presenta la gráfica de los valores del desdoblamiento cuadrupolar ( $e^2qQ/4$ ) para cada temperatura utilizada y para las cuatro arcillas estudiadas; asimismo, la FIGURA 9 muestra los valores de la "acción magnética" -razón de la absorción magnética a la absorción total- en función de la temperatura de calentamiento para cada arcilla estudiada. Veamos primero la parte paramagnética de los espectros. A excepción de la arcilla 8, a quien fué posible ajustarle dos dobletes paramagnéticos para los espectros correspondientes a las arcillas a temperatura ambiente y las calentadas a 200° y 400°C, a los restantes espectros de las otras arcillas sólo fué posible ajustarles un doblete paramagnético. Basándose en los experimentos que con montmorillonita realizó Malathi <sup>21,31</sup> et al., en donde, dentro de un intervalo de calentamiento que llegó hasta 950°C, el valor del corrimiento isomérico ( $\delta = 0.37$  mm/seg, con respecto al Fe) y del desdoblamiento cuadrupolar ( $AQ = 0.57$  mm/seg) permanecieron constantes, se ha concluido que para el caso de Montmorillonita pura la vecindad de los iones férricos que se encuentran en la estructura del mineral permanece constante. Y en consecuencia, commentando los resultados de la FIGURA 8 se han explicado diciendo que la variación que exhibe el desdoblamiento cuadrupolar con la temperatura se debe a que la vecindad que rodea al ión férrico varía <sup>29,31</sup>, pero que la estructura en su conjunto no se destruye completamente. Pero ésta explicación presenta un inconveniente por la razón

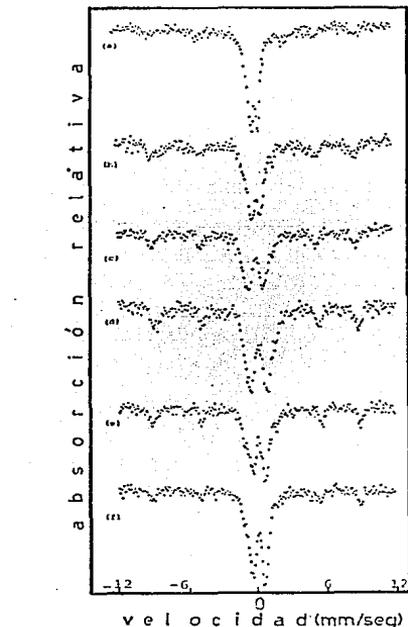
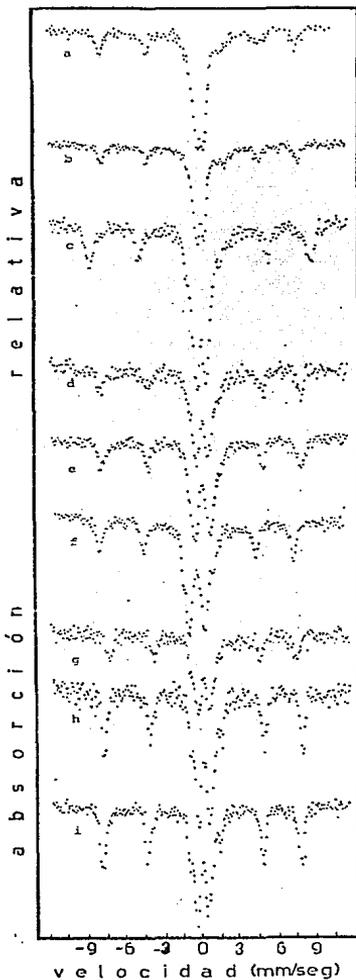


FIGURA 7. ESPECTROS MOSSBAUER DE LA ARCILLA NATURAL 12 CALENTADA. (a) temperatura ambiente, (b) 400°C, (c) 600°C, (d) 700°C, (e) 900°C, (f) 1000°C.

siguiente: se sabe que los minerales arcillosos puros, -entre ellos la Montmorillonita- (GRIM<sup>3</sup>, 1968, Cap. IX) cuando se calientan, experimentan transformaciones, como son: pérdida de agua absorbida, pérdida de agua estructural, vitrificación y recristalización. Consecuente con esto, al calentar Montmorillonita (Malathi y su grupo), es de esperar, que a temperaturas del orden de los 700°C, el mineral hubiese perdido algo de su agua estructural (GRIM<sup>3</sup>, 1968, Pág. 329) y por lo tanto, la vecindad del ión  $Fe^{+3}$  se hubiese alterado y en tal sentido, era de esperarse una variación en el valor del desdoblamiento cuadrupolar, lo

FIGURA 6. ESPECTROS MOSSBAUER DE LA ARCILLA NATURAL B CALENTADA. (a) temperatura ambiente, (b) 200°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C, (f) 700°C, (g) 800°C, (h) 900°C, (i) 1000°C.

TABLA 7. PARAMETROS HIPERFINOS DE LA ARCILLA TIPO 8. LOS PATRONES I Y II CORRESPONDEN A LA ESTRUCTURA PARA MAGNETICA Y EL PATRON III CORRESPONDE A LA ESTRUCTURA MAGNETICA. EL CORRIMIENTO ISOMERICO ( $\delta$ ) ES CON RESPECTO AL Fe METALICO.

TEMP. °C	I		II		III		H KG	$A_m/A_t$
	$\delta$ mm/seg	( $e^2qQ/4$ ) mm/seg	$\delta$ mm/seg	( $e^2qQ/4$ ) mm/seg	$\delta$ mm/seg	( $e^2qQ/4$ ) mm/seg		
TEMP.AMB.	0.37±0.04	0.50±0.06	1.26±0.06	2.55±0.06	0.39±0.04	-0.17±0.05	510±2	0.261±0.004
200	0.36±0.05	0.54±0.06	1.17±0.06	2.57±0.06	0.39±0.04	-0.18±0.05	508±2	0.230±0.024
400	0.33±0.04	0.76±0.04	1.29±0.06	2.27±0.07	0.39±0.04	-0.23±0.05	506±2	0.371±0.009
500	0.35±0.04	1.02±0.05			0.36±0.06	-0.08±0.05	512±2	0.379±0.007
600	0.38±0.04	1.28±0.05			0.39±0.04	-0.15±0.04	507±2	0.323±0.008
700	0.36±0.04	1.34±0.04			0.34±0.04	-0.20±0.04	495±2	0.402±0.006
800	0.35±0.04	0.99±0.05			0.37±0.05	-0.27±0.05	496±2	0.375±0.006
900	0.35±0.04	0.91±0.04			0.37±0.04	-0.13±0.05	509±2	0.462±0.010
1000	0.37±0.04	0.91±0.05			0.34±0.04	-0.21±0.05	508±2	0.575±0.007

es que en la Montmorillonita que usó Malathi no había agua estructural o es que los enlaces que mantienen a ésta agua son tan fuertes que no se rompen antes de los 900°C. En la FIGURA 8, para la arcilla 8, lo que se graficó es el doblete correspondiente al ión  $Fe^{+3}$ . El segundo doblete que se le ajustó a la arcilla 8 y que desaparece a la temperatura de 500°C se puede asociar con iones ferrosos ( $\delta = 1.1$  mm/seg), los cuales como consecuencia del calentamiento en aire se oxidan y eso explica el porqué a los 500°C ya no aparecen<sup>23</sup>. Ahora pasemos a considerar la parte magnética. Observemos la FIGURA 9. Se puede hablar de un "comportamiento general" antes de los 700°C y después de él. Por arriba de los 700°C se podrían clasificar a las arcillas

FIGURA 8. GRAFICA DEL DESDOBLAMIENTO CUADRIPOLAR ELCTRICO ( $e^2qQ/4$ ) EN FUNCION DE LA TEMPERATURA DE CALENTAMIENTO PARA LAS ARCILLAS ESTUDIADAS. LAS FIGURAS (a), (b), (c) y (d) corresponden a las arcillas 3, 8, 11 y 12 respectivamente.

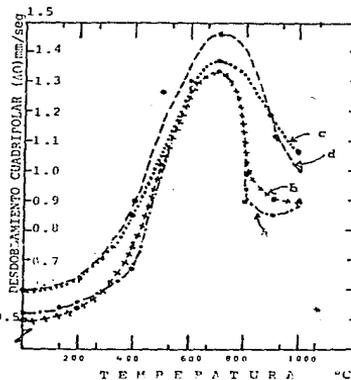


TABLA 8. PARAMETROS HIPERFINOS DE LA ARCILLA TIPO 12. LOS PATRONES I Y II CORRESPONDEN A LA ESTRUCTURA PARAMAGNETICA Y EL PATRON III CORRESPONDE A LA ESTRUCTURA MAGNETICA. EL CORRIMIENTO ISOMERICO ( $\delta$ ) ES CON RESPECTO AL Fe METALICO.

TEMP. °C	I		II		III		H KG	$A_m/A_t$
	$\delta$ mm/seg	( $e^2qQ/4$ ) mm/seg	$\delta$ mm/seg	( $e^2qQ/4$ ) mm/seg	$\delta$ mm/seg	( $e^2qQ/4$ ) mm/seg		
TEMP. AMB.	0.33±0.04	0.60±0.04	1.34±0.05	2.63±0.06	0.34±0.05	-0.05±0.05	505±2	0.160±0.003
200	0.33±0.04	0.64±0.04			0.41±0.05	-0.06±0.05	509±2	0.144±0.005
400	0.33±0.04	0.90±0.04			0.42±0.05	-0.02±0.05	492±2	0.432±0.017
500	0.34±0.04	1.27±0.04			0.36±0.04	-0.03±0.05	493±2	0.380±0.009
600	0.33±0.04	1.30±0.05			0.36±0.05	-0.16±0.05	498±2	0.280±0.008
700	0.36±0.04	1.46±0.05			0.36±0.05	-0.28±0.05	506±2	0.321±0.010
900	0.36±0.04	1.12±0.05			0.41±0.05	-0.19±0.05	517±2	0.277±0.008
1000	0.37±0.04	1.00±0.05			0.35±0.04	-0.21±0.05	489±2	0.301±0.015

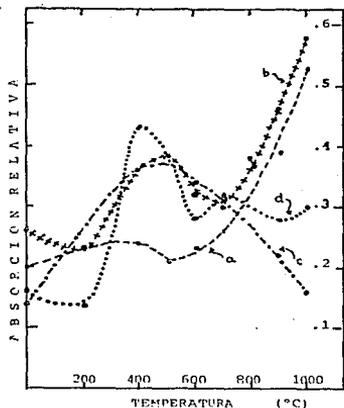


FIGURA 9. GRÁFICA DE LA RAZÓN MAGNÉTICA ( $A/A_0$ ) EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE CALENTAMIENTO, PARA LAS DIFERENTES ARCILLAS ESTUDIADAS. Las gráficas (a), (b), (c) y (d) corresponden a las arcillas 3, 8, 11 y 12 respectivamente.

estudiadas como "de alta razón magnética (3, 8)" y de "baja razón magnética (11 y 12)". Antes de los 700°C el comportamiento de las arcillas 3 y 11 se observa similar y la que muestra un comportamiento más irregular es la 12. La arcilla 3, antes de los 700°C de calentamiento, exhibe poco cambio en la razón magnética. Si consideramos que para las arcillas estudiadas las condiciones en que se realizó el experimento fueron muy parecidas, entonces se puede concluir que es la COMPOSICIÓN de cada arcilla la que es determinante para la razón magnética después de los 700°C. De alguna manera la composición de la arcilla en unos casos inhibe el crecimiento de la razón magnética y en otros impulsa éste crecimiento al ser calentada la arcilla a temperaturas mayores de 700°C. Por lo que se describirá en el próximo apartado, se puede afirmar que el responsable de éste comportamiento es la cantidad de calcio presente en la arcilla<sup>22,23</sup>. Consideremos ahora la intensidad del campo magnético. En la TABLA 9 se presentan el valor máximo y mínimo de la intensidad del campo magnético hiperfino para cada arcilla durante todo el intervalo de calentamiento. De acuerdo a esta tabla, la arcilla que exhibe menor variación es la 3, y le siguen en orden creciente la 8, 11 y 12. Los valores que tienen este campo magnético correspon-

TABLA 9. VARIACION DEL CAMPO MAGNETICO PARA LAS ARCILLAS 3, 8, 11 Y 12 CALENTADAS.

TIPO DE ARCILLA.	VALOR MIN. DE H. (KG)	VALOR MAX. DE H. (KG)	VARIACION DE H (KG)
3	500	510	10
3/C	500	511	11
8	495	512	17
8/C	497	503	6
11	497	522	25
11/C	491	505	14
12	490	517	27
12/C	489	505	16

den al de la hematita poco cristalina o hematita con sustituciones (BOUCHEZ<sup>24</sup> et al., 1974, Pág. 543).

Anteriormente se hizo patente el hecho de que al calentar una arcilla a temperaturas superiores a los 700°C la razón magnética en unos casos aumentaba y en otros disminuía. En trabajos similares<sup>22,25</sup> al presente se ha afirmado que esto es consecuencia del contenido de Calcio de la arcilla. Con el objeto de proporcionar más elementos de juicio a favor de éste supuesto, se estudiaron las mismas arcillas 3, 8, 11 y 12 pero ahora después de haberles extraído por métodos químicos el contenido de Calcio. A las arcillas descalcificadas las designaremos con los nombres 3', 8', 11' y 12'. A continuación presentamos los resultados de tal estudio.

#### VI.2.c. arcillas descalcificadas sin calentar

La FIGURA 10 presenta los espectros Mossbauer de las arcillas 3', 8', 11' y 12' sin calentar. A simple vista no se observa diferencia con los espectros obtenidos con anterioridad y que aparecen en la FIGURA 5.

La TABLA 10 registra los parámetros obtenidos del ajuste realizado a los espectros experimentales. De estos parámetros vemos que los que más cambian -en relación con los presentados en la TABLA 6- son los correspondientes a la parte magnética: la intensidad del campo disminuye y la razón magnética aumenta.



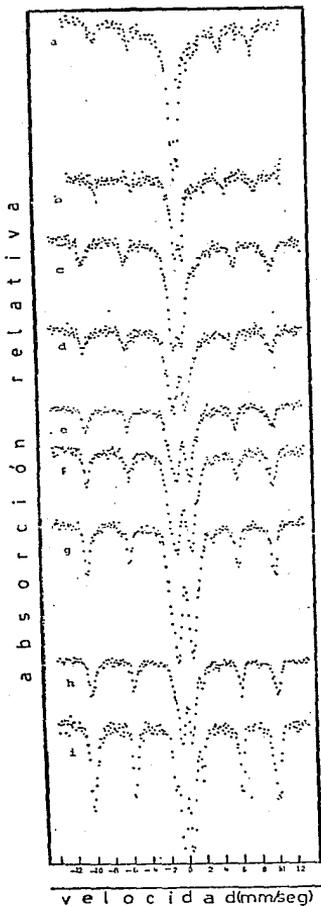


FIGURA 11. ESPECTROS MOSSBAUER DE LA ARCILLA 8 DESCALCIFICADA. (a) temperatura ambiente; (b) 200°C; (c) 400°C; (d) 500°C; (e) 600°C; (f) 700°C; (g) 800°C; (h) 900°C; (i) 1000°C.

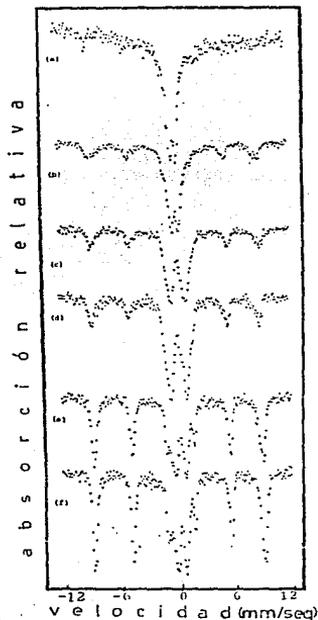


FIGURA 12. ESPECTROS MOSSBAUER DE LA ARCILLA 12 DESCALCIFICADA. (a) temperatura ambiente; (b) 400°C; (c) 600°C; (d) 700°C; (e) 900°C; (f) 1000°C.

la razón magnética con la temperatura de calentamiento para las diferentes arcillas sin calcio. Como puede observarse, en general, hay un aumento de la razón magnética para las arcillas sin calentar descalcificadas. Así mismo, como se ve de la figura, hasta los 700°C de calentamiento, la no presencia de calcio es irrelevante, (no hay un comportamiento general de la razón magnética con respecto a la temperatura antes de los 700°C), pero después de los 800°C la ausencia de calcio origina un aumento en la razón magnética para todas las arcillas estudiadas.

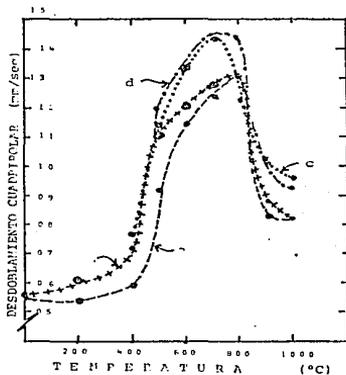


FIGURA 13. GRÁFICA DEL DESDOBLAMIENTO CUADRI  
POLAR ( $e^2qQ/4$ ) EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE  
CALENTAMIENTO PARA LAS ARCILLAS DESCALCIFICADAS.  
(a), (b), (c) y (d) corresponden a las arcillas  
3', 8', 11' y 12' respectivamente.

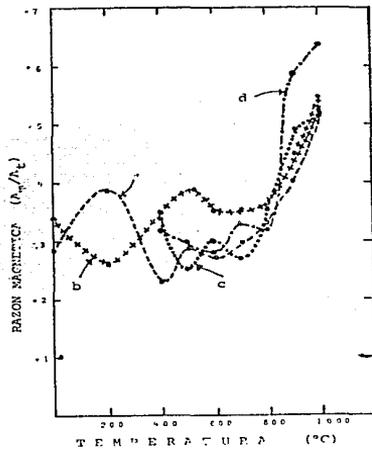


FIGURA 14. GRÁFICA DE LA RAZÓN MAGNÉTICA  
( $A_m/A_t$ ) EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE CA  
LENTAMIENTO PARA LAS ARCILLAS DESCALCIFIC  
DAS. Las gráficas (a), (b), (c) y (d) corres  
ponden a las arcillas 3', 8', 11' y 12' res  
pectivamente.

TABLA 11. PARÁMETROS HIPERFINOS DE LA ARCILLA TIPO 8 DESCALCIFICADA. LOS PATRONES I Y II CORRESPONDEN A LA ESTRUCTURA PARAMAGNÉTICA Y EL PATRÓN III CORRESPONDE A LA ESTRUCTURA MAGNÉTICA. EL CORRIMIENTO ISOMÉRICO (δ) ES CON RESPECTO AL Fe METÁLICO.

TEMP. °C	I		II		III		KG	$A_m/A_t$
	$\delta$ mm/sec	$(e^2qQ/4)$ mm/sec	$\delta$ mm/sec	$(e^2qQ/4)$ mm/sec	$\delta$ mm/sec	$(e^2qQ/4)$ mm/sec		
TEMP. AMB.	0.35±0.04	0.56±0.05	1.14±0.05	2.86±0.06	0.39±0.04	-0.17±0.05	49822	0.342±0.010
200	0.37±0.05	0.61±0.05			0.41±0.05	-0.21±0.05	50012	0.255±0.011
400	0.35±0.04	0.72±0.04	1.78±0.07	2.58±0.10	0.38±0.04	-0.24±0.05	50312	0.347±0.006
500	0.37±0.04	1.10±0.05			0.38±0.04	-0.12±0.05	50322	0.385±0.005
600	0.39±0.04	1.20±0.04			0.38±0.04	-0.14±0.05	50122	0.354±0.003
700	0.40±0.04	1.26±0.04			0.39±0.04	-0.20±0.04	49922	0.358±0.003
800	0.38±0.04	1.32±0.05			0.38±0.04	-0.24±0.05	50222	0.358±0.003
900	0.32±0.04	0.88±0.04			0.36±0.04	-0.22±0.04	49722	0.454±0.003
1000	0.30±0.04	0.82±0.04			0.37±0.04	-0.20±0.05	49712	0.552±0.002

TABLEA 12. PARAMETROS HIPERFINOS DE LA ARCILLA TIPO 12 DESCALCIFICADA. LOS PATRONES I Y II CORRESPONDEN A LA ESTRUCTURA PARAMAGNETICA Y EL PATRON III CORRESPONDE A LA ESTRUCTURA MAGNETICA. EL CORRIENTO ISOMERICO ( $\delta$ ) ES CON RESPECTO AL Fe METALICO.

TEMP. °C	I ( $\sigma^2 Q^2/4$ )		II ( $\sigma^2 Q^2/4$ )		III ( $\sigma^2 Q^2/4$ )		II KG	$A_m/A_c$
	$\delta$ mm/seg	$\sigma$ mm/seg	$\delta$ mm/seg	$\sigma$ mm/seg	$\delta$ mm/seg	$\sigma$ mm/seg		
TEMP. AMBI.								
200								
400	0.34±0.04	0.77±0.04			0.33±0.04	-0.07±0.05	493±2	0.336±0.008
500	0.34±0.04	1.14±0.04			0.37±0.04	-0.24±0.05	489±2	0.247±0.004
600	0.34±0.04	1.34±0.04			0.36±0.04	-0.17±0.05	490±2	0.302±0.005
700	0.36±0.04	1.44±0.04			0.37±0.04	-0.21±0.05	496±2	0.371±0.002
900	0.34±0.04	1.01±0.05			0.37±0.04	-0.22±0.04	504±2	0.510±0.017
1000	0.36±0.04	0.96±0.05			0.38±0.04	-0.23±0.04	506±2	0.522±0.022

## vi. 2.e. discusión Y CONCLUSIONES.

Los resultados experimentales descritos en la sección anterior han demostrado que el espectro Mossbauer de arcillas calentadas experimentan cambios significativos al variar la temperatura de calentamiento. Discutiremos las implicaciones de éstos resultados para las transformaciones que ocurren en el material arcilloso -que contiene fierro- durante el calentamiento.

De los resultados de las muestras sin calentar (TABLA 6) se concluye que el fierro está presente en dos componentes (representadas por el doblete cuadrupolar férrico y por un patrón de estructura magnética en las arcillas 3 y 11 y en tres componentes (representadas por un doblete cuadrupolar férrico, un doblete cuadrupolar ferroso y por un patrón de seis líneas magnético) en las arcillas 8 y 12.

El hecho de que la parte magnética sea bastante ancha, normalmente se explica <sup>20, 25</sup> diciendo que, o la cantidad de óxido es poco o que está poco cristalizado o que hay una mezcla de ellos. Aún así, para todas las arcillas, comparando el valor de los parámetros hiperfinos de la parte magnética con los valores reportados en la literatura <sup>26</sup> ( $M=527$  KG,  $\delta = 0.38$  mm/seg con respecto al Fe metálico) se puede asociar ésta componente con la hematita.

El valor de los parámetros hiperfinos para el doblete paramagnético férrico no permitirían por sí mismos, identificar el mineral al cual corresponde, ya que minerales como la Illita, la Montmorillonita y la

Caolinita, así como partículas de Hematita <sup>27</sup> con tamaño de grano de aproximadamente 200 Å tienen parámetros semejantes. Pero acá utilizaremos la información que la difracción de rayos X proporciona (TABLA 1). Por tal análisis se sabe que las arcillas contienen Montmorillonita. Sin embargo, decidir si la Hematita de grano fino contribuye o no a éste doblete no es posible, ya que sólo un espectro Mossbauer obtenido a temperaturas de Nitrógeno o Helio líquidos lo podría decidir, y éste no se realizó. Los parámetros hiperfinos para el doblete paramagnético ferroso ( $\delta = 1.26$  mm/seg con respecto al Fe metálico,  $A_0 = 2.6$  mm/seg) podría asociarse a la Lepidomale, Biotita, Clorita, Anesita <sup>22, 36</sup>. Una de las cuestiones interesantes, determinar la proporción de iones de fierro en la estructura (férricos y ferrosos) no se puede hacer en tanto no se obtenga un espectro a bajas temperaturas (aprox. del orden de la temperatura del Nitrógeno líquido). La razón es que se ha demostrado <sup>24</sup> que a temperatura ambiente, la Hematita de grano fino (Aprox. de 100 Å) se comporta como un ensamblaje de partículas superparamagnéticas. Se sabe que, según KOSTIKAS <sup>27</sup> et al. "...cuando el tamaño de las partículas es del orden de 100 Å se comportan como un ensamblaje de partículas superparamagnéticas con momentos magnéticos del orden de  $10^4 \mu_B$  y tiempos de relajación que dependen fuertemente de la temperatura y del tamaño. Para una distribución de tamaño dado y a cierta temperatura, el espectro Mossbauer se separa en una componente paramagnética y en una componente magnética correspondiente a la fracción de partículas con tiempos de relajación menor y mayor, respectivamente, a el tiempo de la precesión de Larmor. De donde, la magnitud relativa del fierro estructural puede determinarse de un espectro obtenido a 1.2°K, donde

Los efectos superparamagnéticos estarían ausentes, de modo que la componente paramagnética central sea debida sólo a los iones de hierro en la estructura del mineral arcilloso. Si además se supone que a esta temperatura los factores de Debye-Waller para el hierro estructural y para los óxidos es aproximadamente igual para todos ellos, es posible conocer los porcentajes en que se encuentran. Restando el porcentaje de hierro estructural obtenido a 4.2°K del obtenido a temperatura ambiente se puede conocer el porcentaje de iones de hierro que se comportan superparamagnéticamente, y con esto, obtener el tamaño de las partículas de óxido".

