



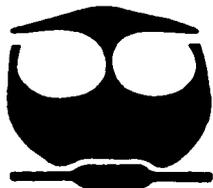
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

APLICACION DE TECNICAS ESPECTROSCOPICAS A LA CARACTERIZACION DE CERAMICAS ARQUEOLOGICAS

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
IVONNE ROSALES CHAVEZ



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES FACULTAD DE QUIMICA

2002



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 esta 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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	Prof. Mercedes Meijueiro Morosini
VOCAL	Prof. María Asunción Castellanos Roman
SECRETARIO	Prof. Lauro Bucio Galindo
1er. SUPLENTE	Prof. Trinidad Martínez Castillo
2do. SUPLENTE	Prof. José Luis Ruvalcaba Sil

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio de Metalurgia. Departamento de Estado Sólido. Instituto de Física, U.N.A.M

Asesor del tema:

Lauro Bucio

Lauro Bucio Galindo

Sustentante:

Ivonne Rosales Chávez

Ivonne Rosales Chávez

*“Lo importante no son las palabras,
sino el significado que le damos a éstas”.*

Octavio Paz.

A mis Abuelos:

María de los Angeles Rodríguez A. y Leopoldo Chávez G.

y

A mis padres:

María del Carmen Chávez y Ernesto Gutiérrez.

Por amarme tanto.

A mis hermanos, unos tipazos sin los cuales no podría vivir:

Sergio, Mario, Alejandro, Emilio.

A mis tíos y primos por conformar mi familia, una linda familia.

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco a mi asesor, el Dr Lauro Bucio Galindo el haber dirigido esta tesis, por brindarme además de sus conocimientos su amistad.

A mis sinodales, por ayudarme a complementar este trabajo con sus sugerencias:

M. en C. Mercedes Meijueiro Morosini

M. en C. María Asunción Castellanos Roman

Dra. Trinidad Martínez Castillo

Dr. José Luis Ruvalcaba Sil

A el profesor Adam T. Sellen por su valiosa colaboración al proporcionarme información sobre las urnas zapotecas.

Al M. en C. José Ocotlán Flores Flores, por su colaboración en este trabajo a través de los análisis termogravimétricos realizados.

A el Dr. Adrián Gil y al I.Q. Carlos Magaña Zavala, por su apoyo y asesoría en la voltamperometría cíclica.

A Luis Fernando Lozano Aguirre Beltrán, por su ayuda en la realización de los análisis calorimétricos.

Al la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Química por mi formación y deformación académica.

Al Instituto de Física donde se realizó este trabajo y donde aprendí la importancia de la investigación interdisciplinaria.

A CONACYT por permitirme participar en el proyecto "*Aplicación de una nueva tecnología para el estudio de material cerámico: caracterización, uso de recursos e intercambio. El caso de Oaxaca prehispánica*" G30704H, así como por la beca otorgada.

A los alfareros de la población de Santa María Atzompa en el estado de Oaxaca, por compartir con nosotros sus conocimientos sobre las cerámicas.

A mis amigos del laboratorio de Metalurgia, por permitirme disfrutar su compañía: Luis Lozano, Erick Juárez, Miguel Peña, Julio Reyes, Irma Orozco, Angel Osorio.

A los Quantos por su amistad y esas buenas horas de ocio: Elizabeth Hernández, Rosangel Avendaño, Eugenia J. Aldeco, Michelle Argenis, Gloria Angeles, Brenda Portla, Rosario Moreno, Joaquín Barroso, Alfredo Franco, Esteban Vargas.

A Armando Retama, Erwin Sánchez, Fabian J. Urbina, Amalia Nava, Rosa Moreno y Alejandro Moreno, por fungir como mis ángeles de la guarda y por su amistad.

Al laboratorio 211; Dra. Norah Barba, Patricia Fierro, Horacio López, Yuridia Méndez, Víctor Bautista.

INDICE

Capítulo I	Página
LA CERÁMICA	
1.1.- Introducción.	1
1.2.- Antecedentes de la cerámica arqueológica en los Valles Centrales de Oaxaca.	4
I.- Las urnas zapotecas de los Valles Centrales de Oaxaca.	4
II.- La cerámica de Santa María Atzompa.	5
1.3.- Elaboración de la cerámica en Santa María Atzompa, Oaxaca –México.	7
1.4.- Importancia del análisis de cerámicas modernas.	9
1.5.- Objetivo.	10
Capítulo II	
MATERIALES CERÁMICOS CRISTALINOS	
2.1.- Estructuras y propiedades cristalinas.	11
2.2.- Minerales de materiales arcillosos.	11
2.2.1.- Grupo de la caolinita.	12
I.- Composición química.	13
II.- Propiedades ópticas y físicas.	14
2.2.2.- Grupo de la montmorillonita (Esmectitas).	14
I.- Composición química.	16
II.- Propiedades ópticas y físicas.	16
2.2.3.- Grupo del cuarzo.	16
I.- Composición química.	19
II.- Propiedades ópticas y físicas.	19
2.2.4.- Grupo de los feldespatos.	20
2.2.4.1.- Subgrupo de las plagioclasas.	21
I.- Composición química.	23
II.- Propiedades ópticas y físicas.	24

2.2.5.- Grupo de las micas.	24
I.- Composición química.	26
II.- Propiedades ópticas y físicas.	26

Capítulo III

TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS

3.1.-Técnicas utilizadas para el análisis.	27
3.2.- Tratamiento térmico de las arcillas.	27
3.3.- Análisis térmico a través de la calorimetría diferencial de barrido, el análisis térmico diferencial y el análisis termogravimétrico.	27
3.3.1- Procedimiento de operación de la calorimetría diferencial de barrido.	28
3.3.2.- Procedimiento de operación del análisis térmico diferencial.	29
3.3.3.- Procedimiento de operación del análisis termogravimétrico.	30
3.4.- Difracción de rayos X	30
3.4.1.- Interacción fotón-materia.	31
3.4.2.- Ley de Bragg.	33
3.5.- Análisis elemental a través de las técnicas nucleares PIXE y RBS.	36
3.5.1.- Fundamentos de la espectroscopía RBS.	36
3.5.2.- Fundamentos de la espectroscopía PIXE.	38
3.6.- Voltamperometría cíclica.	41

Capítulo IV

PARTE EXPERIMENTAL

4.1.- Preparación de las muestras de arcilla.	43
4.2.- Calorimetría diferencial de barrido.	44
4.3.- Análisis térmico diferencial.	44
4.4.- Análisis termogravimétrico.	45
4.5.- Tratamientos térmicos.	45
4.6.- Difracción de rayos X para polvos.	47

4.7.- Análisis elemental por técnicas nucleares.	47
4.8.- Voltamperometría cíclica	48
Capítulo V	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
5.1.- Técnicas Calorimétricas.	50
I.- Calorimetría diferencial de barrido, DSC.	50
II.- Análisis térmico diferencial, DTA.	53
III.- Análisis termogravimétrico, TGA.	55
5.2.- Tratamiento térmico de arcillas.	57
5.3.- Determinación de las fases cristalinas por difracción de rayos X.	59
I.- Análisis semicuantitativo.	61
II.- Análisis de barro para moldear con tratamiento térmico bajo una atmósfera oxidante.	62
III.- Análisis semicuantitativo de los minerales plásticos y no plásticos.	62
IV.- Análisis de barro para moldear con tratamiento térmico bajo una atmósfera inerte.	64
5.4.- Análisis elemental por técnicas nucleares.	67
V.- Dispersión Elástica de Partículas, RBS.	67
VI.- Emisión de Rayos X Inducida por Partículas, PIXE.	69
5.5.- Voltamperometría cíclica.	71
5.6.- Correlación del proceso de análisis a las urnas zapotecas.	75
Discusión.	82
Conclusiones.	85
Bibliografía.	86

Apéndices	
A Termoluminiscencia.	91
B Fichas JCPDS.	92
C Arcillas con tratamiento térmico.	95
D Glosario.	96
E Análisis químico para la determinación de Montmorillonita en arcillas.	99

CAPÍTULO I

LA CERÁMICA

1.1.-Introducción.

El origen de la cerámica en la historia de la humanidad es incierto, dado que es imposible determinar el momento en el cual el hombre comienza la explotación de las sustancias térreas (particularmente arcillas). Con buena evidencia arqueológica se tienen registrados objetos que datan de 1.5 millones de años de antigüedad encontrados en el sur de África.

Las primeras manifestaciones de la alfarería, muestran el uso de la arcilla sin cocción en objetos artísticos de uso cotidiano. Se han encontrado vasijas con estas características en tumbas de Nubia (al sur del actual Egipto) [1]. Con respecto a la primera evidencia de objetos cerámicos sometidos a cocción, esta es proporcionada por figuras de terracota que datan de alrededor de 24,000 años de antigüedad, encontradas en Dolne Vestocine (Moldavia) en la República Checa.

La alfarería es ampliamente usada por el año 750 a. de J.C., tiempo en el cual aparece simultáneamente en todas partes del cercano oriente [2].

En el nuevo mundo, el surgimiento de la alfarería se dio al parecer con la transición a la horticultura y al establecimiento sedentario en varias regiones después del final del Pleistoceno. El temprano desarrollo de la alfarería en el nuevo mundo data de 500 a 200 a. de J.C., o antes. Tal surgimiento, también soporta la hipótesis de un anterior desarrollo y difusión de la alfarería por los naturales, principalmente en las costas de Colombia, del Pacífico en México, y el sureste de los Estados Unidos [3].

Dos factores notables de la alfarería desarrollada en el nuevo mundo comparada con la del viejo mundo son: su posterior aparición por 500 años o más de diferencia con respecto al viejo mundo y, la carencia de indicios de vidrios y tornos en las producción cerámica durante el precolombino [3].

En el nuevo mundo los hornos cerámicos no eran ampliamente usados, la cerámica se sometía a cocción en hogueras abiertas estando las temperaturas de cocción en el intervalo de 700 a 900 °C.

El papel de la cerámica en el contexto arqueológico es sin duda muy importante, de hecho es uno de los más significativos en cuanto al registro arqueológico, dado el tiempo de vida y usos de estos objetos.

Una aproximación tradicional en la investigación arqueológica de las cerámicas se basa principalmente en el estudio de la función, decoración y distribución de las piezas, a través de un estudio de campo en una población actual, basándose en información obtenida a través de investigaciones etnoarqueológicas, como una alternativa para responder interrogantes que se tenían sobre el pasado.

En este sentido el trabajo etnoarqueológico implica, tomar en cuenta no sólo el aspecto material, sino también realizar un trabajo de campo, para entender bajo que condiciones existe una industria alfarera. Siendo para ello necesario, la elaboración de cuestionarios, cédulas, toma de videos, fotos; en fin una convivencia cercana con los grupos a estudiar para delimitar factores como la distribución del espacio doméstico o de talleres, tipos de almacenaje, desecho, reciclaje de artefactos, hornos, fuentes de materias primas, etc.

De esta manera la etnoarqueología, lejos de ser una disciplina que aborda a las sociedades vivas para asociarlas con grupos extintos, según la visión de varios autores, hace uso de una serie de procedimientos o metodologías que con base en la analogía puede ayudar al arqueólogo a entender y responder a varias interrogantes que surgen durante la investigación arqueológica. Sobre todo cuando se intenta explicar el porqué de la conformación de un registro arqueológico con ciertas características. Tal es el caso del estudio de campo realizado en la comunidad de Santa María Atzompa, comunidad en la cual el presente trabajo contribuyó en los aspectos de *“Aplicación de técnicas espectroscópicas al estudio de cerámicas arqueológicas”* formando parte esta temática de un proyecto que tiene como finalidad realizar una investigación en torno a la autenticidad y procedencia de piezas cerámicas en la región de Oaxaca. Esto con el

objetivo de complementar los estudios tradicionales mediante la aportación del conocimiento de la composición de las arcillas utilizadas en la comunidad y de sus transformaciones. Así se pretende establecer con mayor certidumbre el origen y el intercambio de la cerámica elaborada en épocas prehispánicas empleando metodologías interdisciplinarias bien establecidas.

1.2.-Antecedentes de la cerámica de la región de los Valles Centrales de Oaxaca.

Desde épocas antiguas, el trabajo alfarero se realizó en Mesoamérica, perfeccionándose a lo largo del tiempo de acuerdo con la habilidad de los artesanos. Cada región en Mesoamérica desarrolló un estilo propio que formaba parte de una identidad a nivel de grupo, el cual a veces era influenciado por otros grupos mediante diversos mecanismos sociales y culturales.

En Oaxaca el desarrollo de la alfarería, lo podemos encontrar desde épocas tempranas (preclásico tardío 400 a. de J.C.). Tal vez aun no se ha determinado con certeza los sitios que se dedicaron exclusivamente a la manufactura y distribución de los objetos cerámicos. Sin embargo se puede sustentar que la explotación de materia prima se dió desde principios del período formativo (1500 a. de J.C.), sobre todo para el área de los valles centrales [3].

I.- Las urnas zapotecas de los Valles Centrales de Oaxaca.

Entre las manifestaciones más características de la cultura zapoteca se encuentran los vasos de arcilla decorados con figuras humanas masculinas, femeninas y de animales que se conocen con el nombre de urnas. Estas se presentan desde el período conocido como Monte Albán I (500 a. de J.C. a 100 a. de J.C.), sin embargo entre 350 y 850 d. de J.C. alcanzan su máxima expresión y constituyen un rasgo fundamental de la cultura zapoteca [4]. Se les da el nombre de "urnas funerarias" debido a que la mayoría de ellas se han localizado asociadas a tumbas, adornando sus fachadas, cámaras o antecámaras.

Dichas urnas están realizadas en terracota y representan a diversos personajes, desde animales que guardaban relación con las deidades del maíz (*Pitao Cozobi*) o la lluvia (*Nohuichana*), hasta las representaciones sumamente elaboradas de distintas divinidades, además de simples efigies de guardianes y acompañantes. De estas deidades zapotecas, sobresalen aquellas que tienen los siguientes rasgos: manos que descansan, por lo regular, en las rodillas, las piernas cruzadas, pectorales y collares de jade, y complicados penachos. Algunas piezas de este tipo, fechadas en los primeros años del período clásico, presentan

fuerte influencia teotihuacana, tienden a ser de tamaño pequeño y admirablemente realizadas, conservando un toque de individualidad, es decir, ninguna es copia de otra, todas son por sí mismas creación personal del artista [5].

Así, Monte Albán además de ser la principal urbe fundada por los zapotecas, fue una necrópolis, lo cual permitió que se desarrollara una interesante arquitectura funeraria, cuyos sepulcros estaban provistos de una antesala adornada con pinturas murales, desde épocas muy tempranas (Monte Albán I, 500 a. de J.C. a 200 a. de J.C.) [4].

Dado que en las tumbas de las familias de alto estatus social se registraron con glifos los nombres de varias generaciones de antepasados, estas manifiestan la historia de las familias de élite y por ende sobre la historia de una región.

II.- La cerámica de Santa María Atzompa.

Tras el surgimiento de Monte Albán como un centro rector zapoteca, apareció un número mayor de evidencias que apuntan hacia la existencia de sitios donde la alfarería es una actividad que ocupa un lugar muy importante. Tal es el caso del sitio de Santa María Atzompa, localizada a unos 8 km. al noreste de la ciudad de Oaxaca y alrededor de 5 km. al norte de la zona arqueológica de Monte Albán. De acuerdo con trabajos arqueológicos en el valle de Oaxaca, se ha establecido que la cerámica producida actualmente en la comunidad de Santa María Atzompa posee aún algunas características prehispánicas, pudiéndosele considerar como un suburbio del centro urbano de Monte Albán [6] (ver mapa de la región, figura 1.2.II.1).

La producción alfarera de Atzompa se llevó a cabo del preclásico tardío hasta fines del postclásico tardío (400 a. de J.C. a 1521 d. de J.C.). Siendo evidente la explotación de sus recursos para la producción alfarera durante el horizonte clásico en el periodo comprendido entre los años 300 al 500 d. de J.C. Arqueológicamente ha sido posible identificar sitios cerca de las minas de barro, donde posiblemente se asentaron los grupos alfareros, para estar cerca de su principal recurso explotable.

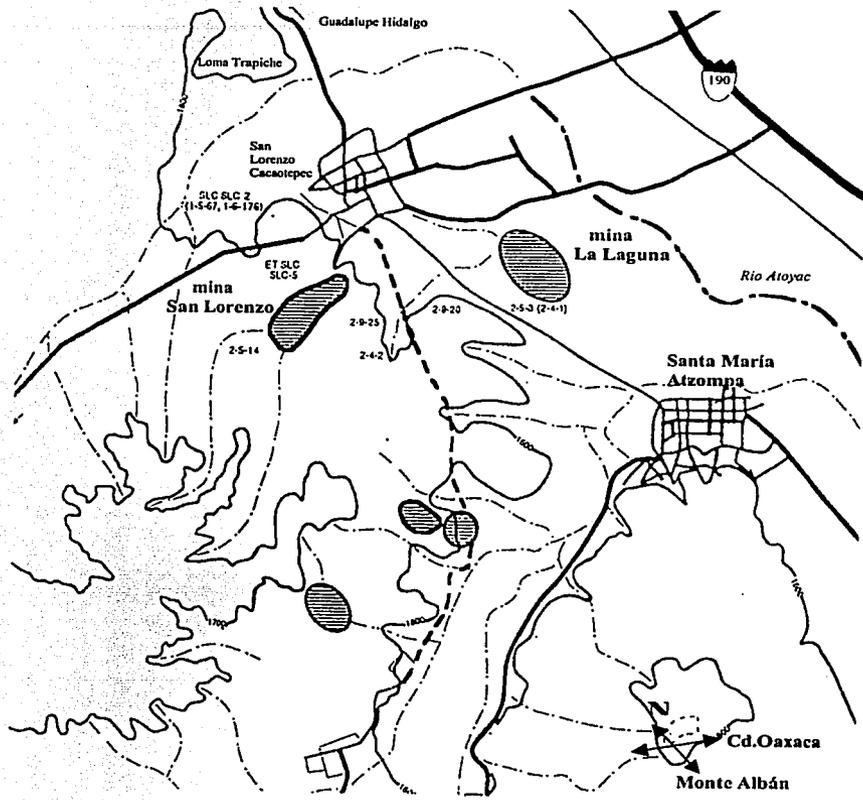


Figura 1.2.II.1.- Mapa de la región, pueblo de Santa María Atzompa localizado en el estado de Oaxaca.

La cerámica de esta comunidad muestra un proceso evolutivo, el cual tiene mucho que ver con la necesidad de fabricar artefactos cerámicos y con la especialización de los alfareros. En este aspecto las características y atributos pueden estar presentes en los tepalcates que se encuentran en el contexto arqueológico, y que pueden ser indicadores de las condiciones sociales, culturales y económicas de un grupo con estas características.

En Atzompa como en el resto de Mesoamérica, su tradición alfarera prehispánica se vió irrupida durante el virreinato, perdiendo gran parte de sus formas indígenas, así como la carga simbólica de estas. Aunque cabe señalar que el efecto no fue muy marcado, dado que en este proceso de cambio aún se seguían empleando las técnicas de manufactura prehispánicas a pesar de la existencia otras herramientas que podían agilizar el trabajo, tales como el molde utilizado por los alfareros de Oaxaca para ayudarse a girar las piezas durante su fabricación.

Santa María Atzompa, es por ello un ejemplo de cómo la continuidad de una actividad puede perdurar y conservar ciertas formas en su fabricación a pesar de cambios muy significativos. Así, la preservación de algunas técnicas de manufactura prehispánica hasta nuestros días en esta comunidad nos puede ayudar a establecer parámetros de fabricación en la producción antigua, de tal manera que se pueda implementar un modelo que ayude a entender las condiciones de manufactura de los antiguos objetos cerámicos.

1.3.-Elaboración de la cerámica en Santa María Atzompa, Oaxaca –México.

Actualmente, la elaboración de la cerámica de Santa María Atzompa se hace con dos tipos de arcilla (barro), los cuales son extraídos de minas a pocos kilómetros de distancia como son la mina de San Lorenzo Cacaotepec a cuatro kilómetros al noroeste de Atzompa y el de la mina La Laguna localizada dentro del municipio al noreste.

La diferencia entre los dos tipos de barro empleado se debe a su textura y color, siendo el empleo de cada uno de ellos determinado por el tipo de pieza a realizar. No obstante, algunas piezas se realizan solo con un tipo de barro, y en otros casos algunos alfareros

emplean una mezcla de este con un tercer tipo de barro, llamado "barro para golpear", y que funciona como desgrasante ya que al mezclarse con los otros tipos de arcilla, le confiere al producto final diversas propiedades de resistencia a la tensión, es decir plasticidad, en función de las proporciones utilizadas en la arcilla preparada.

La preparación de la arcilla consiste en esparcir el barro para moldear húmedo en el patio, de tal manera que este pierda toda su humedad al exponerlo al sol, y su limpieza de hojas y rocas sea más fácil. Posteriormente se pone en tinajas con agua para que se humedezca nuevamente y se pueda obtener por precipitación una pasta manejable.

Una vez moldeadas las piezas, éstas se dejan secar a la sombra, para posteriormente introducir las al horno a cocción. El tiempo de cocción de las piezas es por lo general, para piezas medianas, de tres horas a una temperatura de 800°C, de acuerdo a registros obtenidos en el trabajo de campo realizado en la localidad. El tipo de horno empleado para la cocción de las cerámicas es un horno semicerrado el cual es alimentado con leña de ocote. Este tipo de horno fue introducido tras la colonización, dado que en anteriormente la cochura de la cerámica se llevaba a cabo en hogueras al ras del suelo.



Figura 1.3.1.- Horno actual, empleado en la cocción de la cerámica en la localidad de Santa María Atzompa.

Las piezas sometidas a estas condiciones de cocción presentan un color marrón, además de ser poco porosas. Cabe señalar que el tipo de arcilla a emplear por los alfareros de Atzompa, depende de la pieza a moldear.

1.4.-Importancia del análisis de cerámicas modernas.

A través de las últimas cuatro décadas se ha determinado que mucha de la información complementaria en el estudio de la cerámica arqueológica, puede derivarse del estudio de la procedencia de la materia prima y elaboración, a menudo nombrada como la fabricación de la cerámica. Así, a través del estudio de estos materiales en una población con tradición alfarera, se puede crear un procedimiento de análisis que permita caracterizar su cerámica, controlando variables que en el caso de las cerámicas procedentes de contextos arqueológicos no es posible como: procedencia de arcillas, lugar de procedencia de piezas, preparación de arcillas, distribución de las piezas por comercio o intercambio, secuencia geológica de las regiones. Con ello se pueden inferir los alcances e implicaciones del procedimiento de análisis utilizado en el caso de materiales de origen prehispánico con respecto a los aspectos ya mencionados y su vínculo con el entorno social, económico, político y físico.

1.5.- Objetivo.

El presente trabajo tiene como objetivo, plantear una técnica de caracterización y análisis de arcillas, que permita confrontar el problema de autenticidad de piezas cerámicas prehispánicas.

Así, la información proporcionada por las técnicas de análisis aplicadas nos permitirán conocer la composición mineralógica, la atmósfera y la temperatura de cocción a la cual se sometieron las piezas cerámicas prehispánicas estudiadas, urnas zapotecas de la colección Rickards del Museo Real de Ontario.

CAPÍTULO II

MATERIALES CERÁMICOS CRISTALINOS

2.1.-Estructuras y propiedades cristalinas.

El estudio de las estructuras mineralógicas que conforman las arcillas permiten comprender las propiedades físicas y químicas que estas presentan, tales como su tenacidad, porosidad, color, termoluminiscencia, entre otras.