ARCILLAS CALENTADAS. En una arcilla hay dos tipos de hierro: hierro estructural y hierro en forma de óxido. En general, podemos aceptar que al calentar una arcilla -sea en las condiciones que sea- éstos fierros van a experimentar cambios. Pueden cambiar en su estado de oxidación. Esto sería un cambio químico. Ahora, éstos cambios químicos deben de estudiarse -por las razones arriba apuntadas- en espectros obtenidos a temperaturas bajas. Teniendo espectros, a bajas temperaturas, de arcillas sin calentar, como calentadas, se podría seguir, cuantitativamente, la proporción<sup>22</sup> en que se encuentran los fierros en sus diferentes estados de oxidación. Esto, junto con los análisis por difracción de rayos-x que se fueran obteniendo para cada arcilla, a cada temperatura, sería una forma adecuada para seguir las transformaciones que experimentan los fierros en su estado de oxidación. Para el caso del hierro estructural que no cambie su estado de oxidación con el calentamiento -que bien puede suceder- hay la posibilidad de que se alteren las cargas eléctricas que rodean al ión de hierro. Esto es posible estudiarlo con espectros obtenidos a temperatura ambiente. La magnitud del desdoblamiento cuádrupolar es una medida de cómo el ión de hierro se encuentra rodeado de cargas eléctricas. Por eso es que las variaciones en el desdoblamiento cuádrupolar, con la temperatura de calentamiento, se ha explicado diciendo<sup>20</sup> que las cargas eléctricas que originalmente rodean al ión, en la arcilla sin calentar, ha cambiado. Y como el hierro estructural está en la estructura del mineral arcilloso, cuando ocurre lo anterior, se dice justamente, que la estructura se ha modificado. Siguiendo en éste punto a ROUCHEZ<sup>20</sup> et al. ... "El gran aumento en AQ entre los 700 y 800°C, comparado con el de la arcilla sin calentar, se explica por la

deshidratación y la desoxhidrilación de la Montmorillonita. La estructura del mineral arcilloso se queda muy desorganizada, con algunos defectos y coordinaciones asimétricas para el hierro, resultando en un aumento en el gradiente del campo eléctrico y en el ancho de la línea". Es bastante seguro que el doblete cuádrupolar medido sea un promedio. Si ya a temperatura ambiente, es probable, que la distribución de cargas eléctricas alrededor de los iones de hierro no haya sido la misma para todos ellos -con mucha mayor razón después de calentada la arcilla-.

Igualmente, la disminución en el valor del doblete cuádrupolar que se observa, después de que alcanzó su valor máximo, (GRÁFICAS 8 y 13) se ha explicado diciendo que lo que sucede es que para estas temperaturas, el mineral arcilloso, previamente desordenado, llega a cierto grado de reorganización, (se forman silicatos que tienen como base el mineral arcilloso original<sup>1</sup>), e inclusive, se forma material en estado vítreo. Y es acá en donde llegamos a la importancia que tiene la cantidad de CALCIO presente en la arcilla. Según las observaciones de TITTE<sup>17</sup> et al., la cantidad de calcio es relevante al alcanzar la arcilla la etapa de la vitrificación (Aprox. a los 800°C). Lo que ha quedado demostrado con el trabajo de HANIATIS<sup>18</sup> et al., es que cuando en la arcilla hay la "suficiente" cantidad de calcio, el hierro que está en la estructura del mineral arcilloso queda "atrapado", debido a que el mineral que se forma, a partir de la estructura que se tenía originalmente para el mineral arcilloso, tiene ciertas características que le impiden salir. Y al contrario, en la arcilla que no tenga la "suficiente" cantidad de calcio el hierro, que estando en la estructura original, sale de ella y da origen a la formación de óxido, aumentando con ello la "razón magnética". Se sabe<sup>3</sup> que la pérdida de oxhidrilos de los minerales arcillosos, la cual ocurre entre los 400 y 800°C, dependiendo de la clase de mineral arcilloso, (y que es seguida por el colapso de la red y la liberación de hierro estructural), conduce a la formación de óxidos de hierro. Este proceso origina un aumento en la cantidad y en el tamaño de las partículas de óxido<sup>23</sup>, lo cual se manifiesta en el aumento de la razón magnética. Como se observa de las FIGURAS 9 y 14, este efecto se presenta de los 900°C en adelante. Antes de esta temperatura, no se ve una variación simple de la razón magnética con la temperatura. Esto es contrario a lo que observan HANIATIS<sup>18</sup> et al.,

quienes dicen que entre los 400 y 800°C hay un aumento en la razón magnética. Antes de los 900°C el comportamiento de la razón magnética, tanto para arcillas con calcio, como para las que no lo tienen, no puede decirse que siga una forma general, salvo que es diferente para todas ellas. Esto, lo único que nos dice, es que para temperaturas inferiores a los 900°C, la cantidad de calcio no influye en las transformaciones que experimenta la estructura del mineral arcilloso. Siguiendo en este punto a MANIATIS<sup>25</sup> et al., en relación al comportamiento de la razón magnética (FIGURAS 9 y 14), dicen: ...

"Este resultado puede explicarse por el hecho de que hasta los 700°C, la mayor reacción en donde interviene el Ca es la disociación del CaCO<sub>3</sub> en CO<sub>2</sub>. Cuando la temperatura de calentamiento aumenta a 900°C aparece el efecto del contenido de calcio sobre la razón magnética. Investigaciones anteriores sobre arcillas calentadas, utilizando difracción de rayos-X<sup>26,27</sup> y por SEM<sup>3</sup> demostraron diferencias significativas en la microestructura de las arcillas calcáreas y no-calcáreas calentadas en este rango de temperaturas. Los resultados obtenidos por SEM indican que en las arcillas calcáreas se forma una microestructura con vitrificación estable alrededor de los 850°C. La estabilidad de esta microestructura, entre los 850°C y los 1050°C, se atribuye a la formación de varias fases de aluminosilicatos cuya presencia se ha verificado por difracción de rayos-X. Sobre las bases de estos resultados, el valor constante, o la poca disminución en la razón magnética, que se observa en las arcillas calcáreas calentadas a 900°C, puede explicarse por lo diluido que está el hierro en los aluminosilicatos. Este atrapamiento de hierro tendrá como consecuencia el inhibir el crecimiento de los óxidos de hierro".

Las anteriores observaciones hechas por el grupo de MANIATIS se ratifican en nuestro estudio al ver lo que ocurre cuando a las arcillas se les ha extraído el calcio. Si en este caso se hubieran estudiado nuestras arcillas por difracción de rayos-X se podrían comparar nuestros resultados con los que obtuvo MANIATIS<sup>25</sup> et al. . Por último, falta por explicar la variación del desdoblamiento cuadrupolar con la temperatura para el caso de las arcillas sin calcio. Sin embargo, hasta el momento no conozco cual pueda ser tal explicación.

Los resultados presentados en este trabajo exhiben el papel que el contenido de calcio en las arcillas, tiene sobre las transformaciones que los compuestos de hierro, presentes en la arcilla, experimentan al calentarla entre los 800 y 1000°C. Estos resultados nos permiten, finalmente, trazar algunas últimas conclusiones, como las siguientes :

- (1) la cantidad total de hierro en forma magnética es mayor en arcillas no-calcáreas que en arcillas calcáreas calentadas por arriba de los 700°C;
- (2) es necesario efectuar mediciones a bajas temperaturas para determinar cuantitativamente los cambios que ocurren en el estado de oxidación del hierro;
- (3) es necesario realizar estudios por difracción de rayos-X para las arcillas calentadas a diferentes temperaturas;
- (4) aclarar, en lo posible, los problemas que en el ajuste de los espectros origina el hecho de que los picos centrales de la estructura magnética se traslapen con los de la parte paramagnética.

## R E S U M E N D E C O N C L U S I O N E S .

En seguida, y en apretado resumen, se mencionan las conclusiones a que se llega en este trabajo, en términos de los objetivos que se plantearon al inicio, (página 8).

- procedimiento de preparación de la muestra de arcilla natural, para obtener el "mejor" espectro Mossbauer. De los 4 procedimientos de preparación de muestras que se estudiaron, y a partir de los espectros que se obtuvieron y de los parámetros calculados para ellos, se puede concluir que... PARA LOS PROPOSITOS DE LA ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER, ES IRRELEVANTE LA FORMA EN LA CUAL SE PREPARE LA MUESTRA, (página 12).
- efecto del tiempo de calentamiento de las arcillas. Para los tiempos considerados (1 y 5 horas) y la temperatura utilizada (650°C), en función de los parámetros obtenidos para los espectros Mossbauer, se concluye... NO SE PUEDE, EN FORMA CONCLUYENTE, HACER AFIRMACION ALGUNA EN TORNO A LA FORMA EN LA

CUAL EL TIEMPO DE CALENTAMIENTO AFECTA AL Fe PRESENTE EN LA ARCILLA. Por lo tanto, si aceptamos que las cerámicas antiguas (de México) fueron calentadas a temperaturas de este orden (700°C) y durante intervalos de tiempos "cortos" (aproximadamente de 5 hrs.), se puede concluir también que... AL APLICAR LA ESPECTROSCOPÍA MOSSBAUER A PROBLEMAS RELACIONADOS CON CERÁMICAS ANTIGUAS (DE MÉXICO), EL EFECTO DEL TIEMPO DE CALENTAMIENTO PARECE SER QUE NO TIENE GRAN INFLUENCIA, (página 14).

- efecto de la atmósfera del horno en el calentamiento de la arcilla.

Se estudiaron dos arcillas a quienes se les extrajo el calcio. Ambas arcillas se calentaron a 600°C. En atmósfera oxidante, los espectros Mossbauer exhiben una componente paramagnética (correspondiente a  $Fe^{+3}$ ) y una componente magnética (correspondiente a Hematita). El valor de los parámetros Mossbauer es semejante para ambas arcillas. Atmósfera reductora. Los espectros Mossbauer muestran 2 dobletes paramagnéticos, para ambas arcillas, y uno magnético. Sin embargo, el doblete paramagnético correspondiente a iones de  $Fe^{+2}$ , es completamente diferente de una arcilla a otra. Para esta diferencia, no se encontró explicación. El color de la arcilla fué la principal diferencia que a simple vista se observó: para las arcillas calentadas en atmósfera oxidante, su color fué rojo; para las arcillas calentadas en atmósfera reductora, su color fué negro. Para el caso de la arcilla 11, a partir de los espectros Mossbauer que se obtuvieron, se puede concluir, categóricamente, que al ser calentada la arcilla en atmósfera reductora, parte "considerable" de iones  $Fe^{+3}$  se transforman en iones de  $Fe^{+2}$ , (página 17).

- estudio de cuatro arcillas naturales, sin calentar y calentadas a 200, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000°C en atmósfera oxidante.

ARCILLAS SIN CALENTAR. (1) De los resultados de las muestras sin calentar (TABLA 6) se concluye que el Fe está presente en dos componentes (representadas por el doblete cuadrupolar férrico y por un patrón de estructura magnética) en las arcillas 3 y 11 y en 3 componentes (representadas por un doblete cuadrupolar férrico, un doblete cuadrupolar férrico y un patrón de 6 líneas magnético) en las arcillas 8 y 12. El valor de los parámetros hiperfinos para el doblete paramagnético férrico, no permitían, por sí mismos, identificar el mineral al cual corresponden, ya que minerales como la Illita, Montmorillonita, Caolinita, así como partículas de Hematita con tamaño de grano de aproximadamente 200 Å tienen parámetros semejantes. Pero, por coincidencia de Irujo A, se sabe que en la Montmorillonita la que se encuentra en la arcilla. Por los valores de los parámetros hiperfinos para el doblete cuadrupolar férrico, éste podría corresponder a la Lepidomela, Biotita, Clorita, Anesita. Comparando el valor de los parámetros hiperfinos de la parte magnética con los valores reportados en la literatura, se puede asociar esta componente con la Hematita. ARCILLAS CALENTADAS. (2) La variación del desdoblamiento cuadrupolar con la temperatura, el cual, de una u otra manera mide la "transformación" que experimenta la "vescundia" en la cual se encuentra el Fe, es semejante al reportado en trabajos anteriores para otras arcillas. (3) En función de los resultados que se obtienen para la "razón magnética" (proporción de Fe magnético con respecto al contenido total de Fe), las cuatro arcillas estudiadas se pueden clasificar en dos grupos: con "alta" razón magnética y con "baja" razón magnética. Este comportamiento diferente se explica en términos del contenido de calcio en la arcilla natural. Cabe una aclaración importante: "alta" o "baja" razón magnética tiene sentido sólo a temperaturas superiores a los 800°C. A temperaturas más bajas que aquellas, no tiene significado tal calificativo. Este comportamiento, diferente en algunas arcillas, se ha explicado por los compuestos de características diferentes que, a partir de una arcilla natural, se forman al calentar éstas a determinadas temperaturas.

- estudio de los 4 cuatro arcillas anteriores a quienes se les extrajo los compuestos de calcio, sin calentar y calentadas a las mismas temperaturas y en atmósfera oxidante.

Al estudiar a las mismas arcillas, pero ahora sin compuestos de calcio, que en el apartado anterior, lo que se pretendía, fundamentalmente, es observar el comportamiento de la "razón magnética" al calentar a las arcillas. De los resultados que se obtuvieron, se puede concluir que al extraerle a las arcillas los compuestos de calcio, todas ellas se comportan, a temperaturas superiores a los 800°C, como las que anteriormente tenían un contenido "bajo" de calcio. O sea, después de los 800°C, la "razón magnética" para todas las arcillas AUMENTA, casi en la misma proporción.

## BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup>G. MADDOCK, A., "Mossbauer Spectroscopy in Mineralogy", MOSSBAUER SPECTROSCOPY AND ITS APPLICATIONS, Proc. of a Panel; Viena; D.A.E.A.; Viena, (1971).
- <sup>2</sup>KOSTIKAS, A., SIMOPOULOS, A.H., GANGAS, N., "Analysis of Archaeological Artifacts", APPLICATIONS OF MOSSBAUER SPECTROSCOPY, VOL. 1; Ed. Richard L. Cohen; Academic Press, (1978).
- <sup>3</sup>URIM, R. E., "Clay Mineralogy", Mc Graw-Hill, N.Y., (1968).
- <sup>4</sup>SHEPARD, A.O., "Ceramics for Archaeologists", Carnegie Inst., Washington, D.C., (1956).
- <sup>5</sup>HENDRICKS, S.B., "Lattice Structure of Clay Minerals and Some Properties of Clays", J. Geol. 50: 276-290 (1942).
- <sup>6</sup>HAY, L., "An Introduction to Mossbauer Spectroscopy", Plenum Press, (1971).
- <sup>7</sup>PECUL, T.E., WAMPLER, J.M., WEAVER, C.E., Clays and Clay Minerals, Proc. 15th Conf., Pergamon, London, (1967).
- <sup>8</sup>TITE, M.S., "Determination of the Firing Temperature of Ancient Ceramics by Measurement of Thermal Expansions", Archaeometry, 11, 181-193, (1969).
- <sup>9</sup>COLTON, H.S., "The Reducing Atmosphere and Oxidizing Atmosphere in Prehistoric Southwestern Ceramics", Amer. Antiquity, 4 : 222-31; Menasha, (1939).
- <sup>10</sup>V. NOBLE, J., "The Technique of Attic Vase-Painting", Amer. Journal Archaeology, 64 : 307-315, (1960).
- <sup>11</sup>TOLMIE, R.W. and KENNEDY, F.L., "Non-Destructive Analysis of Archaeological Artifacts", Atomic Energy of Canada, Ltd., Report CSR-243 (1969).
- <sup>12</sup>MANIATIS, Y., TITE, M.S., "Examination of Ancient Pottery Using the Scanning Electron Microscope", Nature, 257, No. 5522 : 122-123, (1975).
- <sup>13</sup>HARBOTTE, G., "Activation Analysis Study of Ceramics from Capacha (Colombia) and Openo (Michoacán) Phases of West Mexico", Amer. Antiquity, 40, No. 4, (1975).
- <sup>14</sup>ATKIN, M.J., "Thermoluminescence Dosimetry in Archaeological Dating", TOPICS IN RADIATION DOSIMETRY, Ed. H. Attix, Academic Press, N.Y., (1972).
- <sup>15</sup>HUGHES, M.J., "Atomic Absorption Techniques in Archaeology", Archaeometry 18, 1(1976) 19-37.
- <sup>16</sup>ABURTO, S., GOMEZ, R., GUTIERREZ, S., JIMENEZ, M. y LITVAK, J., "Uso de la Espectroscopía Mossbauer en el Estudio de Cerámicas Antiguas", Notas Antropológicas, v. 1, nota 12.
- <sup>17</sup>ABURTO, S., GOMEZ, R. y JIMENEZ, M., "Estudios de cerámicas mesoamericanas por medio de Espectroscopía Mossbauer", Memorias de la XV Mesa Redonda de la Sociedad Mexicana de Antropología.
- <sup>18</sup>ABURTO, S., CRUZ, S., GOMEZ, R. y JIMENEZ, M., "Mossbauer Studies of Ancient Mexican Pottery", Proc. 18th Int. Symposium on Archaeometry and Archaeological Prospection, Bonn.
- <sup>19</sup>ABURTO, S., CRUZ, S., GOMEZ, R., JIMENEZ, M., DE LA MORA, P., "La espectroscopía Mossbauer y su aplicación en Arqueología", Antropología y Técnica. Número 1, 1981. Instituto de Investigaciones Antropológicas. UNAM, México.
- <sup>20</sup>BOUCHEZ, R., COEY, J.M.D., COUSSENET, R., SCHMIDT, K.P., VAN ROSSUM, M., APFAHAMIAN, G., DESHAYES, J., J. Physique Colloq., 35, C-6, (1974).
- <sup>21</sup>KALATHI, N., PURI, S.P., SARASWAT, I.P., J. Phys. Soc. Japan, 26, (1969).
- <sup>22</sup>ROZENGON, I., HELLER-KALLAI, L., Clays and Clay Minerals, 25, (1977).
- <sup>23</sup>CHÉVALIER, R., COEY, J.M.D., BOUCHEZ, R., J. Physique Colloq., 37, (1969).
- <sup>24</sup>EISSA, N.A., SALLAM, H.A. and KESTHELYI, L., J. Physique Colloq., 35, C-6, (1974).
- <sup>25</sup>MANIATIS, Y., SIMOPOULOS, A., KOSTIKAS, A., J. Amer. Cer. Soc., 64, (1971).
- <sup>26</sup>KUNIG, W., BOEMMEL, H., KOSTABARIS, G., LINDQUIST, R.H., Phys. Rev., 142, (1966).
- <sup>27</sup>KOSTIKAS, A., SIMOPOULOS, A., GANGAS, N.H., J. Physique Colloq., 35, C-1, (1974).
- <sup>28</sup>GREENWOOD, H.N. and GIBB, T.C., "Mossbauer Spectroscopy", Chapman and Hall Ltd; London, (1971).
- <sup>29</sup>HOGG, C.S. and HEADE, R.E., Min. Mag. 40(1975)79.
- <sup>30</sup>NEKRASOV, N.V., "Química General", Ed. MIR, Moscú, (1975).
- <sup>31</sup>TITE, M.S., MANIATIS, Y., HUCKS, N.D., BENSON, H., HUGHES, M.J. and LEPPARD, S.C., "Technological Studies of Ancient Ceramics", Proc. of Seminar on Early Pyrotechnology, Smithsonian Institution, Washington, D.C., April 19-20, (1979).
- <sup>32</sup>TITE, M.S., MANIATIS, Y., Nature, 257(1975).
- <sup>33</sup>WEAVER, C.E., WAMPLER, J.M., PECUL, T.E., Science 156(1967).
- <sup>34</sup>KALATHI, N., PURI, S.P., SARASWAT, I.P., J. Phys. Soc. Japan 31(1966).
- <sup>35</sup>VAN DER KRAAN, A.H., Phys. Stat. Sol. 18(1973).
- <sup>36</sup>TAYLOR, C.L., RUGGSAIA, A.P., NEELING, R.O. Jr., Clays and Clay Minerals 16(1968).

# ANEXO 1:

INTERACCIONES  
ELECTROMAGNETICAS  
del NUCLEO Atómico  
con las Cargas Externas  
que lo Rodean.

A. CORRIMIENTO ISOMERICO.

B. DESDOBLAMIENTO CUADRIPOLEAR.

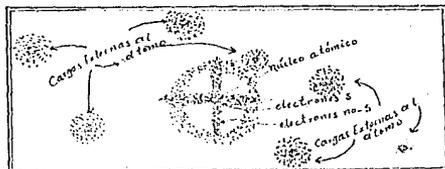
C. EFECTO ZEEMAN NUCLEAR.

## INTRODUCCION

En este Apéndice se describirán tres interacciones electromagnéticas entre el núcleo atómico y las cargas eléctricas que lo rodean.

Un desarrollo adecuado de los fenómenos atómicos y nucleares no puede hacerse al margen de los principios de la física cuántica. A pesar de ello, aún en los enfoques llamados *básicos* está implícita una representación clásica. Siempre se construye un hamiltoniano con una representación más o menos clásica en mente, después se aplican las reglas de la mecánica cuántica y se obtiene la forma cuántica de nuestra representación. Lo anterior justifica el tratamiento que se hará de las interacciones antes mencionadas. No es precisamente el desarrollo, ni con mucho, mas completo, pero si permite visualizar aspectos físicos fundamentales que subyacen en dichas interacciones.

Como primer paso hacia este breve estudio definamos lo que vamos a entender por cargas que rodean al núcleo. Por esto entenderemos dos distribuciones de carga: (a) los electrones que pertenecen al átomo del cual el núcleo forma parte y (b) todas las cargas -átomos, iones, moléculas- "vecinas" al átomo anterior y que no formen parte de él.

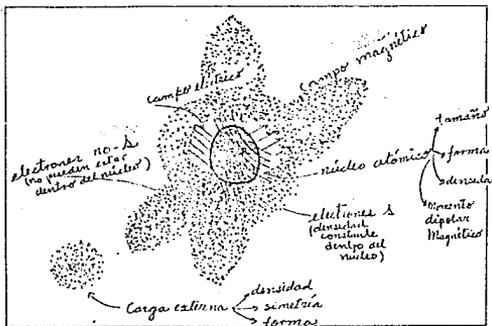


Cada una de estas distribuciones de carga tiene propiedades características. De ninguna manera se pretende enumerar, ya no digamos todas, ni siquiera la mayoría de ellas, pero sí es necesario, por razones de claridad, enumerar algunas que son pertinentes a la discusión que se hará mas adelante.

**CARGAS QUE RODEAN AL NÚCLEO.** Los electrones -carga negativa- que rodean a un núcleo, por lo que nos interesa, podemos clasificarlos en dos grupos: **electrones S y electrones No-S.** Entre los últimos están los p, d, Etc. Las cargas que rodean al átomo - del núcleo en cuestión - pueden ser de una gran variedad. De ellas, lo que más nos interesa, es **la simetría que tengan o no tengan.**

**NÚCLEO ATÓMICO.** El núcleo atómico -cargado positivamente- es una distribución de carga, repartida en cierto volúmen, bajo determinada forma geométrica y que presenta un cierto momento dipolar magnético.

Carga eléctrica, tamaño finito, forma geométrica y momento dipolar magnético son las cuatro características básicas del NÚCLEO ATÓMICO que al interaccionar con otras tantas, debidas a los electrones y a "todas" las cargas que lo rodean, darán origen a las tres interacciones citadas: (1) el tamaño



finito del núcleo mas los electrones-S serán los factores de la interacción conocida como **CORRIMIENTO ISOMÉRICO**; (2) la forma del núcleo mas el llamado **gradiente de campo eléctrico** (que no es mas que la variación del campo eléctrico) debido principalmente a los electrones no-S y al campo cristalino serán los que originen la interacción denominada **DESDOBLAMIENTO CUADRIPOLEAR ELECTRICO**; (3) el **momento dipolar magnético del núcleo** junto con el campo magnético creado, ya sea por los electrones, principalmente los no-S y por el campo cristalino ó aplicado externamente serán los que determinen la interacción llamada **EFFECTO**

**ZEEMAN NUCLEAR.** El **corrimiento isomérico**, el **desdoblamiento cuadrupolar** y el **efecto Zeeman nuclear** son las tres interacciones electromagnéticas del núcleo atómico con las cargas que lo rodean a que nos avocaremos mas adelante.

Tal vez lo que sigue -y con lo cual terminaremos esta introducción- debió ser lo primero en decirse, aún me queda la duda. Pensemos en núcleo atómico. Una de las conclusiones claramente establecidas es que constituye un sistema cuántico: se presenta en estados que tienen asociados sólo determinadas energías -como diría G. Gamow, algo así como las velocidades de un automóvil-. Poseen un estado base con la mínima energía posible y estados excitados con energías mayores. Pues bien, el efecto, sobre el núcleo atómico, de las tres interacciones arriba mencionadas, se reflejará en modificaciones a los niveles de energía del núcleo atómico, considerado aislado. Una la modificará de una manera ( simplemente desplazando, "corriendo" los niveles de energía) las otras dos de otra forma ( "desdoblamiento" los niveles de energía), no tiene, en principio, porque ser el mismo tipo de modificación. Pueden presentarse las tres al mismo tiempo, ó dos, ó una, pero lo importante, es que estas interacciones inducen cambios en los niveles de energía del núcleo atómico. SON ESTOS CAMBIOS LOS QUE SE OBSERVAN EN EL LABORATORIO.

## A. Corrimiento Isomérico.

Uno de los pocos problemas cuánticos que pueden resolverse exactamente es el planteado por el movimiento de un electrón en el campo de un núcleo puntual. La FIGURA 1 presenta la energía

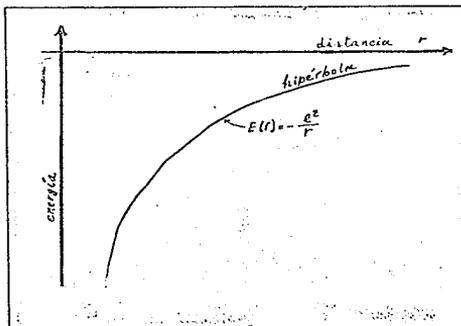


FIGURA 1. Energía potencial de un electrón en un átomo de hidrógeno.

potencial del electrón en función de su distancia al núcleo.  
 Como solución del problema se encuentran básicamente dos casos: (1) la energía correspondiente a cada estado cuántico del electrón, (2) la función de onda que describe tal estado.

La FIGURA 2 exhibe un diagrama para los niveles de energía del electrón y la FIGURA 3 muestra una gráfica de la función de onda (parte radial) para un electrón en su estado base.

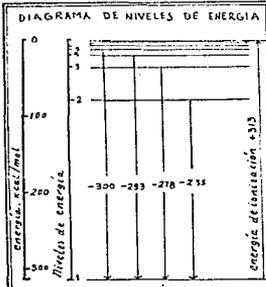


FIG. 2. Diagrama para algunos niveles de energía del átomo de H.

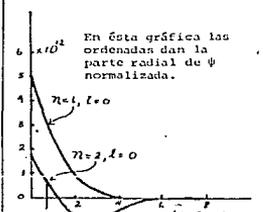


FIG. 3. Parte radial de las funciones propias de átomo de H. Las abscisas dan la distancia al núcleo en Å.

Física clásica para resolver problemas astronómicos. En este método se parte suponiendo conocida la solución exacta de un sistema que se aproxima al sistema real que interesa. Entonces, el sistema real se sustituye por el que se le aproxima, MAS una PEQUEÑA PERTURBACION, que se determina. Al aplicar el método de perturbaciones, lo que se obtiene como solución al problema real es: i) como valores para las energías de sus diferentes estados, las energías del sistema que se le aproxima MAS una corrección a estos valores debida a la perturbación; ii) como funciones de onda para los diferentes estados del sistema real, las funciones de onda del sistema que se le aproxima, MAS también, una corrección como causa de la perturbación.

El problema real que nos interesa es el movimiento de un electrón en presencia de un núcleo de tamaño finito. La FIGURA 4 presenta la gráfica de la energía potencial de un electrón en el campo de un núcleo con carga +e de tamaño finito y radio R. Está formado de dos partes (Ver NOTA 1) : afuera del núcleo

NOTA 1

Cálculo del potencial electrostático de un núcleo de forma esférica en radio R y densidad constante ρ.



Usamos el teorema de Gauss en la forma  $\iiint E \cdot dS = \iiint \rho \, dV$ .

a)  $r > R$ . Encerrando como superficie de integración una esfera de radio r con centro O que coincida con el centro del núcleo, la integral anterior se transforma en  $4\pi r^2 E = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho$  (1)

así, para puntos fuera de la distribución de carga,  $E = \frac{ER}{3\epsilon_0} \frac{R^3}{r^2}$  ( $r > R$ ), ... (2) siendo el mismo campo eléctrico que como si la carga total estuviera concentrada en O.

b)  $r < R$ . Sin embargo, si la superficie S tiene radio r < R, la ley de Gauss nos da  $4\pi r^2 E = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$ , ... (3) de modo que, el campo eléctrico dentro de la esfera de radio R es  $E = \frac{1}{3}\rho r / \epsilon_0$  ( $r < R$ ), ... (4).

¿Cuál es el potencial φ? Cuando  $r > R$  es, por consiguiente, el potencial de una carga puntual  $\phi(r) = \frac{ER}{\epsilon_0} \frac{1}{r}$  ( $r > a$ ), ... (5). Para  $r < R$ ,  $E = -\text{grad } \phi$  tiene que ser igual a (4). O sea  $-\text{grad } \phi = \frac{1}{3}\rho r / \epsilon_0$ , ... (6). En otras palabras  $\frac{d\phi}{dr} = \frac{1}{6}\rho r / \epsilon_0$ , ... (7).

de donde, integrando, se obtiene  $\phi = -\frac{1}{6}\rho r^2 / \epsilon_0$  etc... (8). Para determinar el valor de la constante, se utiliza el hecho de que (8) deba ser igual a (5) para  $r = R$ ,  $-\frac{1}{6}\rho R^2 / \epsilon_0 + C = \frac{ER}{\epsilon_0} \frac{1}{R}$ , ... (9), de donde  $C = \frac{\rho R^2}{3\epsilon_0} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{\rho R^2}{\epsilon_0} \right]$  de donde simplificando etc =  $\frac{1}{2} \frac{\rho R^2}{\epsilon_0}$ , ... (10). Sustituyendo (10) en (8) obtenemos, para  $r < a$ ,  $\phi(r) = \frac{\rho R^2}{2\epsilon_0} \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right]$  que se puede escribir en la forma  $\phi(r) = \frac{\rho R^2}{2\epsilon_0} \left[ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right]$ .

Para el caso de un núcleo esférico de un átomo de hidrógeno no  $\rho = \frac{4\pi e}{3V} = \frac{3e}{4\pi R^3}$  y  $\phi(r) = \frac{e}{4\pi \epsilon_0 R} \left[ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right]$ . Así

el electrón, en presencia de esta potencial tendrá una energía potencial igual a  $E(r) = -\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 R} \left[ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right]$  ( $r > R$ ) y  $E(r) = -\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 R} \left[ \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right]$  ( $r \leq R$ )

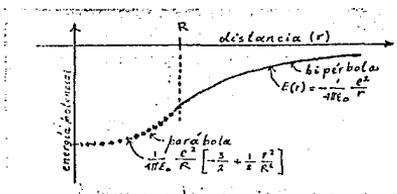


FIGURA 4

( $r > R$ ) la energía potencial es de tipo coulombiano y está descrita por una hipérbola ( $V(r) = -e^2/r$ ); adentro del núcleo ( $r < R$ ); [por sencillez se considera que el núcleo tiene forma esférica y que la densidad es constante en todo el volumen nuclear]; en éste caso, la energía potencial está descrita por una parábola ( $-e^2/R (3/2 - 1/2(r^2/R^2))$ ).

Naturalmente, el sistema que se le aproxima a este sistema real es el átomo de hidrógeno con núcleo puntual. Determinaremos lo que vamos a considerar en este problema por una pequeña perturbación. En la FIGURA 5 fijémonos en la ordenada que

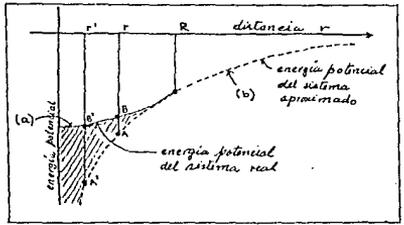


FIGURA 5. (a) Gráfica de la energía potencial del electrón en el campo de un núcleo de tamaño finito; (b) gráfica de la energía potencial de un electrón en el campo de un núcleo puntual.

corresponde a la distancia  $r$ . Esta ordenada corta a la gráfica de la energía potencial del sistema real en el punto B y a la del sistema aproximado en el punto A. A la distancia  $r < R$  para  $r$  del sistema aproximado (punto A) al sistema real (punto B) sobre la ordenada que une ambos puntos, hay que adicionar una energía positiva -de magnitud  $AA'$ - al sistema aproximado; algo análogo sucede para la distancia  $r' < R$ , para pasar del sistema aproximado (punto A') al sistema real (punto B') hay que sumarle al sistema aproximado una energía positiva -de magnitud  $A'B'$ -. Creo que bastan con estos ejemplos para darse cuenta de que para  $r$  del sistema aproximado al sistema real, hay que sumarle al primer una energía positiva que corresponde en magnitud -por ser positiva- a la diferencia entre la energía potencial del sistema real y la del sistema aproximado

$$- \frac{e^2}{R} \left[ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} \right] - \left[ - \frac{e^2}{r} \right]$$

Esta va a ser la pequeña perturbación. Nótese que la perturbación solo se presenta para distancias menores que el radio.

Va tenemos la pequeña perturbación que diferencia al sistema real del sistema aproximado. En éste punto podemos calcular la "corrección" a los valores de las energías de los diferentes estados del electrón. Sólo un recordatorio más: en teoría de perturbaciones hay diferentes órdenes de aproximación (de primer orden, de segundo orden, Etc.). Nosotros sólo nos ocuparemos en la aproximación a primer orden. Para calcular la corrección -a primer orden- en los valores de la energía de los diferentes estados del electrón, según la teoría de perturbaciones, se tiene que calcular el valor medio o valor esperado de la

perturbación, para un cierto estado del electrón. Llamémosle  $\Delta E$  a tal corrección. La corrección a primer orden será

$$\Delta E = \int \psi_{n,\ell}^* e \left( x \right) \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} \right) \psi_{n,\ell} (x) r^2 dr$$

donde  $\psi_{n,\ell}$  es la función de onda para el electrón de un átomo de H en un cierto estado  $(n,\ell)$ . Para calcular el valor de la integral anterior consideremos las dos -IMPORTANTÍSIMAS- razones: (a)  $\Delta E$  es, en la práctica, apreciable sólo para los niveles de un electrón en un estado  $(n,0)$ , o sea, para los electrones llamados "s", ya que la función de onda  $\psi_{n,\ell}$  de un estado "s" ( $\ell=0$ ), a diferencia de los estados  $p$  ( $\ell=1$ ),  $d$  ( $\ell=2$ ), etc., no se hace cero cuando  $r \rightarrow 0$  y así, la densidad de probabilidad ( $\psi_{n,0}^* \psi_{n,0}$ ) de encontrar al electrón dentro del núcleo no se anula; (2) la función de onda  $\psi_{n,0}$  del estado  $(n,0)$  del electrón del átomo de H, tiende a un límite constante cuando  $r \rightarrow 0$ , y éste valor constante se mantiene prácticamente hasta fuera del núcleo. En consecuencia, por éstas aclaraciones se puede sustituir, en la integral anterior,  $\psi_{n,\ell}$  por  $\psi_{n,0}$  que en forma abreviada la escribiremos como  $\psi_s$ , evaluado en  $r=0$ . Con éstas aclaraciones, la integral anterior se transforma en

$$\Delta E = \int \left( - \frac{e^2}{R} \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} + \frac{e^2}{r} \right) \psi_s^2 (0) dv$$

No es difícil efectuar esta integral (ver NOTA 2) para obtener, finalmente, la corrección en la energía, debida al tamaño finito del núcleo, para un electrón S, que es

$$\Delta E = \frac{2}{5} \pi e^2 R^2 \psi_s^2 (0)$$

A esta "corrección" se le conoce con el nombre de CORRECCIÓN ISOTÓPICO y fué estudiado desde 1931 en relación con la espectroscopia atómica.

Como se puede ver en la expresión anterior, el corrimiento isotópico depende del tamaño del núcleo a través de  $R$  y del medio químico por intermedio de los electrones S. De esta forma, se pueden pensar en dos situaciones: una, que variando el "tamaño del núcleo, o sea  $R$ , mantenga constante el "medio químico", o sea a  $\psi_s(0)$ ; la otra sería, mantener constante el "tamaño del núcleo" y variar el "medio químico". Una forma de poder lograr la situación primera sería utilizar dos isótopos diferentes de un mismo núcleo. En los isótopos de un elemento los núcleos tienen el mismo número de protones pero, diferente número de neutrones. Por otro lado, desde los comienzos de la investigación nuclear quedó ya completamente establecido que la densidad de materia nuclear varía poco de unos núcleos a otros<sup>2</sup>, de modo que un radio nuclear está dado aproximadamente por  $R = r_0 A^{1/3}$ , donde  $A$  es el "número atómico" (protones + neutrones). Por lo anterior, dos isótopos tendrán radios diferentes e igual densidad electrónica dentro del núcleo, y por lo tanto, darán origen a "correcciones" también diferentes en las energías de sus electrones S. De ahí el nombre de CORRIMIENTO ISOTÓPICO: dos isótopos tienen, para las energías de los estados de sus electrones S, valores distintos. La situación segunda -mismo tamaño en el núcleo pero diferente medio químico- se puede lograr

utilizando átomos del mismo elemento con diferente número de electrones S, o sea utilizando iones del mismo elemento. La FIGURA 6 resume estos dos fenómenos.

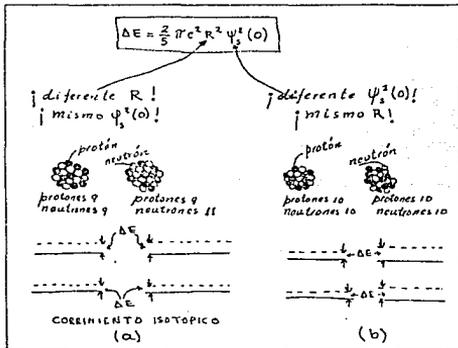


FIGURA 6. (a) Corrimiento en las energías de los electrones S debido a el tamaño diferente del núcleo (b) corrimiento en las energías de los electrones S debido a la diferencia en la densidad electrónica dentro del núcleo.

Hasta acá con el corrimiento isotópico, que tiene que ver con la espectroscopía atómica. En este caso se miden energías -mejor dicho, diferencias de energías- para electrones, o sea para átomos. Pero pensemos en el sistema electrones S - núcleo de tamaño finito, al cual lo hemos estado tratando e intentamos responder la pregunta: ¿C en este sistema, aislado como está, uno de sus elementos - los electrones S- experimentará cambios en su energía, que ocurrirán exactamente lo mismo con la otra parte del sistema, o sea, con el núcleo?; o planteada de otra manera, ¿qué le ocurrirá a los niveles de energía de un núcleo atómico -de tamaño finito-, independientemente del modo que se siga para obtenerlos, al considerar la influencia de los electrones S?. La respuesta es: por el principio de conservación de la energía, experimentarán un desplazamiento, en magnitud igual, pero de signo contrario al obtenido para el corrimiento isotópico. Si hay cambio en los valores para las energías de los estados de un electrón S, los debe haber para los estados del núcleo atómico.

**CORRIMIENTO ISOMÉRICO:** ahora consideremos dos núcleos atómicos isómeros, idénticos (un isómero es un núcleo en un estado excitado que tiene una vida larga antes de caer en el estado fundamental mediante la emisión de un rayo  $\gamma$ ) en total y aislados. Los valores de la energía de su estado excitado serán la misma. Si ahora suponemos que dentro del volumen nuclear de estos dos núcleos isómeros hay densidades de carga de electrones S diferentes, por efecto del tamaño finito del núcleo, los valo-

res de las energías de los estados excitados de éstos isómeros ya no es la misma, o sea, dos núcleos isómeros idénticos, tienen sus estados excitados con energías diferentes. Lo anterior es la razón por la cual, cuando la expresión

$$\Delta E = \frac{2}{5} \pi e^2 R^3 \psi_2^2(0),$$

se aplica a núcleos atómicos a  $\Delta E$  se le llama **CORRIMIENTO ISOMÉRICO**. Fueron O.C. Kistner y A.W. Sunyar quienes primero reportaron, en 1960, el descubrimiento del corrimiento isomérico. La importancia de este parámetro radica en el hecho de que hace posible la medición del producto de dos magnitudes,  $R^3$  y  $\psi_2^2(0)$ , a las cuales es difícil tener acceso y que son de importancia, la primera para la física nuclear y la segunda por el papel que desempeñan los electrones S en los enlaces químicos. En el Apéndice 3 veremos como es posible, mediante la espectroscopía Mossbauer, cuantificar este corrimiento.

#### NOTA 2.

Cálculo de la integral  $\Delta E = \int_0^R \left( \frac{e^2}{R} \left( \frac{2}{3} - \frac{r^2}{R^2} \right) + \frac{e^2}{R} \right) \psi_2^2(0) dv$

En coordenadas esféricas se tiene

$$\begin{aligned} \Delta E &= \int_0^R \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left( \frac{e^2}{R} \left( \frac{2}{3} - \frac{r^2}{R^2} \right) + \frac{e^2}{R} \right) \psi_2^2(0) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = \\ &= \int_0^R \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{e^2}{R} \psi_2^2(0) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi + \int_0^R \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{e^2 \psi_2^2(0)}{2R} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= \int_0^R \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{e^2 \psi_2^2(0)}{2R} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi + \frac{e^2 \psi_2^2(0)}{2R^2} \int_0^R \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^3 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= \frac{e^2 \psi_2^2(0)}{2R} \int_0^R \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi + \frac{e^2 \psi_2^2(0)}{2R^2} \int_0^R \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^3 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= \frac{e^2 \psi_2^2(0)}{2R} \left( \int_0^R r^2 dr \right) \left( \int_0^\pi \sin \theta d\theta \right) \left( \int_0^{2\pi} d\varphi \right) + \frac{e^2 \psi_2^2(0)}{2R^2} \left( \int_0^R r^3 dr \right) \left( \int_0^\pi \sin \theta d\theta \right) \left( \int_0^{2\pi} d\varphi \right) \\ &= \frac{e^2 \psi_2^2(0)}{2R} \left( \frac{R^3}{3} \right) \left( -\cos \theta \Big|_0^\pi \right) \left( 2\pi \right) + \frac{e^2 \psi_2^2(0)}{2R^2} \left( \frac{R^4}{4} \right) \left( -\cos \theta \Big|_0^\pi \right) \left( 2\pi \right) \\ &= \frac{e^2 \psi_2^2(0) R^3}{6R} \left( \frac{2\pi}{3} \right) + \frac{e^2 \psi_2^2(0) R^4}{10R^2} \left( \frac{2\pi}{4} \right) + \frac{e^2 \psi_2^2(0) R^3}{2} \left( \frac{2\pi}{2} \right) \\ &= \frac{12 \pi e^2 \psi_2^2(0) R^3}{6R} + \frac{10 \pi e^2 \psi_2^2(0) R^3}{10R^2} + \frac{10 \pi e^2 \psi_2^2(0) R^3}{2} \\ &= \frac{2}{5} \pi e^2 R^3 \psi_2^2(0) \end{aligned}$$

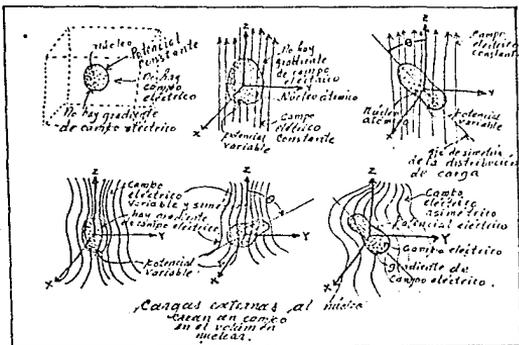
## B. Desdoblamiento Cuadripolar Eléctrico.

El nombre de esta interacción -desdoblamiento cuadripolar eléctrico- entre el núcleo atómico y cargas externas a él, reme me bien la naturaleza del fenómeno: en presencia de un campo eléctrico, algunos niveles de energía, de núcleos con momento cuadripolar eléctrico, reducen su degeneración. Este fenómeno nuclear es el equivalente al efecto Stark de la física atómica. Pero, vamos por partes.

Veamos. Por un lado está el núcleo atómico con "todas" sus propiedades. Por otro lado, cargas que lo rodean, también con sus características propias. Se puede decir, en términos generales, que en el volumen nuclear habrá un potencial eléctrico, producto de las cargas externas al núcleo. En resumen, tenemos al núcleo atómico inmerso en un potencial eléctrico. Consecuentemente, el sistema NUCLEO-CARGAS EXTERNAS tendrá cierta energía potencial. Esta energía potencial dependerá, naturalmente, de las características del núcleo y de las características del potencial externo.

Si la energía potencial electrostática del sistema depende, tanto de las propiedades del núcleo como de las del potencial creado por las cargas externas, es claro, que la forma analítica de ella sea un producto de dos factores: uno que resume las características del núcleo y otro las características del potencial.

Una distribución de carga tiene dos conjuntos de parámetros de carácter electrostático: uno que define su comportamiento ante un potencial eléctrico (los elementos de este conjunto reciben el nombre genérico de momentos multipolares) y otro que determina la forma en la cual afecta al espacio que la rodea (algunos elementos de este conjunto son: el potencial eléctrico, el campo eléctrico, el gradiente de campo eléctrico, Etc.). Cuando se describe una interacción electromagnética entre dos distribuciones de carga, se hace en términos de estos conjuntos de parámetros, uno para cada distribución. Se supone que UNA altera el espacio y la OTRA se encuentra en ese espacio alterado. Si como se dijo anteriormente, la energía electrostática, producto de la interacción entre el núcleo y las cargas externas, depende de las propiedades eléctricas de este sistema, es claro, entonces, que en la expresión analítica que describa esta interacción aparecen, por un lado, las propiedades del núcleo (mu-



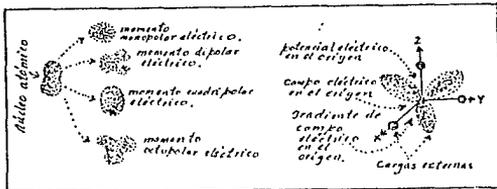
mentos multipolares) y por el otro las propiedades eléctricas de las cargas externas (potencial eléctrico, campo eléctrico, gradiente de campo eléctrico. Etc.).

Si uno se imagina por un momento las distribuciones de carga, tanto del núcleo, como las que pudiéramos haber alrededor de él (electrones de valencia, electrones no de valencia, iones, moléculas, Etc.) no es difícil darse cuenta que estas distribuciones pueden resultar mucho muy complejas. Naturalmente, en teoría, se podrían considerar distribuciones de carga lo mas arbitrarias que se quisiera, tanto en forma, como en sus posiciones con respecto al núcleo; pero esto plantearía un problema matemático complejo para resolverse, aún con ayuda de la computación moderna. Por eso es deseable partir siempre por un problema mas simple.

Dos aspectos son importantes en un cuerpo cargado: cúal carga hay en cada punto del cuerpo y de qué forma es. Formas puede haber muchas, densidades de carga también. Pensar en densidades y formas complejas complica demasiado el problema de la electrostática desde el punto de vista matemático. Veamos como es posible simplificar un poco el problema.

Un tipo de problemas mas manejables, matemáticamente, son aquellos que presentan cierta simetría ante alguna transformación. Una de las simetrías que con frecuencia se encuentran en la física nuclear es la simetría cilíndrica (o axial) alrededor de un eje (que puede hacerse coincidir con cualesquiera de los tres ejes coordenados, pero que por lo general se escoge para ello al eje z) cuando al intercambiar las restantes dos variables, la función que se obtiene no se diferencia en nada de la original. Geométricamente, para el caso de que sea z el eje de simetría, esto se ve como si los planos xz y zy fueran dos espejos: lo que hay de un lado de ellos está también en el otro espejo. In consecuencia, llevando un poco más

\*Ver FIG. 1.



NOTA 3

**DISTRIBUCIONES DE CARGA SIMÉTRICAS.** Desde el punto de vista matemático, la expresión

$$x^2 + y^2 + z^2 = A^2$$

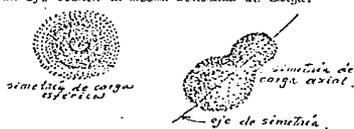
es simétrica alrededor del eje x porque al intercambiar y por z o z por y, la expresión no se altera; igualmente es simétrica con respecto a los ejes y y z. En cambio, la expresión

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1$$

es simétrica solamente alrededor del eje z, puesto que al intercambiar y por x y x por y, la expresión no cambia.