Debido a la ubicación de las minas de arcilla empleada por los alfareros de Atzompa, se tiene evidencia de la existencia de estanques de rocas ígneas en la región, razón por la cual es de interés realizar un estudio de los minerales que las conforman.

2.2.- Minerales de materiales arcillosos.

Los minerales que conforman las arcillas, contienen principalmente aluminosilicatos hidratados, tal como el cuarzo, la moscovita, la caolinita, etc. En algunos de ellos, el aluminio (Al^{3+}) está parcialmente sustituido por magnesio (Mg^{2+}) o hierro (Fe^{3+}), y minerales alcalinos y alcalinotérreos, como en los feldespatos sódicos y cálcicos en los cuales podemos tener sodio o calcio presentes como constituyentes esenciales.

Aunque las arcillas pueden estar formadas por un único mineral como la caolinita, por lo general están constituidas por mezclas de minerales tales como cuarzo, feldespatos, carbonatos y micas [7].

Siendo una particularidad importante de los minerales arcillosos su capacidad para formar sustancias coloidales.

2.2.1.- Grupo de la caolinita.

La caolinita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, es el componente principal del caolín o las arcillas blancas. Se halla mezclado con feldespatos en rocas meteorizadas; en algunos lugares forma depósitos enteros donde la meteorización ha sido completa [8]. Como uno de los productos comunes de la descomposición de las rocas, se halla en suelos y al ser transportados por las aguas se deposita, mezclada con cuarzo y otros minerales, en lagos, etc., en forma de capas de arcillas.

Dadas sus propiedades de ser fácilmente moldeable cuando esta húmeda, la de convertirse en una sustancia dura y permanente al ser calentada y expulsada parte del agua combinada; la arcilla es una de las sustancias naturales de mayor importancia en la industria alfarera, una de las ramas de aplicación más fructíferas.

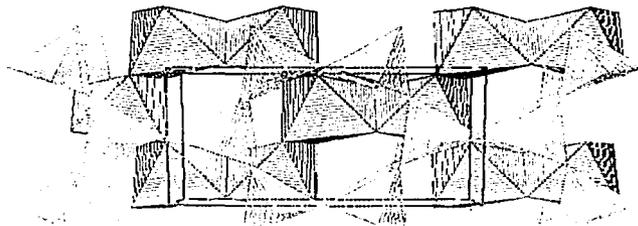


Figura 2.2.1.1.- Estructura de la caolinita vista con la dirección 001 perpendicular al plano de la representación, esta se encuentra conformada por tetraedros de silicio y octaedros de aluminio.

Este mineral frecuentemente presenta color blanco, a veces rojizo, pardusco o con tintes azulados, incoloro en regiones delgadas.

La estructura fundamental de la caolinita es una capa extendida, de la cual se puede considerar que tiene dos constituyentes; una capa de composición $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{-4}$ la cual esta formada por tetraedros de SiO_4 en un arreglo hexagonal. La base de los tetraedros se encuentran aproximadamente coplanares y todos sus vértices están apuntando en una dirección. Los oxígenos apicales, junto con algunos iones hidróxilo OH^- , se localizan sobre los centros de los hexágonos, formando la base de una lamina tipo gibbsita de composición $(\text{OH})_6\text{-Al}_2\text{-(OH)}_2\text{O}_4$, estando ocupados sólo dos de cada conjunto de tres sitios disponibles por iones de aluminio.

Capas sucesivas de caolinita aparecen superpuestas de modo que los oxígenos en la base de una capa están unidos por iones hidróxilos. Esto resulta en una capa laminar, cuya celda unidad es triclinica con los siguientes parámetros reticulares $a= 5.15$, $b= 8.95$, $c= 7.39 \text{ \AA}$, $\alpha= 91.8^\circ$, $\beta= 104.8^\circ$, $\gamma= 90^\circ$.

I.- Composición química.

La composición química de la caolinita esta sujeta a pequeñas variaciones. Análisis reportados muestran pequeñas cantidades de varios iones sustituidos en la estructura.

La formula de la caolinita puede ser escrita en términos de óxidos como $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Las impurezas que se registran en cantidades insignificantes son Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , BaO , SiO_2 , etc [9].

Comparada con otras arcillas, por ejemplo la montmorillonita, presenta una capacidad de intercambio catiónico de 100 m.eq/100 g. Sin embargo, muestra una alta capacidad de intercambio aniónico, la cual se atribuye a la presencia de iones OH^- reemplazables fuera de las laminas estructurales.

II.- Propiedades ópticas y físicas.

Los minerales de caolinita se encuentran en bloques compactos, en agregados granulares o formas vermiculares. El clivaje perfecto 001 da laminas flexibles pero inelásticas, las cuales son a veces empleadas para la determinación de sus propiedades ópticas.

La penetración de cristales por inmersión en medios de líquidos orgánicos, cambia los índices de refracción de algunos minerales pero no afecta a la caolinita o a la metahallosita, cuya composición química ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), es muy parecida a la de la caolinita.

2.2.2.-Grupo de la montmorillonita (Esmectitas).

El nombre de montmorillonita fue originalmente aplicado a minerales arcillosos con una composición similar a la de la pirofilita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) excepto por la presencia de exceso de moléculas de agua en las capas en la estructura compuesta por $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. La variación en la composición química de esta fórmula básica da un grupo de minerales arcillosos los cuales están relacionados por una estructura común y por propiedades químicas y físicas parecidas [9]. Un término alternativo que se les da a este tipo de arcillas es "esmetitas", las cuales comprenden algunos minerales compuestos por capas "tetraédricas-octaédricas-tetraédricas" de silicatos de los tipos dioctaédricos y trioctaédricos, los cuales cristalizan en el sistema monoclinico. Los miembros dioctaédricos son: montmorillonita, beidellita y nontronita, y los trioctaédricos: hectorita y saponita [7].

Acorde al presente tratamiento un miembro de este grupo es en sí llamado montmorillonita, mineral de arcilla dominante en la bentonita, que es un ceniza volcánica alterada la cual tiene la propiedad de aumentar de volumen cuando se sumerge en agua [7]. Esta se encuentra asociada a la cristobalita, zeolitas, cuarzo, dolomita, calcita, entre otros minerales.

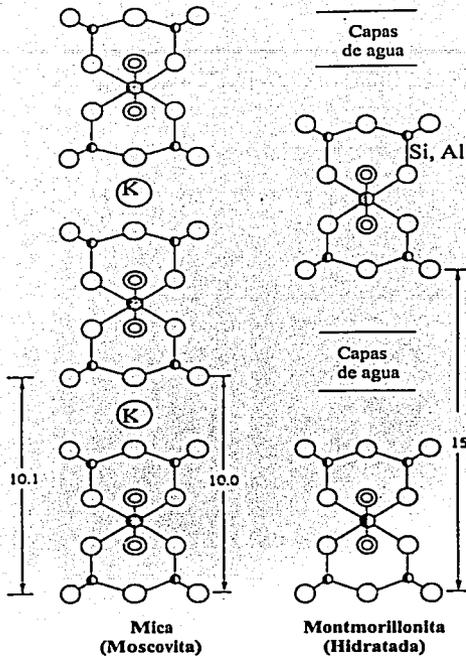


Figura 2.2.2.1.-Estructura de la montmorillonita y moscovita, en la cual se puede observar como las moléculas de agua participan en la estructura del cristal como capas de agua, que permiten que la longitud en la dirección cristalográfica "c" varíe de 9.6 a 28.4 Å, según lo señala Betejtin, A. en "Curso de Mineralogía".

Dada la estructura cristalina que presenta la montmorillonita, el agua puede penetrar su estructura y causar que la arcilla se ensanche. Cuando esta se calienta o se expone por un tiempo prolongado al aire seco, el agua que se encuentra entre las capas de la estructura puede salir provocando con ello que la estructura se colapse, por lo que estas arcillas son sensibles a cambios en la cantidad de humedad presentes en el medio [10].

I.- Composición química.

La fórmula química de la montmorillonita es $(\text{Na})_{0.7}(\text{Al}_{1.3}\text{Mg}_{0.7})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, aunque esta presenta variaciones en la cantidad de moléculas de agua.

Análisis químico de variedades de montmorillonitas puras registran las siguientes oscilaciones en su concentración de SiO_2 del 48 al 56 %, Al_2O_3 del 11 al 22%, Fe_2O_3 aproximadamente del 5%, MgO del 4 al 9%, CaO de 0.8 al 3.5% y una amplia variación como se señaló anteriormente en la cantidad de moléculas de agua del 12 al 24% [10].

Las montmorillonitas presentan una gran capacidad de intercambio de cationes, tal como se observa en las zeolitas.

II.- Propiedades ópticas y físicas.

Las montmorillonitas son traslucidas, estas presentan colores que van del blanco, amarillo claro, verde claro, al gris. Presentan una dureza que va de 1 a 2 en la escala de Mohs.

2.2.3.- Grupo del cuarzo.

El cuarzo es el principal constituyente de rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas. Sus formas polimórficas están en función de la temperatura. Así, la cristobalita y la tridimita, pueden existir metaestablemente debajo de sus temperaturas de inversión. Cada una de las formas metaestables de la tridimita, cuarzo y cristobalita, tienen una fase de baja y alta temperatura designadas como α y β respectivamente [9].

En la estructura cristalina del cuarzo el ion Si^{4+} se encuentra enlazado covalentemente a cuatro oxígenos, situados en los vértices de un tetraedro. Las estructuras cristalinas de las estructuras cristalinas del cuarzo se asemejan a una armazón de tetraedros unidos, el modo de unión es el mismo en todas (mediante los vértices de los tetraedros), pero la orientación y la simetría de su disposición son distintas.

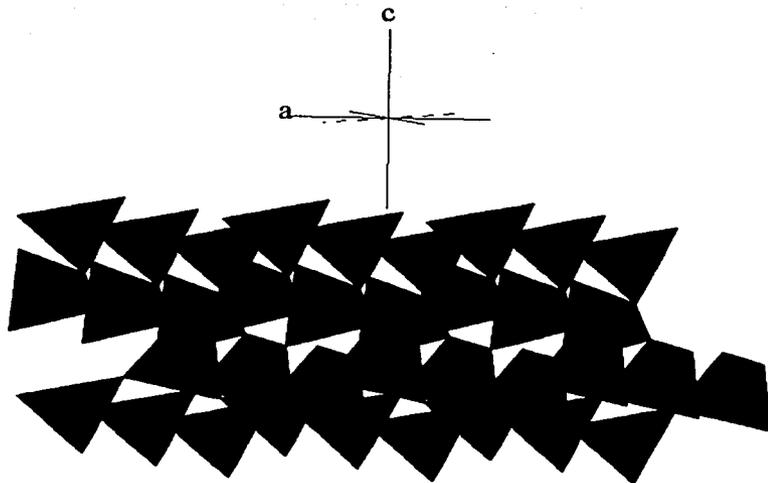
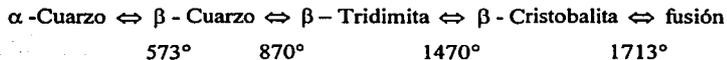


Figura 2.3.1.- Estructura cristalina del cuarzo, conformada por poliedros de aluminosilicatos vista en la dirección [110] perpendicular al plano del papel.

El cuadro general de las modificaciones polimórficas de SiO_2 , se muestra a continuación.



α - Cuarzo: estable a temperatura atmosférica y arriba de 573°C . Este tiene un grupo espacial P3_221 , un sistema cristalino hexagonal, [10],, cuyos parámetros de celda en la representación hexagonal son $a = 4.676\text{\AA}$, $c = 5.247\text{\AA}$.

β - Cuarzo: estable en el rango de temperaturas de 573°C a 870°C , puede estar en un estado metaestable alrededor de 870°C .

α - Tridimita: puede existir a temperatura ambiente y por arriba de 117°C , aunque no es estable en ésta forma a esta temperatura.

β_1 - Tridimita: puede existir entre 117°C y 163°C , pero esta forma no es estable en este rango de temperaturas.

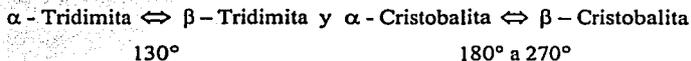
β_2 - Tridimita: puede existir alrededor de 163 °C; es estable en esta forma de 870 °C a 1470 °C. Funde a 1670 °C.

α - Cristobalita: puede existir a temperatura ambiente y por arriba de 200°C a 275 °C, aunque no es estable tal forma en este intervalo.

β - Cristobalita: puede existir alrededor de 200 °C a 275 °C; se encuentra en esta forma estable desde 1470°C hasta su punto de fusión a 1713 °C.

Otras fases características también las constituyen la coesita, la keatita, la estisovita, el vidrio de sílice y la sílice criptocristalino [9].

Además se encuentran presentes las transformaciones enantiotropas de la tridimita y la cristobalita en la esfera de bajas temperaturas en estado muy sobreenfriado [8]:



El α -cuarzo, se denomina simplemente cuarzo, este es uno de los minerales más abundantes en la corteza terrestre y cristaliza en el sistema hexagonal. Las estructuras de sus demás fases son el β - cuarzo y la β - tridimita hexagonal, ortorrómbica para la α - tridimita, cuya estructura contiene varios canales abiertos a través de los cuales grandes iones pueden pasar, y pueden ser atrapados durante el proceso de cristalización [8].

La estructura de la β - cristobalita es cúbica y puede ser descrita por analogía con la β - tridimita, la cual en forma similar basa su estructura en una cámara de anillos de seis miembros de tetraedros de SiO_4 . La estructura idealizada de la β - cristobalita tiene una simetría cúbica y puede alternativamente ser descrita como una celda cúbica conteniendo 8SiO_2 , es decir ocho unidades fórmula por celda unidad. Vista de esta forma, la estructura puede ser parecida a la de un diamante, con átomos de silicio ocupando las posiciones de los carbonos, y los oxígenos en el punto medio de cada puente Si - Si.

Así, las estructuras abiertas de la tridimita y la cristobalita pueden mantenerse abiertas por agitación térmica a altas temperaturas, y su persistencia a bajas temperaturas probablemente se deba a la influencia de los iones alojados en sus cavidades.

I.- Composición química.

El mineral cuarzo contiene predominantemente SiO_2 (100%). En un análisis químico muestra pequeñas cantidades de óxidos. Estos óxidos existen en forma de pequeñas inclusiones de otros minerales o a infiltraciones de estos en las cavidades de la estructura del cuarzo, cuando este se encuentra en forma líquida, ver tabla 1.

Cuarzo	Li_2O	Na_2O	K_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO_2	TiO_2
Incoloro	0.0005	0.0004	0.0002	0.0008	0.0000	0.00002	0.0001
Ahumado	0.0004	0.0000	0.0000	0.0008	0.0005	0.00002	0.0002
Rosa	0.0038	0.0011	0.0001	0.0001	0.0003	0.00005	0.0015
Amatista	-	-	-	0.0004	0.0216	0.00000	0.0004

Tabla 1. Análisis químico de muestras de cuarzo, datos en % en peso [9].

Para un cristal de cuarzo de un alto grado de cristalinidad, se asume que hay un mínimo de otros metales, debidos a la sustitución de Al^{+3} por Si^{+4} , la cual aparece acompañada de iones alcalinos como el litio o el sodio, que dan un efecto de compensación de carga a la estructura. El mineral cuarzo es insoluble en soluciones ácidas excepto el HF.

II.- Propiedades ópticas y físicas.

El índice de refracción del cuarzo presenta una pequeña variación de 1.544 a 1.553; mediciones detalladas usando un cristal de cuarzo de conocida pureza dan los siguientes valores para $\lambda = 589.29 \mu\text{m}$.

La piezoelectricidad del cuarzo se observa cuando una carga sobre su superficie se somete a una presión mecánica o bajo el efecto de una deformación mecánica producida cuando el cristal está sujeto a un campo eléctrico. Esta propiedad ha sido aplicada al control y estabilización de frecuencias de osciladores electrónicos [11].

Los intervalos de color del cuarzo dan lugar a diversas variedades: incoloro, amarillo (citrina), gris – café a negro (cuarzo ahumado), rosa (cuarzo rosa) y violeta (amatista).

La coloración del cuarzo están en función del tipo de iones presentes. Así, compuestos con iones del tipo de los gases nobles (Mg^{2+} , Al^{3+} , etc.) generalmente no presentan coloración o presentan coloración alochromática. Los minerales con iones de estructura simétrica (Fe, Mn, Cr, etc.) presentan colores oscuros intensos.

2.2.4.- Grupo de los feldespatos.

Los feldespatos son entre los silicatos, los que más abundan en la corteza terrestre, constituyendo casi un 50% de su peso. Aproximadamente el 60% de los feldespatos se hallan en las rocas ígneas; alrededor del 30% corresponden a las rocas metamórficas, y los demás se hallan en areniscas y conglomerados donde los feldespatos aparecen en granos rodados o forman parte de los casquijos [11].

Por su composición química los feldespatos son generalmente aluminosilicatos de Na, K y Ca. Estos minerales cristalizan en el sistema monoclinico o triclinico, distinguiéndose muy poco por sus características morfológicas. De entre sus propiedades físicas, estos se distinguen por su coloración clara; los intervalos para sus índices de refracción (1.536, 1.525 para la albita y 1.588, 1.575 para anortita); gran dureza de 6-6.5 en la escala de Mohs, siendo estas las características que los distinguen de minerales parecidos. Dentro de estos feldespatos, destacan el subgrupo de las plagioclasas, las cuales son de gran interés en la composición mineralógica de las arcillas por sus propiedades fundentes [11].

2.2.4.1- Subgrupo de las plagioclasas.

La palabra "*plagioclasa*" en griego significa: el que se deshace oblicuamente. Los minerales que pertenecen a esta clase, tales como la albita a alta temperatura, la albita y la anortita, son normalmente coloridos o blancos, con tonalidades que comprenden: amarillo, rosa, verde o negro; e incoloros en algunas secciones. Las plagioclasas de alta temperatura se encuentran en algunas rocas volcánicas, mientras que los de baja temperatura, tal como la serie de albita-anortita, se encuentran en la mayoría de las rocas ígneas [8]. Son comunes también en las rocas metamórficas y ambas se encuentran en sedimentos primarios.

La serie de los feldspatos plagioclasas incluyen seis minerales: albita, oligoclasa, andesina, labradorita, bitownita y anortita. Tal serie esta dada de acuerdo a las cantidades relativas de albita – $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ y anortita – $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ [8].

Dada la gran importancia de la composición de las plagioclasas para la sistematización de las rocas ígneas, la albita y anortita son de gran interés. La albita esta compuesta de silicatos aluminicos de calcio y sodio; el potasio puede hallarse presente en cantidad apreciable. La albita tiene una simetría triclinica, con un grupo espacial C-1 [7].

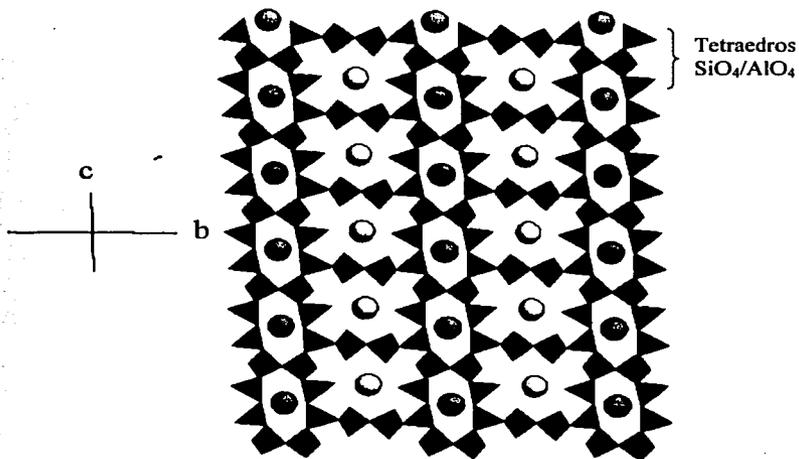


Figura 2.4.1.1.- Estructura cristalina de la albita. Los círculos oscuros y claros corresponden a los iones sodio presentes en la estructura. La dirección a través de la cual se muestra la estructura es [110].

En la naturaleza se encuentra en dos formas, albita a baja temperatura, la cual se encuentra en rocas plutónicas y una albita a alta temperatura, la cual se encuentra en lavas, esta puede ser producida artificialmente por un prolongado calentamiento de la albita de baja temperatura.

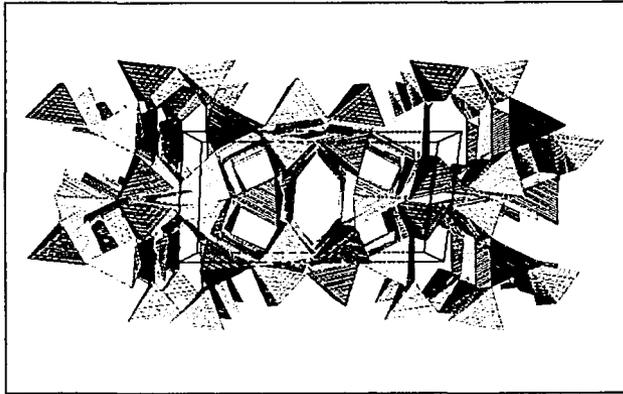


Figura 2.4.1.2.- Estructura cristalina de la anortita, vista a través del plano (001). En esta los poliedros se encuentran formados por tetraedros de silicio, en color oscuro, y aluminio, en color claro.

La principal diferencia estructural entre la albita a baja y a alta temperatura, se encuentra en la distribución de la cantidad de átomos de aluminio en los cuatro sitios tetraédricos no equivalentes, de los poliedros (Si, Al)-O₄.

I.- Composición química.

La composición química teórica de la anortita es Ca[Si₂Al₂O₈], registrándose casi siempre impurezas como Na₂O, CaO, Al₂O₃, SiO₂ y K₂O, esta última presentándose a veces en un porcentaje apreciable.

Son también frecuentes impurezas pequeñas de BaO, SrO, FeO y Fe₂O₃ las cuales pueden estar presentes hasta en un 0.2%. Así, la albita se encuentra formada por minerales alcalinos, [NaAlSi₃O₈] y la anortita por minerales alcalinoterreos [CaAl₂Si₂O₈], encontrándose en suelos moderadamente básicos [8].

II.- Propiedades ópticas y físicas.

Los cristales presentan un color blanco grisáceo, a veces con matices de tono verdusco, azulado o, con menos frecuencia rojizo. Brillo vítreo. Los índices de refracción crecen regularmente yendo de la albita (n_{ω} 1.536, n_e 1.525) a la anortita (n_{ω} 1.588, n_e 1.575). La dureza según la escala de Mohs va de 6 a 6.5, parecida a la de la ortoclasa

2.2.5.- Grupo de las micas.

Todos los minerales del grupo de las micas cristalizan en el sistema monoclinico, y las formas de los cristales se aproximan a las hexagonales.

Los minerales de mica en conjunto muestran una considerable variación en sus propiedades químicas y físicas, no obstante todas son caracterizadas por una perfecta hendidura basal la cual es una consecuencia de su estructura de capas atómicas [7]. De las micas, la moscovita flogopita y la lepidolita son de considerable importancia económica, ya que se emplean como dispositivos dieléctricos y aislantes.

Los rasgos estructurales básicos de las micas, es que manifiestan una estructura laminar en la cual una capa de cationes coordinados octaédricamente están intercalados entre dos capas idénticas de $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ unidos tetraédricamente. Estas capas se muestran a continuación (figura. 2.5.1).