Una de las distribuciones de carga más simples es aquella que exhibe simetría esférica. En este tipo de simetría, la densidad de carga  $\rho$  (esto es, la carga por unidad de volumen) en cualquier punto, depende solamente de la distancia de ese punto al centro de la distribución y no de la dirección: ésta es la condición llamada SIMETRÍA ESFÉRICA. En una distribución de cargas con simetría esférica, los puntos que están a la misma distancia del centro de la distribución, tienen la misma densidad de carga. Cuando una distribución esférica de carga se hace girar alrededor de cualquier eje que pase por su centro, las direcciones posiciones que se obtienen son entre sí simétricas una de otra.

Otro tipo de simetría es la llamada AXIL: es aquella en donde puntos simétricos con respecto a un eje tienen la misma densidad de carga.



lejos esta analogía, se puede decir que las variaciones que se presentan a un lado del espejo, también se presentarán del otro lado. En resumidas cuentas, en este trabajo, solo consideraremos distribuciones de carga con simetría cilíndrica para el núcleo atómico como para las cargas externas a él.

Es sabido que los núcleos tienen un tamaño finito; se les puede trazar una superficie de tal manera que fuera de ella su densidad se pueda considerar nula. Si tienen un tamaño finito, es claro que deben de tener asociada una cierta forma geométrica. A continuación veremos como es que "la forma" que presenta una distribución de carga, determina el que tenga o no lo que se conoce con el nombre de "momento cuadrupolar eléctrico".

Con anterioridad se mencionó que las propiedades eléctricas de una distribución de cargas, importantes en su interacción con un cierto potencial son sus momentos multipolares.

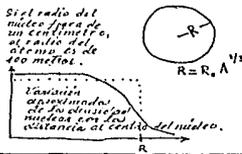
\*Ver NOTA 4.

Veamos, sin entrar en detalle, como se definen éstos en términos de las densidades de carga y de las coordenadas de ellos. Para ello simplemente generalizaremos los resultados conocidos para el caso de cargas discretas, a distribuciones de carga.

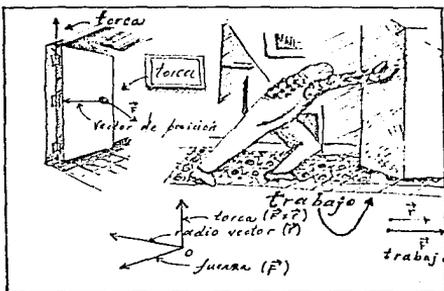
**DIPOLO ELECTRICO.** Cuando se coloca un sistema rígido, formado de una carga positiva y una carga negativa separadas una cierta distancia a esto se le llama un **dipolo eléctrico** en un campo eléctrico constante, por poner un ejemplo, se observa que si la dirección del campo no coincide con el eje del dipolo, éste tenderá a "girar" en torno a su centro de gravedad, para tomar la misma dirección del campo. Se ve, pues, que hay aplicada al dipolo una **TORCA**, resultada de la fuerza eléctrica que el campo ejerce sobre cada carga. Como una torca

NOTA 4.

**MULTIPOLOS ELECTRICOS.** La carga eléctrica neta de un objeto, llamada también su momento eléctrico monopolar, no describe necesariamente todo acerca de su estructura eléctrica. Si un objeto tiene un exceso de carga positiva en un extremo y un exceso de carga negativa en el otro, se dice que tiene un momento dipolar eléctrico, como se muestra en la figura. En cambio, si tiene densidad de carga

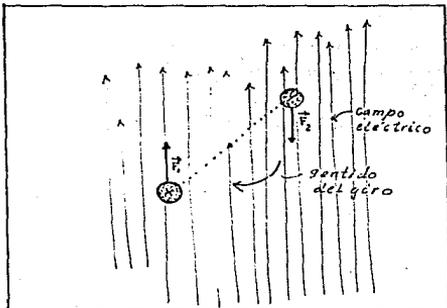


\* Ver NOTA 4 y NOTA 5.



alrededor de un punto, es el producto vectorial\* de una fuerza con un vector de posición, hay necesidad de definir ésto para el caso electrostático que nos ocupa. La fuerza es simplemente, la fuerza que experimenta una carga  $q$  en presencia de un campo eléctrico  $\vec{E}$  que es  $q\vec{E}$ , y el vector de posición  $\vec{r}$  es el que va de la carga negativa a la positiva.

Las torcas producen giros, estos giros son alrededor de un eje; precisamente, el vector torca señala la recta alrededor de la cual tiene lugar el giro. Por lo tanto, para un dipolo cuyo centro de gravedad se encuentre en el origen de coordenadas, el dipolo en el plano XY y un campo eléctrico en la dirección Y positiva, su giro será alrededor del eje Z, y la magnitud será la del vector  $q\vec{E} \times \vec{r}$ . A el vector  $q\vec{E} \times \vec{r}$  se le llama momento dipolar eléctrico y comúnmente se representa por  $\vec{P}$ . Para el caso de una



## NOTA 6.

Algunas magnitudes físicas dependen de otras dos que tienen características vectoriales: dirección, magnitud y sentido. Siendo ellas mismas a veces vectores, a veces escalares. El  $\vec{r}$  a b a j o y la  $t o r c a$  son dos ejemplos. Ambos dependen de una fuerza y de una distancia. Pero en el primer caso la dirección de la fuerza es en la dirección de la distancia y en el segundo caso están en ángulos rectos. La segunda mide el efecto del giro alrededor de un eje y por lo tanto tendrá cierta magnitud, dirección y sentido, características que la hacen ser un vector. El trabajo es una medida de la cantidad de energía transferida al pasar de un lugar a otro y en consecuencia es una cantidad escalar. Esa es la razón por la cual en el primer caso la definición es en términos de un producto escalar  $\vec{F} \cdot d$  y en el segundo de un producto vectorial  $\vec{F} \times d$ .

## NOTA 6 5

EJEMPLO DE UNA DISTRIBUCION DE CARGA QUE EXHIBE UN MOMENTO DIPOLAR ELECTRICO: MOLECULA DE AGUA.



En una molécula de agua cada uno de los dos átomos de hidrógeno de la molécula comparten un par de electrones con el átomo de oxígeno. La geometría del par de electrones compartidos, situados en la capa exterior del átomo de oxígeno, determina que la molécula adopte la forma de V. La fuerte tendencia a atraer electrones que muestra el átomo de oxígeno le confiere una carga negativa local en el vértice de la V, en tanto que, los dos núcleos de hidrógeno desnudos quedan con cargas positivas locales. Aunque la molécula de agua es eléctricamente neutra y no posee carga neta, sus cargas positivas y negativas se han separado a gran distancia, y el resultado es que la molécula es un dipolo eléctrico.

distribución continua de carga, la carga  $q$  se sustituye por la función  $\rho(r)$ , que describe la densidad de carga en el punto  $P$  con vector de posición  $\vec{r}$ , y el momento dipolar aparece definido en términos de las tres integrales siguientes:

$$P_x = \int \rho(r) x \, dv, \quad P_y = \int \rho(r) y \, dv, \quad P_z = \int \rho(r) z \, dv,$$

en donde la integración se realiza en el volumen encerrado por la densidad de carga.

CUADRIPOLO ELECTRICO. De manera análoga se podrían tener dos dipolos. A continuación se presentan dos disposiciones -entre otras- posibles para ellos . También se define, ahora, lo que se llama un momento cuadrupolar eléctrico, y que lo designaremos por  $Q$ , que para el caso de cargas discretas es  $Q = qr^2$ , donde  $r$  es la separación entre las cargas. Es de hacerse notar que para el caso del momento dipolar se tiene una longitud

Ver NOTA 6.

y para el caso de un momento cuadrupolar aparece un dato. Si la carga es continua dentro de todo un volumen, habrá 9 componentes para el momento cuadrupolar eléctrico, que estarán dadas por integrales de la forma siguiente:

$$Q_{xx} = \int \rho(x) x^2 dv, \quad Q_{xy} = \int \rho(x) xy dv, \quad Q_{xz} = \int \rho(x) xz dv, \\ Q_{yx} = \int \rho(x) yx dv, \quad Q_{yy} = \int \rho(x) y^2 dv, \quad Q_{yz} = \int \rho(x) yz dv, \\ Q_{zx} = \int \rho(x) zx dv, \quad Q_{zy} = \int \rho(x) zy dv, \quad Q_{zz} = \int \rho(x) z^2 dv.$$

No es difícil darse cuenta que de las 9 integrales anteriores sólo 6 son diferentes ya que

$$Q_{xy} = Q_{yx}, \quad Q_{xz} = Q_{zx}, \quad Q_{yz} = Q_{zy}. \quad \text{La magnitud anterior, con sus 9 componentes, es un ejemplo de lo que se conoce en matemáticas con el nombre de un TENSOR. Por la aclaración hecha anteriormente, este tensor tiene 6 componentes diferentes. Es posible escoger (VER NOTA 7) un sistema de coordenadas en donde sólo los elementos de la diagonal sean diferentes de cero. En el caso que nos ocupa, tal sistema de coordenadas tendrá uno de sus ejes en la dirección del eje de simetría de la densidad de carga. En este caso únicamente las componentes$$

$$Q_{xx}, \quad Q_{yy}, \quad Q_{zz}$$

serán diferentes de cero. Aunado a lo anterior, si hacemos uso del hecho de que la densidad de carga tiene simetría cilíndrica, llegamos a la conclusión que

$$Q_{xx} = Q_{yy}$$

con lo cual, de los tres elementos de la diagonal, SÓLO 2 SON INDEPENDIENTES. Con éstas dos componentes independientes  $Q_{xx}$  y  $Q_{zz}$  se acostumbra definir el llamado MOMENTO CUADRIPOLAR ELÉCTRICO DE UNA DENSIDAD DE CARGA AXIALMENTE SIMÉTRICA. Llamándole Q al momento cuadrupolar eléctrico, tal definición está blece:

El momento cuadrupolar eléctrico (Q) de una carga axialmente simétrica está dado por

$$Q = \frac{2}{3} (Q_{zz} - Q_{xx}) = \int \rho(x) (z^2 - x^2) dv, \\ \text{donde la integral se efectúa en todo el volumen ocupado por la densidad de carga.}$$

Si recordamos el hecho de que una integral de volumen está determinada por la F O R M A que tenga la superficie que encierra tal volumen, estaremos de acuerdo en que se puede decir que el DESDORLAMIENTO CUADRIPOLAR ELÉCTRICO es "un efecto de forma" entre una distribución de carga y un campo externo. Como un ejemplo, en la N O T A 8 se calcula el momento cuadi-

#### NOTA 7

Las componentes de un vector dependen del sistema de coordenadas que se escija. LA MAGNITUD DEL VECTOR NO. Se acostumbra decir que la magnitud del vector ES UN INVARIANTE ante rotaciones. NO cambia de valor al cambiar la orientación del sistema de coordenadas.

No es difícil darse cuenta que mediante rotaciones es posible llegar a un sistema de coordenadas en donde dos de las componentes del vector sean cero y SÓLO una sea diferente de cero. El resultado de esto es que "es más fácil" desde el punto de vista matemático trabajar con un vector que tenga componentes igual a cero. Es interesante una analogía entre lo que ocurre con los vectores (que son una clase especial de tensores) y los TENSORES MOMENTO CUADRIPOLAR ELÉCTRICO Y GRADIENTE DE CAMPO ELÉCTRICO.

$$\int \rho(x) x^2 dv \quad \int \rho(x) xy dv \quad \int \rho(x) xz dv$$

$$\int \rho(x) yx dv \quad \int \rho(x) y^2 dv \quad \int \rho(x) yz dv$$

$$\int \rho(x) zx dv \quad \int \rho(x) zy dv \quad \int \rho(x) z^2 dv$$

TENSOR MOMENTO CUADRIPOLAR ELÉCTRICO

$$\frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} \quad \frac{\partial^2 V(x)}{\partial xy} \quad \frac{\partial^2 V(x)}{\partial xz}$$

$$\frac{\partial^2 V(x)}{\partial yx} \quad \frac{\partial^2 V(x)}{\partial^2 y} \quad \frac{\partial^2 V(x)}{\partial yz}$$

$$\frac{\partial^2 V(x)}{\partial zx} \quad \frac{\partial^2 V(x)}{\partial zy} \quad \frac{\partial^2 V(x)}{\partial^2 z}$$

TENSOR GRADIENTE DE CAMPO ELÉCTRICO.

Se observa que las componentes de estos tensores dependen del sistema de coordenadas que se escija. Sin embargo, cada uno de ellos tiene un "invariante" que es LA SUMA DE LOS ELEMENTOS DIAGONALES (llamada TRAZA del tensor. Para el caso del MOMENTO CUADRIPOLAR ELÉCTRICO esta INVARIANTE se debe a que la integral

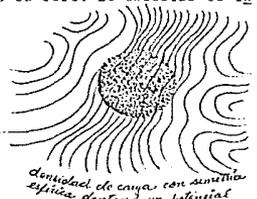
$$\int \rho(x) (x^2 + y^2 + z^2) dv$$

depende sólo de la magnitud de  $\vec{r}$  y del de su dirección, y LA MAGNITUD del vector anterior que no depende del sistema de coordenadas. En otras palabras, la integral anterior NO DEPENDE DE LA ORIENTACIÓN DEL SISTEMA DE COORDENADAS. Para el tensor GRADIENTE DE CAMPO ELÉCTRICO la traza es

$$\frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V(x)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V(x)}{\partial z^2}$$

la cual es igual a, en general, un escalar, que en nuestro caso es CERO ya que se está considerando el potencial en un volumen que no contiene cargas que producen a tal potencial. En ese caso sí, es posible pensar que se puede encontrar un sistema de coordenadas en donde, TODOS LOS ELEMENTOS DEL TENSOR SEAN CERO, EXCEPTO LOS DE LA DIAGONAL, de manera análoga a lo que ocurre con los vectores. Pues bien, tal sistema existe y se lo conoce con el nombre de SISTEMA DE EJES PRINCIPALES.

polo eléctrico para un esferoide con densidad de carga constante. Ahí mismo se demuestra que para el caso de una esfera con densidad de carga uniforme su momento cuadrupolar eléctrico es cero. Lo anterior es intuitivamente claro si pensamos en qué le ocurre a una esfera con carga uniforme al girarla alrededor de su centro, en cualquier sentido. Independientemente de la dirección del campo eléctrico en que se encuentre la esfera, es claro que al girarla un cierto ángulo LA POSICIÓN A QUE SE LLEGA ES EXACTAMENTE LA MISMA QUE TENIA ANTES DEL GIRO, esto debido a la simetría esférica de la distribución de carga.



*Densidad de carga con densidad uniforme dentro de un potencial de núcleo.*

Dada una distribución de carga cualquiera se puede determinar "en qué medida" se comporta como un monopolo, como un dipolo, como un cuadrupolo, como un hexapolo, etc., etc.. La medida de tal comportamiento está dada por su momento multipolar correspondiente. Hasta este momento se ha hablado sólo del momento dipolar eléctrico y del momento cuadrupolar eléctrico. Faltan por tratar muchos más. Sin embargo, para el caso que nos ocupa -NUCLEOS ATÓMICOS-, se puede demostrar que CARECEN de momento dipolar eléctrico y experimentalmente solo se ha podido determinar su momento cuadrupolar. Por tal razón, los momentos multipolares de orden superior ya no se tratarán. EN SISTEMAS, SE PUEDE CONCLUIR, QUE LA CUANTO AL COMPORTAMIENTO DEL NUCLEO ATOMICO ANTE UN POTENCIAL, SOLO ES RELEVANTE LA PARTE QUE CORRESPONDE AL MOMENTO CUADRIPOLEAR ELECTRICO.

**CARGAS QUE RODEAN AL NUCLEO.** Las cargas que rodean al núcleo y que por comodidad seguiremos llamando *cargas externas* son de dos tipos: electrones del átomo del cual el núcleo forma parte y otras cargas que bien pueden ser iones, moléculas, etc..

Dependiendo de las características de estas cargas externas y de su geometría -es decir, en qué posición, relativa al núcleo, se encuentran- así será el potencial que originen dentro del volumen nuclear. En términos generales podemos decir que este potencial puede ser constante o variable. Si el potencial es constante, no hay campo eléctrico (el campo eléctrico es el gradiente del potencial). Si el potencial es variable habrá un campo eléctrico, y si éste fuera constante no habría gradiente de campo eléctrico. (VER NOTA 9). Obsérvese que el potencial electrostático es una cantidad escalar, el campo eléctrico es un

vector y el gradiente de campo eléctrico un tensor con nueve componentes. En fin, *gradiente de campo eléctrico* lo habrá siempre que una distribución de carga genere un campo eléctrico variable. De las NUEVE componentes que tiene el tensor GRADIENTE DE CAMPO ELECTRICO,

$$\begin{matrix} \frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 V(x)}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 V(x)}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 V(x)}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 V(x)}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 V(x)}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 V(x)}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 V(x)}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 V(x)}{\partial z^2} \end{matrix}$$

en circunstancias especiales, es posible que se reduzcan solo a una: 1) si las variables x, y, z son independientes entre sí, sólo seis componentes son independientes ya que términos como  $\frac{\partial^2 V(x)}{\partial x \partial y}$ ,  $\frac{\partial^2 V(x)}{\partial y \partial x}$ , son iguales y de la misma manera lo son

$$\frac{\partial^2 V(x)}{\partial x \partial z}, \frac{\partial^2 V(x)}{\partial z \partial x} \text{ y } \frac{\partial^2 V(x)}{\partial y \partial z}, \frac{\partial^2 V(x)}{\partial z \partial y};$$

2) mediante un cambio de sistema de coordenadas (VER NOTA 7) es posible transformar al tensor de tal manera que sólo los elementos de su diagonal sean diferentes de cero, quedando con esto sólo 3 elementos independientes; 3) ya que el espacio en el que se considera el potencial no posee cargas (de las que originan el potencial considerado) se debe de cumplir la ecuación de Laplace (la suma de los elementos de la diagonal del tensor es igual a cero) quedando con esto sólo 2 elementos independientes; 4) suponiendo un potencial con simetría axial, sólo queda uno de los elementos de la diagonal en forma independiente, como se resume a continuación:

por un cambio de sistema de coordenadas sólo los elementos de la diagonal son diferentes de cero

$$\frac{\partial^2 V(r)}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 V(r)}{\partial y^2}, \frac{\partial^2 V(r)}{\partial z^2}$$

por la Ecuación de Laplace

$$\frac{\partial^2 V(r)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V(r)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V(r)}{\partial z^2} = 0$$

por la simetría cilíndrica alrededor del eje z

$$2 \frac{\partial^2 V(r)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V(r)}{\partial z^2} = 0$$

A EL TERMINO  $\frac{\partial^2 V(x)}{\partial z^2}$ , ES AL QUE SE LE ACOSTUMBRA LLAMAR GRADIENTE DE CAMPO ELECTRICO DE UNA DISTRIBUCION DE CARGA AXIALMENTE SIMETRICA.

Dejemos en este punto la descripción de la forma

# NOTA ocho:

MOMENTO CUADRIPOLAR ELECTRICO DE UNA DISTRIBUCION DE CARGA CON FORMA DE ESFEROIDE Y CON DENSIDAD DE CARGA CONSTANTE.

El momento cuadrupolar electrico de una distribucion de carga axialmente simetrica esta dada por

$$Q = \frac{2}{e} \int_V \rho(r) (z^2 - x^2) dV \dots (1)$$

Para una distribucion de carga en forma de esferoide, el volumen de integracion sera el encerrado por la superficie

$$\frac{x^2 + y^2}{a^2} + \frac{z^2}{b^2} = 1, \dots (2)$$

usando (2), se pueden determinar los extremos de integracion de (1), quedando esta en la forma

$$Q = \frac{2}{e} \int_0^a \int_0^{2\pi} \int_0^{b\sqrt{1-\frac{x^2+y^2}{a^2}}} \rho(r) (z^2 - x^2) dz dy dx \dots (3)$$

Con el cambio de variables:  $x = a\alpha$ ,  $y = a\beta$ ,  $z = b\gamma$ , ... (4)

La ecuacion (2) se transforma en una esfera de radio 1 y la igualdad (3) es ahora la integral sobre una esfera de radio 1. Usando las ecuaciones (4) la integral (3) se transforma en

$$Q = \frac{2}{e} \int_0^1 \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \rho(r) (b^2\gamma^2 - a^2\alpha^2) a^2 b^2 d\gamma d\beta d\alpha \dots (5)$$

Transformando la ecuacion (5), a las coordenadas esfericas

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= r \operatorname{sen} \theta \cos \varphi \\ \beta &= r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi \\ \gamma &= r \cos \theta \end{aligned} \right\} \dots (6)$$

con  $r \geq 0, 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq 2\pi$ ,

se tiene

$$Q = \frac{2}{e} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^1 \rho(r) (b^2 r^3 \cos^2 \theta - a^2 r^3 \operatorname{sen}^2 \theta \cos^2 \varphi) a^2 b^2 r^2 \operatorname{sen} \theta dr d\theta d\varphi \dots (7)$$

Reordenando terminas y considerando que  $\rho(r)$  es constante dentro del esferoide, la ultima integral se transforma en

$$Q = \frac{2a^2 b^2 \rho}{e} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^1 (b^2 \cos^2 \theta \operatorname{sen} \theta - a^2 \operatorname{sen}^2 \theta \cos^2 \varphi) dr d\theta d\varphi \dots (8)$$

La integral en  $r$  da como resultado

$$Q = \frac{2a^2 b^2 \rho}{5e} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (b^2 \cos^2 \theta \operatorname{sen} \theta - a^2 \operatorname{sen}^2 \theta \cos^2 \varphi) d\theta d\varphi \dots (9)$$

Usando el hecho de que

$$\int \cos^2 \theta \operatorname{sen} \theta d\theta = -\frac{1}{3} \cos^3 \theta; \int \operatorname{sen}^2 \theta d\theta = -\cos \theta + \frac{1}{2} \cos^2 \theta,$$

la integral sobre  $\theta$  de (9) es

$$Q = \frac{2a^2 b^2 \rho}{5e} \int_0^{2\pi} \left( \frac{2b^2}{3} - \frac{4a^2}{3} \cos^2 \varphi \right) d\varphi \dots (10)$$

La integral de  $\cos^2 \varphi d\varphi$  es  $\frac{\operatorname{sen} 2\varphi + 2\varphi}{2}$ ,

haciendo uso de esto, la integral de (10) sobre  $\varphi$  es, finalmente

$$Q = \frac{2a^2 b^2 \rho}{5e} \left( \frac{4\pi b^2}{3} - \frac{4\pi a^2}{3} \right), \text{ de donde}$$

$$Q = \frac{2a^2 b^2 \rho}{15e} (b^2 - a^2).$$

El volumen de un esferoide es  $\frac{4}{3} \pi a^2 b$ , por lo tanto

$$Q = \frac{2}{5e} \left( \frac{4}{3} \pi a^2 b \right) \rho (b^2 - a^2).$$

Para  $(\frac{2}{3} \pi a^2 b) \rho$  es la carga total  $q$  sobre el esferoide, de donde

$$Q = \frac{2q}{5e} (b^2 - a^2).$$

Para un nucleo con  $Z$  protones, su carga total  $q$  es igual a  $Ze$ , de donde

$$Q = \frac{2Z}{5} (b^2 - a^2),$$

que es el momento cuadrupolar electrico de un esferoide con densidad de carga constante.

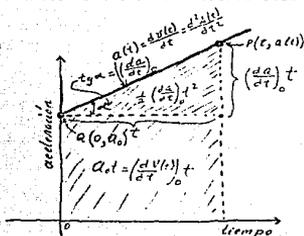
Dependiendo del valor de los semi ejes  $a, b$ , se tienen las casos

- 1)  $a < b$ , esferoide oblatos y  $Q > 0$ ,
- 2)  $a > b$ , esferoide prolato y  $Q < 0$ ,
- 3)  $a = b$ , esfera y  $Q = 0$ .

# NOTA NUEVE :

LA SERIE DE TAYLOR Y EL POTENCIAL CREADO EN UN PUNTO POR UNA DISTRIBUCION DE CARGA. Con el objeto de "entender" el significado de los diferentes coeficientes que aparecen al expandir en serie de Taylor un potencial eléctrico debido a una distribución de carga, busquémosle una analogía en la mecánica.

En la gráfica aceleración-tiempo, el área bajo la curva representa la velocidad. Suponiendo que la aceleración, en función del tiempo, sea lineal, en cualquier tiempo, la aceleración se puede escribir en la siguiente forma:  $a(t) = a_0 + (da/dt)_0 t$ , integrando (que es encontrar el área bajo la curva) se tiene  $V(t) = V_0 + a_0 t + (1/2)(da/dt)_0 t^2$ , la cual, vuelta a integrar  $d^2$



$$S(t) = S_0 + V_0 t + (1/2)a_0 t^2 + (1/2)(1/3)(da/dt)_0 t^3,$$

que se puede escribir en la forma

$$S(t) = S(0) + (ds/dt)_0 t + (1/2)(d^2s/dt^2)_0 t^2 + (1/2)(1/3)(d^3s/dt^3)_0 t^3.$$

Si en lugar de haber partido con la aceleración en función del tiempo, se hubiese hecho con la variación de la aceleración en función del tiempo, lo que se hubiese obtenido sería:

$$S(t) = S(0) + (ds/dt)_0 t + (1/2)(d^2s/dt^2)_0 t^2 + (1/2)(1/3)(d^3s/dt^3)_0 t^3 + (1/2)(1/3)(1/4)(d^4s/dt^4)_0 t^4,$$

lo cual no es más que una serie de Taylor cortada en el quinto término.

Es claro, que si hubiésemos partido con dos funciones diferentes para la aceleración, pero lineales, al hacer su expansión, éstas sólo diferirán en sus coeficientes, que serían constantes diferentes. En otras palabras, funciones aceleración diferentes, darán lugar a constantes diferentes. Así, tendríamos dos situaciones: (1) dada la función, se pueden encontrar los coeficientes; (2) dados los coeficientes se puede identificar a la función. Dicho de otra manera, los coeficientes sirven para definir las características de la función. Basta con conocer el valor de los coeficientes para tener las características de la función.

Cuando los resultados anteriores los generalizamos a cualquier función, y la aplicamos, concretamente, a el potencial creado por una distribución de carga, aparecen las conclusiones que nos interesan.

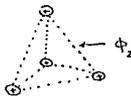
Supongamos dos distribuciones de carga. Consideremos un punto fuera de ellas.

Hagamos con los potenciales  $\phi_1$  y  $\phi_2$  de las distribuciones de carga lo que hicimos anteriormente y tendríamos, en una dimensión:

$$\phi_1(x) = \phi_1(0) + (\phi_1/dx)_0 x + (1/2)(d^2\phi_1/dx^2)_0 x^2 + (1/2)(1/3)(d^3\phi_1/dx^3)_0 x^3 \dots,$$

$$\phi_2(x) = \phi_2(0) + (\phi_2/dx)_0 x + (1/2)(d^2\phi_2/dx^2)_0 x^2 + (1/2)(1/3)(d^3\phi_2/dx^3)_0 x^3 \dots,$$

expresiones que sólo se distinguen por sus coeficientes. Podemos afirmar que los coeficientes están determinados por las características de la distribución de cargas y que, por lo tanto, conocerlos, es conocer la distribución de cargas. Esta es la importancia de los coeficientes. El problema complicado que se presenta es determinar, en el caso de que haya dos o más distribuciones de carga, la proporción en la cual cada una de ellas influye en el valor de éstos parámetros.



en la cual poder describir el efecto de una distribución de carga en un punto fuera de ella, el término que seguiría sería la variación del tensor gradiente de campo eléctrico, pero supondremos que su efecto es despreciable comparado con los del potencial, campo eléctrico, gradiente de campo eléctrico.

Para el caso de un núcleo atómico, el valor del gradiente de campo eléctrico en su "centro" es debido a las cargas que lo rodean: electrones de valencia, electrones que no son de valencia, iones, moléculas, átomos vecinos, Etc. ¿En qué medida influyen cada una de estas cargas en el valor del gradiente de campo eléctrico? Es una pregunta interesante pero difícil de contestar. Determinar la contribución de cada una de esas cargas en el valor del gradiente de campo eléctrico no es fácil. Un caso simple es aquel en el cual el núcleo se encuentre en un sitio de simetría cúbica, pues en éste caso  $\frac{\partial^2 V(r)}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 V(r)}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 V(r)}{\partial z^2}$

y por la Ecuación de Laplace cada derivada es cero en el origen de coordenadas.

Resumamos lo que hasta acá hemos dicho: en cuanto al núcleo atómico, hemos visto que puede exhibir propiedades de monopolo eléctrico, y de cuadrípolo, despreciando los siguientes términos: en cuanto a las cargas que están fuera del núcleo, se ha visto que dentro del volumen nuclear, pueden crear un potencial eléctrico, un campo eléctrico o un gradiente de campo eléctrico, no considerando los términos superiores a éste último.

En éste punto, retomamos el problema desde su principio. El problema que se tiene es describir la interacción electrostática de dos distribuciones de carga: el núcleo atómico y las cargas externas a él. El problema lo pensamos partiendo de la suposición de que es el núcleo atómico el que está inmerso dentro de un potencial electrostático creado por las cargas externas. Bajo el anterior supuesto hemos determinado las características relevantes, para la interacción electrostática, de cada distribución (considerados ambas con simetría cilíndrica) de carga y que se resumen a continuación:

#### NUCLEO ATOMICO

momento monopolar  
momento dipolar  
momento cuadrípolar

#### CARGAS EXTERNAS AL NUCLEO

potencial eléctrico  
campo eléctrico  
gradiente de campo eléctrico

Llegado el momento es de escribir la forma analítica que tendrá la energía electrostática del sistema NUCLEO-CARGAS EXTERNAS suponiendo que tanto el núcleo como las cargas que lo rodean tengan simetría cilíndrica y además con sus ejes de simetría coincidentes. La energía electrostática de interacción ( $W$ ) está dada por

ENERGIA ELECTROSTATICA =	PROPIEDAD DEL NUCLEO	PROPIEDAD DE LA CARGA EXTERNA
momento monopolar eléctrico ( $Q$ )	x	potencial en el origen ( $V_0$ )
$\frac{1}{2}$ momento dipolar eléctrico ( $\vec{P}$ )	x	campo eléctrico en el origen ( $\vec{E}_0$ )
$\frac{1}{40}$ momento cuadrípolar eléctrico ( $Q$ )	x	gradiente de campo eléctrico ( $\frac{\partial^2 V(r)}{\partial z^2}$ )

que en forma sintetizada quedaría

$$W = z e V_0 - \frac{1}{2} \vec{P} \cdot \vec{E}_0 + \frac{1}{4} e Q \frac{\partial^2 V(r)}{\partial z^2}$$

Hagámos algunas consideraciones sobre ésta igualdad: (1) dado que en la física lo que se miden son diferencias de energía, el primer término ( $QV_0$ ) no contribuye en nada a ella y así podemos no considerarla; (2) se ha demostrado que los núcleos no exhiben momento dipolar ( $\vec{P}$ ), por lo tanto el segundo término de la expresión también desaparece, quedando finalmente solo la parte correspondiente a la interacción cuadrípolar

$$W = \frac{1}{4} e Q \frac{\partial^2 V(r)}{\partial z^2}$$

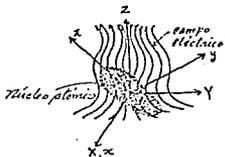
La expresión anterior es para el caso en el que los dos ejes de simetría coinciden. Para el caso en que esto no ocurra, sino que exista un ángulo  $\theta$  entre los ejes de simetría, no hay más que dejar fijo un sistema de coordenadas (por ejemplo, el de la distribución de cargas externas al núcleo) y transformar el tensor momento cuadrípolar eléctrico con respecto a un sistema de coordenadas girado un ángulo  $\theta$ , pero manteniendo el mismo origen para ambos sistemas de coordenadas. Haciendo ésto se obtiene, para la energía electrostática, la expresión

$$W = \frac{1}{8} e Q \frac{\partial^2 V(r)}{\partial z^2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

Hasta acá, el tratamiento que se ha dado a la interacción cuadrípolar eléctrica ha estado completamente dentro del marco de la física clásica. Para hacer extensivo ésta desarrollo a la física

cuántica hay que encontrar un operador adecuado para representar a  $W$ . De los diferentes términos que aparecen en la expresión para la energía de interacción cuadrupolar, EL GRADIENTE DE CAMPO ELECTRICO ES UN PARAMETRO INDEPENDIENTE DEL NUCLEO Y ASI, SU FORMA CUANTICA ES LA MISMA, EL MOMENTO CUADRIPOLAR ELECTRICO, EN TERMINOS RIGUROSOS SE DEBE SUSTITUIR POR UN OPERADOR YA QUE DEPENDE DE LA DENSIDAD DE CARGA NUCLEAR, PERO EN ESTE TRABAJO, POR FACILIDAD, SE CONSIDERARA COMO UN PARAMETRO DEL NUCLEO. El término  $\text{Cos}^2\theta$ , merece una aclaración con el objeto de entender -cualitativamente- su expresión cuántica.  $\text{Cos}^2\theta$  de cierta manera mide la orientación del núcleo con respecto al eje de simetría de la distribución de carga externa. (Recordemos

que la expresión para la energía de interacción cuadrupolar se obtuvo trabajando con dos sistemas de coordenadas: uno para el núcleo  $-x, y, z$  en la figura- y otro  $-X, Y, Z$  en la figura- para el gradiente de campo eléctrico.)



De tal manera que su equivalente cuántico deberá mostrar precisamente eso: la orientación del núcleo con respecto a algún eje. Se sabe que el momento angular (orbital ó de espín) está cuantizado, no solo en magnitud sino también en dirección: LAS COMPONENTES DEL MOMENTO ANGULAR PUEDEN TOMAR SOLO ALGUNOS VALORES CON RESPECTO A CUALQUIER DIRECCION PREESTABLECIDA. DE TAL MANERA, QUE SI SE CONOCE LA MAGNITUD DEL MOMENTO ANGULAR, Y LA MAGNITUD DE SU COMPONENTE A LO LARGO DE UNA DIRECCION PREESTABLECIDA SE PUEDE CONOCER LA ORIENTACION DEL MOMENTO ANGULAR. JASTA PARA ELLO DIVIDIR LA MAGNITUD DEL MOMENTO ANGULAR ENTRE LA MAGNITUD DE SU COMPONENTE A LO LARGO DEL EJE ESCOGIDO, ESTO DARIA EL COSENO DEL ANGULO DE INCLINACION DEL MOMENTO ANGULAR. De esta manera, si usáramos como operadores el del momento angular de espín del núcleo atómico, y su componente a lo largo de un eje escogido, tendríamos un operador adecuado para el  $\text{Cos}^2\theta$ , suponiendo que el espín total del núcleo coincide con su eje de simetría y escogiendo como dirección preestablecida de que se habló anteriormente el eje de simetría del gradiente de campo eléctrico, tendríamos una expresión cuántica para el  $\text{Cos}^2\theta$  en terminos de  $I$  (el espín total del núcleo) y de la componente de  $I$  a lo largo del gradiente de campo eléctrico ( $I_z$ ), de la siguiente forma  $\text{Cos}^2\theta = (I_z/I)^2$ , de donde  $\text{Cos}^2\theta = (I_z^2 / I^2)$ . Con lo cual, la expresión cuántica para la energía de interacción cuadrupolar entre el núcleo atómico y las cargas externas a él queda reducido a

$$\hat{W} = \frac{1}{8} eQ \frac{\partial^2 V(x)}{\partial z^2} \left( \frac{3I_z^2}{I^2} - 1 \right)$$

Para tener la corrección de los niveles de energía del núcleo atómico, debida a la interacción electrostática entre el núcleo atómico y las cargas externas, se calcula el valor esperado del operador anterior usando funciones de onda -para los estados nucleares- sin perturbar y en las cuales  $I_z^2$  e  $I^2$  tengan valores definidos. Si tomamos en cuenta que los valores propios de los operadores  $I_z^2$  e  $I^2$  son  $M_I^2$  y  $I(I+1)$ , el valor esperado para  $W$  es finalmente

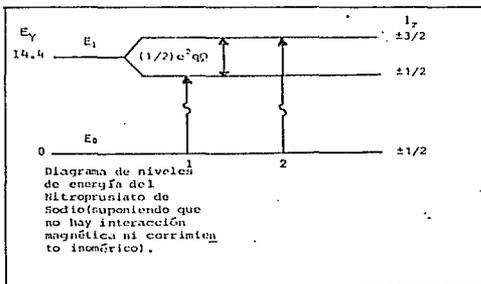
$$W = \frac{1}{8} eQ \frac{\partial^2 V(x)}{\partial z^2} \left( \frac{3M_I^2}{I(I+1)} - 1 \right)$$

A  $W$  se le conoce generalmente como **desdoblamiento cuadrupolar eléctrico** por el hecho de que estados cuánticos con un determinado espín  $I$  y con componentes  $I_z$  que difieran en valor absoluto serán "desdoblados" en tantas líneas cuantos sean los valores de  $|I_z|$  diferentes. Estados cuánticos con  $M_I$  diferentes sólo en signo, no serán separados.

**EJEMPLO.** Como un ejemplo tenemos el caso del Fe-57, con un espín de 1/2 en su estado fundamental y un espín 3/2 en su primer estado excitado.

La degeneración del estado fundamental es 2 ya que  $M_I = -1/2, 1/2$  y por lo tanto éste nivel no se desdoblará.

El estado excitado tiene degeneración 4 en virtud de que  $M_I = +3/2, +1/2, -1/2, -3/2$  y así, será desdoblado en dos líneas, ambas simétricas con respecto a la línea que se obtendría sin interacción cuadrupolar, tal como se muestra en la figura.



## C. Efecto Zeeman Nuclear.

Una carga eléctrica en movimiento experimenta una fuerza al encontrarse bajo la influencia de un campo magnético. Esto explica el hecho, que experimentalmente se observa, del movimiento que muestra un conductor, en forma de espira, por el cual circula una corriente eléctrica cuando se aplica un campo magnético y que tiende a alinearlo hacia determinada posición. Lo mismo le ocurre a una aguja de una brújula y a un imán de herradura: se alinean de tal manera que la energía potencial del sistema, espira-campo magnético, imán-campo magnético, brújula-campo magnético, Etc. sea la mínima. Si se quiere mantener a la espira, o al imán o a la aguja de la brújula en otra posición distinta a su posición de equilibrio "alguien" debe proporcionar la energía suficiente para ello. Si por ejemplo, la espira se separa de su posición y se deja en libertad, oscilará y se detendrá al momento en que su energía se disipa.

Una espira con corriente que se orienta en un campo magnético externo se asemeja a la acción de la aguja de una brújula en el mismo campo. Una de las caras de la espira se comporta como el polo norte de la aguja, la otra cara se comporta como el polo sur. Las brújulas, los imanes de barra y las espiras con corriente pueden considerarse como dipolos magnéticos.

De una forma parecida a como se estudia la interacción entre un dipolo eléctrico y un campo eléctrico externo a él (desde el punto de vista matemático es equivalente), se estudia la interacción entre un dipolo (digamos, una espira con corriente) magnético y un campo magnético externo. Este estudio, lleva a definir el concepto de momento dipolar magnético, que para el caso de la espira es en términos de la corriente total que circula por ella y del área que encierra.

Si aceptamos, aunque sean con fines "didácticos" que el electrón es una carga girando alrededor de un núcleo, estamos en la necesidad de aceptar para el electrón, un cierto momento dipolar magnético.

Al buscar la explicación del efecto Zeeman degradamiento de ciertas líneas de un espectro atómico por la acción de un campo magnético-Sommerfeld encontramos que se podía entender como si el electrón de un átomo poseyese algún momento magnético, que al interactuar con un campo magnético modifica los niveles de energía del átomo. De ahí en adelante, en física cuántica, con todo momento angular se asocia un definiendo momento magnético. La experiencia ha mostrado que átomos, núcleos, moléculas, Etc. se comportan como pequeños imanes al estar en presencia de un campo magnético. Estos momentos magnéticos al inter-

raccionar con campos magnéticos harán que el sistema interactuante modifique los valores en la energía que sus diferentes estados pudiera tener.

Si le llamamos  $\vec{\mu}$  al momento magnético del sistema y  $\vec{H}$  al campo magnético en el cual se encuentra, la energía de interacción magnética ( $W_m$ ) es,

$$W_m = - \vec{\mu} \cdot \vec{H}$$

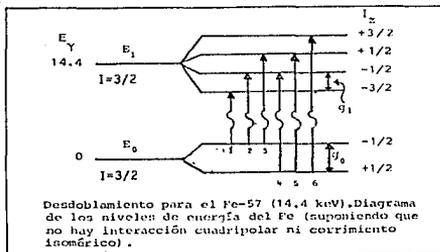
Para el caso de un núcleo atómico  $\vec{\mu}$  viene dada por la expresión  $\vec{\mu} = g \mu_N \vec{I}$ , donde  $g$  es la razón giromagnética,  $\mu_N$  el magnetón nuclear o el espín nuclear y así, el operador que representa a  $W_m$  será  $W_m = - g \mu_N I_x \cdot B$ . Si escogemos al vector  $\vec{B}$  como la dirección en la cual se mide una componente (llamada comunmente componente  $z$ ), la modificación en los valores de la energía de los diferentes estados cuánticos en que se puede encontrar un núcleo estarán dadas por los valores esperados de  $W_m$ . Debido a estos valores se calculan con funciones de onda (del núcleo sin perturbar) que corresponden a estados propios del operador  $I_x$ , la corrección de los niveles de energía estará dada por

$$W_m = - g \mu_N m_I B$$

donde  $m_I$  es el número cuántico magnético.

El efecto de esta interacción en un nivel nuclear, es separarlo en  $2I+1$  niveles, diferentes y equidistantes entre sí.

Para el caso del Fe-57, por ejemplo, la interacción magnética separa al nivel del estado base (espín 1/2) en dos niveles y al primer estado excitado (espín 3/2) en cuatro subniveles, tal como se muestra en la figura de abajo:



Desdoblamiento para el Fe-57 (14.4 keV). Diagrama de los niveles de energía del Fe (suponiendo que no hay interacción cuadrupolar ni corrimiento inhomérico).

\*La posición de las líneas está determinada por la expresión  $W_m = - g \mu_N m_I B$ . En el caso del Fe, para el estado excitado (I=3/2)  $g = 0.103$  y para el estado base (I=1/2),  $g = +0.180$ . Por lo anterior, si para el estado excitado, el orden de las líneas es el que correspondía a los  $m_I$  en el orden +3/2, +1/2, -1/2, -3/2, para el estado base, el orden de las líneas será el que correspondía a los  $m_I$  en el orden -1/2, +1/2, debido a la diferencia de signos de  $g$ .

## R E F E R E N C I A S .

- <sup>1</sup> Landau, L.D. and Lifshitz, E.M.; *Quantum Mechanics*; Pergamon Press; G.B.; 1965.
- <sup>2</sup> Elton, L.R.B.; *Introducción a la Teoría Nuclear*; Ediciones Rialp, S.A.; Madrid, 1964.
- <sup>3</sup> D.A. Shirley; *Reviews of Modern Physics* 36; 339 (1964).
- <sup>4</sup> O.C. Kistner and A.W. Sunyar; *Physical Review Letters* 4, 412 (1960)
- <sup>5</sup> Frisch, D.H. y Thorndike, A.M.; *Partículas Elementales*; Ed. Reverté Mexicana, S.A., México, 1968.
- <sup>6</sup> Lehninger, A.L.; *Curso Breve de Bioquímica*; Ediciones Omega, S.A.; Barcelona, España, 1979.
- <sup>7</sup> Landau, L. y Lifshitz, E.; *Mecánica y Electrodinámica*; Editorial Mir, Moscú, 1971.

## B I B L I O G R A F I A .

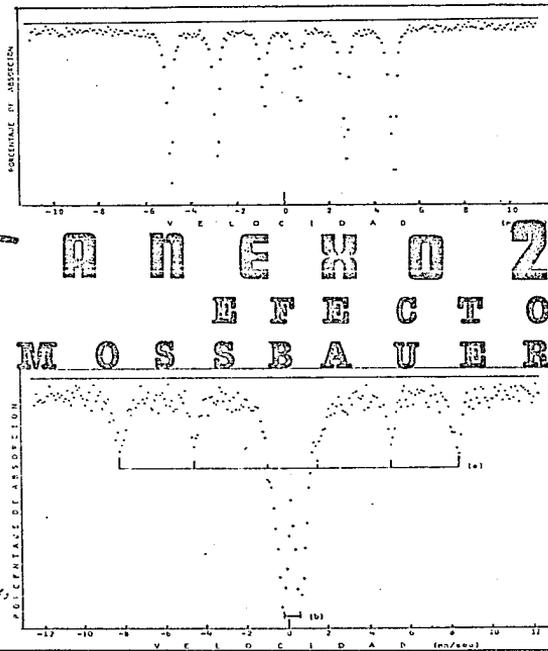
- Beiser, A.; *Concepts of Modern Physics*; McGraw-Hill, Kōgakusha Co., LTD, Tokyo, 1967.
- Clemmow, P.C.; *An Introduction to Electromagnetic Theory*; CUP; GB, 1973.
- Cook, C.S.; *Estructura del Núcleo Atómico*; Ed. Reverté Mexicana, S.A., México, 1968.
- Eisenberg, J.M. and Greiner, W.; *Nuclear Models*; North-Holland Publishing Co.; Netherlands, 1970.
- Halliday, D. y Resnick, R.; *Física Combinada*; CECSA, México, 1983.
- Herzberg, G.; *Atomic Spectra and Atomic Structure*; Dover Publications, NY, 1944.
- Janot, Christian; *L'effet Mossbauer et Ses Applications A LA PHYSIQUE DU SOLIDE ET A LA METALLURGIE PHYSIQUE*; MASSON ET cie, EDITEURS, PARIS, 1972.
- Leighton, R.B.; *Principles of Modern Physics*; McGraw-Hill; Kogakusha Co.; TOKYO, 1959.



Rudolf L. Mossbauer.

1929-

Elvies Alonán, trabajó como investigador en el Instituto Max-Planck de Múnicia (1955-59), en la Escuela Técnica de Múnicia (1959-1960) y en el Instituto de Tecnología de Pasadena, E.U.A. (1960-1964). Desde 1964 es Prof. de la Univ. de Múnicia. Por el efecto que lleva su nombre, compartió, en 1961, con R. Hofstadter, el premio Nobel de Física.



## A. INTRODUCCION.

Una comprensión cabal del Efecto Mossbauer no puede hacerse sin recurrir a la Mecánica Cuántica. Este trabajo no tiene tales pretenciones. Más bien, el objetivo de este Anexo es describir, cualitativamente, algunas circunstancias que hacen posible la existencia del efecto y las condiciones en las cuales ocurre. No debe esperarse más de él.

El hecho fundamental que distingue al trabajo de Mossbauer de los anteriores es que él trabaja con sólidos cristalinos y no con gases. En tal sentido, inicialmente describiremos las limitaciones que para la absorción resonante en núcleos atómicos, presenta

el trabajar con gases, y la forma en la cual éstas se resolvían hasta antes del descubrimiento de Mossbauer; en una segunda parte veremos como al trabajar con cristales tales limitaciones son irrelevantes y cómo es que es posible, en un porcentaje considerable de núcleos atómicos, la absorción resonante.

## B. ANTES DE MOSSBAUER.

El efecto Mossbauer es un fenómeno de carácter nuclear. Empecemos pues, considerando un "átomo libre", es decir, un átomo no sujeto a fuerza alguna y en éste átomo a su núcleo atómico. Estando el núcleo en

un estado excitado ( $E_1$ ), al cabo de cierto tiempo -de acuerdo al principio de incertidumbre de Heisenberg- vuelve a su estado base ( $E_0$ ) emitiendo un rayo  $\gamma$ . Si en estas condiciones, un segundo núcleo, que estando originalmente en su estado base, sea llevado al mismo estado excitado en el que se encontraba el primer núcleo, mediante la absorción del rayo  $\gamma$  emitido por el primero, se tendrá el fenómeno conocido como *fluorescencia o absorción resonante*. La FIGURA 1 exhibe este fenómeno. Este proceso, así descrito, es

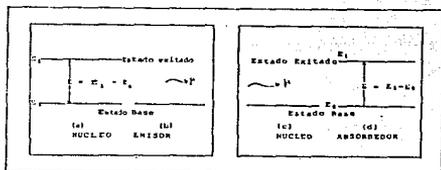


FIGURA 1. FENOMENO DE ABSORCION RESONANTE EN NUCLEOS ATOMICOS DE UN MISMO TIPO. (a) Núcleo emisor en un estado excitado; (b) el núcleo emisor vuelve a su estado base mediante la emisión de un rayo  $\gamma$ ; (c) estado base del núcleo absorbedor; (d) el núcleo absorbedor pasa de su estado base a un estado excitado mediante la absorción del rayo  $\gamma$  emitido por el núcleo emisor.

el más ideal, y en consecuencia, el que nunca se presenta en la práctica.

El fenómeno se presentaría de la forma anteriormente descrita siempre y cuando la energía del rayo  $\gamma$  correspondiera exactamente a la energía de la transición, es decir, a la diferencia de energías del estado excitado y del estado base. Sin embargo, lo que se encuentra en la realidad es que la energía del rayo  $\gamma$  no es igual a la energía de la transición.