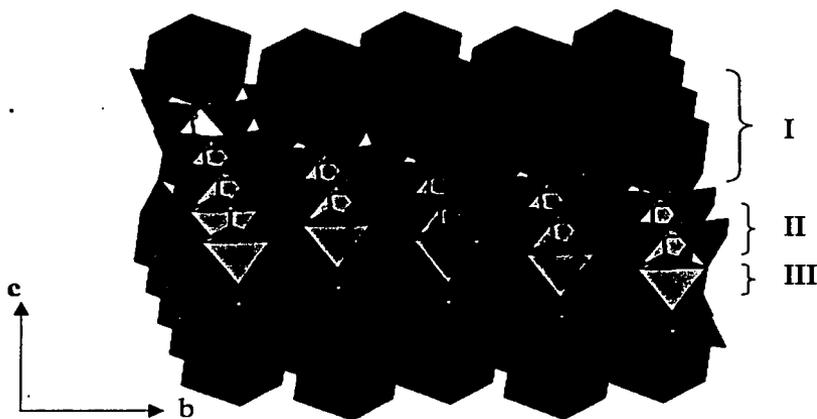


Figura 2.5.1. - La estructura trilaminar de la biotita y moscovita, esta formada por una capa I, de octaedros AO_6 , una capa II de tetraedros de $(Si,Al)O_4$, cuya capa de soporte, capa III, esta conformada de octaedros BO_6 . Donde $A = K$ (ion grande) y $B = Fe$ (ion pequeño). Capas sobre los planos a-b.

Las capas están superpuestas y se encuentran unidas por un plano de cationes. La coordinación octaédrica de los cationes intercalados se completa por la coordinación de los iones hidróxido con los oxígenos apicales de los tetraedros internos.

Alternativamente, la estructura puede ser observada como si fuera una lamina de brucita central $Mg_3(OH)_6$ en la phlogopita o gibbsita $Al_2(OH)_6$ en la moscovita, en la cual cuatro de los iones OH^- se encuentran remplazados por oxígenos apicales sobre la capa tetraedral (dos de cada lado) [9].

La descripción anterior de la lamina de mica es idealizada, ya que en realidad en su estructura los tetraedros están deformados, así que las laminas de $(Si,Al)_{2.5}$ presentan en lugar de una simetría trigonal una simetría hexagonal.

I.- Composición química.

La fórmula general que describe la composición química de las micas es:



Donde, X es principalmente K, Na, o Ca, como Ba, Rb, Cs, etc.

Y es principalmente Al, Mg o Fe, Mn, Cr, Tl, Li, etc.

Z es principalmente Si o Al, pero también puede ser Fe y Ti.

La moscovita es una mica octaedral, esta es una de las más comunes de las micas y se encuentra en una amplia variedad de ambientes geológicos, su composición química es $K_2Al_4[Si_6Al_2O_{20}](OH)_4$.

En pegmatitas graníticas la moscovita aparece asociada al cuarzo y feldespato, junto a la turmalina, berilio, gránate, apatito y fluorita [11].

La moscovita presenta propiedades aislantes eléctricas y térmicas, las cuales hacen de este material de gran importancia industrial. La moscovita con 2 y 4 por ciento de Fe_2O_3 ha sido reportada, así como aquella con una alta cantidad de FeO. La mayoría de las moscovitas contienen menos del 1% de MnO, pero las especies púrpura y azul contienen alrededor del 2%.

II.- Propiedades ópticas y físicas.

Con respecto al color, en las hojas delgadas de la exfoliación esta es incolora, aunque a menudo con matiz amarillento, grisáceo, verdusco y a veces rojizo.

CAPITULO III

TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS

3.1.-Técnicas utilizadas para el análisis.

Los minerales que conforman las arcillas, barro para moldear, barro para golpear y muestras de piezas de urnas zapotecas; fueron caracterizados a través de varias técnicas como la difracción de rayos X, la voltamperometría cíclica, las técnicas nucleares como la dispersión elástica de partículas (Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS), la espectrometría de emisión de rayos X emitida por partículas (Particle Induced X-Ray Emission, PIXE); así como los métodos analíticos que se enfocan al estudio de su comportamiento térmico (Differential Scanning Calorimetry DSC, Differential Thermal Analysis DTA, Thermo Gravimetric Analysis TGA).

3.2.- Tratamiento térmico de las arcillas.

El tratamiento térmico de las arcillas se realizó para poder determinar los intervalos de las temperaturas originales de cocción de las cerámicas, dado que la coloración que presentan las cerámicas varía con la temperatura a la cual se sometieron, siendo estas coloraciones debidas a cambios en las propiedades físicas y químicas de las arcillas.

3.3.- Análisis térmico a través de la calorimetría diferencial de barrido, el análisis térmico diferencial y el análisis termogravimétrico.

A través de la calorimetría diferencial de barrido, DSC, el análisis térmico diferencial, DTA y el análisis termogravimétrico, TGA, es posible obtener información con respecto a la composición de la muestra en estudio, a través del registro de las temperaturas a las

cuales ocurren cambios estructurales, y cambios en la masa asociados con los procesos mencionados.

Aunque estas técnicas calorimétricas nos permiten obtener información con respecto al comportamiento térmico de las arcillas, debemos considerar que presentan algunas variables que pueden interferir con la determinación de los procesos térmicos que se llevan a cabo. Tales variables a considerar son la geometría, el grado de compactación de la arcilla, el tamaño de partícula, la atmósfera de cocción, velocidad de calentamiento, la porosidad, el agua estructural, entre otras [2].

3.3.1.- Procedimiento de operación de la calorimetría diferencial de barrido.

La calorimetría diferencial de barrido es un método que mide la diferencia entre los flujos de calor, en watts, asociado con transiciones térmicas, entre una referencia (crisol de aluminio), y la muestra de interés, dando información cualitativa y cuantitativa de procesos endotérmicos y exotérmicos presentes de las muestras en estudio [12].

El principio de operación del módulo calorimétrico diferencial de barrido (DSC), se basa en el método de compensación de flujo de calor, éste consiste de dos termopares idénticos. Sobre éstos se encuentran dos celdas idénticas: en un crisol de aluminio se sitúa la muestra bajo investigación, mientras que la segunda sirve de referencia, por lo que se introduce un crisol de aluminio vacío. Ambas celdas son calentadas por flujos de calor similares y constantes. Si las dos muestras presentan propiedades termodinámicas idénticas, la temperatura dentro de las celdas cambiará idénticamente. Por otro lado, si las dos muestras difieren en dichas propiedades, una diferencia de temperatura entre ambas se observará. En ese instante un sistema electrónico cambia el régimen de calentamiento de las celdas de forma que las temperaturas entre éstas se igualen [13].

El valor del flujo de calor adicional requerido para ésta compensación de temperatura es medida por el calorímetro en miliwatts y graficada contra la temperatura para obtener así

una curva termoanalítica que refleja la diferencia de las propiedades entre la muestra bajo investigación y la referencia. Esto significa que existe un cambio de la energía interna de la muestra durante el intervalo de temperatura en que se aprecia dicho proceso. Ese cambio en la energía interna es igual a la entalpía, dado que la presión se mantiene constante en el calorímetro.

3.3.2.- Procedimiento de operación del análisis térmico diferencial.

El análisis térmico diferencial (DTA) es un método que mide el cambio de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura, mientras la sustancia y la referencia están sujetas a un programa de temperatura controlada. Normalmente, el programa de temperatura implica un calentamiento de la muestra y del material de referencia de tal manera que la temperatura de la muestra T_s aumenta linealmente con el tiempo. Se mide la diferencia de temperatura ΔT entre la temperatura de la muestra y la temperatura de la referencia T_r ($\Delta T = T_r - T_s$) y se presenta contra la temperatura para dar un termograma diferencial [14].

El modo de operación de esta técnica consiste en dos termopares, sobre los cuales se encuentran dos crisoles de alúmina, en los cuales uno se emplea para medir la temperatura de la muestra de interés y en el otro se coloca la muestra de referencia (Alúmina, Al_2O_3) [14].

El potencial de salida E_s del termopar de la muestra es leído por un microordenador que controla la corriente de entrada al horno de tal manera que la temperatura de la muestra aumenta linealmente y a una velocidad determinada. La señal del termopar de la muestra de referencia se convierte también a la temperatura, T_r y se registra como la abscisa del termograma diferencial [12].

La salida a través de los termopares de la muestra y de la diferencia ΔE se amplifica y se convierte en la diferencia de temperatura ΔT , que se utiliza como ordenada en el termograma.

3.3.3.- Procedimiento de operación del análisis termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico (TGA), es un método en el cual el cambio en masa de una muestra es medido por un programa temperatura-tiempo controlado a una atmósfera controlada.

El análisis termogravimétrico requiere un intercambio de masa entre la muestra y los alrededores.

El instrumento empleado es una termobalanza, cuyo modo de operación esta en función de un cambio en la masa debido a las reacciones presentes en la muestra, lo cual provoca por efecto de la temperatura aplicada una desviación del brazo sobre el cual se suspende la termobalanza.

Al moverse el brazo, se interpone al paso de luz entre una lámpara y uno fotodiodo. La disminución en la corriente fotodiódica se amplifica y alimenta una bobina, que está situada entre los polos de un imán permanente. El campo magnético generado por la corriente en la bobina devuelve al brazo a su posición original. La corriente amplificada del fotodiodo se recoge y transforma en información sobre la masa o pérdida de masa en el sistema de adquisición de datos [12].

Es necesario aislar y refrigerar la balanza para evitar su calentamiento, así como un sistema de purga que evite la oxidación de la muestra, para lo cual generalmente se emplea un flujo de argón o nitrógeno.

3.4.- Difracción de rayos X

El empleo de la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), en la caracterización de las arcillas permite determinar su composición mineralógica, a través de la identificación de fases cristalinas, parámetros microestructurales, así como la cristalinidad de los minerales presentes. Tal información se obtiene, cuando los electrones de los átomos ordenados periódicamente en tres dimensiones en los cristales dispersan los rayos X originando

patrones de difracción debido a las interferencias constructivas y destructivas de las ondas dispersadas. Del análisis de los parámetros de difracción se pueden calcular los parámetros señalados anteriormente.

Los rayos X, se generan cuando electrones de alta energía son impactados sobre un metal produciéndose rayos X característicos. La radiación característica que usualmente se emplea es la radiación $K\alpha_1$, del cobre Cu, cuyos fotones tienen una energía de 8 KeV y una longitud de onda $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$. Con esta energía, cuando el haz se hace incidir en la materia, se presenta principalmente el efecto fotoeléctrico (absorción de los rayos X) y en menor medida, se presenta el efecto Compton, el cual para las energías de los rayos X, se puede considerar prácticamente como un proceso elástico que da lugar a la dispersión clásica de Thompson (dispersión de rayos X) [15].

3.4.1.- Interacción fotón-materia.

Cuando un haz de rayos X (fotones) interacciona con la materia, pueden presentarse los siguientes fenómenos:

- (a) interacción con los electrones atómicos
- (b) interacción con los nucleones
- (c) interacción con el campo eléctrico que circunda los núcleos o los electrones
siendo el efecto de la interacción:
 - (1) absorción completa
 - (2) dispersión elástica (coherente)
 - (3) dispersión inelástica (incoherente)

En el fenómeno de la difracción de rayos X con energías de 10 keV, como se mencionó anteriormente, se presenta tanto la absorción como la dispersión elástica del haz de fotones con la materia, a través de los efectos fotoeléctrico y la dispersión Thompson clásica principalmente [14].

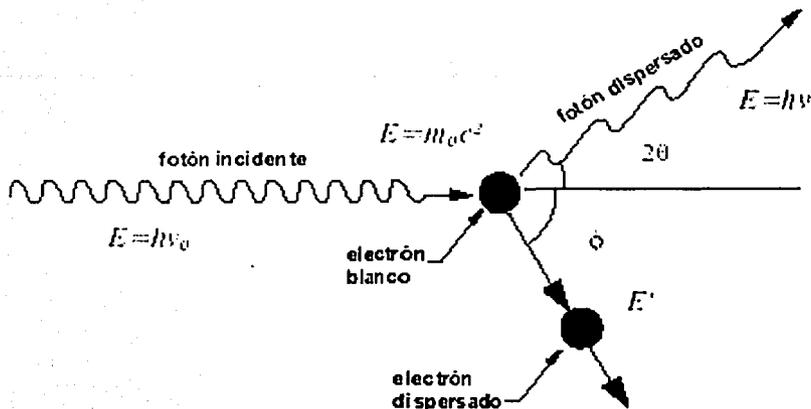


Diagrama.- Efecto Compton. Un haz de electrones incide sobre un blanco provocando con ello un fotón y un electrón dispersados.

El efecto Compton es un proceso en el cual se tiene un fotón incidente con energía $h\nu_0$ y un momento $\hbar\vec{k}_0$, junto con un electrón en reposo, durante el estado inicial.

En el estado final se tiene tanto un fotón dispersado con energía $h\nu$ y momentum $\hbar\vec{k}$, así como otro electrón con momentum $\hbar(\vec{k}_0 - \vec{k})$. Los cuales van a presentar el fenómeno de la difracción de rayos X, siempre y cuando se tenga en consideración los efectos de interferencia de haces dispersados, por un arreglo periódico tridimensional de átomos (el sólido cristalino).

Si la magnitud de la amplitud es la misma para dos haces dispersados desfasados entre sí en π , se va a generar una interferencia destructiva [15]. En el caso opuesto, las ondas en fase se reforzarán una a la otra. En una red cristalina de átomos dispersores, tal condición de interferencia constructiva se expresa a través de la ley de Bragg.

3.4.2.- Ley de Bragg.

La dispersión es el fenómeno que se presenta cuando un haz interactúa con un obstáculo, sea este un átomo o una molécula con dimensiones del orden de la longitud de onda de 1.54056 \AA . Al darse tal interacción, el haz incidente se dispersa en todas direcciones (dispersión Thompson clásica), generándose ondas dispersadas las cuales al interferir, dan información referente a la geometría y arreglo de los obstáculos dispersores. Cuando se tiene un arreglo (periódicamente tridimensional), de esos obstáculos, la interferencia constructiva de las ondas dispersadas se expresa matemáticamente por medio de la ley de Bragg.

En la siguiente figura, se establecen las condiciones de la interferencia constructiva en términos del ángulo de difracción 2θ , el cual es generado por el haz incidente y el haz dispersado, y "d" la distancia entre los planos.

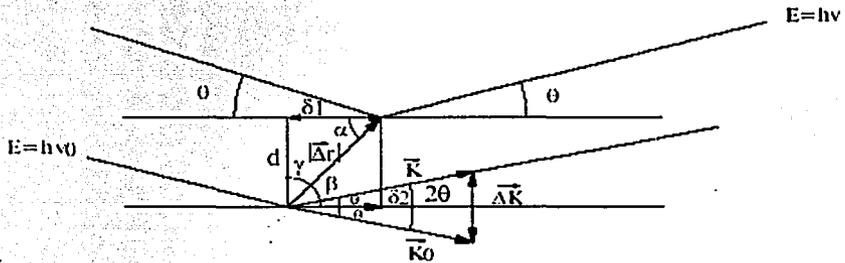


Figura 3.4.2.1.- Explicación física de la ley de Bragg. Dos ondas inciden sobre un conjunto de planos.

En la figura anterior, se observan dos haces que se hacen incidir sobre dos centros dispersores (obstáculos), los cuales generan el triángulo isósceles conformado por los vectores unitarios del haz incidente y el haz dispersado \vec{k}_0, \vec{k} respectivamente, donde $\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0$. A través de los cuales se obtiene la ecuación de la ley de Bragg.

El tratamiento a aplicar es el siguiente:

considerando el plano de fases del esquema del fenómeno de difracción de rayos X, sobre dos centros dispersores, tenemos que cada una de las diferencias de fase denotadas en el esquema como δ_1 y δ_2 corresponden a

$$\delta_1 = |\Delta\vec{r}| \cdot \cos \alpha = \Delta\vec{r} \cdot \hat{k}_o \quad (3.4.2.I)$$

$$\delta_2 = |\Delta\vec{r}| \cdot \cos \beta = \Delta\vec{r} \cdot \hat{k} \quad (3.4.2.II)$$

por lo que la diferencia entre los centros dispersores que da expresada como

$$\Delta\delta = \Delta\vec{r} \cdot (\hat{k} - \hat{k}_o) \quad (3.4.2.III)$$

Dado que el tenemos un dispersión elástica $|\vec{k}_o| = \frac{2\pi}{\lambda} = |\vec{k}|$, entonces

$$\Delta\delta = \Delta\vec{r} \cdot \frac{1}{k} (\hat{k}k - \hat{k}_ok_o) = n\lambda \quad (3.4.2.IV)$$

lo cual queda como

$$\Delta\delta = \Delta\vec{r} \cdot \frac{\lambda}{2\pi} (\vec{k} - \vec{k}_o) = n\lambda \quad (3.4.2.V)$$

que es la condición de interferencia constructiva, con n un número entero de longitudes de onda λ

$$\Delta\vec{r} \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi n \quad (3.4.2.VI)$$

Del triángulo isósceles por el haz incidente y el haz dispersado, tenemos que

$$|\Delta\vec{k}| = 2k \sin \theta, \text{ de donde la distancia entre los planos esta dada por } d_{hkl} = R \cos \gamma \text{ y}$$

$|\Delta\vec{r}| = R$, por lo que la ecuación (3.4.2.IV) queda expresada de la siguiente forma

$$\Delta\vec{r} \cdot \Delta\vec{k} = R \cos \gamma \cdot |\Delta\vec{k}| = 2\pi n \quad (3.4.2.VII)$$

sustituyendo d_{hkl} , tenemos $d_{hkl} \cdot \Delta k = 2\pi n$ que es igual a $d_{hkl} \cdot 2k \sin \theta = 2\pi n$; y de acuerdo a la relación de De Broglie, $p = \hbar k$, tenemos

$$k = \frac{p}{\hbar} = \frac{h}{\lambda} \cdot \frac{2\pi}{h} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3.4.2.VIII)$$

El cual sustituimos en $d_{hkl} \cdot \Delta k = 2\pi n$ y:

$$d_{hkl} \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2 \sin \theta = 2\pi n \quad (3.4.2.IX)$$

obteniéndose la fórmula de la ley de Bragg.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

La ley de Bragg escrita de manera más usual en difracción es:

$$2 \left(\frac{d_{hkl}}{n} \right) \sin \theta = \lambda$$

de donde $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$

Siendo d_{hkl} las "distancias interplanares" que son características para un sólido cristalino dado, las cuales aparecen en el banco de datos ICDD (International Committee of Diffraction Data). Esta es la base del análisis cuantitativo de fases cristalinas en los sólidos policristalinos, dado que las intensidades difractadas son características para cada arreglo cristalino.

3.5.- Análisis elemental a través de las técnicas nucleares PIXE y RBS.

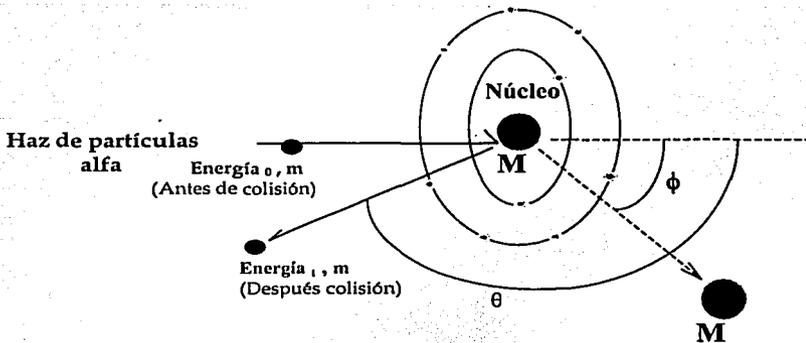
Las técnicas analíticas de análisis de origen nuclear tales como la Dispersión Elástica de Partículas (Rutherford Backscattering Spectrometry, **RBS**) y la Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (Proton Induced X ray Emission, **PIXE**), han sido empleadas recientemente en la caracterización de piezas de arte y objetos arqueológicos para realizar un estudio de composición elemental, para muy diversos fines [16,17].

Dentro de este contexto de arte y arqueología, los análisis a realizar mediante estas técnicas presentan la ventaja de no afectar la apariencia y composición de la pieza en un grado apreciable. Por lo anterior pueden estudiarse los objetos directamente o muestras pequeñas de éstos, según se requiera para los propósitos del análisis.

La espectroscopía RBS involucra la interacción de un haz de partículas cargadas con los núcleos de los átomos que componen un material, mientras que en la espectroscopía PIXE intervienen los procesos de excitación y ionización de los átomos por la interacción con el haz de partículas, y su subsecuente desexcitación mediante la emisión de rayos X característicos [16].

3.5.1.- Fundamentos de la espectroscopía RBS.

La técnica de Dispersión Elástica de Partículas (Rutherford Backscattering Spectrometry, **RBS**) se basa en colisiones entre núcleos atómicos; su nombre deriva de Lord Ernest Rutherford, quién en 1911 fue el primero en presentar el concepto de átomos con un núcleo [18]. El modelo atómico de Rutherford, supone una nube de electrones que envuelve a un núcleo cargado positivamente. El núcleo contiene además partículas sin carga o neutrones, y se tienen tantos protones como electrones. Así, el haz de las partículas alfa (núcleos de helio), o protones al incidir sobre la superficie de la pieza en estudio, son dispersados por interacción coulombiana por los núcleos de los átomos del material.



Esquema.- Modelo nuclear de Rutherford.

Debido a la colisión parte de la energía de la partícula incidente se transfiere al núcleo del átomo. La reducción en la energía de la partícula incidente depende de su masa y de la masa del núcleo con que interacciona y es una característica única del sistema partícula núcleo, por lo tanto, analizando la energía de las partículas dispersadas es posible conocer la composición del material en estudio.

La interacción coulombiana entre las partículas y el núcleo del átomo, puede ser modelada apropiadamente como una colisión elástica usando la física clásica, en la cual el ímpetu y la energía se conservan.

Cabe señalar que las partículas pierden energía cuando éstas atraviesan la muestra, a través de los choques con los electrones o con los núcleos de los átomos. Puesto que este proceso ocurre con un átomo a la vez, al darse un choque éste no es afectado por un choque previo o por siguientes choques, por lo cual la energía de la partícula se puede expresar como:

$$E_0 = \frac{mv_0^2}{2} \text{ y } E_1 = \frac{mv_1^2}{2}$$

lo cual permite obtener el factor cinemático de dispersión, $K = \frac{E_1}{E_0}$, a través del cual se determina el tipo de átomo dispersor de las partículas.

Así, a través de la interacción haz-núcleo, considerando el modelo atómico de Rutherford, el factor cinemático de dispersión se expresa como

$$K = \left[\frac{(M^2 - m^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + m \cos \theta}{M + m} \right]^2$$

Donde K , es la fracción de energía cedida al núcleo por la partícula en la colisión, m y M la masa de la partícula y la del núcleo respectivamente y θ el ángulo de dispersión con respecto a la dirección del haz incidente.

Mediante la espectroscopia RBS es posible detectar elementos con número atómico Z mayor a 5, i.e; elementos más pesados que el Boro. Si se cuenta con una muestra compuesta en su mayoría por elementos pesados, los elementos ligeros no se llegan a distinguir ya que las secciones eficaces de dispersión son proporcionales a la Z^2 del átomo dispersor. En este caso es conveniente aumentar la longitud de recorrido de las partículas en el material, disponiendo una incidencia diferente a la normal.

La espectroscopia RBS, es una herramienta que nos permite determinar en general la estequiometría de un material, en particular de C,N,O y los perfiles de concentración elemental. Sin embargo no es apropiada para determinar concentraciones de elementos traza o para el análisis de materiales compuestos de elementos pesados [16].