Antes de referirnos a los dos factores que influyen -y que son los que para lo que nos ocupa nos interesan- en la energía del rayo  $\gamma$ , fijémos nuestra atención en una de las características que tiene esta radiación: su *anchura natural*. Por el principio de incertidumbre de Heisenberg ( $\Delta E \Delta t > \hbar$ ) el valor de la energía del estado  $E_1$ , y por lo tanto, la energía del fotón emitido tampoco será única sino que obedecerá a una distribución con un cierto *ancho a media altura* ( $\Delta E$ ) llamado *anchura natural*, tal como se muestra en la FIGURA 2.

Ahora veamos los factores que modifican la energía del rayo  $\gamma$  emitido. En las condiciones de que hemos partido -ATOMO LIBRE- la energía del rayo  $\gamma$  se ve afectada de dos maneras: (a) debido a que el átomo, al ocurrir la emisión del rayo  $\gamma$  se encuentra en

movimiento, habrá un *ensanchamiento Doppler* en el ancho natural de la línea de emisión del rayo  $\gamma$ ; (b) al ocurrir la emisión del rayo  $\gamma$  habrá un *retroceso* del núcleo emisor y "algo" de energía de la transición se va en este fenómeno.

De lo anterior, una situación más real del fenómeno de la emisión de rayos y por un núcleo excitado debe considerar el ensanchamiento Doppler y la pérdida de energía por retroceso. Podemos imaginarnos fácilmente lo que le ocurriría a la curva de la FIGURA 2 (que presenta el caso que no incluye los dos factores antes mencionados), si pensamos en que debido al "ensanchamiento Doppler" primero se hace más ancha y en seguida, debido a la "pérdida por retroceso", experimenta una traslación hacia la izquierda en magnitud igual a la energía perdida en el retroceso. En resumen, al considerar el "ensanchamiento Doppler" y la "energía de retroceso", la curva de emisión de la FIGURA 2, primero se "ensancha" y luego se "traslada", tal como se muestra en la FIGURA 3.

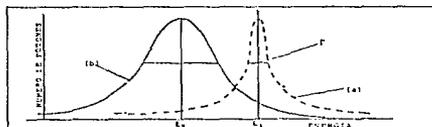


FIGURA 3. En esta figura la curva (a) corresponde a la línea de emisión de radiación y sin considerar los efectos del "ensanchamiento Doppler" y de la pérdida de "energía por retroceso"; la curva (b) corresponde a la línea de emisión de radiación y cuando se consideran ambos efectos.

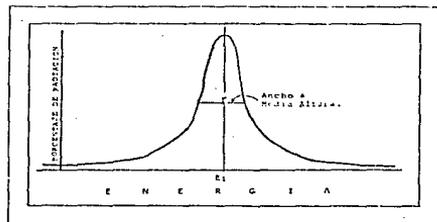


FIGURA 2. Curva que muestra el número de rayos  $\gamma$  con determinada energía. A esta curva se le llama curva de Breit-Wigner y a su "ancho a media altura" ( $\Delta E$ ), se le llama "ancho de línea" o "ancho natural".

Una curva completamente idéntica a la de la Figura 3, pero simétrica con respecto al eje vertical, se obtiene para el proceso de absorción, como se muestra en la FIGURA 4.

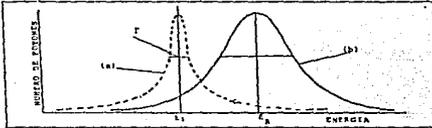


FIGURA 4. En esta figura la curva (a) corresponde a la línea de absorción de radiación y sin considerar los efectos del "ensanchamiento Doppler" y de la pérdida de energía por "retroceso"; la curva (b) corresponde a la línea de absorción de radiación y cuando se consideran ambos efectos.

Sobreponiendo las curvas de la FIGURA 3 y 4 -la de emisión y la de absorción- se puede ver que dependiendo del traslape de ambas curvas será la proporción de núcleos en los que ocurre el fenómeno de fluorescencia resonante y que corresponde a la parte común a las dos distribuciones, tal como se representa en la FIGURA 5. Como se muestra en la FIGURA 5, habrá

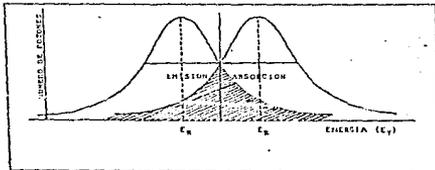


FIGURA 5. Gráfica que muestra la proporción de núcleos (parte sombreada) en donde ocurre el fenómeno de "absorción resonante".

cierto número de fotones emitidos -representados por la parte común a las dos distribuciones- con la suficiente energía para ser absorbidos por otros núcleos que inicialmente se encontraran en su estado base.

Experimentalmente sería conveniente que el área común de la FIGURA 5 fuera lo más grande posible; y diversos métodos -antes del descubrimiento del efecto Mossbauer- fueron ideados con el objeto de obtener el máximo traslapamiento de ambas curvas. Uno de ellos consistió en ensanchar más las curvas, lo cual se logra aumentando la temperatura absoluta de los átomos. Otro método que se utilizaba se puede entender

observando la FIGURA 5. En esta figura vemos que si de alguna manera la gráfica de la izquierda -la de emisión- la desplazamos hacia la derecha en una cantidad igual a dos veces la energía de retroceso, ambas curvas coinciden completamente. Esto, en otras palabras, lo único que dice es que si al rayo  $\gamma$  emitido se le proporcionara, por algún procedimiento, una energía adicional que fuera el doble de la energía por retroceso, se obtendría el 100% de absorción resonante. Pues bien, antes del descubrimiento de Mossbauer esto se lograba moviendo el núcleo emisor (la fuente radiactiva) con una velocidad tal que incrementara la energía del rayo  $\gamma$  emitido en dos veces la energía por retroceso.

El hecho de verse afectada la radiación  $\gamma$  (al tener lugar la emisión, así como la absorción) por el efecto Doppler y por el retroceso en núcleos libres, tiene consecuencias -aunque de limitar el proceso de absorción resonante- estrechamente relacionadas con la magnitud -TABLA 1- de las energías consideradas. Pero no solamente eso, además, el valor

TABLA 1'. Algunas energías típicas.  
(1 ev = 23.06 Kcal mole<sup>-1</sup> = 96.48 KJ mole<sup>-1</sup>.)

Energía de los estados excitados y del rayo $\gamma$ emitido ( $E_1$ y $E_2$ )	$10^4 - 10^5$ ev
Ancho natural de la línea de emisión de la radiación $\gamma$ ( $\Gamma$ )	$10^{-5} - 10^{-6}$ ev
Energía de retroceso de un átomo libre ( $E_R$ )	$10^{-6} - 10^{-1}$ ev
Ensamblamiento Doppler	$10^3 - 10^2$ ev

de estas energías son parte de la clave para comprender el porqué en sólidos cristalinos es factible el efecto Mossbauer. No es difícil darse cuenta, a partir de los valores registrados en la TABLA 1, de hechos como los siguientes: (1) comparando el "ancho natural" con la energía de retroceso o con el ensanchamiento Doppler se puede ver que éstos últimos son del orden de  $10^4 - 10^2$  más grandes que el ancho natural y así, POSIBLES VARIACIONES EN EL VALOR DE LAS ENERGÍAS DE LOS ESTADOS NUCLEARES (DEBIDAS A LAS INTERACCIONES DEL NUCLEO ATOMICO -ANEXO 1- CON CARGAS ELECTRICAS Y/O CAMPOS MAGNETICOS) DE MAGNITUD MENORES A LOS VALORES DEL ENSANCHAMIENTO DOPPLER Y DE LA ENERGIA POR RETROCESO NO SE PODRIAN DETECTAR YA QUE SERIAN "COMPLETAMENTE CUBIERTAS" (el fenómeno por medir sería "más pequeño" que el "metro" usado para tal fin) POR ELLOS. Esta es la peor "limitación" que se encontraba antes de Mossbauer; (2) las velocidades requeridas para lograr el traslape de

Las curvas de la FIGURA 5 son del orden de  $7 \times 10^5$  mm/sec o sea  $2520 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ . Velocidades de este orden se obtienen en una ultracentrifugadora; (3) si de alguna manera se eliminara el ensanchamiento Doppler y la pérdida de energía por retroceso, se obtendría una radiación con un ancho cuya precisión sería del orden de 1 parte en  $10^{12}$ .

### C. TRABAJO DE MOSSBAUER.

De acuerdo a como el ancho de las curvas de emisión y absorción varían con la temperatura de los átomos, parecería que al disminuir ésta (la temperatura), el número de fotones emitidos y vueltos a absorber debieran también disminuir. Sin embargo, cuando R. Mossbauer<sup>2</sup> lo hizo, observó exactamente lo opuesto: el número de fotones emitidos y absorbidos en forma resonante, aumentó. Esto se debió, como se dijo desde el principio, al hecho que distingue el trabajo de Mossbauer de los anteriores: él trabaja con sólidos cristalinos, aquellos con gases. Concretamente, Mossbauer trabajaba (en 1957) con uno de los isótopos del iridio, el Ir-191.

En cristales la situación es muy diferente a lo que ocurre en gases. Dos son las cualidades de los cristales que hacen factible la absorción resonante en un porcentaje significativo de núcleos: (1) en los sólidos, la energía de los enlaces químicos (energía de enlace, es la cantidad media de energía necesaria para disociar enlaces del mismo tipo en 1 mol de compuesto determinado) y las energías de la red (energía necesaria para transformar 1 mol de compuesto desde el estado sólido hasta iones gaseosos separados infinitamente) son del orden de 1 - 10 eV y por lo tanto son de 100 a 1000 veces mayores que la energía de retroceso ( $E_R = 10^{-2}$  eV) de un átomo libre; (2) la red cristalina no permanece rígida, al contrario, se presenta en estados vibracionales que tienen asociados una determinada energía en forma cuantizada.

Sin embargo, aún en estas condiciones, al ocurrir la emisión del rayo y hay una energía de retroceso. Es decir, la energía total de la transición se sigue distribuyendo entre la energía del rayo y la energía de retroceso. La diferencia con los gases es entre quiénes se distribuye la energía de retroceso. Ahora, esta energía de retroceso puede producir cambios en: (a) la energía cinética del átomo en que se encuentra el núcleo emisor, (b) en la energía cinética del sólido "como un todo", (c) en la energía vibracional de la red cristalina. Por los valores de la energía de retroceso ( $10^{-4} - 10^{-1}$  eV) y de la energía de amarre (1 - 10 eV), así como por el número de átomos que se encuentran en un cristal "pequeño" (en un cristal de

micra y media hay aproximadamente  $10^{15}$  átomos), la primera posibilidad no existe y la segunda es despreciable, no quedando más que las vibraciones de la red cristalina como las únicas que experimenten modificaciones significativas por la energía de retroceso.

Ahora bien, los niveles de energía vibracionales de un cristal, están cuantizados: sólo ciertos incrementos de energía son permisibles y a no ser que la energía de retroceso corresponda a uno de estos incrementos, no podrá transferirse a la red cristalina. Que la energía de retroceso de un núcleo puede transferirse a la red y aumentar su energía vibracional, puede verse en el hecho de que la energía de un fonón (cuanto de energía vibracional de la red cristalina) es del orden de  $10^{-3} - 10^{-1}$  eV y la del retroceso del átomo es, como ya varias veces se ha dicho, de  $10^{-4}$  a  $10^{-1}$  eV.

En general, al ocurrir la emisión del rayo y el estado cuántico inicial en que se encuentra la red cristalina cambia a otro estado. Para un estado inicial dado, hay muchos posibles estados finales, siendo el estado inicial mismo, uno de ellos. SE PUEDE DEMOSTRAR -BAJO CONSIDERACIONES CUANTICAS- QUE EXISTE UNA PROBABILIDAD FINITA DE QUE AL OCURRIR LA EMISION DEL RAYO Y EL ESTADO CUANTICO EN QUE SE ENCONTRA LA RED CRISTALINA, ANTES DE LA EMISION, SIGA SIENDO EL MISMO DESPUES DE ELLA. EN ESTOS CASO, NO HABRA TRANSFERENCIA DE ENERGIA A LA RED Y TODA LA ENERGIA DE LA TRANSICION NUCLEAR SE MANIFIESTA EN LA ENERGIA DEL RAYO Y EMITIDO. A ESTO SE LE CONOCE COMO EFECTO MOSSBAUER.

El fenómeno de la resonancia por absorción con rayos  $\gamma$  fue predicho en 1923 por W. Kuhn<sup>1</sup>, y observado por primera vez en 1951 por P. B. Moon<sup>3</sup>. Un adelanto crucial tuvo lugar en 1957, cuando R. L. Mossbauer<sup>2</sup> descubrió el fenómeno de la absorción resonante sin retroceso nuclear.

A al efecto Mossbauer también se le da el nombre de "emisión sin retroceso" o de "absorción sin retroceso", aunque éstos nombres son un tanto incorrectos<sup>3</sup>, ya que, el sistema "como un todo" siempre, y necesariamente retrocede después de la emisión. El nombre "emisión sin retroceso" debe entenderse en el sentido de que en el efecto Mossbauer no se transmite energía a los movimientos internos, y sólo en este sentido es que la transición es sin retroceso. Siempre que un rayo  $\gamma$  es emitido por un núcleo, exista o no exista efecto Mossbauer,

el ímpetu del retroceso se transfiere al cristal como un todo, en el sentido de que es tomado por el centro de masas del sistema. La diferencia entre una transición Mossbauer y una que no lo es, se encuentra en si hay o no cambio de energía interna del cristal.

El efecto Mossbauer se ha detectado en un total de 95 transiciones nucleares, pertenecientes a 77 isótopos de 43 elementos diferentes, FIGURA 6. En

Figura 6: Tabla Periódica Mossbauer. La tabla muestra los elementos químicos con una columna central de elementos sombreados que indica la observación del efecto Mossbauer. El sombreado cubre elementos como Fe, Ni, Zn, Cd, Sn, Pb, Bi, Po, At, Fr, Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr, y algunos otros en las filas inferiores.

FIGURA 6. TABLA PERIÓDICA MOSSBAUER.  
En esta tabla se señalan en que elementos se ha observado el efecto Mossbauer

teoría, está presente en toda transición nuclear de un estado excitado a otro estado, con la emisión de un rayo  $\gamma$ ; sin embargo, su magnitud puede ser tan pequeña que escape a toda detección con técnicas usuales. Existen algunos criterios que determinan la aplicabilidad de los isótopos Mossbauer que han reducido -hasta el presente- a unos 13 los elementos que más aplicaciones han tenido: Hierro, Estaño, Antimonio, Telurio, Yodo, Xenón, Europio, Oro, Neptunio, y en un menor grado en Niquel, Rutenio, Tungsteno e Iridio.

El efecto Mossbauer ha tenido bastante influencia en muchas ramas de la Física y Química, particularmente en éstos últimos años. Para dar una idea de los diferentes campos de la investigación en que ha tenido cabida el efecto Mossbauer, a continuación se mencionan algunos temas (que en cuanto a aplicaciones se refiere) tratados en la INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE APPLICATIONS OF MOSSBAUER EFFECT realizado en el año de 1963 en ALMA-ATA, URSS:

1. Materiales Amorfos;
2. Sistemas biológicos y Compuestos Modelo;
3. Estructura y Enlace Químico;
4. Geología, Mineralogía y Cosmoquímica;
5. Dinámica de Redes, Transformaciones de Fase y Fenómenos Críticos;
6. Propiedades de Materiales Magnéticos;

7. Interacciones Hiperfinas y Problemas de Magnetismo;
8. Metales y Aleaciones;
9. Aplicaciones no Convencionales;
10. Perjuicios Radiactivos y Defectos Estructurales;
11. Efectos de Relajación;
12. Cristales Líquidos;
13. Fenómenos de Superficies y Catálisis.

En el próximo ANEXO se describirá con brevedad la forma práctica en que se aplica el EFECTO MOSSBAUER.

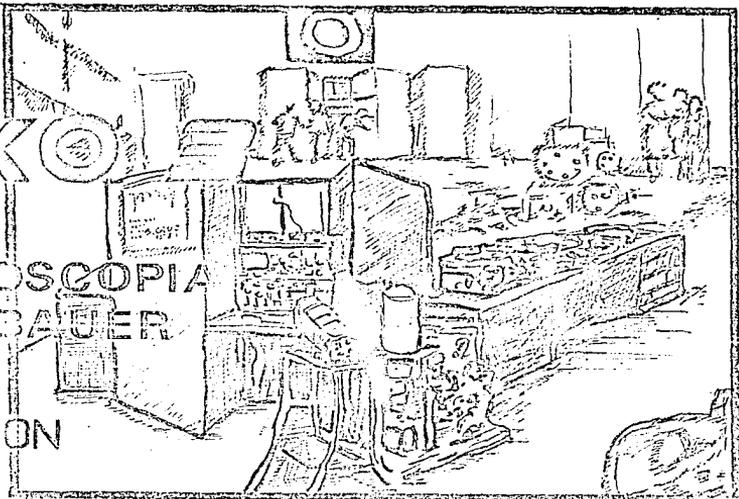
#### R E F E R E N C I A S .

- <sup>1</sup> Greenwood, N. H. and Gibb, T. C. Mossbauer Spectroscopy;
- <sup>2</sup> Mossbauer, R. L.; Z. Phys., 751, (1958), 124.
- <sup>3</sup> Kuhn, W.; Phil. Mag., 8, (1929), 625.
- <sup>4</sup> Moon, P. B.; Proc. Phys. Soc., 64, (1951), 76.
- <sup>5</sup> Egges, Leonard; American Journal of Physics, 33, (1965), 790.

# ANEXO

## ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

### INTRODUCCION



<sup>1</sup> De todas las herramientas que se han aplicado al estudio de la estructura de la materia puede decirse que la ESPECTROSCOPIA se ha aplicado en más formas y a más problemas, y que ha producido más información fundamental que cualquier otra. Se ha usado y se sigue usando, no sólo para extender nuestro conocimiento de las propiedades físicas de la materia, sino que también proporciona medidas precisas de muchas cantidades de bastante interés para físicos, químicos e ingenieros. Es también una herramienta indispensable en el estudio de la composición química y de la situación física de la materia que se encuentra en situaciones que son inaccesibles a una observación más directa -tales como en astrofísica y física de la atmósfera- y en situaciones de carácter altamente transitorio, como en reacciones químicas rápidas y en descargas eléctricas.

En física moderna el término ESPECTROSCOPIA se usa en relación a varias técnicas de investigación muy diferentes entre sí, e.g., espectroscopía óptica ( que incluye a la espectroscopía atómica infrarroja y ultravioleta y a la espectroscopía molecular ), espectroscopía con microondas, espectroscopía con rayos beta, espectroscopía con rayos gama. En cada una de estas técnicas la cantidad que directamente se mide es la energía, la cantidad de movimiento o la frecuencia de un fotón o electrón emitido o absorbido durante una transición entre dos

estados de un sistema atómico, molecular o nuclear. De esta información se infieren las características de los NIVELES DE ENERGIA, y de estas características (separación, momento angular, multiplicidad, Etc.) pueden determinarse ciertos parámetros básicos con bastante precisión.

<sup>2</sup> "En 1937 como afirmaba ... la dispersión nuclear de rayos gama probablemente es inobservable. Hoy, la dispersión nuclear resonante de radiación gama es una técnica de gran importancia para la medición de vidas medias de estados excitados, ha mostrado el desdoblamiento hiperfino de los estados nucleares y proporciona información sobre la estructura de los sólidos. Las razones de este desarrollo de algo que en 1937 parecía improbable son en principio la demostración realizada por Moon<sup>3</sup> en 1951 de que la pérdida de energía por retroceso en la resonancia nuclear podía reponerse y en segundo lugar el descubrimiento de Mössbauer<sup>4</sup> de las circunstancias en las cuales tales pérdidas aparecen en cantidades despreciables".

#### 1. ESPECTROSCOPIA POR ABSORCIÓN RESONANTE. ESPECTRO DE ABSORCIÓN.

La FIGURA 1 muestra un sistema cuántico (A) formado por núcleos atómicos en su estado base (absorbedor) que es bombardeado por radiación electromagnética de energía E proveniente del sistema cuántico F (fuente). Supongámonos que la energía

exacta que necesita A para pasar de su estado base a uno excitado sea E. Es basta entonces que absorba la radiación proveniente de F y aceptemos que lo hace. Es más, suponemos que gracias a algún mecanismo la energía de la radiación emitida por F se pueda aumentar o disminuir en forma continua dentro de un intervalo  $(E + \Delta E, E - \Delta E)$  entonces, el sistema A podrá realizar cualquier transición para la cual se requiera una energía comprendida entre éstos dos extremos. Puesto que el sistema A no puede permanecer indefinidamente en un estado excitado, un poco antes o un poco después (depende de la vida media del nivel al que llegó) tendrá que emitir la radiación absorbida.

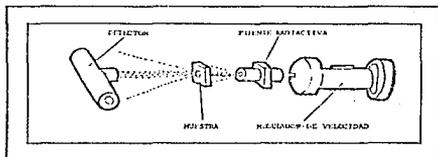


FIGURA 1. Diagrama que representa los elementos fundamentales usuales en espectroscopía.

El sistema D de la FIGURA 1 es un detector que registra la radiación que habiendo tenido su origen en la fuente ha interactuado con el absorbedor. Sin embargo, la radiación que llega al detector antes pudo haber interactuado con la muestra de maneras distintas como son:

- radiación reemitida (después de haber sido absorbida) en dirección al detector,
- radiación que es "dispersada", pero no absorbida, y que llega al detector,
- radiación que "atraviesa" la muestra llegando directamente de la fuente al detector.

¿ Cuánta radiación de cada uno de los tipos anteriores llega al detector? . Depende, por un lado, de las características del absorbedor y por otro, de la energía con que la radiación llega a la muestra. Detengámonos sólo en el segundo aspecto. La cantidad de radiación "transmitida", por ejemplo, no es la misma para todas las energías comprendidas entre  $E + \Delta E$  y  $E - \Delta E$ . Habrá ciertas energías para las cuales el porcentaje de radiación transmitida sea mayor que para otras. El caso de la radiación que incide en la muestra con energía suficiente para originar una transición del estado base al estado excitado es el más claro, pues en él, el porcentaje de radiación absorbida es el máximo y en consecuencia el porcentaje de la radiación transmitida es el mínimo posible. A un registro de toda la radiación -en

función de su energía con que llega a la muestra- que originada en la fuente llega al detector después de haber interactuado con la muestra (de la forma antes descrita), se le llama espectro de absorción y en general, a todo el procedimiento descrito se lo conoce como espectroscopía por absorción resonante.

## 2. ESPECTROSCOPÍA MOSSBAUER.

La espectroscopía nuclear es un ejemplo del sistema antes descrito y la espectroscopía Mossbauer es un tipo de espectroscopía nuclear donde se utiliza el efecto Mossbauer, o sea, la posibilidad de que en determinadas circunstancias y para ciertos núcleos es posible emitir o absorber radiación gama cuya energía no se ve afectada por el movimiento térmico de los núcleos ni por el retroceso que experimentan durante el proceso.

Cuando Mossbauer<sup>4</sup> logró en forma experimental eliminar -ino compensar, como lo hizo Moohri- en una proporción lo suficientemente grande de átomos (como para que fuera claramente observable) las vibraciones atómicas -causantes del corrimiento Doppler- y las "patadas" de los fotones sobre los núcleos -responsables de la pérdida de energía en los rayos gama- se abrió la posibilidad de contar con una fuente de radiación con uno de los anchos naturales más pequeños de lograr (del orden de  $10^{-7}$  -  $10^{-6}$  eV).

En la espectroscopía Mossbauer la fuente radiactiva emite rayos gama (con una energía del orden de  $10^4$ - $10^5$  eV) lo sea, radiación que se origina cuando un núcleo atómico pasa de un estado de cierta energía a otro de energía más baja. La FIGURA 2 muestra el lugar que ocupan los rayos gama dentro del espectro electromagnético. Los rayos gama son los que

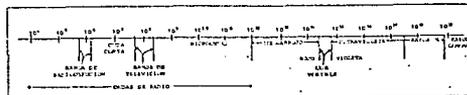


FIGURA 2. Espectro electromagnético.

tienen más alta frecuencia o si se quiere la longitud de onda más pequeña.

Es claro, de lo anterior, que en la fuente los núcleos se encuentran en un estado excitado y en principio parecería que cualquier radiación emitida proveniente de cualquier transición sería útil en la espectroscopía Mossbauer. Sin embargo, si deseamos que esa radiación sea absorbida en forma resonante por el absorbedor y los núcleos de éste están en el estado base, necesariamente la única energía útil

en aquella que proviene de la transición de un estado excitado a el estado base y con energía igual a la que pueda absorber (un forma resonante) el absorbedor.

El absorbedor o muestra será un material en donde exista una cierta cantidad de átomos cuyos núcleos sean capaces de absorber la radiación gama emitida por la fuente y así, experimentar una transición de su estado base a uno de sus estados excitados. Cuando la energía de la radiación gama, emitida por la fuente, sea la necesaria para causar la transición en los núcleos del absorbedor, la cantidad de radiación absorbida por la muestra es máxima y, al variar la energía de los rayos gama provenientes de la fuente, la cantidad de radiación que la muestra absorbe disminuye. En la espectroscopía Mossbauer, el procedimiento usual que se utiliza con el fin de variar la energía de la radiación emitida por la fuente es: colocar la fuente en un sistema que se mueva con respecto al absorbedor y así, gracias al efecto Doppler, alterar la energía de la radiación. Esta es la razón por la cual en la espectroscopía Mossbauer la energía de la radiación que llega a la muestra se da en unidades de velocidad.

La radiación que el absorbedor transmite se detecta por los métodos usuales, por ejemplo, mediante contadores de centelleo. A LA CANTIDAD DE RADIACION TRANSMITIDA POR LA MUESTRA, EN FUNCION DE SU ENERGIA, SE LE LLAMA ESPECTRO MOSSBAUER DE LA MUESTRA. Cuando Mossbauer hizo esto por primera vez, midió la transmisión de rayos gama provenientes del nivel de los 129-kev en el Ir-191 en un absorbedor de Iridio natural cristalino. Su fuente original fué Osmio-191 el cual por decaimiento beta, con una vida media de 16 días, llega a el estado de 171 kev del Ir-191, el cual tiene una vida larga, de aproximadamente 5,6 seg. El resultado sorprendente que obtuvo fué, que a pesar de que el ancho de la línea calculado para el nivel de 171 kev del Ir era de aproximadamente  $5 \times 10^{-6}$  ev, el cual es mucho menor que la energía de retroceso para un núcleo de Ir<sup>191</sup>, la cual es del orden de 0,05 ev, Mossbauer obtuvo una cantidad significativa de absorción fluorescente sin hacer girar la fuente ni emplear cualesquier otro de los métodos utilizados para restituir la energía perdida. En efecto, en lugar de calentar al núcleo a temperatura alta, logro el efecto enfriando la fuente y el absorbedor a bajas temperaturas. Cuando Mossbauer montó la fuente en un tornaseme, el cual giraba lentamente (comparado con las velocidades que se necesitaban para lograr la absorción resonante, antes de Mossbauer) para dar a los núcleos de la fuente una pequeña velocidad con respecto a los núcleos del absorbedor, obtuvo una absorción resonante en función de la velocidad de la

fente que se muestra en la FIGURA 3. Tanto la fuente como el absorbedor se mantuvieron a 88°K. El pico de

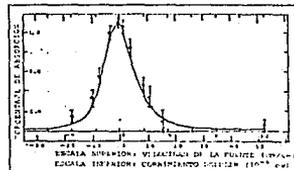


FIGURA 3. Absorción fluorescente en función de la velocidad relativa entre la fuente y el absorbedor. La energía de emisión en la muestra fue de 129 kev. El ancho de la línea calculado para el nivel de 129 kev es de  $5 \times 10^{-6}$  ev. El ancho observado es el doble de este valor.

absorción está centrado a velocidad cero de la fuente con respecto al absorbedor, mostrando que para aquellos rayos gama para los cuales ocurre absorción resonante, no existe pérdida alguna de energía de parte del núcleo que sea observable. La curva de absorción tuvo un ancho a media altura de alrededor de 2 cm/seg. Cuando la abscisa se transforma a unidades de energía, correspondiente al corrimiento Doppler en la energía de los rayos gama debido al movimiento de la fuente, a los puntos se les puede ajustar una curva de Breit-Wigner de ancho  $(0.21, 2) \times 10^{-6}$  ev. Este ancho es exactamente el doble de el ancho natural  $\Gamma$  de al nivel de 129 kev calculado a partir de la vida media, y es un resultado que está de acuerdo con la representación de la emisión y absorción resonante.

## 2.A. ESPECTRO DE ABSORCION MOSSBAUER.

En forma mucho más incompleta, en el ANEXO 1 se describieron tres formas de interacción del núcleo atómico con las cargas eléctricas que lo rodean. Véase que merced a ciertas propiedades que pueden tener los núcleos atómicos en sus distintos estados cuánticos - tamaño finito, no esfericidad, momento dipolar magnético, etc. - hace que los estados nucleares se vean afectados por campos eléctricos o magnéticos. A fin de cuentas, estas interacciones se harán patentes en las energías necesarias o en las energías liberadas al ocurrir transiciones de un estado cuántico a otro del núcleo. En efecto, el resultado de estas interacciones en los estados nucleares será un aumento o una disminución en sus energías o una eliminación total o parcial en su degeneración.

La espectroscopía Mossbauer permite medir las variaciones que experimenta la energía de transición entre el estado base y algún estado excitado de un

núcleo en virtud de las interacciones antes mencionadas. Más correctamente, la espectroscopía Mossbauer permite medir:

- la diferencia en el corrimiento de los niveles de energía de un núcleo atómico con referencia a un compuesto estándar (corrimiento isomérico),
- la diferencia de energías entre los subniveles en que se dudaba un estado nuclear, que no sea esféricamente simétrico, por efecto de un campo eléctrico (desdoblamiento cuadrupolar eléctrico),
- la diferencia de energía entre los distintos subniveles en que se desdoblaba los estados nucleares por efecto de un campo magnético. Esto permite conocer la intensidad del campo magnético.

Un espectro de absorción Mossbauer está formado de una o varias curvas -una para cada transición permitida dentro del intervalo de energías de la fuente- de tipo Lorentziano, FIGURA 4.

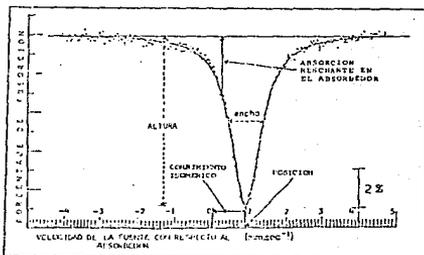


FIGURA 4. Un espectro de transmisión Mossbauer producido al mover la fuente con respecto al absorbedor.

Tres parámetros caracterizan a una lorentziana: altura, ancho a media altura y posición, -en mm/seg del mínimo de las curvas. Utilizando la altura, el ancho a media altura y por medio de la fórmula  $hah^2$  se puede calcular el área de la curva, que es una medida de el porcentaje de absorción correspondiente a la transición a la cual corresponde el pico. La posición del pico determina, nada menos, que la energía a la cual ocurre la transición.

Cuando se obtiene el espectro Mossbauer de una muestra se obtienen dos cosas: una de ellas es una gráfica (FIGURA 5) formada por un conjunto de puntos, y la otra, una tabla -FIGURA 6- de números, que no es otra cosa más que el porcentaje de radiación gamma que llega al detector en función de la velocidad de la fuente. Bueno, las dos cosas anteriores no son

\*Donde "a" es el ancho a media altura y "h" en la altura.

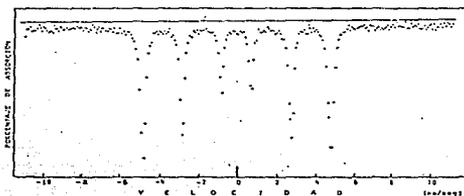


FIGURA 5. Espectro Mossbauer correspondiente a una muestra de Fe en lámina. diferentes -es la misma cosa dicha de dos formas distintas.

Para tener un valor "blando de los parámetros (posición, altura, ancho, área) de cada pico, en principio, sería suficiente con las dos cosas anteriores. Valores "precisos" en los parámetros requieren de métodos de "ajuste de curvas". En éste caso, la idea es hacer pasar por los puntos experimentales "La mejor" lorentziana posible. Existe el método de mínimos cuadrados\* para tal fin. En éste trabajo se utilizó éste método en un programa para computadora adaptado a los requerimientos del Laboratorio de Física Atómica y Molecular de la Facultad de Ciencias, con el cual es

0.00	1.00	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
0.05	1.00	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
0.10	1.00	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
0.15	1.00	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
0.20	1.00	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
0.25	1.00	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
0.30	1.00	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
0.35	1.00	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
0.40	1.00	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
0.45	1.00	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
0.50	1.00	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
0.55	1.00	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
0.60	1.00	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
0.65	1.00	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
0.70	1.00	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
0.75	1.00	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
0.80	1.00	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
0.85	1.00	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
0.90	1.00	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
0.95	1.00	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
1.00	1.00	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000

FIGURA 6. Porcentaje de radiación transmitida en función de la velocidad relativa entre la fuente y el absorbedor correspondiente a la muestra de Fe en lámina de la FIGURA 5.

posible obtener la posición, la altura, el ancho a media altura y el área con una precisión de 4 ó más dígitos. La FIGURA 7 muestra los valores de las magnitudes anteriores para cada una de las seis lorentzianas del espectro de la FIGURA 5. El ajuste de espectros Mossbauer (hacer pasar por los puntos experimentales, la mejor lorentziana posible) plantea problemas estadísticos y computacionales complicados que no se discuten en éste trabajo. Un ejemplo de éste tipo de problemas lo constituye el "traslape de las curvas". Como veremos más adelante, en el caso de que existan núcleos de hierro -por ejemplo- un

EXPERIMENTAL

PECO	POSICION	ALTEZA	ANCHO	AREA
1	-10	0.000000	0.000000	0.000000
2	-10	0.000000	0.000000	0.000000
3	-10	0.000000	0.000000	0.000000
4	-10	0.000000	0.000000	0.000000
5	-10	0.000000	0.000000	0.000000
6	-10	0.000000	0.000000	0.000000

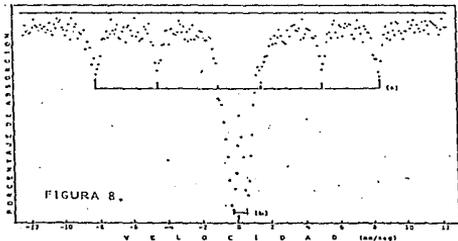
CAMPUIS // VELOCIDADES // DESV EST REL

TEMP	WATS	CHEN	EST	DES	EST	DES
1	100	100	100	100	100	100
2	100	100	100	100	100	100
3	100	100	100	100	100	100
4	100	100	100	100	100	100
5	100	100	100	100	100	100
6	100	100	100	100	100	100

PECO POSICION AREA ANCHO \*ELEGIENDO POSICION

FIGURA 7. Tabla que presenta los parámetros que definen a cada una de las seis Lorentzianas (POSICION, ALTURA, ANCHO, AREA) ajustado por el método de mínimos cuadrados para el espectro de la FIGURA 5.

diferentes "medios" eléctricos y/o magnéticos, el espectro Mossbauer que se obtiene no es simple. En términos generales habrá superposición de picos. Y en estas circunstancias, "separar" los picos que se superponen no es claro, hasta el momento, cómo hacerlo. Si pensamos en que el área de un pico es importante porque es la medida de qué tanta radiación procede de una transición, el que los picos se traslapen complica el proceso de "separación" de los picos. La FIGURA 8 presenta un espectro Mossbauer que se obtuvo para una arcilla natural calcada. En éste



espectro, "visibles", se ven 6 picos. Sin embargo, en la parte central "hay" dos que no se ven. Son los que, junto con los cuatro "más pequeños" y que son visibles, constituyen el espectro correspondiente a la interacción magnética. Los dos picos centrales, "más visibles",

se deben, fundamentalmente, a la interacción de tipo eléctrico. Sin embargo, en ellos hay contribución de los dos "no visibles". Determinar ésta contribución es lo que no es fácil.

## 2.B. PARAMETROS MOSSBAUER:

¿ Cómo se calculan, a partir del espectro Mossbauer de una muestra, los valores del corrimiento isomérico ( $\delta$ ), desdoblamiento cuadrupolar ( $Q$ ), e intensidad del campo magnético ( $B$ ) ?

Con anterioridad se vio que la posición (en mm/seg) en la que aparecen los picos de absorción corresponden a las energías de las distintas transiciones del estado base a uno excitado. En otras palabras, las posiciones de los picos miden las energías a las cuales ocurren las transiciones. Es suficiente conocer los valores de estas posiciones para que los valores de los parámetros antes mencionados se puedan calcular.

La forma de calcular los parámetros depende del espectro Mossbauer que se tenga. Hay espectros más complejos que otros. La complejidad de un espectro está determinada por la transición que se utiliza. O sea, por los espines de los estados nucleares entre los cuales ocurre la transición. Por otro lado, depende también de el número de interacciones que experimentan los núcleos Mossbauer con sus alrededores, es decir, por la diversidad de medios en los cuales se encuentran los núcleos. El espectro Mossbauer más simple, será el que se obtenga de una muestra con núcleos que se encuentran en un medio exactamente análogo a los de la fuente (para que no presente corrimiento isomérico) y sin ningún tipo de interacción magnética o eléctrica.

En razón de que éste trabajo se realizó utilizando la transición de 14.4 kev entre el estado de espín 1/2 y el de espín 3/2, en núcleos de Fe-57, las expresiones que más adelante se derivan y que sirven para el cálculo de los parámetros Mossbauer serán sólo para la transición antes mencionada. Otras transiciones necesitarán de otras expresiones. Hecha ésta aclaración, que es importante, enumeremos algunos tipos de espectros Mossbauer que es posible obtener :

- un espectro Mossbauer de núcleos sin ningún tipo de interacción mostrará un sólo pico de absorción, exactamente a una velocidad de 0 mm/seg.,
- una muestra con núcleos Mossbauer que sólo presenten interacción cuadrupolar eléctrica con un campo eléctrico externo que sea axialmente simétrico dará origen a un espectro Mossbauer que consistirá de dos picos de absorción dispuestos simétricamente con respecto al punto de velocidad cero,
- el espectro del caso anterior, en el caso de

que los núcleos de la muestra presenten corrimiento isomérico, sólo perderá su simetría con respecto al punto cero,

- d. una muestra con núcleos Mossbauer que sólo presenten interacción magnética con un campo magnético externo dará origen a un espectro Mossbauer de seis líneas dispuestas simétricamente alrededor del punto cero,
- e. el espectro del caso anterior, en el caso de que los núcleos de la muestra presenten corrimiento isomérico, perderá su simetría con respecto al punto cero.

Los anteriores son ejemplos de espectros relativamente simples. Espectros más complejos se obtienen por la combinación de dos o más interacciones, ya sean de carácter eléctrico o magnético o de ambos.

Derivemos las expresiones necesarias para calcular el corrimiento isomérico ( $\delta$ ), el desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta Q$ ) y la intensidad del campo magnético ( $B$ ) para los espectros Mossbauer de los casos c y e anteriormente descritos.

#### 2.B.a. INTERACCION CUADRIPOLEAR ELECTRICA <sup>6</sup> Y CORRIMIENTO ISOMERICO PARA LA TRANSICION 3/2 $\rightarrow$ 1/2 EN Fe.

En la FIGURA 9 se representa la transición entre los estados excitados y base, con espines 3/2 y 1/2 respectivamente.  $\Delta Q$  es el desdoblamiento cuadrupolar,  $b$  y  $c$  los corrimientos para el estado excitado y para el estado base debidos a la interacción de tamaño.

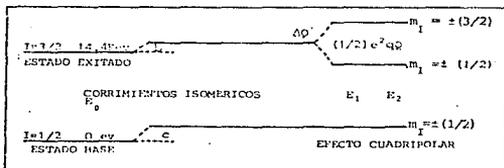


FIGURA 9. Interacciones de tipo eléctrico en un núcleo de Fe-57.

De la FIGURA 9, se tiene que las magnitudes que se miden experimentalmente  $E_1$  y  $E_2$  se pueden escribir como

$$E_1 = E_0 + \Delta Q + b - c \dots (1)$$

y

$$E_2 = E_0 - \Delta Q + b - c \dots (2)$$

Haciendo  $E_0 = 0$  y definiendo  $\delta = b - c$ , las ecuaciones (1) y (2) se transforman en

$$E_1 = \Delta Q + \delta \dots (1')$$

y

$$E_2 = -\Delta Q + \delta \dots (2')$$

Las incógnitas en el sistema (1') y (2') son  $\Delta Q$  y  $\delta$ .  $E_1$  y  $E_2$  son magnitudes conocidas -medidas experimentalmente- y corresponden a las posiciones (en mm/seg) de los picos del doblete. Resolviendo el sistema de ecuaciones anterior, se encuentra, para  $\delta$  (corrimiento isomérico) el valor

$$\delta = (E_1 + E_2)/2 \dots (3)$$

y para el desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta Q$ ) el valor

$$\Delta Q = (E_1 - E_2)/2 \dots (4)$$

Hay que aclarar que en la literatura se le acostumbra llamar a  $E_1 - E_2$  "el desdoblamiento cuadrupolar" y no a la mitad de esto como acá se ha hecho.

#### 2.B.b. CORRIMIENTO ISOMERICO, DESDUBLAMIENTO CUADRIPOLEAR E INTERACCION MAGNETICA DE LA TRANSICION 3/2 $\rightarrow$ 1/2 EN Fe.

En la FIGURA 10 se representa la estructura de los niveles de energía cuando están presentes, el corrimiento isomérico, el desdoblamiento cuadrupolar y la interacción magnética. Se ha representado la

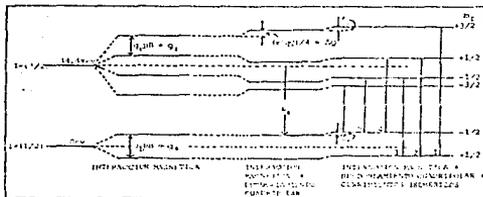


FIGURA 10. Interacciones electromagnéticas en un núcleo de Fe-57.

influencia de una interacción cuadrupolar con el gradiente de campo eléctrico axialmente simétrico y el eje principal colineal con el campo magnético  $H$ . Llamémosle  $V_1, V_2, V_3, V_4, V_5, V_6$  las velocidades en las cuales ocurren las transiciones marcadas en la FIGURA 10 con los números 1, 2, 3, 4, 5, 6. Por otro lado designemos por  $\Delta Q$  a la mitad del desdoblamiento cuadrupolar, y por  $\delta_1$  y  $\delta_2$  los corrimientos isoméricos de los estados con espín 1/2 y 3/2 respectivamente. Además, denotemos por  $g_0$  y  $g_1$  la separación entre las dos líneas en que se dobla el estado con espín 1/2 y la separación entre línea y línea de las cuatro en que se dobla el estado con espín 3/2 por la interacción magnética, respectivamente. De la figura anterior se tiene

$$V_1 - V_2 = g_1 + 2\Delta Q$$

$$y \quad V_3 - V_6 = g_1 - 2\Delta Q$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones para  $2\Delta Q$  (deg doblamiento cuadrupolar) obtenemos

$$2\Delta Q = (V_1 + V_3 - V_2 - V_6) / 2 \quad . \quad . \quad (5)$$

De la misma figura

$$V_1 = E_0 + (1/2)g_1 + g_1 + \Delta Q + \delta_2 + (1/2)g_0 - \delta_1$$

$$V_2 = E_0 + (1/2)g_1 - \Delta Q + \delta_2 + (1/2)g_0 - \delta_1$$

$$V_3 = E_0 - (1/2)g_1 - \Delta Q + \delta_2 - (1/2)g_0 - \delta_1$$

$$V_6 = E_0 - (1/2)g_1 - g_1 + \Delta Q + \delta_2 - (1/2)g_0 - \delta_1$$

Haciendo  $E_0 = 0$ ,  $\delta = \delta_2 - \delta_1$  y sumando  $V_1$  con  $V_2$  y  $V_3$  con  $V_6$  obtenemos

$$V_1 + V_2 = 2g_1 + 2\delta + g_0 \quad . \quad . \quad y$$

$$V_3 + V_6 = -2g_1 + 2\delta - g_0$$

Sumando miembro a miembro las dos igualdades anteriores se tiene para  $\delta$  (corrimiento isomérico) el valor

$$\delta = (V_1 + V_2 + V_3 + V_6) / 4 \quad . \quad . \quad (6)$$

La intensidad del campo magnético (B) es proporcional al espaciamento entre las líneas de resonancia. De donde

$$B \propto (V_1 - V_6) \quad . \quad . \quad (7)$$

APLICACION DE LAS FORMULAS ANTERIORES. Apliquemos las fórmulas anteriores a un caso concreto. La FIGURA 11 corresponde al espectro Mossbauer de una arcilla natural calentada a 1000°C en atmósfera oxidante.

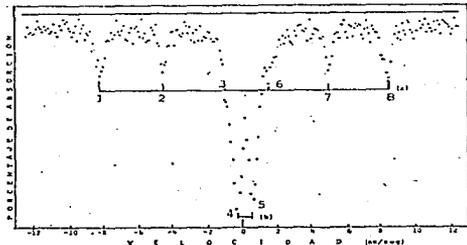


FIGURA 11. Espectro de una arcilla natural calentada a 1000°C.

Está formado de 8 picos Lorentzianos. Seis de ellos (1, 2, 3, 6, 7, 8 en la FIGURA 11) corresponden a un óxido magnético, y dos (el 4 y 5 en la FIGURA 11) corresponden a núcleos de hierro en presencia de un campo eléctrico. En la TABLA siguiente se dan las posiciones (energías) a las cuales ocurren las 8 transiciones en mm/seg, con sus desviaciones estándar relativas para cada uno de los 8 picos.

PICO	POSICION	DESV. EST. REL.
1	-7.9935	0.0004
2	-4.3828	0.0009
3	-0.8437	0.0091
4	-0.2718	0.0094
5	+0.5501	0.0045
6	+1.5381	0.0059
7	+4.9719	0.0008
8	+8.1909	0.0004

Tabla que da las posiciones de los picos, en mm/seg, para el espectro de la FIGURA 11. La posición, que el proceso computacional dio, fué de seis cifras, sin embargo, acá sólo se dan con cuatro.

DOBLETE CUADRIPOLAR (PICOS 4, 5). El corrimiento isomérico (con respecto al Pd) se calcula utilizando la fórmula (3) del apartado 2.B.a.:

$$\delta = (E_1 + E_2) / 2 = (0.5501 - 0.2718) / 2 = 0.14 \text{ mm/seg.}$$

con una desviación estándar (calculada de la manera usual) de 0.002 mm/seg.

En forma análoga, sirviéndose de la fórmula (4) el desdoblamiento cuadrupolar es

$$2\Delta Q = (E_1 - E_2) = 0.5501 + 0.2718 = 0.82 \text{ mm/seg.}$$

con una desviación estándar de 0.004 mm/seg.

PATRÓN HIPERFINO MAGNÉTICO (PICOS 1, 2, 3, 6, 7, 8). Utilizando las fórmulas (5), (6), (7) y las posiciones de los picos dadas en la tabla anterior se calculan los parámetros para este patrón.

Corrimiento isomérico (con respecto al Pd) = 0.14 ± 0.002 mm/seg.

Desdoblamiento Cuadrupolar Eléctrico ( $2\Delta Q$ ) = -0.20 ± 0.004 mm/seg

Campo Magnético (B) en KG = 503.7 ± 0.14 KG.

Hay que aclarar que para tener la magnitud del campo magnético en KG, la separación entre los picos 1 y 8 debe multiplicarse por 31.11.

## 2. C. IMPORTANCIA DE LOS PARAMETROS MOSSBAUER.

De ninguna manera es posible afirmar que lo dicho acerca de las interacciones electromagnéticas (ANEXO 1) entre el núcleo atómico y sus cargas vecinas sea completo. Las expresiones matemáticas que se han dado para el corrimiento isomérico, el desdoblamiento cuadrupolar y la interacción magnética, (conocidos como parámetros Mossbauer) son algunas entre un cierto número que existen para ello. Ciertamente, las expresiones que se dieron en el ANEXO 1, son las más simples, aquellas que se obtienen al considerar las interacciones en su forma más simplificada. Para dar un ejemplo, D. A. Shirley<sup>2</sup> da la expresión

$$v = (4\pi e^2 R^2 c / 5E_\gamma) S(\delta) (\dot{X}v^2(0) - \dot{X}0^2(0)) (\delta R/R) \dots (1)$$

para el corrimiento isomérico sin considerar efectos relativistas. Cuando éstos efectos se toman en cuenta la expresión que se obtiene es un *poquito* más complicada. Existe una bibliografía muy extensa dedicada al tratamiento tanto teórico como experimental de éstos parámetros. Sin embargo, aunque pueda parecer pretencioso el plantearla, cabe preguntarse, ¿para qué sirve conocer éstos parámetros?. Aunque sería absurdo pretender contestarla en éste trabajo y aún más, intentar en cualquier otro trabajo contestarla en forma más completa, no por ello dejaré de hacer algunas consideraciones que a mi ver son importantes. Se hará sólo con respecto al corrimiento isomérico pero lo que se diga es igualmente válido para los otros parámetros.