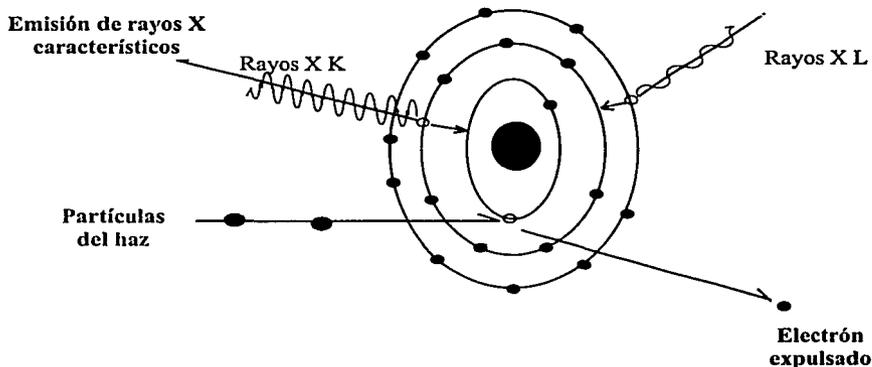
3.5.2.- Fundamentos de la espectroscopia PIXE.

La Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (Proton Induced X ray Emission, PIXE), es una técnica que se emplea para realizar un análisis elemental, usando protones cuya

energía es menor que 3 MeV, y permitiendo obtener la composición de pequeñas partes de una pieza incluso a nivel microscópico con los dispositivos experimentales apropiados, con una alta sensibilidad ($\mu\text{g/g}$).

La irradiación de todos los materiales con partículas cargadas induce una ionización de las capas electrónicas, y consecuentemente la emisión de rayos X cuya energía es característica de cada átomo. La ionización y excitación de los átomos puede producirse de varias formas como mediante radiación electromagnética, rayos X de longitudes de onda entre 10^{-8}m y 10^{-11}m o rayos Gamma, o bien por la interacción de partículas, como electrones o iones [18]. En principio, el análisis de todos los elementos puede ser llevado a cabo, sin embargo, prácticamente se determinan elementos con peso atómico mayor a once debido a que los rayos X de menor energía producidos por los elementos ligeros son absorbidos en la ventana de los detectores de rayos X utilizados usualmente.

Para comprender el fenómeno llevado a cabo en PIXE, considérese que los electrones en un átomo en estado de mínima energía, se encuentran distribuidos, de tal manera que cumplen el Principio de Exclusión de Pauli en las capas electrónicas.



Esquema.- Fenómeno de la emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE)

Al incidir rayos X sobre los electrones estos reciben energía, lo cual le permite salir de las capas atómicas, dejándolo ionizado y excitado. Entonces algún electrón de las capas superiores tiende a ocupar el estado vacante, efectuando una transición y emitiendo la energía excedente en forma de un fotón.

La energía del fotón emitido depende del átomo que se trate; y es precisamente igual a la diferencia de energía de los subniveles de energía del átomo entre los cuales se efectúa la transición.

Puesto que las energías de los rayos X emitidos al efectuarse una transición son características de cada átomo, a partir de un conjunto de energías de rayos X y sus intensidades es posible obtener información de los elementos y su proporción en la composición de un material [17].

La ecuación básica para el cálculo de la concentración C_i del elemento i por PIXE en un material homogéneo a partir del número de rayos X detectados de dicho elemento es:

$$N_{xi} = IK_i E_i C_i \int_{E_0}^0 \frac{\sigma_{xi}(E) T_i(E)}{S(E)} dE$$

donde K_i es una constante que depende del elemento i , I es el flujo de partículas, E_i la eficiencia de detección de los rayos X del elemento i , $\sigma_{xi}(E)$ es la sección eficaz (o probabilidad) de producción de rayos X del elemento i por la partícula incidente de energía E , $T(E)$ es la atenuación de los rayos X emitidos por el elemento i en el material; $S(E)$ es la sección eficaz de frenado que describe la pérdida de energía de la partícula incidente en el material desde que la partícula llega a la superficie con una energía E_0 hasta que se detiene $E=0$ [16].

3.6.- Voltamperometría cíclica.

La voltamperometría engloba un grupo de métodos electroanalíticos en los que la información sobre el análisis se obtiene a través de medidas de la intensidad de corriente en una función del potencial aplicado obtenidas en condiciones que favorecen la polarización de un electrodo indicador o de trabajo. Históricamente la voltamperometría se desarrolló a partir de la polarografía, un tipo particular de voltamperometría descubierta por Jaroslav Heyrovsky a principios de 1921 [12]. El empleo de esta técnica se enfoca principalmente al estudio de los procesos de óxido-reducción, procesos de adsorción sobre superficies y mecanismos de transferencia de electrones en superficies de electrodos químicamente modificados.

El principio de operación de la voltamperometría, se basa en la respuesta que presenta un microelectrodo en una celda electroquímica al aplicarle un potencial variable el cual provoca una respuesta de intensidad de corriente característica. En voltamperometría cíclica, la variación de la intensidad de corriente en un electrodo colocado en una disolución no agitada es generada por una potencial aplicado de forma triangular, es decir que hay una variación del potencial desde un potencial positivo por ejemplo +0.8V a un potencial negativo de -0.2V, frente a un electrodo de calomelanos saturado; así cuando se ha alcanzado el valor del potencial negativo impuesto el sentido del barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original o de partida; conformándose así un ciclo de barrido de potencial, generalmente los ciclos oscilan desde 1ms hasta 100s o más [12].

La celda electroquímica, consta de tres electrodos:

- I.- Electrodo de trabajo, cuyo potencial se varía linealmente con el tiempo, cuyas dimensiones son pequeñas para que puede ser totalmente polarizado.
- II.- Electrodo de referencia, cuyo potencial permanece constante durante la medida.
- III.- Electrodo auxiliar o contraelectrodo, este normalmente es una espiral de hilo de platino o un depósito de mercurio, cuya función es conducir la electricidad (flujo de electrones) desde la fuente a través de la disolución al microelectrodo.

Los voltamperogramas de barrido lineal adquieren generalmente la forma de una curva sigmoideal llamada onda voltalmerométrica, la cual se representa a través de la siguiente ecuación.

$$E_{apl} = E_A^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{K_A}{K_P} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{i}{i_l - i} - E_{referencia}$$

En donde E_{apl} es el potencial entre el microelectrodo y el electrodo de referencia, E_A° es el potencial estándar del ion "A", n es igual al número de electrones intercambiados durante la semi-reacción ($A + ne^- \rightleftharpoons P$), donde K es una constante igual a $K = nFADa/\delta$ e i_l representa la intensidad limite, se llama intensidad limite debido a que se alcanza al limitarse la velocidad a la cual el reactivo puede llegar a la superficie del electrodo por un proceso de transporte de masas.

CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

Tal y como se mencionó previamente, para determinar un esquema general de caracterización de la cerámica arqueológica, se trabajó con la arcilla empleada de una zona con tradición alfarera, como lo es la localidad de Santa María Atzompa en el estado de Oaxaca, como con las urnas zapotecas de la colección Rickards del Museo Real de Ontario, Canadá. Se trabajó con las arcillas de las minas de San Lorenzo y La Laguna, ubicadas en una zona donde se encuentran rocas ígneas fundamentalmente.

Las muestras con las cuales se trabajó son las siguientes:

- Barro para moldear, extraído de las minas de San Lorenzo Cacaotepec.
- Barro para golpear, de las minas de La Laguna, ubicadas dentro de la misma localidad.

Cada una de las muestras de arcilla de barro para moldear como barro para golpear, sin tratamiento térmico previo, fueron analizadas a través de las técnicas calorimétricas, difractométricas, electroquímicas y a través del análisis elemental por técnicas nucleares.

4.1.- Preparación de las muestras de arcilla.

La preparación de las arcillas consistió en el procedimiento llevado a cabo por los alfareros de Santa María Atzompa. En éste, una vez que la arcilla ha sido extraída de las minas se extiende sobre una superficie plana expuesta a los rayos del sol de tal manera que la arcilla pierda humedad. Una vez que la arcilla se encuentra seca se procede a limpiarla retirando de ésta las piedras más grandes, hojas, posible basura etc. o cualquier otro elemento que no permita la consistencia suave y homogénea de la arcilla. La arcilla "cribada", se humedece nuevamente, se introduce en tinajas de barro o apaxtles con agua de tal manera que se obtenga una pasta manejable.

Con las muestras de arcilla colectadas, se procedió a dejarlas secar para que éstas perdieran humedad y así trabajar con un polvo, el cual fue molido cuidadosamente dado que en las técnicas empleadas es necesario tener una muestra de grano fino y homogénea. El molino en el cual se pulverizaron las muestras de arcilla es un molino de bolas Fritsch pulverisette, a una velocidad de rotación de 5 revoluciones por segundo durante 30 minutos.

4.2.- Calorimetría diferencial de barrido.

Para determinar el tratamiento térmico a dar a la muestra de arcilla, se llevó a cabo un análisis térmico a través de la calorimetría diferencial de barrido, de tal manera que a partir de la información que arroja el termograma se pudiesen determinar las temperaturas a las cuales ésta se sometió a cocción. Cabe recordar que en esta técnica se puede determinar la pérdida de moléculas de agua, materia orgánica, así como las transformaciones polimorfas de algunos minerales.

El instrumento empleado en el análisis térmico por DSC fue un equipo de análisis térmico Du Pont 9900 (módulo calorimétrico de barrido DSC). En este, la muestra de arcilla colectada se montó sobre un crisol de aluminio, teniendo como referencia un crisol de aluminio vacío de las mismas proporciones. El peso de la muestra de arcilla, barro para moldear, a ser analizada fue de 5 a 6 mg. Los intervalos de temperatura empleados fueron desde temperatura ambiente hasta 600°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

4.3.- Análisis térmico diferencial.

Dado que a partir de la calorimetría diferencial de barrido, la más alta temperatura alcanzada fue de 600°C, se consideró necesario obtener información a una mayor temperatura para determinar otros procesos a temperaturas hasta de 1600°C, y así

complementarla para obtener información respecto a procesos a mayores temperaturas de cocción.

El equipo empleado para el análisis térmico diferencial, fue el modulo de DTA del analizador térmico Du Pont 9900. La celda empleada fue una celda de alta temperatura, la cual se puede alcanzar una temperatura de 1600°C. La cantidad de muestra empleada en cada una de las corridas realizadas fue de 16 a 17 mg, comenzando las corridas desde temperatura ambiente hasta 1600°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

4.4.- Análisis termogravimétrico.

El equipo empleado para el análisis termogravimétrico fue un analizador termogravimétrico Du Pont 951, en el cual mide las cantidades y velocidades de cambios de peso de material, relacionados a un incremento de temperatura, o isotérmicamente como función del tiempo en una variedad de atmósferas controladas. Este equipo consta de tres secciones; un horno cuyo ensamble tiene una resistencia de 500 W de baja masa térmica, es decir que puede ser enfriada y calentada rápidamente; una balanza (ensamble de balance) y un gabinete de ensamble. El peso empleado de la muestra en cada una de las corridas fue de 20 mg, y se corrieron en un intervalo de temperaturas desde temperatura ambiente hasta 1000 °C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

4.5- Tratamientos térmicos.

Los tratamientos térmicos llevados a cabo a las muestras de arcilla se realizaron para poder determinar a partir de la coloración que presenta la cerámica, las temperaturas y la atmósfera a la cual se llevó a cabo la cocción, así como la variación de la composición mineralógica con la temperatura. Para los tratamientos térmicos se determinó trabajar bajo una atmósfera oxidante e inerte con el intervalo de temperaturas de 300°C hasta 950°C por una hora con periodos de temperatura de 50°C.

Para llevar un control de las muestras de arcilla sometidas a cocción, éstas se clasificaron como:

- Tipo I.- BPMOX (Barro para moldear tratado en aire)
- Tipo II.- BPMAR (Barro para moldear tratado en argón)
- Tipo III.- BPGOX (Barro para golpear tratado en aire)
- Tipo IV.- BPGAR (Barro para golpear tratado en argón)

Tabla 2.- Relación de muestras de barro para moldear procedentes de las Minas de San Lorenzo Cacaotepec.

Muestras Tipo I	Tratamiento Térmico	Muestras Tipo II	Tratamiento Térmico	Técnicas Aplicadas
BPMOX300	C. Aire 300°C	BPMAR300	C. Argón 300°C	DRX, PIXE, RBS
BPMOX350	C. Aire 350°C	BPMAR350	C. Argón 350°C	DRX, PIXE, RBS
BPMOX400	C. Aire 400°C	BPMAR420	C. Argón 420°C	DRX, PIXE, RBS
BPMOX450	C. Aire 450°C	BPMAR500	C. Argón 500°C	DRX, PIXE, RBS
BPMOX500	C. Aire 500°C	BPMAR573	C. Argón 573°C	DRX, PIXE, RBS
BPMOX550	C. Aire 550°C	BPMAR602	C. Argón 602°C	DRX, PIXE, RBS
BPMOX600	C. Aire 600°C	BPMAR645	C. Argón 645°C	DRX, PIXE, RBS
BPMOX650	C. Aire 650°C	BPMAR710	C. Argón 710°C	DRX, PIXE, RBS
BPMOX700	C. Aire 700°C	BPMAR813	C. Argón 813°C	DRX, PIXE, RBS
BPMOX750	C. Aire 750°C	BPMAR876	C. Argón 876°C	DRX, PIXE, RBS
BPMOX800	C. Aire 800°C	BPMAR911	C. Argón 911°C	DRX, PIXE, RBS
BPMOX850	C. Aire 850°C			DRX, PIXE, RBS
BPMOX900	C. Aire 900°C			DRX, PIXE, RBS
BPMOX950	C. Aire 950°C			DRX, PIXE, RBS

Tabla 3.-Relación de muestras, barro para golpear (desgrasante), procedentes de la mina "La Laguna".

Muestras Tipo III	Tratamiento	Muestras Tipo IV	Tratamiento	Técnicas Aplicadas
BPGOX300	C. Aire 300°C	BPGAR300	C. Argón 300°C	DRX
BPGOX500	C. Aire 500°C	BPGAR500	C. Argón 500°C	DRX
BPGOX800	C. Aire 800°C	BPGAR839	C. Argón 839°C	DRX
BPGOX950	C. Aire 950°C	BPGAR963	C. Argón 963°C	DRX

Para tal propósito se empleó una mufla Linberg modelo 847, así como un horno fabricado en el mismo instituto, al cual se le adaptó un multímetro digital ΩE Omega 881C, un potencióstato Staco Energy, cuyo intervalo de potencial de trabajo es de 0 a 10 Volts, y

un tanque de argón de pureza 99.9%, dado que en este horno se realizaron los tratamientos térmicos bajo una atmósfera inerte.

4.6.- Difracción de rayos X para polvos.

En la técnica de difracción de rayos X para polvos empleada, las muestras fueron molidas en un mortero de ágata. El equipo empleado fue un difractómetro Siemens D5000 para polvos, y un tubo de rayos X con un haz de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$), con un generador Kristalloflex operado a 30 kV y 20 mA. La configuración de rendijas fue de 2mm a la salida del tubo y 2mm al inicio de recepción, 0.6mm en el monocromador y 0.6mm en el detector. Los experimentos se realizaron llevando a cabo un barrido por etapas en 2θ desde 6° hasta 60° , con un tamaño de paso del haz $\Delta 2\theta=0.5^\circ$ cada 0.6 segundos.

4.7.- Análisis elemental por técnicas nucleares.

Para el análisis elemental a través de las técnicas nucleares RBS y PIXE, se prepararon pastillas de las muestras de arcilla de 6mm de diámetro y un espesor de 1 a 3mm en una pastilladora de acero inoxidable, Carver. Las muestras se analizaron con un haz de partículas alfa de 3.05 MeV en vacío en un Acelerador Tandem Pelletron NEC de 3MV. El diámetro del haz fue de 1.5 mm. Se realizó la adquisición de los espectros PIXE y RBS simultáneamente de manera que ambos corresponden a la misma región irradiada empleando un detector de rayos X LEGe y uno de partículas PIPS (Passivated Implanted Planar Silicon detector). En los espectros PIXE sólo se realizó la detección de los elementos mayores y algunas trazas. Para el caso de los espectros RBS se utilizó la energía de 3.05 MeV precisamente para aprovechar la resonancia $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ y aumentar la sensibilidad, la exactitud y la precisión en la medición del contenido de oxígeno [19]

4.8.-Voltamperometría cíclica.

La voltamperometría cíclica, proporciona información sobre los procesos electroquímicos de oxido-reducción de los iones presentes en la arcilla, los cuales influyen en la coloración al presentarse en distintos estados de oxidación.

El tipo de electrodo empleado en los análisis para el estudio electroquímico de las muestras de arcilla fue un electrodo de pasta de carbón. La fabricación del electrodo de pasta de carbón especie electroactiva, CPE-Arcilla, consistió en mezclar en un mortero de ágata, un conductor eléctrico tal como el grafito (0.8g polvo) y una especie electroactiva, es nuestro caso la arcilla a analizar (0.2g). A la mezcla obtenida se le adiciono aproximadamente 0.8 mL de aceite de silicio, para obtener una pasta moldeable carbón-arcilla, la cual se empaco en una jeringa para insulina, procurando que en la punta quedara una superficie de contacto con el electrolito soporte. El contacto eléctrico empleado fue un alambre de platino.

Las soluciones de electrolitos soporte empleadas fueron: HCl =1M, H₂SO₄ =1M, dado que en estudios reportados empleando este tipo de electrodos [20], se ha obtenido que los picos de oxido-reducción del ion hierro en la calcopirita varían linealmente con la concentración del ácido clorhídrico empleado como electrolito soporte.

El equipo con el cual se realizaron las corridas es un potenciostato SEA modelo 1210, controlado mediante un ordenador PC compatible.

La medición del carácter electroquímico del CPE-Arcilla, se estudió en una celda electroquímica de tres electrodos, siendo el:

Electrodo de trabajo: el electrodo de pasta de carbón especie electroactiva (CPE-Arcilla).

Electrodo de referencia: el electrodo de calomelanos.

Electrodo auxiliar o contraelectrodo: un alambre de platino, el cual permite conducir el flujo de electrones desde la fuente a través de la disolución al electrodo de trabajo.

Las mediciones se realizaron de la siguiente forma:

- Del electrodo de trabajo, CPE-Arcilla, se registro su potencial, potencial que se empleó para realizar la corrida.
- El CPE-Arcillas se sumergió en el electrolito soporte por unos minutos antes de realizar la corrida de potencial, después de lo cual se le aplicó un potencial inicial (P_0), a una velocidad de 20 mV/s, éste determinado después de haber realizado unas *corridas prueba*. El sistema se burbujeo con un gas inerte (argón) durante toda la corrida para desplazar el oxígeno presente.
- Las curvas voltamperométricas se realizaron de uno a tres ciclos.

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados que se muestran a continuación constan de espectros, termogramas, difractogramas, etc. realizados a las muestras de arcilla de las minas de San Lorenzo, y La Laguna, así como a tiestos pertenecientes a urnas zapotecas del Museo Real de Ontario, Toronto, Canadá. .

5.1.- Técnicas calorimétricas.

I.- Calorimetría diferencial de barrido, DSC

La figura 5.1.1 muestra las curvas obtenidas de barro para moldear, corridas bajo una atmósfera oxidante (aire) e inerte (argón), termogramas (I) y (II) respectivamente.

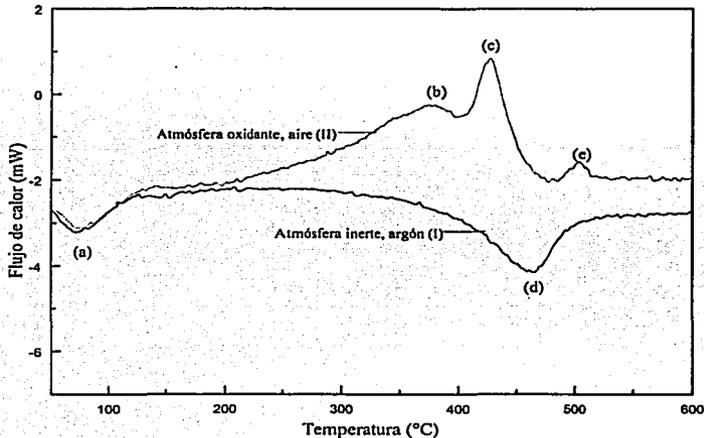


Figura 5.1.1.- Termogramas I y II de la arcilla barro para moldear (no sometida a tratamiento térmico), corrida bajo una atmósfera oxidante e inerte respectivamente.

En la curva de DSC, obtenida bajo una atmósfera oxidante (II), se aprecia durante la etapa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 106°C, un pico endotérmico (a) que corresponde al agua adsorbida por los minerales arcillosos presentes, como la caolinita, y esmectitas principalmente illita-montmorillonita e illita; minerales cuya estructura contiene un considerable grado de intercapas en las cuales se encuentran moléculas de agua fisiadsorbidas.

Desde 150°C a 427°C, a estas temperaturas bajas se encuentran tres picos exotérmicos (b), (c) y un pico posterior (e) de 485°C a 505°C, los cuales se deben a la oxidación de la materia orgánica presente que migra del interior al exterior de la arcilla, ennegreciéndola antes de que comiencen otros procesos como lo es la pérdida del bióxido de carbono por combustión.

En el termograma I, cuya corrida se llevó a cabo bajo una atmósfera inerte (argón), se observa el pico correspondiente a la pérdida de agua absorbida, pico (a), seguido por un pico endotérmico (d), en el intervalo de temperatura de 463.97°C a 480°C, que se debe a la pérdida de grupos hidróxilos OH⁻, o pérdida de moléculas de agua químicamente entrelazada en las arcillas, de la illita, illita-montmorillonita y caolinita particularmente, como a el cambio estructural de la caolinita a metacaolinita semicristalina, el cual según Brindley y Nakahira [2], presenta la siguiente reacción:



En el caso del barro para golpear, se aprecia el mismo comportamiento térmico a bajas temperaturas, tanto en atmósfera oxidante(II) como inerte (II).

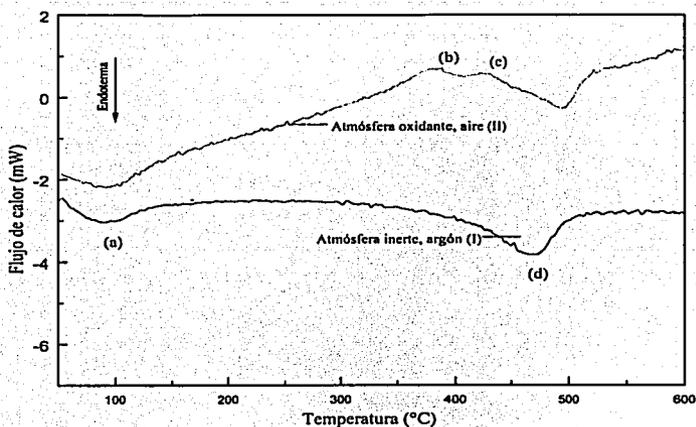


Figura 5.1.2.- Termograma de calorimetría diferencial de barrido de barro para golpear, corrido bajo una atmósfera oxidante e inerte.

En el termograma (II) de la figura 5.1.2, se pueden apreciar, los picos exotérmicos debidos a la oxidación de la materia orgánica presente, que son mucho menores. Sin embargo, los picos endotérmicos por vaporización del agua y deshidroxilación, siguen apareciendo en el mismo intervalo de temperaturas con respecto al barro para moldear.

Por lo tanto , podemos considerar una composición semejante de los dos tipos de arcilla analizadas.

II.- Análisis térmico diferencial, DTA.

En las curvas de DTA, mostradas en la figura 5.1.3 y figura 5.1.4, vemos el comportamiento de las arcillas a altas temperaturas del barro para moldear y barro para golpear.