Lo que la espectroscopía Mossbauer permite conocer son los valores numéricos de los parámetros antes mencionados. Y así se dice, por ejemplo, que tal compuesto tiene un corrimiento isomérico de 0.149 mm/seg con respecto al Pd. Ese número, 0.149, es el valor numérico del lado derecho de la igualdad antes mencionada. Es a partir de ese número, 0.149, del cual se podrá obtener alguna información acerca, ya sea del propio núcleo atómico o de aquello que se haya considerado como sus alrededores. La amplitud de ésta información dependerá de qué tan bien se conozca el lado derecho de la igualdad (1) o de cualquier otra expresión para éste parámetro en función del modelo que se tome para el sistema NÚCLEO-ALREDEDORES. Basta una simple mirada para darse cuenta de la complejidad del lado derecho de la igualdad (1). En ella aparecen parámetros que caracterizan tanto al núcleo como a sus cargas vecinas. Un conocimiento preciso de tales parámetros es una condición necesaria para que el corrimiento isomérico sea de utilidad. Desconocer cuantitativamente todos los parámetros que aparecen en el lado derecho de la igualdad (1) y medir con la espectroscopía Mossbauer el corrimiento isomérico es totalmente inútil cuando se pretende conocer algo del núcleo atómico o de sus cargas que lo rodean. Sin embargo, obtener valores cuantitativos de los parámetros que aparecen a la derecha de la igualdad (1) es algo que está mucho más allá de la sola espectroscopía Mossbauer. Es necesario para ello recurrir a técnicas ajenas al Mossbauer.

### 3. ASPECTO EXPERIMENTAL DE LA ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER .

La FIGURA 12 es un diagrama del dispositivo experimental utilizado en éste trabajo y que se encuentra en el Laboratorio de Física Atómica y

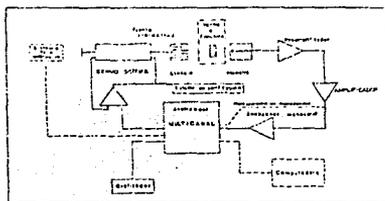


FIGURA 12: Dispositivo experimental con que cuenta el Lab. de Física Atómica y Molecular de la Facultad de Ciencias para trabajar con la Espectroscopía Mossbauer.

Molecular de la Facultad de Ciencias de la UNAM. Una descripción no-técnica de sus distintos componentes se puede encontrar en "INTRODUCCIÓN A LA ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER", Boletín No. 1-77, publicado por la Facultad de Ciencias de La UNAM.

La preparación de la fuente, el mecanismo que ha de proporcionar el movimiento necesario a la fuente<sup>10</sup>, el detector y demás instrumental necesario para la obtención del espectro Mossbauer plantean problemas complicados que no se abordan en éste trabajo.

Mención especial merecen los experimentos a bajas temperaturas (temperaturas de nitrógeno, hidrógeno o helio líquidos). Siguiendo en éste punto a Michael Kalvius<sup>10</sup>, enumeremos las razones que sustentan la importancia de las temperaturas bajas en la espectroscopía Mossbauer: [1] la fracción  $f$  (fracción Mossbauer), o sea, la proporción de la radiación emitida o absorbida sin pérdida de energía por retroceso, aumenta cuando disminuye la temperatura, y realmente, sólo unas pocas de las posibles transiciones muestran un efecto Mossbauer apreciable a temperatura ambiente; [2] la muestra que se está investigando puede mostrar propiedades características, por ejemplo, ordenamiento magnético, sólo a bajas temperaturas; [3] muchas mediciones, tales como una determinación precisa del corrimiento isomérico, requieren que tanto la fuente como el absorbedor se mantengan a una temperatura constante y reproducible. Este requisito se cumple con facilidad manteniendo la muestra en el punto de ebullición de un gas líquido, usualmente nitrógeno líquido.

## R E F E R E N C I A S .

- <sup>1</sup>Leighton, R.B., *Principles of Modern Physics*; McGraw-Hill; Kōgakusha Co.; TOKYO, 1959.
- <sup>2</sup>Burcham, W.E., *Science Progress*, (1960),  
Pág. 630-655.
- <sup>3</sup>Moon, P.B., *Proc. Phys. Soc.*, 64, (1951), 76.
- <sup>4</sup>Mossbauer, R.L., *Z. Phys.*, 151, (1958), 124.
- <sup>5</sup>O'Connor, D.A., *Contemp. Phys.*, 9, (1968), 521.
- <sup>6</sup>Janot, Ch., *L'effet Mossbauer et Ses Applications A LA PHYSIQUE DU SOLIDE ET A LA METALLURGIE PHYSIQUE*; MASSON ET C<sup>ie</sup>, EDITEURS, PARIS, 1972.
- <sup>7</sup>Shirley, D.A., *Rev. Mod. Phys.*, 36, (1964), 339.
- <sup>8</sup>Nogueira, A. y Gómez, R., *Rev. Mex. Fis.*, 21, FA 105.
- <sup>9</sup>Nogueira, A., *Tesis Profesional. UNAM.* (1973).
- <sup>10</sup>Kalvius, M., *Mossbauer Effect Methodology; Vol. I*; Plenum Press, N.Y., 1971.

## B I B L I O G R A F I A .

Greenwood, N.N. and Gibb, T.C.; *Mossbauer Spectroscopy*; Chapman and Hall Ltd; London, 1971.

# ESTRUCTURA de los MINERALES ARCILLOSOS



## TRANSFORMACIONES que experimentan las ARCILLAS al CALENTARSE



### A. ESTRUCTURA DE LOS MINERALES ARCILLOSOS.

La estructura atómica<sup>1</sup> de la mayor parte de los minerales arcillosos se describe utilizando dos configuraciones atómicas de forma laminar.

Una configuración, FIGURA 1, está construida mediante tetraedros que tienen en su centro un átomo de silicio y equidistantes de él cuatro átomos de oxígeno u hidroxilos. Estos "tetraedros silíceos" se unen entre sí apuntando sus vértices en una sola dirección y con sus bases en un mismo plano formando una red exagonal. La celda unitaria, FIGURA 2, muestra cuatro sitios tetraédricos, y diez posibles posiciones que son ocupadas por O u OH. Si en los sitios tetraédricos colocásemos cuatro átomos de silicio (valencia +4), y en las diez posiciones restantes, colocamos oxígenos (valencia -2), la valencia resultante

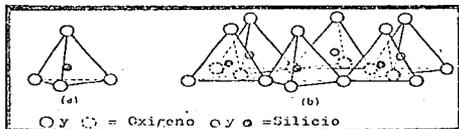


FIGURA 1. Diagrama que muestra: (a) un tetraedro silíceo, (b) la estructura laminar de tetraedros silíceos dispuestos en una red exagonal.

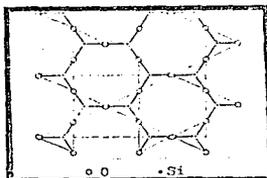


FIGURA 7. CONFIGURACION TETRAEDRICA. La línea punteada muestra la celda unitaria.

de la celda unitaria sería  $-4$ . Por consiguiente, una forma de balancear ésta es colocar seis oxígenos y cuatro oxhidrilos, estando los oxígenos en las bases de los tetraedros y los oxhidrilos en sus vértices.

La segunda configuración atómica laminar está formada de dos capas de oxígenos u hidroxilos densamente empaquetados entre los cuales se encuentran inmersos, en sitios octaédricos, átomos de aluminio, fierro o magnesio, FIGURA 3. La celda unitaria, FIGURA 4 muestra seis sitios octaédricos y doce posiciones

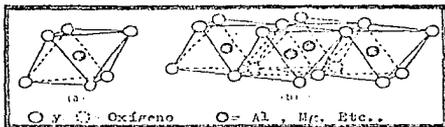


FIGURA 3. Diagrama que muestra: (a) una unidad octaédrica solamente, (b) la estructura laminar de las unidades octaédricas.

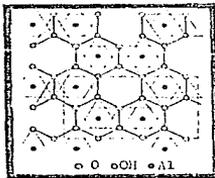


FIGURA 4. CONFIGURACION OCTAEDRICA. La línea punteada muestra la celda unitaria.

en donde puede haber oxígeno u oxhidrilos. Al colocar oxhidrilos en las doce posiciones se tendría una valencia igual a  $-12$ ; por lo tanto, para balancear la estructura al menos hay dos formas: (1) colocar en los seis sitios octaédricos átomos de Mg (valencia  $+2$ ),

(2) colocar en cuatro de los seis sitios octaédricos átomos de Al. De ahí que, si en la lámina octaédrica se colocasen oxhidrilos en los ángulos octaédricos, la estructura se balancea cuando todos los sitios octaédricos estuviesen ocupados por Mg o  $2/3$  de tales sitios ( $4 = (2/3) \cdot 6$ ) estuviesen ocupados por Al.

Con estas dos clases de láminas que acabamos de describir se forman dos "unidades": una lámina octaédrica sobre una lámina tetraédrica o una lámina octaédrica entre dos tetraédricas. Generalmente se acepta que cualquier mineral arcilloso -excepto el Alofano y los Anfíboles- tendrá una estructura que será una superposición de una u otra (pero no ambas a la vez) de las anteriores unidades.

Los minerales arcillosos usualmente se clasifican en grupos en base a su estructura atómica y composición. En éste sentido, entre los grupos más importantes tenemos los siguientes: GRUPO DE LA SMECTITA, GRUPO DEL CAOLIN, GRUPO DE LA ILLITA. A continuación describiremos brevemente la estructura y composición de cada uno de éstos minerales.

#### 1. GRUPO DE LA SMECTITA.

La unidad estructural que generalmente se acepta para éstos minerales está formada de una lámina de aluminio octaédricos situada entre dos láminas de silicios tetraédricos y octaédricos se combinan de tal suerte que los vértices de las láminas tetraédricas apuntan hacia el interior de la lámina octaédrica y una capa de oxhidrilos pertenecientes a la lámina octaédrica forman un solo plano con los vértices de la lámina tetraédrica.

En la celda unitaria de la lámina octaédrica existen doce "OH" y en la lámina tetraédrica hay cuatro oxhidrilos; por lo tanto, en una capa de la lámina octaédrica hay seis "OH", de los cuales 4 se transforman en oxígenos y coinciden con los cuatro de la lámina tetraédrica -recuérdese que en los vértices de los tetraedros hay oxhidrilos, que también en éste caso se transforman en oxígenos-, por lo tanto,  $2/3$  de los átomos ( $4 = (2/3) \cdot 6$ ) en la capa común entre las dos láminas son oxígenos compartidos por el Si y el Al. Entre los minerales pertenecientes a éste grupo se encuentran los siguientes: Montmorillonita, Heidelita, Nontronita.

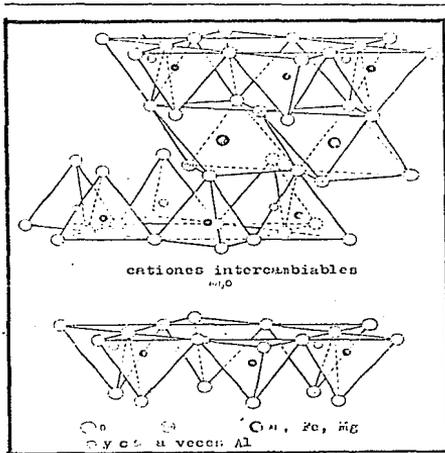


FIGURA 5. Diagrama que representa la estructura de la Smectita.

## 2. GRUPO DEL CAOLIN.

Antes de pasar a describir la estructura de los minerales pertenecientes a este grupo, hagámonos algunas observaciones en las celdas unitarias de las láminas tetraédricas y octaédricas. La primera, muestra tres planos diferentes con seis oxígenos (formando una red exagonal), cuatro silicios y cuatro oxhidrilos respectivamente. En forma análoga, en la celda unitaria de la lámina octaédrica se tienen tres planos diferentes con seis oxhidrilos, cuatro aluminios y seis oxhidrilos respectivamente. De lo anterior, en la lámina octaédrica, solamente las dos terceras partes de los sitios octaédricos están ocupados; y la forma en la cual esta ocupación se efectúa es: dos aluminios están separados -hacia arriba y por abajo- por oxhidrilos, formando una red exagonal en el plano central de la lámina octaédrica.

La unidad estructural de los minerales pertenecientes al grupo de la caolinita se forma sobreponiendo la celda unitaria de la lámina tetraédrica a la celda unitaria de la lámina octaédrica, y transformándose cuatro oxhidrilos en oxígenos que son compartidos por el Al y el Si. Los dos oxhidrilos restantes quedan exactamente por debajo de la perforación

formada por la red exagonal de la lámina tetraédrica, FIGURA 6. Entre los minerales pertenecientes a este grupo se encuentran los siguientes: la Caolinita (el miembro más importante), la Hallosita, la Dickita, la Naerita, Etc.

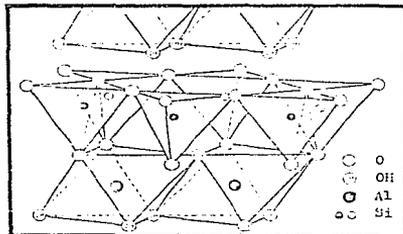


FIGURA 6. Diagrama que representa la estructura de los minerales pertenecientes al grupo del Caolín.

## 3. GRUPO DE LA ILLITA.

Este grupo que incluye entre sus miembros a las micas -muscovita, biotita-, la illita misma, Etc., tiene una unidad estructural básica análoga a la del grupo de la Smectita, FIGURA 7.

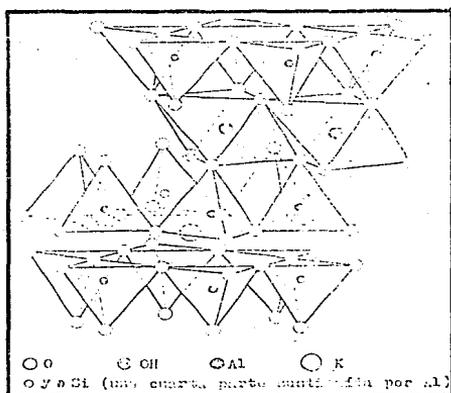


FIGURA 7. Diagrama que representa la estructura de la Muscovita.

En síntesis, los minerales arcillosos pueden ser trilaminares (Smectita e Illita) o bilaminares (grupo del Caolín). Si pensamos que en una lámina hay silicios, oxígenos y oxhidrilos y en la otra aluminio con, igualmente, oxígenos y oxhidrilos, cabe hacerse algunas preguntas: ¿qué diferencia hay entre los grupos de la Smectita y de la Illita?, ¿en qué se distinguen los miembros de un mismo grupo?

Hasta el momento hemos visto que los sitios octaédricos, cuatro de los seis que aparecen en la celda unitaria, han sido ocupados por iones de aluminio ( $Al^{3+}$ ) y los tetraédricos -los cuatro de la celda unitaria- por iones de silicios ( $Si^{4+}$ ). Sin embargo, se sabe que algunos sitios octaédricos pueden estar ocupados por iones de  $Fe^{2+}$  ó  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Li^{+}$ ,  $Zn^{2+}$  y algunos tetraédricos por  $Al^{3+}$ . Además al ocurrir tales sustituciones siempre hay exceso de carga negativa, una forma de neutralizarla es por iones positivos de  $K^{+}$ ,  $Na^{+}$ , Etc., que intersticialmente se introducen en las láminas que forman el mineral.

Pues bien, el hecho fundamental que distingue a las Smectitas de las Illitas es que en éstas es mayor el número de sustituciones de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  y que el exceso de carga negativa es neutralizada por iones de  $K^{+}$ . Lo que hace distintos a los minerales pertenecientes al grupo de la caolinita de los otros grupos es que en aquellos la sustitución de  $Al^{3+}$  por otros iones es muy pobre, sólo habiéndose encontrado Fe y Ti en lugar de Al. Con lo que respecta a los miembros de un mismo grupo, se diferencian entre sí, entre otras cosas por: las características de la sustitución (iones sustitucionales, lugar en que ocurre la sustitución, porcentaje de éstas, iones que sirven para neutralizar el exceso de carga negativa) y por sus cualidades cristalográficas (en general, el grupo cristalográfico es distinto para los diferentes minerales arcillosos).

## B. TRANSFORMACIONES que experimentan las ARCILLAS al CALENTARSE

Se han estudiado, por separado, los efectos que el calentamiento tiene sobre los minerales arcillosos, por un lado, y sobre los minerales no-arcillosos, por el otro. Podemos decir que en general, los fenómenos que se presentan se conocen y se entienden bastante

bien. A grosso modo se conoce lo que le ocurre a los sulfatos, carbonatos, óxidos de Fe, Etc., así como a la Caolinita, Micas, Montmorillonita, Etc. Se sabe que algunos se oxidan, otros se descomponen, aquellos se deshidratan y otros man dan lugar a compuestos cristalinos. Si, calentados por separado los componentes de una arcilla, es posible saber lo que les va a ocurrir y en qué momento. Y, calentando una arcilla, tal como sale del yacimiento? Bueno, ahí la situación es diferente. En éste caso se tienen feldespatos, cuarzo, hematita, carbonatos, montmorillonita, Etc., juntos todos y cada uno con su propio comportamiento ante el calor, pero cada uno, tal vez, sintiendo la influencia de las demás reacciones. Y los compuestos son muchos y las variables por controlar igualmente y las posibles interpretaciones se acumulan y el problema se vuelve tremendamente complicado. En el mismo intervalo de temperatura ya éste se deshidrató, aquel se oxidó, otro más se empieza a vitrificar y aquel aceleró quien sabe a qué reacción, y ahí está el problema, aún sin saberse a ciencia cierta que ocurre, y sin embargo ....

Un hecho conocido y aceptado en la actualidad es que los distintos materiales no son más que átomos unidos entre sí por enlaces químicos. Algunos mantienen cierto orden geométrico (los cristales) otros, ninguno (los materiales amorfos). Otro resultado también conocido es que proporcionando la energía adecuada -por calentamiento digamos- es posible modificar las características del enlace -distancias internucleares, energía de ruptura del enlace, Etc.-. En términos de enlaces químicos y de sus alteraciones es factible explicar las transformaciones que experimenta un material al calentarlo. Pero, decir esto es una cosa, y hacerlo, para un material en particular, es otra, más si se trata de algo tan complejo en su composición como lo son las arcillas.

### 1. MINERALES ARCILLOSOS CALENTADOS<sup>1</sup>.

Al calentar un mineral arcilloso, en forma continua, en el intervalo comprendido entre los 100°C. (temperatura a la cual el material empieza a perder el agua absorbida entre dos láminas consecutivas que lo forman) y los 1800°C -aproximadamente, la temperatura a la cual el mineral se funde- se presentan un conjunto de transformaciones que han sido inequívocamente establecidas: pérdida de agua molecular (agua que se encuentra entre dos láminas consecutivas que forman el mineral), pérdida de agua estructural (agua formada por los oxhidrilos que entran en la composición del mineral arcilloso),

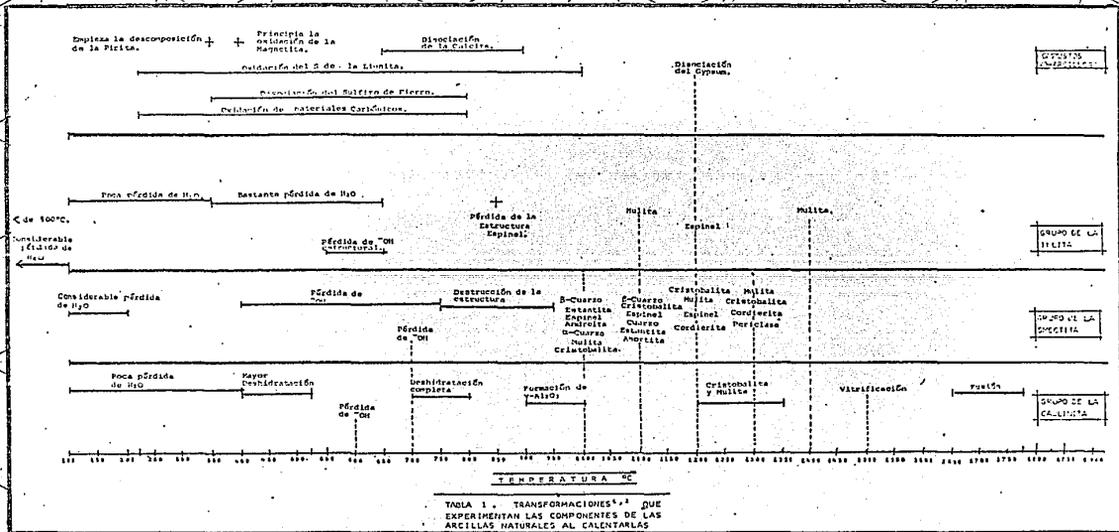


TABLA I. TRANSFORMACIONES QUE EXPERIMENTAN LAS COMPONENTES DE LAS ARCILLAS NATURALES AL CALENTARLAS

formación de nuevas fases cristalinas: tienen lugar cuando la estructura del mineral arcilloso original ha desaparecido y da lugar a materiales cristalinos de estructura diferente como son la alúmina, espinel, cuarzo, mullita, cristobalita, Etc.; formación de material en estado vítreo (vitrificación); material carente de estructura cristalina, y por último, la fusión del mineral.

Aún cuando los estudios realizados han mostrado, sin ambigüedad - que siempre que un mineral arcilloso se calienta en el intervalo de temperatura mencionado, las transformaciones descritas invariablemente se presentan, cabe hacer las siguientes observaciones:

- ni aún para los miembros pertenecientes a un mismo grupo de mineral arcilloso, mucho menos para todos en general es posible asociarle a cada transformación un único rango de temperatura a la cual se presente;
- en la formación de nuevas fases cristalinas, tampoco es posible dar un único orden en el cual siempre se presente.

En la TABLA 1 se dan los intervalos de temperatura en los cuales las distintas transformaciones se presentan en los minerales pertenecientes a los grupos de la Smectita, Caolinita e Illita. Esto se hace con el fin de tener una idea de éstos, manteniendo en mente que éste debe de tomarse solamente como una guía y nunca como un resultado concluyente que se aplique a todos los miembros pertenecientes al mismo grupo.

## 2. MINERALES NO-ARCILLOSOS CALENTADOS.

La oxidación es el cambio químico que afecta a los compuestos no-arcillosos de la arcilla, principalmente al carbón y a los compuestos de Fe. Los minerales que contienen azufre son también descompuestos y oxidados, pero éstos son menos comunes. La oxidación de éstos compuestos no tiene lugar simultáneamente; el carbón tiene más afinidad hacia el oxígeno que el Fe y por lo tanto, cualquier hierro que no se encuentre en su estado de oxidación más elevado permanecerá sin afectarse hasta que todo el carbón sea quemado.

Algunos minerales carbónicos empiezan a oxidarse a temperaturas tan bajas como son los 225°C, pero aún el carbón blando, depositado por los humos, se oxida muy lentamente antes de los 500°C y las temperaturas más efectivas son considerablemente más altas, generalmente entre los 700 y 800°C.

El azufre puede aparecer en la arcilla como sulfuro de Fe (Pirita, Marcasita), en materiales

orgánicos, o en sulfatos (Gypsum). Los compuestos de azufre no se oxidan hasta que el carbón sea totalmente quemado y algunos son eliminados con dificultad. El azufre que a veces está asociado con la lignita es expulsado como dióxido o trióxido a temperaturas entre 225 y 1000°C. El sulfato de Fe se disocia entre los 350 y 800°C. El Gypsum no se disocia sino hasta temperaturas de 1200°C.

Los minerales que contienen Fe y que se encuentran en las arcillas difieren con respecto a su estado de oxidación y por lo tanto, bajo el calentamiento, se afectan en forma diferente. La Hematita y los óxidos hidratados pueden no ser oxidados. Otros minerales con Fe toman oxígeno después de que los compuestos de carbono han sido quemados. La Magnetita empieza a oxidarse, cuando es calentada en aire, a los 400°C, pero el recubrimiento de óxido férrico que se ha formado sobre la superficie de las partículas, retarda la oxidación. La Pirita empieza a descomponerse a 350°C, formando óxido férrico o magnetita.

La oxidación no es el único cambio químico que experimentan los compuestos no-arcillosos que aparecen en una arcilla. Algunos son descompuestos. Los principales constituyentes que son descompuestos son los carbonatos, y entre éstos, el carbonato de calcio o cal, es el más común. Cuando la caliza o cal se calienta por arriba de los 650°C empieza a perder CO<sub>2</sub> el cual abandona la arcilla y deja óxido de calcio. Si bien esta reacción principia a una temperatura relativamente baja, en un principio se desarrolla muy lentamente, la rapidez aumenta al aumentar la temperatura, y al llegar a los 900°C es inmediata y completa en aire.

Estos son los compuestos no-arcillosos que comúnmente son oxidados o descompuestos al calentar la arcilla.

## REFERENCIAS.

- <sup>1</sup> Grim, R.E.; *Clay Mineralogy*; McGraw-Hill, N.Y., (1968)
- <sup>2</sup> Shepard, A.O.; *Ceramics for Archaeologists*; Carnegie Inst., Washington, D.C., (1956)