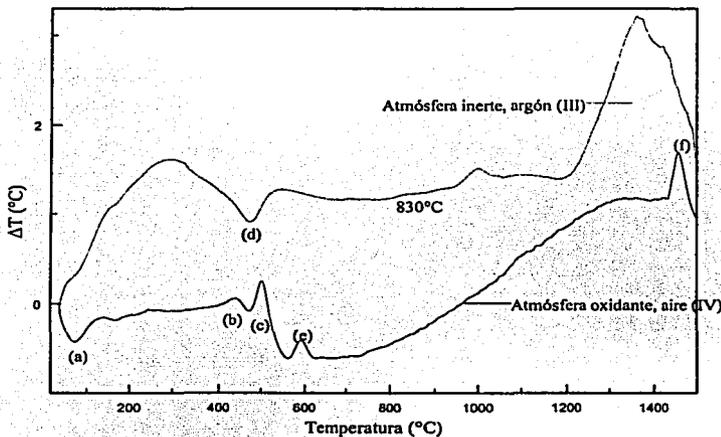


Figura 5.1.3.- Curvas de DTA, III y IV del barro para moldear, sin tratamiento térmico.

Para la corrida llevada a cabo bajo una atmósfera oxidante del barro para moldear, curva IV, se aprecian los picos (b), (c) y (e) debidos a la combustión de la materia orgánica, y un pico (f) a altas temperaturas correspondiente a el cambio de estructura de la β -tridimita con simetría hexagonal a β -cristobalita con simetría isométrica [21], cuyo máximo se presenta a 1460°C [9].

En el termograma (III), además de los picos (a) y (d) adjudicados a la pérdida de agua y de iones estructurales se aprecia la transformación polimorfa del β -cuarzo a β -tridimita, cuyo pico exotérmico se presenta como una pequeña meseta en el intervalo de 820°C a 830°C.

La pérdida de la estructura de la caolinita a silico-espínela $2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$ ocurre de 950°C a 1002°C , la cual es irreversible [2].

A temperaturas más altas de 1200°C , los feldespatos presentes comienzan a fundir, disolviéndose a sílice (SiO_2), iniciándose la fase de vitrificación de la arcilla, así como los cambios estructurales de la caolinita a mullita tipo 1:1 de 1051°C a 115°C , $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \rightarrow 2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + \text{SiO}_2$ y de caolinita a mullita tipo 3:2 de 1405°C a 1430°C , $3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$ [2].

Un comportamiento similar, se observa en las corridas de DTA, del barro para golpear tal como se muestra en la figura 5.1.4, cuyos picos exotérmicos debido a las transformaciones polimorfas de los minerales presentes a altas temperaturas, están menos definidos.

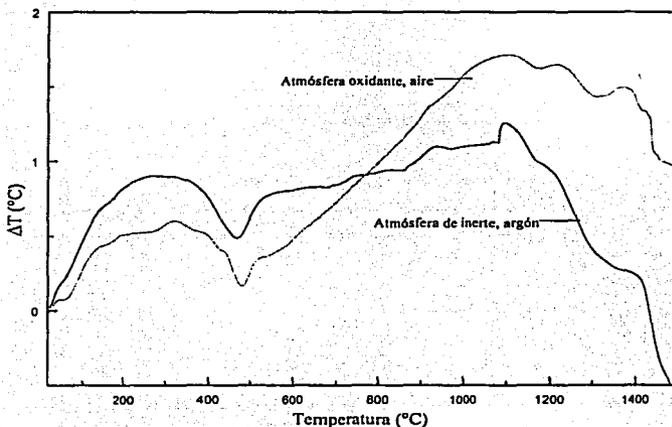


Figura 5.1.4.- Curvas del análisis térmico diferencial de las muestras de arcilla nombradas como barro para golpear (BPG).

III.- Análisis termogravimétrico, TGA.

Las curvas del análisis termogravimétrico, de las arcillas de las minas de San Lorenzo y de la Laguna, se muestran a continuación figuras 5.1.5 y 5.1.6 respectivamente.

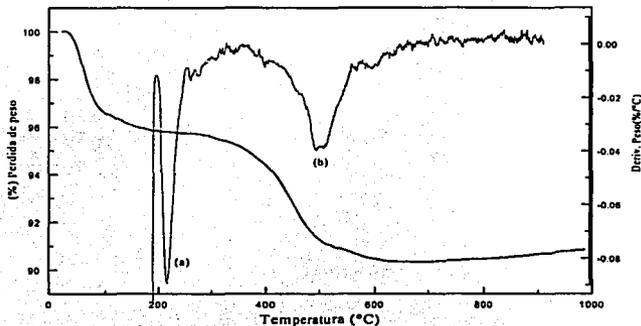


Figura 5.1.5.- Curva de análisis termogravimétrico en aire de la arcilla "barro para moldear" de las minas de San Lorenzo, muestra diferentes etapas de pérdida de peso.

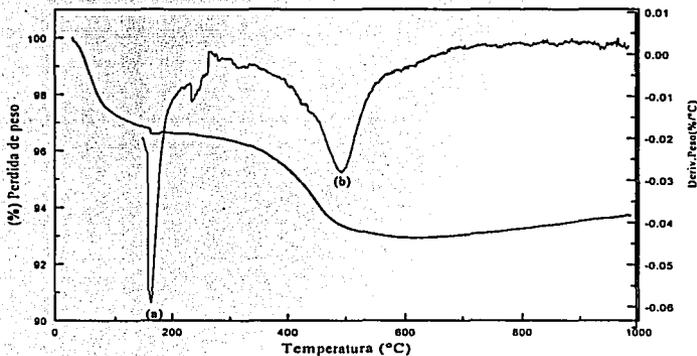


Figura 5.1.6.- Curva de análisis termogravimétrico en aire de la arcilla "barro para golpear" de las minas de La Laguna, empleada por los alfareros como desgrasante.

La curva de la figura 5.1.5, correspondiente al análisis realizado al barro para moldear, muestra tres etapas de pérdida de peso importantes; el primer proceso se da desde temperatura ambiente a 200°C, cuyo porcentaje de pérdida de peso es de aproximadamente un 4% aproximadamente que corresponde a la pérdida de agua absorbida como algunos grupos OH⁻ de los minerales presentes, derivada (a), seguido por una pérdida de peso más definida y mayor, la cual se debe a la oxidación de los componentes orgánicos contenidos en la arcilla y por la pérdida total del agua contenida y los iones OH⁻ de las estructuras minerales como la caolinita, derivada (b). En la figura 5.1.6, se aprecia una menor pérdida de peso con respecto a la pérdida de materia orgánica presente en la muestra de barro para moldear de un 4.28% a un 2.93% en el barro para golpear, razón por la cual la cantidad de materia orgánica presente ha de ser menor en el barro para golpear, así como la cantidad de minerales plásticos.

En una etapa final del calentamiento de la arcilla de 600 a 700°C, ocurre una pequeña pérdida de peso tal vez debida a la descomposición del carbonato de calcio a CaO, presente en el tipo de suelo de la zona en estudio. Así como la pérdida de CO₂, debido a la emisión de éste en forma de gas, por efecto de las reacciones de oxidación de la materia orgánica remanente en la arcilla.

A temperaturas más altas a los 700°C, no se aprecia una pérdida de peso importante, esto se debe a que a altas temperaturas solo están presentes transformaciones polimorfas de los minerales presentes tales como el β-cuarzo y la pérdida de la conformación estructural de la caolinita a 900°C.

En la tabla siguiente, tabla 4, se dan los porcentajes de pérdidas de peso para cada etapa para cada análisis termogravimétrico tanto en atmósfera oxidante como inerte.

Tabla 4.-Porciento de perdida de peso.

Muestra	Atmósfera	% Humedad	% M. orgánica
BPM	Oxidante (Aire)	3.45	4.28
BPM	Inerte (N ₂)	3.17	2.90*
BPG	Oxidante (Aire)	3.11	2.93

Nota. La cantidad de arcilla empleada fue de 20 mg.

*Menor grado de oxidación

Cabe mencionar, que las temperaturas a las cuales algunos de los minerales presentes sufren sus transformaciones polimorfas varían debido a la presencia de impurezas contenidas en la arcilla y en los minerales mismos, como el K_2O , TiO_2 entre otras.

En general, las curvas de los dos tipos de arcilla empleadas por los alfareros de Santa María Atzompa, presentan la misma tendencia de pérdida de peso, aunque hay pequeñas diferencias cuantitativas con respecto a la segunda etapa, razón por la cual un análisis más detallado a través de otras técnicas nos podrán ayudar a determinar la diferencia en composición de estas dos arcillas.

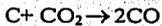
5.2.- Tratamiento térmico de arcillas.

Dado que el color que presentan las arcillas, es una característica de los procesos químicos que se llevan a cabo durante su cocción, las muestras de barro en estudio se sometieron a distintas temperaturas de calentamiento, desde $300^{\circ}C$ hasta $950^{\circ}C$ con intervalos de $50^{\circ}C$, tanto en atmósfera oxidante (aire) como en atmósfera inerte (argón). (Ver tablas de técnicas aplicadas a las de muestras en el capítulo anterior, sección 4.5)

De los tratamientos térmicos, se observó que conforme se aumenta la temperatura de cocción bajo una atmósfera oxidante, la arcilla tomaba un color naranja la cual a temperaturas superiores a $800^{\circ}C$, se tornaba de marrón a rojo (Ver apéndice D). Así, a altas temperaturas una vez eliminada toda la materia orgánica, muestras BPMOX600 a BPMOX950, el hierro presente se oxida a hierro (III). La información anterior se valida en trabajos realizados de espectrometría Mössbauer en arcillas por Aburto Sergio, Gutiérrez Salvador y Bertelle M [22,23,24,25], en los cuales se ha determinado la presencia de hierro con estado de oxidación (III) en arcillas sometidas a cocción a altas temperaturas en una mayor proporción con respecto al óxido ferroso (Fe^{2+}) tal vez presente como Wüstita, FeO .

Para las diferentes temperaturas de cocción bajo una atmósfera inerte, muestras BPMAR300 a BPMAR911, la arcilla toma un color gris claro a negro, o gris oscuro. Dado que, cuando no hay exceso de oxígeno o la duración de la cocción es insuficiente, el carbono no se quema y provoca que el hierro se encuentre en estado ferroso (Fe^{2+}), en sulfuros, carbonatos o silicatos, o en compuestos férrico-ferrosos como la magnetita (Fe_3O_4), que da origen a una arcilla gris oscuro.

La reducción del óxido férrico se lleva a cabo por la presencia de un agente reductor como el carbono presente en la materia orgánica, el cual al no oxidarse a bajas temperaturas por el proceso de la combustión, permite que éste actúe como un agente reductor, así como el monóxido de carbono (CO) generado por la incipiente combustión de la materia orgánica. En general podría pensarse en la siguiente posible secuencia de reacciones a altas temperaturas de cocción de la arcilla, por efecto del CO [21]:



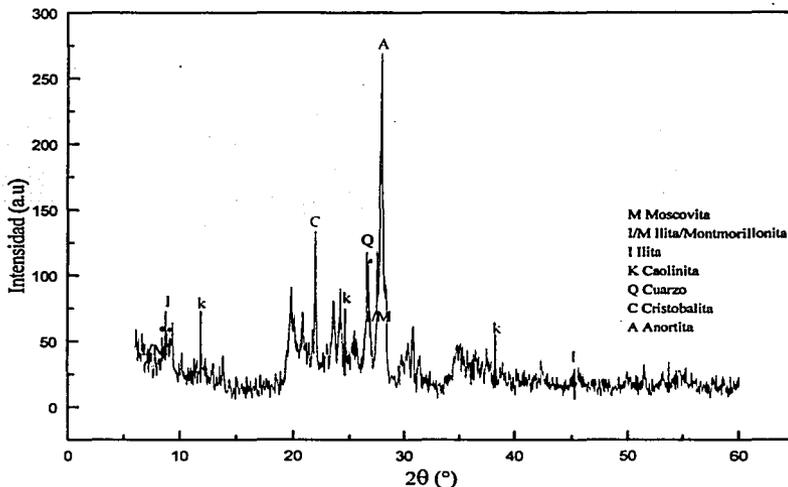
Las muestras de barro para golpear, también fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas bajo una atmósfera oxidante como inerte. En estas muestras los cambios de coloración bajo una atmósfera oxidante, para las muestras BPGOX300 a la muestra BPGOX950, presentan muy poca variación de color desde un verde olivo a bajas temperaturas hasta un color naranja claro a una temperatura de cocción de 950°C.

Con respecto a las muestras de barro para golpear tratadas térmicamente en una atmósfera inerte, argón, estas presentan un color que tiende de verde olivo que gris claro. Por lo cual los procesos de reducción son menores por una menor presencia de agentes oxidantes.

5.3.- Determinación de las fases cristalinas por difracción de rayos X.

La técnica de difracción de rayos X, como se mencionó en apartados anteriores nos permite determinar la presencia de fases cristalinas mineralógicas con respecto a las condiciones de cocción. La interpretación debe ser razonable con lo observado mediante técnicas calorimétricas, para una adecuada determinación de la composición mineralógica de las muestras.

En una primera corrida se analizó la arcilla con una baja temperatura de cocción de 300°C, que de acuerdo con los termogramas obtenidos por medio de la calorimetría diferencial de barrido, el agua de absorción a esta temperatura de calentamiento se ha perdido, evitándose las interferencias de las moléculas de agua en las señales de la muestra.



Difractograma 5.3.1.- En el difractograma de la muestra de arcilla BPMOX300, se aprecian los picos correspondientes a los minerales alcalinos como la anortita, así como de otros minerales como el cuarzo y la caolinita.

De acuerdo al difractograma 5.3.1, la muestra BPMOX300, contiene los siguientes minerales plásticos o arcillas, caolinita (K), illita (I), illita-montmorillonita (I/M) y moscovita (M), así como los minerales no plásticos como el cuarzo (Q), cristobalita (C) y anortita (A), los cuales conforme se va aumentando la temperatura de cocción modifican su estructura por pérdida de moléculas de agua fisisorbida, iones OH⁻ estructurales a bajas temperaturas como la caolinita, la illita-montmorillonita y la moscovita.

En la tabla siguiente, tabla 5, se da una relación de las distancias interplanares, así como las intensidades de las reflexiones de Bragg representativas de los minerales mayoritarios en la arcilla nombrada por los alfareros como barro para moldear, la cual nos sirvió como referencia en análisis posteriores.

Tabla 5.-Relación de distancias interplanares e intensidades, minerales arcillosos.

Minerales arcillosos	I/I ₀ (cuentas)	2θ (°)	d _{hkl} (Å)	d _{hkl} -PDF (Å)	I/I ₀ -PDF (%)
Caolinita PDF: 14-164	31.086	12.387	7.139	7.170	100
	41.807	24.696	3.601	3.579	80
	28.885	38.328	2.346	2.347	40
Illita PDF: 26-911	55.477	8.888	9.941	10.000	90
	102.340	26.638	3.343	3.340	100
	24.016	45.120	2.067	2.005	50
Illita-Montmorillonita PDF: 35-652	45.224	7.151	12.351	12.600	70
	57.209	9.061	9.751	9.500	90
	68.913	26.844	3.318	3.330	100
Moscovita PDF:25-649	55.852	8.935	9.888	9.910	60

Tabla 6.-Relación de distancias interplanares e intensidades, minerales no arcillosos

Minerales no arcillosos	I/I ₀ (cuentas)	2θ (°)	d _{hkl} (Å)	d _{hkl} -PDF (Å)	I/I ₀ -PDF (%)
Cuarzo PDF: 46-1045	100.655	26.572	3.351	3.343	100
				4.255	16
Cristobalita PDF: 39-1425	123.080	21.961	4.043	4.040	100
Anortita PDF: 14-1486	269.616	28.029	3.180	3.181	100

I.- Análisis Semicuantitativo.

Al realizar un difractograma comparativo de la muestra de diferentes arcillas sometidas a diferentes temperaturas de cocción podemos ver la influencia de la temperatura en la composición mineralógica. Para tal propósito debemos determinar si los coeficientes de absorción lineal de cada uno de los minerales mayoritarios son parecidos, de tal manera que a partir de la altura de los picos de intensidad determinemos la variación de la concentración mineralógica con la temperatura de cocción. A través de la expresión para obtener el coeficiente de absorción lineal $\mu = \rho \sum_i g_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$ en donde ρ la densidad volumétrica, g_i la fracción en peso de los elementos que conforman el mineral, y (μ/ρ) el coeficiente de atenuación másico [26], obtenemos la tabla 7, para los minerales plásticos y no plásticos mayoritarios.

Tabla 7.- Relación de los coeficientes de absorción lineal de los minerales de las arcillas.

	Fórmula mínima	PFormula (g/mol)	Densidad ρ (g/cm ³)	Coef. Abs.lineal (cm ⁻¹)
Caolinita	Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ .2H ₂ O	258.1430	2.63 a 2.00 (2.62)	80.8765
Cuarzo	SiO ₂	84.2400	2.60 a 2.65 (2.65)	173.098
Moscovita	K ₂ Al ₄ [Si ₆ Al ₂ O ₂₀](OH) ₄	260.3430	2.83	97.0339
Ilita	KAl ₂ [Si ₇ Al ₁ O ₂₀](OH) ₄	232.2630	2.60 a 2.90 (2.75)	83.9737
Anortita	Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]	244.2630	2.72 a 2.75 (2.75)	136.5399

De acuerdo a la expresión de la intensidad difractada de un mineral i en una mezcla policristalina

$$I_{hh}^i = \left[\frac{I_0 K m L \rho}{\mu} \right] F_{hh}^3 V_i$$

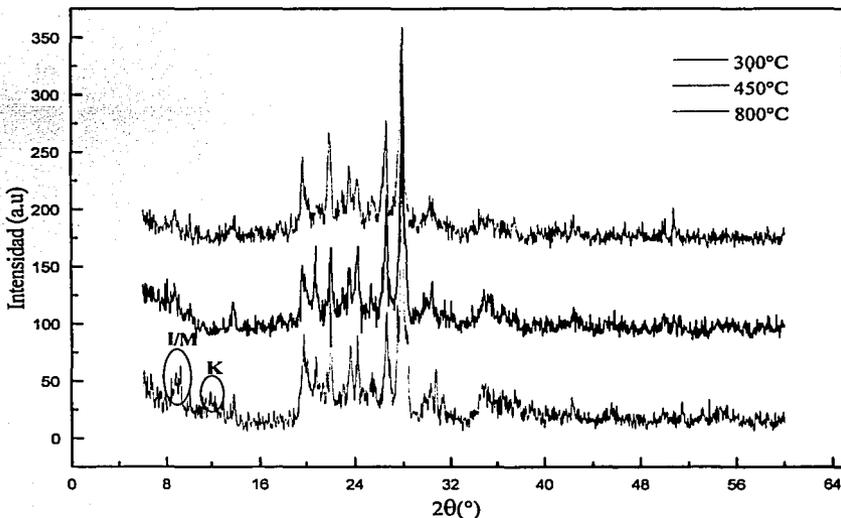
tenemos que la concentración del mineral presente es inversamente proporcional a su coeficiente de absorción lineal, por lo cual un coeficiente de absorción lineal tan alto como el de el cuarzo o la anortita en la arcilla, nos indica que tenemos mucho más de este mineral en la muestra que lo que nos indica la intensidad de los picos de intensidad difractada, dado que lo que se absorbe es mucho mayor a lo difractado $I_{hh}^i < I_0^i$.

II.- Análisis de barro para moldear con tratamiento térmico bajo una atmósfera oxidante.

Para determinar como influye la atmósfera de cocción en la composición de la arcilla, como se mencionó en apartados anteriores se procedió a llevar a cabo el tratamiento térmico bajo dos tipos de atmósfera oxidante e inerte. Del tratamiento a una atmósfera oxidante, llevada a cabo con aire, se realiza a continuación un análisis semicuantitativo de los minerales presentes.

III.- Análisis semicuantitativo de los minerales plásticos y no plásticos.

Debido a que los coeficientes de absorción de los minerales arcillosos como la caolinita, la illita y la moscovita no son muy diferentes se realizó una comparación semicuantitativa de las intensidades difractadas de estos, tal como se aprecia en el difractograma 5.3.2.

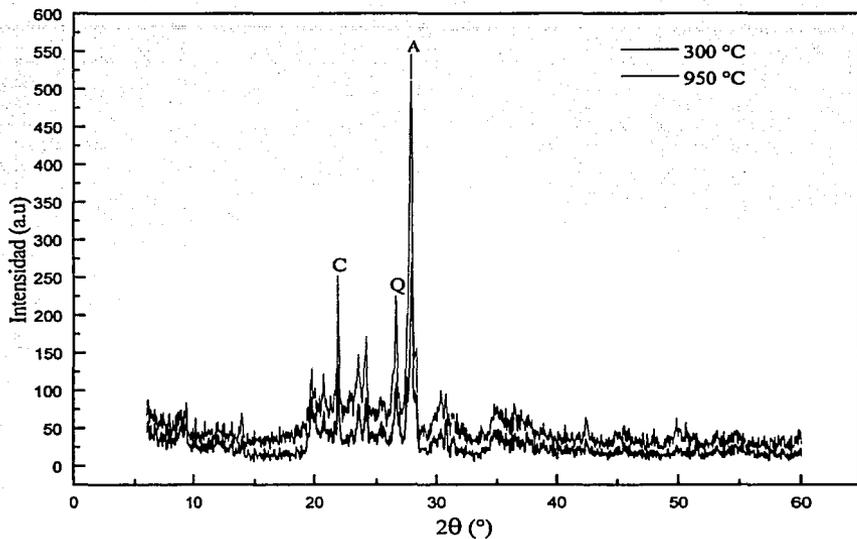


Difractograma 5.3.2.- En este difractograma comparativo de las muestras BPMOX300, BPMOX450, y BPMOX800, se observa como varía la composición mineralógica de la arcilla conforme se aumenta la temperatura de cocción bajo una atmósfera oxidante, siendo la pérdida de la estructura de la caolinita evidente desde los 450°C.

En este difractograma se observa que conforme se va aumentando la temperatura de cocción de la arcilla de 300°C hasta 800°C algunos minerales ya no se encuentran presentes. Tal es el caso de la illita y la moscovita, cuya señal en $d_{hkl} = 3.494 \text{ \AA}$ y $d_{hkl} = 9.941 \text{ \AA}$ en la muestra sometida a tratamiento térmico a 300°C va disminuyendo en intensidad de 450°C a 800°C. Esta pérdida de intensidad conforme se va aumentando la temperatura se debe a la pérdida de la estructura cristalina de la mica y la hidrómica por pérdida de moléculas de agua y grupos hidróxilo alojados en sus intercapas poliédricas. También se observa la pérdida de la caolinita en $d_{hkl} = 7.930 \text{ \AA}$, en los difractogramas a 450°C y 800°C, dado que desde los 300°C la caolinita comienza a perder moléculas de agua y iones OH, lo cual repercute en el cambio estructural de la caolinita a metacaolinita.

Conforme se va aumentando la temperatura de cocción los cambios estructurales de los minerales arcillosos, son más evidentes, tal como se muestra en las intensidades de varios de los picos de los minerales arcillosos y no plásticos mayoritarios en las muestras de barro para moldear. Así, a temperaturas más altas los minerales no arcillosos como el cuarzo, la albita y la cristobalita siguen presentes en la muestra, dado que las temperaturas a las cuales comienzan a perder su estructura o presentar cambios estructurales, como es el caso de la cristobalita cuyo punto de fusión se encuentra alrededor de los 1700°C, cambiando su estructura de β -cristobalita a un estado amorfo líquido.

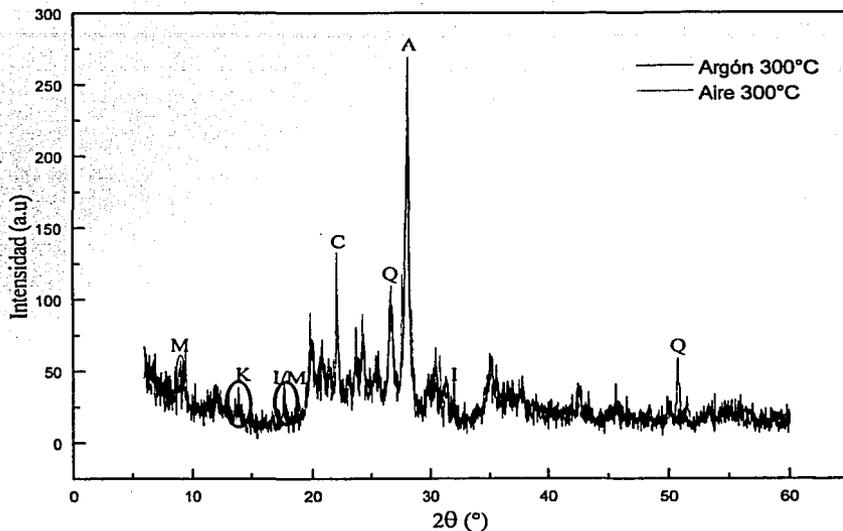
Con respecto a la anortita, esta no varía su intensidad relativa con respecto a las intensidades de los demás minerales presentes. Sin embargo a una mayor temperatura esta presenta un mayor grado de cristalinidad. Ver difractograma 5.3.4.



Diffractograma 5.3.4.- Comparación mineralógica de las arcillas BPMOX300 y BPMO950, en este se observa que los minerales no arcillosos mantienen una concentración constante durante el aumento de las temperaturas de cocción.

IV.- Análisis de barro para moldear con tratamiento térmico bajo una atmósfera inerte.

Con respecto a la arcilla “barro para moldear” en el difractograma 5.3.5, se realizó una relación de las intensidades de los picos difractados de esta arcilla tratada térmicamente bajo una atmósfera reactiva (aire) y bajo una atmósfera inerte (argón).



Difractograma 5.3.5.-Relación de intensidades de las arcillas BPMOX300 y BPMAR300

Los minerales arcillosos como la caolinita , illita, illita-montmorillonita y moscovita se encuentran presentes sin embargo la concentración de estos a una primer tratamiento a bajas temperaturas varia muy poco, tal como lo vemos en sus intensidades las cuales varían según la siguiente tabla 8 de variación de intensidades de los minerales presentes en la arcilla barro para moldear tratada térmicamente bajo una atmósfera inerte.

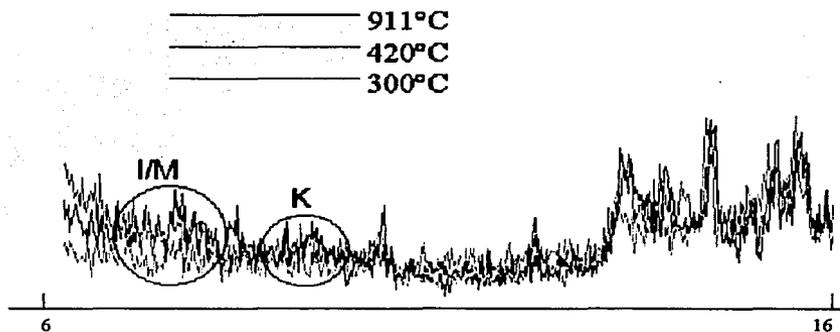
Tabla 8.- Variación de intensidades. (A) Minerales arcillosos.

Minerales arcillosos	II (a.u)	2θ (°)	d _{hkl} (Å)	Minerales arcillosos	II (a.u)	2θ (°)	d _{hkl} (Å)
Caolinita	31.086	12.387	7.139	Caolinita	31.053	12.234	7.228
BPMOX	41.807	24.696	3.601	BPMAR	75.561	24.290	3.661
Illita	55.477	8.888	9.941	Illita	45.077	8.941	9.882
BPMOX	02.340	26.638	3.343	BPMAR	43.867	31.981	2.796
Illita-Montmorillonita	45.224	7.151	12.351	Illita-Montmorillonita	47.216	7.105	12.431
BPMOX	57.209	9.061	9.751	BPMAR	43.096	9.134	9.673
	21.207	17.670	5.015		40.449	17.703	5.005
Moscovita BPMOX	55.852	8.935	9.888	Moscovita BPMAR	45.156	8.928	9.896

Continuación tabla 8. (B) Minerales no arcillosos.

Minerales no arcillosos	h	k	l	$d_{hkl}(\text{Å})$
Cuarzo BPMOX	100.655	26.572	3.351	3.351
Cuarzo BPMAR	105.488	26.572	3.351	3.351
Cristobalita BPMOX	123.080	21.961	4.043	4.043
Cristobalita BPMAR	78.233	22.068	4.024	4.024
Anortita BPMOX	268.632	27.262	3.268	3.268
Anortita BPMAR	227.578	27.962	3.188	3.188

En los siguientes difractogramas la variación de las fases cristalinas se hace más evidente, dado que la temperatura de cocción aumenta, la cual es responsable del incremento de la cinética a la cual se den los cambios de fase en las estructuras minerales. Siendo evidente, la variación en las intensidades de los minerales plásticos como la illita-montmorillonita y la caolinita a bajos ángulos, tal como se muestra en el siguiente difractograma 5.3.6 comparativo de la arcilla BPMAR300, BPMAR420 y BPMAR911, el recuadro mostrado comprende el intervalo de $2\theta = 6^\circ$ a 18° .



Difractograma 5.3.6 comparativo.- BPMAR300, BPMAR420 y BPMAR911. En este se puede apreciar la disminución en la concentración de los minerales plásticos illita-montmorillonita y caolinita, conforme aumenta la temperatura.

Por lo tanto la atmósfera de cocción en la arcilla interfiere en los procesos de oxidación de la materia orgánica presente en la muestra y en los procesos de oxido-reducción de algunos iones presentes en la muestra, como el ion férrico y ferroso presente tanto en las intercapas de las estructuras de los minerales, coordinándose con los oxígenos de la estructuras poliédricas, como impurezas en forma de FeO y Fe_2O_3 , el cual al encontrarse a una atmósfera de argón tenderá a reducirse, tal como se señaló en capítulos anteriores determina la coloración de la arcilla.

5.4.- Análisis elemental por técnicas nucleares.

De las muestras tratadas térmicamente tanto en atmósfera oxidante como reductora se aplicaron las técnicas de origen nuclear, dispersión elástica de partículas (RBS) y la emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE), las cuales dan información del análisis elemental de las muestras.

V.- Dispersión elástica de partículas, RBS.

Dado que esta técnica nos permite determinar elementos ligeros, la información que se obtiene nos permite junto con las técnicas anteriores argumentar sobre la composición química de las muestras de arcilla. Así para las muestras de barro para moldear sometidas a tratamiento térmico bajo una atmósfera oxidante e inerte se tiene la siguiente composición química elemental. Ver tablas 8 y 9 correspondiente a los resultados de RBS. Los datos de composición estequiométrica están normalizadas con respecto a la resonancia $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ para aumentar la sensibilidad y la precisión en la medición del contenido de oxígeno.

Tabla 9.- Resultados porcentuales normalizados con respecto a silicio, correspondientes a las muestras de arcilla sometida a tratamiento térmico bajo una atmósfera oxidante (aire).

Temperatura (°C)	O	Al	Si	Ca
300	200.00	72.31	92.31	8.46
400	189.23	76.92	84.62	7.69
450	175.38	76.92	84.62	7.69
500	235.38	100.00	123.08	10.77
550	193.85	107.69	92.31	10.00
600	110.77	69.23	69.23	6.92
650	186.15	76.92	100.00	10.00
700	178.46	84.62	100.00	10.00
750	155.38	76.92	92.31	9.23
800	147.69	61.54	92.31	7.69
850	155.38	76.92	81.54	9.23
900	169.23	100.00	84.62	10.00
950	143.08	76.92	80.00	7.69

Composición estequiométrica $\pm 10\%$.

De las muestras de barro para moldear de acuerdo con la información obtenida de la dispersión elástica de partículas, se obtiene que estas constan principalmente de oxígeno (O), aluminio (Al) y silicio (Si), los cuales se encuentran formando aluminosilicatos en los minerales determinados de antemano en el análisis de dispersión de rayos X.

Una consideración importante del empleo de la dispersión elástica de partículas, es la capacidad de poder determinar el tipo del feldespato presente a través de la cantidad del calcio que se encuentra en las muestras de arcilla.

Con respecto a las muestras tratadas térmicamente bajo una atmósfera inerte, la siguiente tabla nos muestra que la concentración de oxígeno, aluminio, silicio y calcio es prácticamente la misma que la de las muestras anteriores, presentándose una pequeña variación del 10% o menor la cual esta dentro de la incertidumbre de la medición de RBS. Siendo la variación del oxígeno del 24% en promedio con respecto a un 20.4% en una atmósfera oxidante.

Tabla 10.- Resultados porcentuales normalizados con respecto a silicio, correspondientes a las muestras de arcilla sometida a tratamiento térmico bajo una atmósfera inerte (argón). Composición estequiométrica $\pm 10\%$.

Temperatura (°C)	O	Al	Si	Ca
300	206.15	69.23	100.00	7.69
350	200.00	72.31	92.31	8.46
420	189.23	76.92	84.62	7.69
500	175.38	76.92	84.62	7.69
573	235.38	100.00	123.08	10.77
602	193.85	107.69	92.31	10.00
645	110.77	69.23	69.23	6.92
710	186.15	76.92	100.00	10.00
813	178.46	84.62	100.00	10.00
876	155.38	76.92	92.31	9.23
911	147.69	61.54	92.31	7.69

Por lo tanto a través del estudio realizado mediante la técnica RBS, se demuestra que las concentraciones de aluminio, silicio y calcio prácticamente no varían en los dos tipos de atmósferas trabajadas.

Cabe señalar con respecto a la variación de la concentración de oxígeno en las muestras de acuerdo a los resultados de la tabla 9 y tabla 10, se presenta una muy ligera variación conforme aumenta la temperatura de cocción de la arcilla, teóricamente se esperaría una menor concentración de oxígeno conforme se aumenta la temperatura de cocción, dada la combustión de la materia orgánica presente en la arcilla, sin embargo esto solo sería cierto para un lote homogénea de arcilla en el que se presentará constante el contenido de materia orgánica como de minerales arcillosos y no arcillosos.

VI.- Emisión de rayos X inducida por partículas, PIXE.

Dado que con la emisión de rayos X inducida por partículas se puede determinar elementos con peso atómico mayor a once, es posible determinar al igual que en RBS silicio, oxígeno, aluminio y calcio, pero también se puede determinar elementos más pesados a estos como metales de transición como titanio y hierro. De este análisis se muestran las tablas de las muestras tratadas bajo una atmósfera oxidante y reductora, en

las cuales los rayos X se normalizaron con respecto al silicio dado que este es el elemento que se encuentra en mayor proporción en las muestras.

Tabla 11.-Muestras tratadas térmicamente bajo una atmósfera oxidante (Oxígeno). Rayos X normalizados obtenidos de los espectros PIXE.

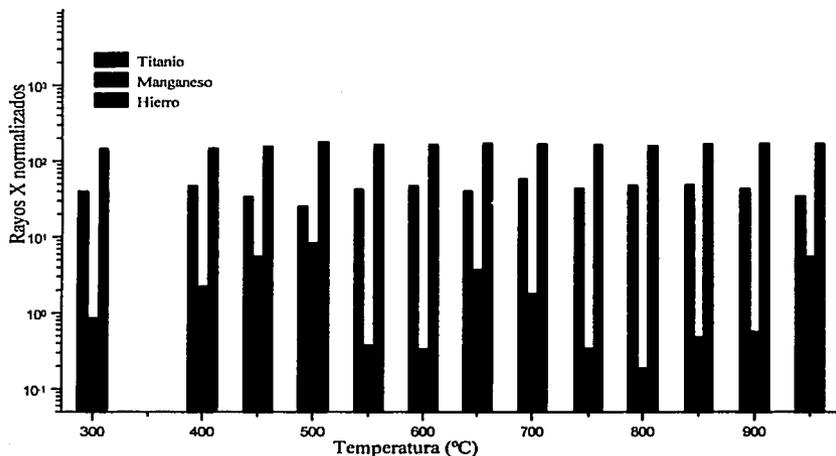
Temperatura (°C)	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe
300	1383.54	8331.33	50.97	787.26	772.39	41.06	0.88	149.73
400	1373.16	8482.46	107.19	827.37	719.47	48.60	2.28	152.28
450	1393.94	8509.85	98.67	821.97	745.83	34.66	5.68	160.23
500	1369.16	8659.47	45.89	796.63	768.42	26.21	8.53	182.63
550	1406.67	8828.46	56.67	849.62	762.31	43.46	0.38	168.46
600	1382.05	8727.84	50.45	860.23	802.27	48.75	0.34	169.89
650	1895.86	8983.62	318.97	878.62	824.83	41.03	3.79	175.52
700	1432.73	8980.45	92.27	869.32	832.95	59.09	1.82	171.82
750	1353.16	9011.93	50.00	867.02	810.53	44.56	0.35	168.25
800	1387.88	9002.88	57.31	831.54	827.12	49.23	0.19	163.27
850	1517.05	9128.03	64.43	893.61	798.03	49.51	0.49	170.82
900	1572.67	8930.58	119.30	873.37	791.05	44.42	0.58	175.00
950	1434.17	9150.00	99.33	892.00	841.83	35.17	5.67	174.00

Tabla 12.-Muestras de arcilla tratadas térmicamente bajo una atmósfera reductora (Argón). Rayos X normalizados obtenidos de los espectros PIXE.

Temperatura (°C)	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe
300	1308.11	8456.23	102.26	908.87	871.89	34.15	7.74	182.26
350	1363.60	8627.60	76.20	810.60	741.40	39.00	6.00	163.20
420	1360.15	8790.13	86.84	872.39	893.42	54.48	0.18	181.90
500	1388.85	8717.83	69.27	853.18	797.13	44.90	1.59	167.68
573	1283.75	8725.13	21.00	823.63	777.75	33.00	6.50	165.88
602	1342.15	8449.68	85.81	836.34	760.00	45.16	1.51	164.30
645	1415.43	9483.86	60.00	907.43	845.57	24.14	0.14	187.14
710	1463.18	8522.73	100.68	865.00	845.68	53.86	0.23	170.00
813	1474.48	8686.90	103.10	866.90	800.69	54.14	5.52	148.97
876	1383.26	8933.49	65.35	871.40	900.23	44.88	2.79	175.58
911	1479.77	8979.07	54.88	903.72	869.30	53.72	3.49	177.44

De las tablas anteriores obtenidas a través de PIXE, vemos que la composición química de las muestras son muy similares. Sin embargo los metales como el titanio (Ti), manganeso (Mn) y hierro (Fe) presentan variaciones conforme se realizaron las

mediciones de las muestras, lo cual se debe a la distribución mineralógica en las muestras de arcilla y a su inhomogeneidad, tal como se aprecia en la gráfica 5.4 VI.



Gráfica 5.4 VI.- Análisis elemental de las muestras de arcilla BPMOX tratadas térmicamente a distintas temperaturas. Los rayos se encuentran normalizados con respecto a la señal del silicio.

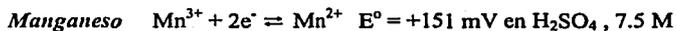
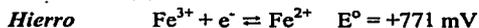
5.5.- Voltamperometría cíclica.

De acuerdo a estudios realizados con Espectroscopía Mössbauer en piezas cerámicas antiguas, se ha determinado que la relación de hierro presente bajo las formas de férrico y ferroso (Fe^{3+}/Fe^{2+}), arrojan información importante sobre las técnicas de cocción de las arcillas; es decir, la atmósfera a la cual esta se sometió durante la cocción.

Sin embargo, surge una importante interrogante, -¿Cuál es la cinética de estos procesos de óxido-reducción durante la cocción de la cerámica?-, por esta razón se hace necesario aplicar otras herramientas de análisis como la voltamperometría cíclica, empleando electrodos electroactivos de pasta de carbón, los cuales se han empleado en el estudio de procesos electroquímicos de diversos minerales como la calcopirita (CuFS_2), y de minerales conductores como la galena (PbS), entre otros [20, 27, 28].

Así, dado que a través de voltamperometría cíclica, se obtiene información de los procesos electroquímicos (estados de oxidación-reducción), de los iones presentes en la arcilla que pueden influir en la coloración al presentarse en distintos estados de oxidación; por medio de la voltamperometría cíclica se pueden determinar los estados de oxidación, cinética, de los iones presentes en las arcillas tales como el hierro, manganeso y titanio, distribuidos aleatoriamente en la arcilla, tal como lo muestran los resultados de la técnica de Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE). Ver resultados de análisis elemental por técnicas nucleares en la sección 5.4.VI.

Cuyos posibles cambios de estados de oxidación a presentar serían:



De las primeras corridas realizadas, *corridas prueba*, a pesar de que estos electrodos presentan una alta resistencia y una alta estabilidad en sistemas de flujo, se presenta el problema de una alta impedancia, así como una falta de homogeneidad de la pasta obtenida, provocando una baja reproducibilidad en las corridas voltamperométricas.

Tal como se muestra en las curvas voltamperométricas de las muestras de "barro para moldear" tratadas térmicamente a 300°C, corridas a un potencial anódico de 800mV a una velocidad de 20mV por segundo, empleando como electrolito soporte una solución de HCl =1M.

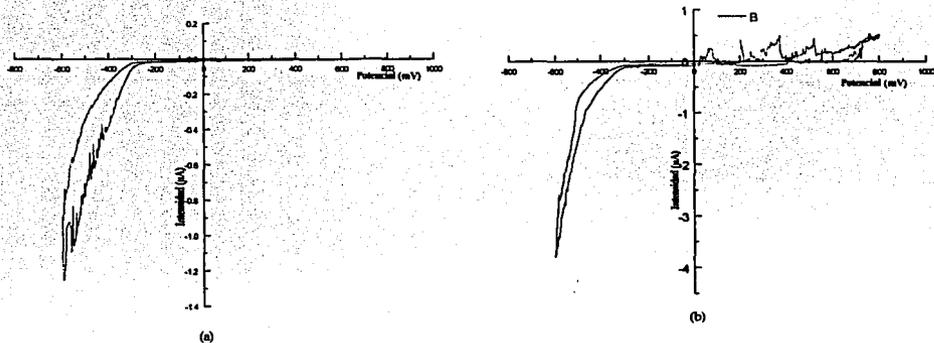


Figura 5.5.1.-Curvas voltamperométricas de las muestra BPMOX300, corridas bajo las mismas condiciones. Potencial inicial 20 mV/s, barrido anódico de 800 mV a - 600 mV, electrolito soporte empleado ácido clorhídrico 1M.

De los voltamperogramas anteriores podemos ver que no hay una buena reproducibilidad de las corridas debido a varios factores, como la falta de homogeneidad de la pasta, así como a una alta resistencia en está; por lo cual se procedió a modificarla, realizando una mejor molienda y mezclado de los constituyentes, así como agregar una mayor cantidad de grafito, para disminuir la impedancia observada. Cabe señalar que las corridas realizadas empleando como electrolito soporte el ácido sulfúrico presentaron el mismo comportamiento.

De las curvas de voltamperometría cíclica con la pasta del electrodo CPE-Arcilla modificado, se obtuvieron, las siguientes curvas cuya reproducibilidad es mayor que en las *corridas prueba*.

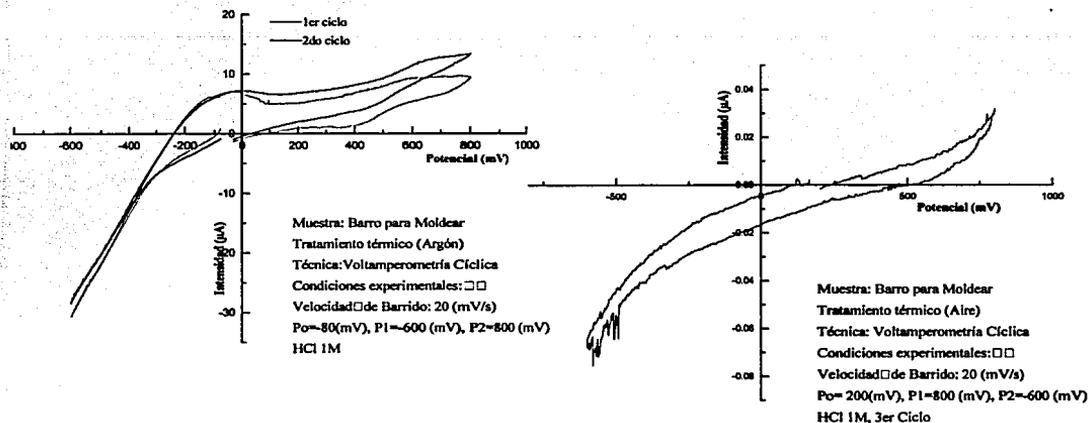


Figura 5.5.2.- Corridos de voltamperométricas cíclicas, tanto en un barrido anódico como catódico de las muestras de arcillas tratadas térmicamente bajo una atmósfera oxidante e inerte a una temperatura de 300°C.

Cabe señalar que aún modificado el electrodo CPE-Arcilla, los problemas anteriores de impedancia se siguieron presentando, tal como se observa en los voltamperogramas, en los cuales se tienen valores de intensidad en 1×10^{-8} amperios (A).

Razón por la cual consideramos que se debe seguir trabajando en este punto, de tal manera que al librar este problema de impedancia se obtengan los potenciales de óxido reducción que prevalecen en cada etapa de cocción, y por ende que le confieren el color a la cerámica u arcilla.

5.6.- Correlación del proceso de análisis a las urnas zapotecas.

Para confrontar el problema de autenticidad de piezas cerámicas, se pretende distinguir a través del proceso de análisis aplicado a las muestras de arcilla de la localidad de Santa María Atzompa, piezas falsas de auténticas de las urnas zapotecas pertenecientes a la colección Rickards del Museo Real de Ontario, Toronto Canadá, dado que en tiempos antiguos algunas piezas falsas pudieron ser puestas en los mismos recintos o mezcladas con piezas originales y vendidas como una colección.

Las urnas zapotecas en estudio, se encontraron en su mayoría en contextos funerarios (tumbas) en los Valles Centrales de Oaxaca, al suréste del país [29]. La serie de urnas en estudio consta de veintitrés piezas de las cuales se analizaron pequeños tiestos extraídos, algunas de las piezas analizadas se muestran a continuación en la figura 5.6.1.



Figura 5.6.1.- Urnas zapotecas de la colección Rickards del Museo Real de Ontario. Las piezas mostradas corresponden a la muestra 2, 16 y 5 de acuerdo al registro de termoluminiscencia llevado a cabo en la U.N.A.M.

Análisis anteriores de termoluminiscencia realizados a las urnas zapotecas de la colección Rickards, por Shaplin [30] y posteriormente por Luz Lazos en la Universidad Nacional Autónoma de México, muestran un conjunto de urnas falsas y otras al parecer auténticas, de acuerdo a los resultados obtenidos por dicha técnica. Ver tabla 13. "Relación Muestras Museo Real de Ontario, Toronto, Canadá".

De acuerdo a la tabla 13, las piezas catalogadas como falsas deben de tener una respuesta a la radiación ionizante mucho menor que aquellas se designaron como auténticas, es decir presentan una respuesta termoluminiscente muy pequeña, lo cual indica que su antigüedad es menor y por ende se catalogan como falsificaciones.

Tabla 13.- Relación de muestras de las urnas zapotecas de la colección Rickards del Museo Real de Ontario.

ROM locación	Tamaño (cm)	Provincia reportada	Descripción	TL Shaplin	TL UNAM
lab table	29			Falsa	MT 1 (falsificación)
lab table	20.5x18.5	Lachigola, Dist. de Tlacolula		Falsa	MT 2 (falsificación)
lab table	31x34	Ocollán		Falsa	MT 3 (falsificación)
lab table	37			Falsa	MT 4 (falsificación)
lab table	28.5x38	Sn. J Guelavia, D. Tlacolula	Brasero	Falsa	MT 5 (falsificación)
	23				MT 6 (falsificación)
ROM edu.					MT 7
SAR 307	36x26				MT 8
drw. 407	10	Tlacolula			MT 9
drw. 406.003	6.5	Zimatlán			MT 10
drw. S.406.006	16.5				MT 11
drw. S.406.003	14	La Mixteca, Oaxaca	Figura de jaguar		MT 12
drw. S.406.	18	Sta Cruz Mixtepec, D. Ocollán	Cabeza de jaguar		MT 13
drw. 406	15	Jalapa, dist. Tehuantepec	Figura		MT 14
drw.406.013	11	Dist. del centro	Silbato		MT 15
drw. 404.013	18				MT 16
drw. S.406.013	13	Dist. de Tlacolula	Fragmento parte superior urna		MT 17
drw. 406.013	16		Fragmento		MT 18
drw. 406.013	9		Pequeño tuesto		MT 19
drw. 406.013	19				MT 20
drw. 406.013	14		Animal pigmento blanco/rojo		MT 21
drw. S.406.013	12.5	Tlacolula, Dist. Tlacolula	Vasija, garra de Jaguar		MT 22
drw. S.406.013	9x29	Zaachila, Dist. de Zimatlán	Base de urna		MT 23

Información proporcionada por Adam Sellen [29].

El análisis mineralógico a través de la difracción de rayos X de las urnas zapotecas, muestra la siguiente composición:

Tabla 14.- Relación mineralógica de las muestras del Museo Real de Ontario

Muestra (MT)	Moscovi- ta	Cuarzo	Albita	Montmo- rillonita	Cristoba- lita	Calcita	Anorto- clasa
1,3,5,7,8,11,15,23	05%	25%	70%				
2,12,16,23	Trazas	15%	20%	05%	25%		
4,6,10,17,18,19,21	05%	70%					25%
9,22	10%	35%	35%				
13	Trazas	35%	30%			20%	
14	Trazas	30%	35%		20%		
20		65%			05%	05%	25%

MT2 PbO 30%, Horblenda 05%

MT13 Fase amorfa

MT14 Fase amorfa, Estisovita 15%,

Del análisis anterior, se aprecia que la composición mineralógica de algunas muestras del museo, es parecida a la composición de la arcilla de Atzompa, al estar constituida fundamentalmente de minerales característicos de rocas ígneas, tales como el cuarzo, los feldspatos como anortita y anortoclasa, las micas como illita-montmorillonita y moscovita, etc. Ver Tabla 15.

Tabla 15.- Relación mineralógica de las muestras del Museo Real de Ontario y la arcilla "Barro para moldear" de las minas de San Lorenzo.

Muestras	Mosco- vita	Cuarzo	Albita	Anortita	Montmo- rillonita	Cristoba- lita	Calcita	Anorto- clasa
MT1-MT23	Trazas	✓	✓	-	Trazas	✓	Trazas	✓
BPM	✓	✓	-	✓	-	✓	-	-

- Minerales no determinados a través de la técnica de difracción de rayos X.

Esta información se complementa con el análisis químico elemental a través de la técnica PIXE, cuyas muestras fueron extraídas del interior de las urnas, empleando así una cantidad muy pequeña, y trabajando con una mezcla homogénea. Los resultados

mostrados en la tabla 16, se encuentran normalizados con respecto a la señal de hierro (Fe), presente en la muestra MT6, la cual se observó con mayor intensidad.

Siendo, los elementos que se encuentran en una mayor porcentaje el calcio, titanio, manganeso, cobre, cinc y estroncio, además de presentarse en trazas circonio y plomo en algunas muestras.

Tabla 16.- Rayos X normalizados porcentuales con respecto a hierro (Fe).

Muestra	Ca (%)	Ti (%)	Mn (%)	Cu (%)	Zn (%)	Sr (%)	Zr (%)	Pb (%)
MT1	1.00	2.25	1.40	0.16	0.38	1.03	0.00	0.00
MT2	0.45	2.30	2.28	0.07	0.20	0.35	0.00	0.00
MT3	0.96	2.35	1.18	0.17	0.57	0.85	0.06	0.27
MT4	0.71	2.17	5.26	0.06	0.41	0.25	0.05	0.00
MT5	0.51	1.78	0.58	0.16	0.18	0.46	0.01	0.00
MT6	0.19	1.91	1.29	0.06	0.22	0.12	0.02	0.00
MT7	0.22	0.67	0.31	0.02	0.14	0.26	0.03	0.00
MT8	0.14	0.37	0.19	0.02	0.05	0.13	0.01	0.00
MT9	0.02	0.09	0.19	0.03	0.04	0.03	0.00	0.00
MT10	0.01	0.08	0.13	0.08	0.02	0.01	0.00	0.00
MT11	0.08	0.11	0.06	0.02	0.06	0.03	0.00	0.03
MT12	0.30	0.52	0.39	0.02	0.19	0.04	0.02	0.00
MT13	0.50	0.78	0.33	0.03	0.10	0.13	0.01	0.04
MT14	0.17	0.46	0.18	0.02	0.11	0.12	0.00	0.01
MT15	0.09	0.48	0.43	0.02	0.13	0.04	0.00	0.00
MT16	0.15	0.34	0.24	0.02	0.06	0.12	0.00	0.06
MT17	0.10	0.42	0.64	0.03	0.06	0.04	0.00	0.01
MT18	0.11	0.29	0.29	0.01	0.08	0.03	0.00	0.00
MT19	0.75	0.01	0.26	0.03	0.04	0.07	0.00	0.00
MT20	0.15	0.19	0.24	0.00	0.03	0.02	0.01	0.00
MT21	0.08	0.61	0.69	0.01	0.08	0.04	0.03	0.00
MT22	1.02	0.03	0.47	0.05	0.07	0.12	0.00	0.62
MT23	0.10	0.31	0.10	0.02	0.05	0.05	0.00	0.01

A través de un análisis comparativo de los resultados obtenidos por la técnica de difracción de rayos X y PIXE, de las muestras de arcilla de Atzompa y las urnas zapotecas, podemos ver que la composición mineralógica corresponde a el mismo tipo de suelo. Es decir, a un tipo de suelo moderadamente ácido cuya composición fundamental son minerales de rocas ígneas tales como el cuarzo, moscovita, albita, entre otros.

En el siguiente difractograma, figura 5.6.2, se aprecia la correspondencia entre los picos de los minerales en común de la arcilla BPM911 de Atzompa y la de una muestra de una urna zapoteca MT5, la cual de acuerdo al análisis realizado por termoluminiscencia por Shaplin [30] y posteriormente por Luz Lazos (Instituto de Investigaciones Antropológicas, U.N.A.M), corresponde a una pieza falsa.

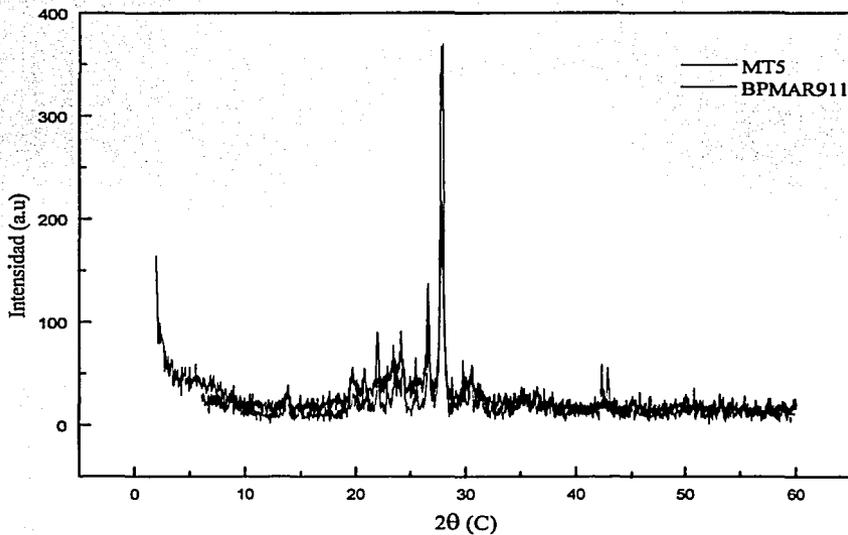


Figura 5.6.2.- Relación de intensidades y desplazamientos de las urnas zapotecas del Museo Real de Ontario y las arcillas de la mina San Lorenzo, en Santa María Atzompa, Oaxaca.

Así, a bajos ángulos las intensidades así como los desplazamientos de caolinita, cristobalita, cuarzo y albita principalmente son muy parecidas, siendo así la proporción mineralógica similar de acuerdo al tratamiento semicuantitativo realizado en la sección 5.3.-1.

Por lo tanto a través de la difracción de rayos X, así como del análisis químico elemental por las técnicas de origen nuclear como RBS y PIXE, podemos determinar una misma procedencia de las arcillas empleadas en la manufactura de las piezas, sin embargo este análisis tiene que validarse de otras técnicas como lo es la termoluminiscencia para determinar sin lugar a dudas la autenticidad.

Discusión.

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante las técnicas calorimétricas realizadas a las muestras de arcilla colectadas durante el estudio de campo; es decir, las muestras etiquetadas como barro para moldear y barro para golpear, de la localidad de Santa María Atzompa; se determinó que la cantidad de materia orgánica presente en éstas es muy parecida, presentándose ligeras variaciones, tal como se determinó a través del análisis termogravimétrico en el cual las variaciones de peso por pérdida de materia orgánica, y por ende, la cantidad de ésta, es de aproximadamente un 2% en peso.

Por lo tanto, la variación en el contenido de materia orgánica en los diferentes tipos de arcilla le confieren a ésta diferentes grados de porosidad. Así, a un mayor porcentaje de materia orgánica pérdida, la cerámica va a presentar una mayor porosidad. También, este mismo excedente de materia orgánica en el barro para moldear con respecto al barro para golpear, va a permitir que la arcilla, al ser tratada térmicamente bajo una atmósfera oxidante, tome un color oscuro por efecto de una mayor cantidad de un agente reductor como lo es el CO.

Con respecto a la respuesta térmica de los dos tipos de arcilla, se encontró una similitud en el intervalo de altas temperaturas, ya que a 830°C y 1460°C se observaron picos exotérmicos que se pueden adjudicar a los cambios estructurales: caolinita a metacaolinita [2] y β -tridimita a β -cristobalita [9].

Del análisis mineralógico a través de la técnica de difracción de rayos X, del barro para moldear, se determinó que éste se encuentra conformado esencialmente por cuarzo, micas y feldspatos. Como dentro de los feldspatos se puede tener albita o anortita, la determinación por anortita se fundamenta en la información aportada por las técnicas de origen nuclear, al encontrarse que las muestras estudiadas tienen un gran porcentaje de calcio.

De los minerales presentes a bajas temperaturas de cocción, se infirió a través de difracción de rayos X que su composición mineralógica, esta constituida por minerales plásticos y no plásticos de los cuales los minerales plásticos como la ilita-montmorillonita, caolinita y moscovita varían su composición en la arcilla al aumentar su temperatura de cocción, tal como se observó en la moscovita que presenta cambios estructurales por perdida de moléculas de agua desde 450°C. Cabe señalar que para corroborar los resultados obtenidos a través de la difracción de rayos X es necesario realizar un análisis químico que nos permita determinar la presencia de los minerales plásticos como la montmorillonita, tal y como se reporta en el trabajo de Rafael Jiménez, "*Electrodos modificados con arcillas mexicanas*" [31]. Ver anexo E.

Así, de la difracción de rayos X de las distintas etapas de cocción de la arcilla, se determinó que desde temperatura ambiente hasta los 450°C los minerales de arcilla no presentan cambios estructurales, siendo los cambios estructurales, los procesos de intercambio iónico, así como cambios de estados de óxido-reducción en las estructuras cristalinas presentes a temperaturas desde los 450°C, los que determinan la coloración y dureza de las piezas cerámicas. Prevaleciendo en las arcillas sometidas a cocción de 800°C a 850°C los minerales anortita y cuarzo.

Del análisis difractométrico realizado tanto en las arcillas de Santa María Atzompa como en las urnas zapotecas de la colección Rickards del Museo Real de Ontario, se determinó que la composición mineralógica es muy parecida, es decir corresponde al mismo tipo de especies mineralógicas. Tanto en las arcillas de Atzompa como en las urnas zapotecas se determinó la presencia de anortita a través de los análisis realizados por técnicas nucleares que indican un porcentaje importante de calcio. Lo cual sugiere la misma procedencia de suelos de origen eruptivo, sin embargo este parámetro de determinación de autenticidad de las cerámicas arqueológicas es incompleto si no se hace uso de otras técnicas de fechamiento como la técnica de termoluminiscencia, u otras.

Uno de los puntos de gran interés a resolver con respecto a la coloración de la cerámica color gris oscuro (cerámica gris), dado que algunas de las urnas zapotecas pertenecientes a colecciones de museos son de este tipo, fue determinar bajo que condiciones de cocción y que procesos químicos determinan esta propiedad. De los análisis realizados, se determinó que una atmósfera de cocción inerte, así como una arcilla rica en materia orgánica permitían que se llevaran a cabo los procesos de oxidación-reducción de los iones hierro, titanio y manganeso, para dar lugar a dicha coloración.

De acuerdo a lo anterior se implementó al proceso de análisis de las arcillas, el estudio electroquímico a través de la voltamperometría cíclica, dado que esta técnica nos proporciona información con respecto a los potenciales de oxidación-reducción de los iones que se encuentran en las arcillas y por ende podríamos determinar la cinética de estos procesos con respecto a la temperatura de cocción a la cual previamente fueron sometidas. Sin embargo los efectos de una alta resistencia en el electrodo de pasta de carbón-arcilla son una variable a controlar, ya que ésta al ser muy no permite que se lleven a cabo los cambios de estados de oxidación de los iones presentes en el CPE-arcilla.

Conclusiones.

Del estudio realizado a la arcilla empleada por los alfareros en la localidad de Santa María Atzompa, pueblo con tradición alfarera en el estado de Oaxaca, así como de las muestras arqueológicas de urnas zapotecas proporcionadas por el Museo Real de Ontario en Toronto Canadá, se determina que:

- La coloración de la arcilla, está en función de las temperaturas de cocción, el tipo de atmósfera empleada y los procesos de óxido-reducción presentes durante la cocción. Así, con respecto a la coloración que presentan los tiestos arqueológicos, podemos inferir que estos fueron sometidos a distintas atmósferas de cocción, dado que algunos de estos presentan un color marrón, independiente de los pigmentos que contiene la muestra, pigmentos que tal vez fueron aplicados después de la cocción de la pieza cerámica, así como un color gris oscuro. Por lo tanto, acorde a nuestro método de análisis, se concluye que los tiestos sometidos a cocción bajo una atmósfera inerte son los que presentan una coloración oscura y aquellos sometidos a una atmósfera oxidante, una coloración marrón debida a una mayor cantidad del ion férrico. Lo cual esta de acuerdo con los resultados reportados de análisis por espectroscopia Mössbauer [22-24].
- La correlación de los resultados obtenidos sobre la composición mineralógica, condiciones de cocción, contenido orgánico y análisis químico de las arcillas de Santa María Atzompa con el análisis mineralógico, químico y termoluminiscente de las urnas zapotecas no se contraponen con la propuesta de que estas muestras pueden provenir de la misma localidad.
- Por lo tanto, el modelo planteado de análisis para la determinación de procedencia en piezas cerámicas tanto actuales como de piezas arqueológicas, debe de valerse tanto de su caracterización química, su comportamiento térmico, y su análisis termoluminiscente, como de la cerámica de una localidad cercana al sitio arqueológico de donde provengan las piezas arqueológicas a validar.

Bibliografía.

- [1] Bellan Philippe. <http://www.insa-tlse.fr/~jacobs/pharaons/piramide.htm>. "Las pirámides de Nubia".
- [2] Pérez Arantegui, Josefina. ARQUEOMETRÍA Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ARQUEOLÓGICOS. Cuadernos del Instituto Aragonés de Arqueología IV. Teruel, 1996.
- [3] Piña Chan Roman. A GUIDE TO MEXICAN ARQUEOLOGY. Segunda Edición. Editorial Minutiae Mexicana, S.A. de C.V. México, 1992.
- [4] Programas Santa Clara S.A. © Copyright 1998-2001. Hecho el depósito que marca la Ley 11723. <http://www.contenidos.com/arte/zapoteca/zapoteca.htm>
- [5] Artes e Historia ©, Foro Virtual de cultura Mexicana. <http://www.arts-history.mx/montealban/artema.html>
- [6] Hendy Jean ClareAtzompa: A POTTERY PRODUCING VILLAGE OF SOUTHERN MEXICO IN THE MID-1950'S. Publication in anthropology. Nashville Tennessee. N.40 49-87 (1992).
- [7] Hurlbut, Jr Cornelius. S. MANUAL DE MINERALOGÍA DE DANA. Segunda edición. Editorial Reverté. Barcelona, 1981.
- [8] Betejtin, A. CURSO DE MINERALOGÍA. Segunda Edición. Editorial Mir. Moscú. (1970).
- [9] Deer, W.A. AN INTRODUCTION TO THE FORMING MINERALS. Longman Scientific & Technical. Copublished in the United State with Wiley & Sons Inc. Sixteenth Impression. New York, 1989.
- [10] Sorrell Charles A. A GUIDE TO FIELD IDENTIFICATION ROCKS AND MINERALS. Golden Books Publishing Company. New York., 1973.
- [11] Avgustinik, A.I. CERÁMICA. Editorial Reverté, S.A. España. (1983).
- [12] Skoog, Douglas A. ANÁLISIS INSTRUMENTAL. Cuarta edición. Mc Graw-Hill. México., 1994.
- [13] Du Pont Instruments. THERMAL ANALYSIS SYSTEM. 9900. MANUAL DE OPERACION. Módulo: Calorimetría diferencial de barrido DSC. U.S.A., 1987.
- [14] Du Pont Instruments. THERMAL ANALYSIS SYSTEM. 9900. MANUAL DE OPERACION. Módulo: Análisis térmico diferencial DTA. U.S.A., 1987.

- [15] Bucio Galindo Lauro. Calculo de las Contribuciones a las Intensidades de los Haces de Rayos X por un Sólido Cristalino en Polvo por Técnicas Difractométricas en Oxidos Cerámicos. U.N.A.M. México., 1994.
- [16] Demortier, Guy. ESSENTIAL OF PIXE & RBS FOR ARCHAEOLOGICAL PURPOSES; ON APPLICATIONS OF ION BEAM ANALYSIS TECHNIQUES TO ARTS AND ARCHEOMETRY. Universidad de Sevilla. Sevilla, 1997.
- [17] Ruvalcaba Sil José Luis. Análisis Elemental Cuantitativo Mediante Técnicas Nucleares de Piezas Arqueológicas. Facultad de Ciencias. U.N.A.M. México., 1993.
- [18] Charles Evans. <http://www.eaglabs.com/cai/rbstheo/intro.htm>. Copyright © 1995-2000 Charles Evans & Associates.
- [19] Tesmer J.R., Nastassi M. Eds. HANDBOOK OF MORDEN ION BEAN MATERIAL ANALYSIS MATERIALS. Research society, Pittsburgh, 1995.
- [20] Bond, A.M., Scholz, F. "Field-bases identification of minerals using a battery-operated electrochemical measuring system with mechanical transfer of the solid to a graphite electrode". Journal of Geochemical Exploration. 42, 227-235 (1992).
- [21] Rosenqvist, Terkel. FUNDAMENTOS DE METALURGIA EXTRACTIVA. Editorial Limusa. México, 1987.
- [22] Aburto Sergio., Gómez Raúl. "Estudios de cerámicas mesoamericanas por medio de espectroscopia Mössbauer". XV Mesa Redonda. Simposium de Arqueología e Historia. Tomo III. 131 -140. México, 1997.
- [23] Aburto Sergio., Gómez Raúl. "Uso de la espectrometría Mössbauer en el estudio de cerámicas antiguas". Notas Antropológicas. 1/12 83-93. U.N.A.M. México, 1974.
- [24] Aburto Sergio., Jiménez, M. " Archaeological ceramics; analysis of technologies by Mössbauer spectroscopy". Hyperfine Interactions. 66, 3-10 (1991).
- [25] Bertelle, M., Calogero, S. "Firing techniques of the impasti from the protohistoric site of Concordia Sagittaria (Venice)". Journal of Archaeological Science. 28, 197-211 (2001).
- [26] Ibers James A. Hamilton Walter C. INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY. The international union of crystallography. Volumen IV. Birmingham, England, 1974.

- [27] Lázaro, Isabel., Martínez Medina Norma. "The use of carbon paste electrodes with non-conducting binder for the study of minerals: chalcopyrite". *Hydrometallurgy*. **38**, 277-287 (1995).
- [28] Price, D.W., Warren, G.W. "The influence of silver ion on the electrochemical response of chalcopyrite and other mineral sulfide electrodes in sulfuric acid". *Hydrometallurgy*. **15**, 303-324 (1986).
- [29] Sellen Adam, Litvak King Jaime. "How to spot a fake. Preliminary results for an authenticity study on zapotec urns from the Rickards collection at the Royal Ontario Museum". Artículo por publicar.
- [30] Shaplin, P.D. "Thermoluminescence and style in the authentication of ceramic sculpture from Oaxaca, Mexico". *Archaeometry*. **20/1** 47-54 (1978).
- [31] Jiménez Acevedo Rafael. Electroodos Modificados con Arcillas Mexicanas. Facultad de Química. U.N.A.M. México., 1988.
- [32] Rice, Prudence M. POTTERY ANALYSIS. A SOURCEBOOK. The University of Chicago Press. U.S.A., 1987.
- [33] Rosenqvist, Terkel. FUNDAMENTOS DE METALURGIA EXTRACTIVA. Editorial Limusa. México, 1987.
- [34] Ahlberg, E., Ásbjörnsson, J. "Carbon paste in mineral processing: an electrochemical study of galena". *Hydrometallurgy*. **34/** 171-185 (1993).
- [35] Albertús, F., Llerena A. "A PVC-graphite electrode for electroanalytical use. Preparation and some applications". *Analytica Chimica Acta*. **355/** 23 -32 (1997).
- [36] De la Fuente Julio. YALALAG: UNA VILLA ZAPOTECA SERRANA. Instituto Nacional Indigenista. Serie clásicos de la antropología mexicana. No.2, México, 1977.
- [37] De los Ríos Paredes María Magdalena. LA TERMOLUMINISCENCIA EN EL FECHAMIENTO DE SITIOS ARQUEOLÓGICOS. Serie Arqueología. Instituto Nacional de Antropología e Historia. México, 1989.
- [38] Diccionario de Química. Por Bartolome Sabater García. Ediciones Generales Anaya. Madrid, 1985.
- [39] Du Pont Instruments. THERMAL ANALYSIS SYSTEM 951 MANUAL DE OPERACION. Módulo: Análisis termogravimétrico TGA. U.S.A., 1987.

- [40] Feiman, Gary M. "The changing structure of macroregional mesoamerica: with focus on the classic-postclassic transition in the valley of Oaxaca". Journal of World Systems Research. 2/7 1-10 (1996).
- [41] Giacobozzo, Carmelo. FUNDAMENTALS OF CRYSTALLOGRAPHY. Oxford University Press. New York, 1995.
- [42] Griffiths, Dafydd. "The role of the interdisciplinary science in the study of ancient pottery". Interdisciplinary Science Reviews. 24/4 289-300 (1999).
- [43] Gutiérrez Salvador, Barba Luis. "Estudio de cerámica prehispánica y arcilla natural utilizando una técnica combinada de tratamiento térmico y difracción de rayos X". XVI Mesa Redonda. Sociedad Mexicana de Antropología. Saltillo, Coahuila. 275-281, México, 1998.
- [44] Iceland, Harry.B. "Late-Terminal classic Maya pottery in northern Belize: a petrographic analysis of sherd from Colha and Kichpanha". Journal of Archaeological Science 26, 951- 966 (1999).
- [45] Longacre, William A. Xia, Jingfeng. and Yang, Tao. "I want to buy a black pot". Journal of Archeological Method and Theory. 7/4, 273-293 (2000).
- [46] Mirti, P. Archaeometry. "On the use of colour coordinates to evaluate firing temperatures of ancient pottery". 40/1 45-57 (1998).
- [47] Morales, J.R., Dinator, M.I. "Sample preparation of archaeological materials for PIXE analysis". Journal of Radioanal Nuclear Chemistry Letters. 187/1 79-89 (1994).
- [48] Pequeño Larousse Ilustrado. Por Ramón García Pelayo y Gross. Ediciones Larousse. México, 1975.
- [49] Ramírez, Angel. Schaaf, Peter. FECHAMIENTOS ARQUEOLÓGICOS POR EL MÉTODO DE TERMOLUMINISCENCIA. Reportes Internos 97-14, Instituto de Geofísica UNAM. Noviembre, 1997.
- [50] Sadek, Olfat M., Mekhamer Wafaa K. "Ca-montmorillonite clay as thermal energy storage material". Thermochemica Acta. 363 47 - 54 (2000).
- [51] Sherwood, Dennis BA. CRYSTALS, X-RAYS AND PROTEINS. Longman. London, 1976.
- [52] Van Vlack, Lawrence H. MATERIALES PARA INGENIERÍA. Compañía Editorial continental, S.A. de C.V. México., 1992.

- [53] Wang Peng., Wang Xiangping. "Sol-gel-derived ceramic carbon composite electrode containing isopolymolybdc anions". Electrochimica Acta. **46**, 637-641 (2000).
- [54] Wang, Quanyu., Odiyha, Marianne. "Thermal analyses of selected soil samples from the tombs at the Tianma-Qucun site, Shanxi, China". Thermochemica Acta. **365**, 189-195 (2000).
- [55] Wells, Christian. E. "Chemical analyses of ancient anthrosols in residential areas at Piedras Negras, Guatemala". Journal of Archaeological Science. **27**, 449- 462 (2000).
- [56] Welles Hopkins Barbara y Muller Florencia. A GUIDE TO MEXICAN CERAMICS: Cuarta Edición. Editorial Minutiae Mexicana, S.A. de C.V. México, 1991.
- [57] Yavorski B.M. PRONTUARIO DE FÍSICA. Editorial Mir. Moscú., 1983.

Apéndices.

A Termoluminiscencia.

El método de termoluminiscencia se basa en el fenómeno de la radiación ionizante natural inducida sobre los electrones libres de un mineral que pueden quedar atrapados en los defectos de la estructura cristalina. Estos electrones escapan como termoluminiscencia (TL) cuando se calientan hasta una temperatura inferior a la incandescencia. De esta forma se registra la termoluminiscencia de un mineral como el cuarzo¹ y suponiendo un nivel constante de radiación natural, se puede datar el último drenaje de electrones atrapados en los últimos cientos de años o más de las muestras. Cuando se aplica sobre vasijas de barro, la muestra se calienta hasta que emiten fotones de energías características con intensidades que corresponden a la energía que ha permanecido almacenada desde que fue cocida.

Por lo tanto como lo señala Ramírez Angel y Schaaf Peter "La importancia de este fenómeno radica en el hecho de que la cantidad de luz emitida es proporcional a la dosis absorbida por el material irradiado", así los electrones y agujeros atrapados en la red cristalina (Teoría de Bandas), al aplicar sobre la muestra energía térmica o luz suficiente para liberarlos, dará la respuesta termoluminiscente y por ende un parámetro de la edad de la muestra.

¹ Estudios realizados recientemente sobre cerámicas por el Dr. Peter Schaaff en el Instituto de Geofísica, UNAM, han revelado que este fenómeno no es necesariamente propio de estructuras cristalinas como el cuarzo, ya que muestras con una baja concentración de este y una gran cantidad de vidrio, hasta un 47%, han presentado respuesta termoluminiscente.

B Fichas JCPDS.

41-1486



$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Calcium Aluminum Silicate Anorthite, ordered	6.51	4	101	2.824	10	242
	5.91	1	021	2.508	9	314
Rad. $\text{CuK}\alpha_1$ λ 1.54051 Filter Ni d-sp Diff. Cut off 22 l Int. Diffractometer U_{max} 0.41	4.689	9	022	2.436	2	243
	4.412	2	122	2.408	1	182
Ref. Sanc, I., Polytechna, Foreign Trade Corporation, Panska, Czechoslovakia, <i>Jl PDS Grant-in-Aid Report</i> , (1990)	4.040	22	202	2.384	2	151
	3.910	5	112	2.359	2	240
Sys. Triclinic S.G. P1 (21)	3.729	14	130	2.323	2	312
	3.752	10	112	2.268	3	116
a 8.1286(11) b 12.8720(13) c 14.1827(17) Å α 93.172(8) β 115.911(19) γ 91.199(13) Z 8 mp	3.623	15	130	2.237	2	152
	3.466	4	114	2.185	1	145
D _h 2.76 D _m 2.76 SS/FOM F ₀₀ = 9(016,212)	3.363	10	114	2.174	1	330
	3.258	20	220	2.140	14	242
Ref. Deet, W., Howie, R., Zussman, J., <i>Rock Forming Minerals</i> , 4 94 (1963)	3.209	88	040	2.119	7	245
	3.196	69	204	2.096	6	152
Color Colorless	3.101	100	044	2.024	2	413
	3.125	15	220	1.986	3	062
Pattern taken at 25(1) C. Specimen from anorthosite dike, Staré Raňsko, Czechoslovakia, CAS # 1302-54-1. Chemical analysis (wt %): SiO ₂ 44.3, Al ₂ O ₃ 34.8, CaO 19.4, Na ₂ O 1.2, K ₂ O 0.3; (Ca _{0.98} Na _{0.02} K _{0.02})(Al _{1.98} Si _{1.98})(O _{19.98}) ₂ · z H ₂ O; Feldspar group plagioclase subgroup C 1 D Cell: a = 12.872, b = 12.909, c = 8.176, α = 98.81, β = 91.20, γ = 85.75, ρ_{calc} = 0.9971, ρ_{obs} = 0.6333	3.038	9	211	1.932	4	424
	2.952	17	042	1.924	2	424
Silicon used as external standard. PSC: 3P104. To replace 12-301. See following card	2.934	11	054	1.877	3	164
	2.689	3	140	1.847	4	466
	2.829	12	224	1.836	5	064
	2.807	1	134	1.796	9	116
	2.656	7	134	1.769	8	208
	2.557	1	222	1.7018	4	244
	2.544	3	225	1.7568	2	264

46-1045



SiO_2	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Silicon Oxide	4.2650	16	100	1.1530	1	311
	3.3435	100	101	1.1407	<1	204
Quartz, syn	2.4569	9	110	1.1145	<1	303
	2.2815	8	102	1.0816	2	312
Rad. $\text{CuK}\alpha_1$ λ 1.540598 Filter Ge Mono. d-sp Diff. Cut off Int. Diffractometer U_{max} 3.41	2.2361	4	111	1.0638	<1	400
	2.1277	6	200	1.0477	1	105
Ref. Kern, A., Eysel, W., Mineralogisch-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany, <i>ICDD Grant-in-Aid</i> , (1993)	1.9799	4	201	1.0438	<1	401
	1.8180	13	112	1.0346	1	214
Sys. Hexagonal S.G. P3-21 (154)	1.8017	<1	003	1.0149	1	223
	1.6717	4	202	0.9896	<1	115
a 4.91344(4) b c 5.40524(8) Å Z 3 mp C 1.1001	1.6592	2	103	0.9872	<1	313
	1.6083	<1	210	0.9783	<1	304
Ref. <i>ibid.</i>	1.5415	9	211	0.9762	<1	320
	1.4529	2	113	0.9608	<1	321
D _h 2.66 D _m 2.66 SS/FOM F ₀₀ = 539(.002,31)	1.4184	<1	300	0.9285	<1	410
	1.3821	6	212	0.9182	<1	322
Ref. Swanson, Fuyat, <i>Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539</i> , 3 24 (1954)	1.3750	7	203	0.9161	2	403
	1.3719	5	301	0.9152	2	411
Color White	1.2879	2	104	0.9089	<1	224
	1.2559	3	302	0.9069	<1	006
Integrated intensities. Pattern taken at 23(1) C. Low temperature quartz, 20 determination based on profile fit method. O,Si type. Quartz group. Silicon used as internal standard. PSC: h19. To replace 33-1161. Structure reference: Z. <i>Kristallogr.</i> , 198 177 (1992).	1.2283	1	220	0.8972	<1	215
	1.1998	2	213	0.8889	1	314
	1.1978	<1	221	0.8814	<1	106
	1.1840	1	114	0.8782	<1	412
	1.1802	2	310	0.8598	<1	305

See following card.

35-652

$K_{0.5}Al_2(Si,Al)_2O_{10}(OH)_2 \cdot 2H_2O$				d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Potassium Aluminum Silicate Hydroxide Illite-montmorillonite Hydrate				12.6	70	[001]			
Rad. $CuK\alpha_1$ λ 1.5418 Filter Mono. d-sp				9.5	80	[002]			
Cut off 3.0 Int. Diffractometer L/λ_{max}				5.17	40	[003]			
Ref. Bayliss, P., Faculty of Science, Department of Geology and Geophysics, Calgary, Canada, <i>Private Communication</i> , (1984)				4.46	30	[110,020]			
				3.33	100	[005]			
Sys. Orthorhombic S.G.									
a 5.2	b 8.9	c 13.0	A 2 C						
α	β	γ	Z 2						
Ref. <i>Ibid.</i>									
D_x	D_m	mp							
O assigned because of poor data. Specimen from Central Alberta, Canada. Glycol treated. Mixed-layer group. Random subgroup. C.D. Cell: a = 8.900, b = 13.000, c = 5.200, a/b = 0.6846, c/b = 0.4000, $V_1 = 0.12627181$.									

© JCPDS 1985

715

14-164

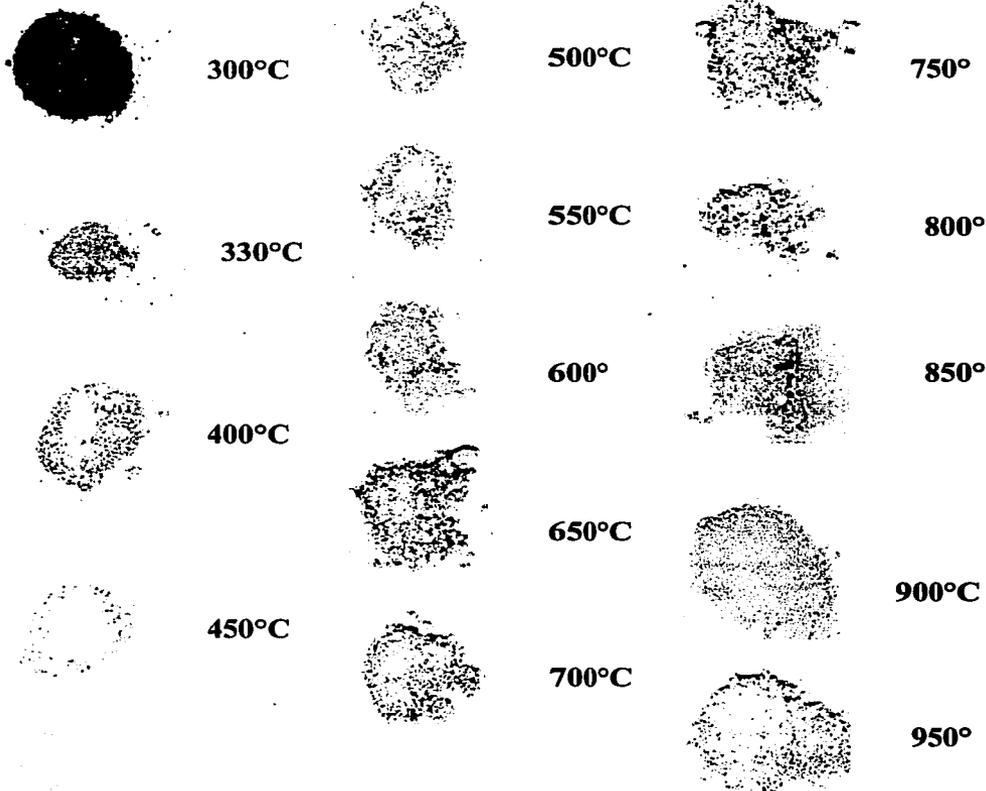
d					$Al_2(OH)_2Si_2O_5$ ★					
1/l					ALUMINUM SILICATE HYDROXIDE KAOLINITE					
7.17	1.49	3.58	7.17		d Å	I/L	hkl	d Å	I/L	hkl
100	90	80	100		7.17	100	001	2.936	60	192, 113
Rad. $CuK\alpha_1$ λ 1.5418 Filter Mono. Dia. 22.9cm					4.478	35	020	2.305	5	113
Cut off 3.0 I/L VISUAL					4.366	60	110	2.292	35	121
Ref. GOODYEAR AND DUFFIN, <i>MINERAL. MAG.</i> 22 902 (1961)					4.186	45	111	2.285	30	122
Sys. TRICLINIC S.G.					4.139	35	111	2.259	5	040, 211
a 5.155	b 8.959	c 7.407	A 0.3734 C 0.8268		3.867	40	021	2.218	10	211
α 91.68°	β 104.87°	γ 89.84°	Z 2 D _x 2.594		3.745	25	021	2.197	20	122
Ref. <i>Ibid.</i>					3.578	60	002	2.184	30	201, 230
ϵ	D	n = β	γ	Color	3.420	5	111	2.172	5	220
2V				Sign	3.376	35	111	2.151	10	041
Ref.					3.155	30	112	2.132	30	023
					3.109	30	112	2.116	10	041
					3.754	30	022	2.093	10	122
SAMPLE FROM SCALBY, YORKSHIRE, ENGLAND.					2.546	35	130, 201	2.080	5	023
					2.553	25	130	2.064	30	222
					2.535	35	131	1.997	35	203
					2.519	20	112	1.989	35	132
					2.285	45	151, 200	1.974	30	221
					2.385	25	003	1.952	20	221
SEE FOLLOWING CARD.					2.367	40	202	1.939	35	132

93

25-649

(K,Ca,Na)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Al) ₂ O ₁₀ (OH) ₂				d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Potassium Aluminum Silicate Hydroxide Muscovite-2M2, calcium				9.91	60	002			
				4.95	50	004			
				4.49	60	111			
				3.87	60	113			
				3.63	60	115			
Rad. λ Filter d-sp				3.47	50	114			
Crd mt Int. Diffractometer 11.00				3.33	50*	006			
Ref. Frenzel, <i>Scand. Minéral. Abh.</i> , 115:194 (1971)				3.29	100*	114			
Sys. Monoclinic S.G. C _{2v} (15)				3.11	50*	115			
a = 9.112 b = 5.260 c = 20.033 A C				2.92	50	115			
n β = 97.87 γ Z = 4				2.82	50	206			
D ₂₅ = 2.91 D ₁₀ = 2.816 mp				2.78	50	116			
e α m β γ Sign 2V 17°				2.54	40	023			
Ref.				2.14	40	302			
Color Colorless				2.11	40	223			
Microprobe analysis: 71.50% SiO ₂ , 46.5% Al ₂ O ₃ , 25.3% MgO, 4.8% FeO				2.00	70	306			
3.3% CaO, 1.3% K ₂ O, 7.6% Na ₂ O, 1.3% H ₂ O (occurs as fillings in plagioclase				1.954	50	010			
from Albersweiler, Germany 2M2 mica Variety originally called									
guembelite Mica group, Dicoisohedral subgroup C-D Cell:									
a = 20.033, b = 5.260, c = 9.112, β = 97.87, ab = 3 axes, cb = 1 7323,									
S.G. = C _{2v} (15) Z = 2 100 121, 67									
*Plagioclase interference with this line									
JSC - m ² s ⁴									

C Arcillas con tratamiento térmico.



D Glosario.

Absorción completa .- El fenómeno de absorción significa que cuando un fotón es absorbido se elimina el haz incidente en un solo evento. Los demás fotones que no se absorbieron continúan penetrando el material.

Amperio.- Intensidad de corriente constante que pasando por dos conductores paralelos, rectilíneos, de longitud infinita y área de sección circular despreciable, situados a 1 m de distancia uno de otro, el vacío produce entre ambos una fuerza igual a $2 \times 10^{-7} \text{N}$ por cada metro de longitud.

Apaxtle .- Cazuela de gran tamaño, 50cm de alto por 1m de diámetro.

Arcilla.- Partículas finas de tierra, de diámetro menor a 0.1 mm. En cerámica, las arcillas son específicamente capas de aluminosilicatos.

Atmósfera inerte.- Medio gaseoso que rodea la reacción química, cuyos componentes no reaccionan ni con los reactivos o productos de la reacción. Se emplean atmósferas inertes cuando se desea evitar la oxidación de alguna sustancia por el oxígeno del aire.

Calcita.- La calcita es un mineral secundario en las rocas ígneas, como producto de descomposición de silicatos cálcicos.

Casquijos.- m. Guijo. Conjunto de piedras redondas que sirven para hacer los caminos.

Cerámicas.- Materiales formados por elementos de metálicos y no metálicos.

Clivaje.- Clivaje es la tendencia de algunos minerales a quebrarse a lo largo de planos definidos cuando es golpeado con un objeto puntiagudo.

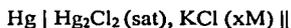
Color .- Cuando la luz incide sobre la superficie de un mineral, parte de ella se refleja y otra parte se refracta. Si la luz no sufre absorción, el mineral es incoloro, tanto en la luz reflejada como en la transmitida.

Los minerales son coloreados porque absorben ciertas longitudes de onda de la luz, y el color es el resultado de una combinación de aquellas longitudes de onda que llegan al ojo.

Diagrama de fases .- Gráficas de las áreas de estabilidad de fases cuyas coordenadas son el análisis y las condiciones de los alrededores (Frecuentemente temperatura).

Efecto fotoeléctrico .- En el efecto fotoeléctrico, un fotón interactúa con los electrones atómicos, presentándose una absorción completa.

Electrodo de calomelanos saturado.- El electrodo de calomelanos saturado consiste en mercurio en contacto con una disolución saturada de cloruro de mercurio (I), así como una concentración saturada, alrededor de 4,6 M, de cloruro de potasio. Las semiceldas de calomelanos se representan de la siguiente forma:



Donde x representa la concentración molar del cloruro de potasio en la solución.

Formas vermiculares.- Estructuras que presentan forma de gusano.

Incandescencia temperatura.- f. (del latín *incandescere*, albear) Estado de un cuerpo calentado hasta que tome candente.

Ilita.- Estos minerales micáceos de la arcilla, se diferencian de las micas por tener menos silicio sustituido por aluminio, contener más moléculas de agua y tener parte del potasio sustituido por calcio y magnesio.

Interferencia .- En general la mezcla de efectos de las ondas debidos a varias fuentes acorde al Principio de Superposición es conocido como interferencia.

Meteorización. – Los viejos conceptos acerca del mecanismo de meteorización, desarrollados por Hedroits y su escuela, presuponían la disolución y disgregación de los aluminosilicatos compuestos, la formación de la solución coloidal de sílice y alúmina y la creación de nuevos hidrosilicatos en forma de minerales arcillosos.

Oxidante .- Agente que produce la oxidación de otro. Los elementos no metálicos actúan como , pues tienen gran amplitud de captar electrones.

Piezoelectrico.- Materiales dieléctricos con estructuras asimétricas, de modo sus centros con cargas negativas y positivas no coinciden. Como resultado, la polaridad es sensible a presiones que cambian la distancia dipolar y la polarización.

Polimorfismo.- Se denominan polimorfismo (del griego “poli” –mucho) la capacidad que posee una sustancia cristalina para experimentar una o varias modificaciones de su estructura cristalina al modificarse los factores externos (principalmente la temperatura), y con tal motivo también modificaciones de sus propiedades físicas.

Proceso endotérmico.- Proceso que se lleva a cabo con absorción de calor.

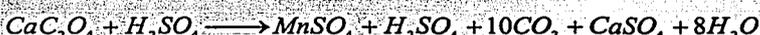
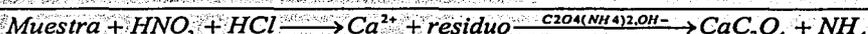
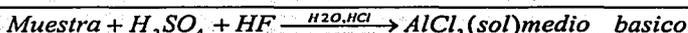
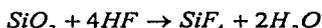
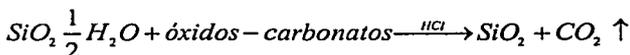
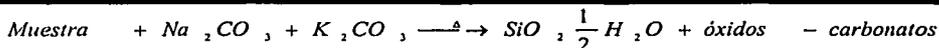
Proceso exotérmico.- Proceso que se lleva a cabo con evolución o desprendimiento de calor.

Rocas plutónicas o intrusivas.- se refiere a las rocas que se han formado de un magma sepultado a gran profundidad en la corteza terrestre y cuyo proceso de cristalización y solidificación es muy grande.

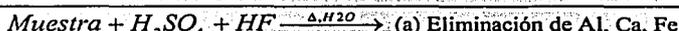
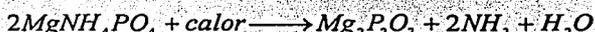
Tenacidad.- La resistencia que un mineral opone a ser roto, molido, doblado o desgarrado, es decir la cohesión del mineral. Las clases de tenacidad de un mineral son, frágil, maleable, sectil, dúctil, flexible, elástico

E Análisis químico para la determinación de Montmorillonita en arcillas.

Reacciones Generales (Análisis Químico)



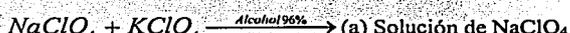
(a) Eliminar SiO₂



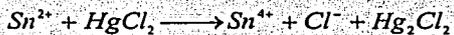
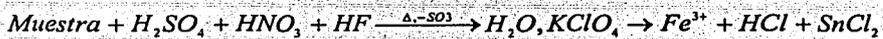
(b) Precipitación de Mg

(c) Solución.

(d) Eliminación de SiO₂, HClO₄, NaClO₄ + KClO₄.



(b) Precipitado de $KClO_4$



ABREVIATURAS.

BPG: Barro Para Golpear

BPGOX: Barro Para Golpear, cocción en Aire.

BPGAR: Barro Para Golpear, cocción bajo una atmósfera de Argón.

BPM: Barro Para Moldear

BPMOX: Barro Para Moldear, cocción en Aire.

BPMAR: Barro Para Moldear, cocción bajo una atmósfera de Argón.

DSC: Differential Scanning Calorimetry o Calorimetría Diferencial de Barrido

DTA: Differential Thermal Analysis o Análisis Térmico Diferencial

CPE-Arcilla: Electrodo de Pasta de Carbón-Arcilla

JCPDS: Joint Committee on Power Diffraction Standards

PIXE: Particle Induced X Ray Emission o Emisión de Rayos X Inducida por Partículas.

RBS: Rutherford Backscattering Spectroscopy o Dispersión Elástica de Partículas.

TGA: Thermo Gravimetric Analysis o Análisis Termogravimétrico