



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

“Los adobes arqueológicos de la Gran Pirámide de Cholula:
Caracterización detallada de su composición relacionada
con sus propiedades como material de construcción”

Tesis

Que para optar por el grado de
Doctora en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Presenta

Nora Ariadna Pérez Castellanos

Tutor principal

Dr. Lauro Bucio Galindo
Instituto de Física, UNAM

Miembros del Comité Tutor

Dr. Enrique Lima Muñoz
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM
Dr. Enrique Soto Castruita
Instituto Mexicano del Petróleo

México, D.F, julio de 2016



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.

Science is a way of life. Science is a perspective.

Science is the process that takes us from confusion to understanding in a manner that's precise, predictive and reliable—a transformation, for those lucky enough to experience it, that is empowering and emotional.

Brian Greene

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis fue realizada con el apoyo de la beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través del Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) al cual pertenece el Posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México. Agradezco al personal y al cuerpo docente del PCElM por brindarme su apoyo y conocimiento para realizar esta investigación, así como al programa PAEP-UNAM para apoyarme para difundirlo en congresos nacionales e internacionales. Agradezco también:

Al Arqueólogo Carlos Cedillo y la Restauradora Dulce Grimaldi por haberme compartido su pasión y amor por la Z.A. de Cholula e invitarme a contribuir en la investigación para su conservación.

A mi comité tutorial que recorrió este camino conmigo al asesorar esta tesis:
Dr. Lauro Bucio, Dr. Enrique Soto y Dr. Enrique Lima.

A los siguientes profesores que desde el inicio estuvieron enriqueciendo y asesorando el proyecto:
Dra. Teresa Pi, Dr. Luis Fernando Guerrero, Dr. Xim Bokhimi, Dr. Claus Siebe, Dr. Jesús Arenas, Dra. Annick Daneels,
Dra. Isabel Villaseñor y Dr. Eligio Orozco.

Esta tesis involucró un gran número de laboratorios que me apoyaron con sus recursos, infraestructura y personal:
Laboratorio de Cristalografía y Materiales Naturales
(LCMN del IFUNAM) Apoyo técnico de Ángel Osornio, Eréndira Martínez, Leticia Trejo. Proyecto CONACYT CB-211/167624.

Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas (LAREC del IFUNAM) Apoyo técnico de Antonio Morales.

Laboratorio Central de Microscopía (LCM del IFUNAM) Apoyo técnico de Jaqueline Cañetas, Mario Monroy, Diego Quiterio.

Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC sede IFUNAM) Proyectos CONACYT LN232619, LN 260779 y LN 271614, así como el apoyo parcial Proyecto CONACyT 131944 y PAPIIT UNAM IN402813.

Laboratorio del Acelerador Pelletron (IFUNAM) Apoyo técnico de Karim López, Francisco Jaimes y Mauricio Escobar.

Biblioteca Juan de Oyarzábal (IFUNAM) Apoyo técnico de Pablo Carrasco Cañas.

Laboratorio de sedimentología (Dep. Vulcanología del Instituto de Geofísica de la UNAM) Dra. Lilia Arana y Dr. Claus Siebe.

Laboratorio del Resonancia Magnética Nuclear (UAM-Iztapalapa) Apoyo técnico de Marco Antonio Vera.

Laboratorio de Materiales de CYAD (UAM-Xochimilco) Dr. Luis Fernando Guerrero

Laboratorio de Conservación, Diagnóstico y Caracterización Espectroscópica de Materiales
(CODICE de la CNCPC-INAH) Apoyo técnico de Abel Jiménez. Proyecto CONACYT INFRA 2014-22845.

DEDICATORIA

How do I feel by the end of the day?
(Are you sad because you're on your own?)
No, I get by with a little help from my friends

John Lennon y Paul McCartney

Primero quiero dedicar este trabajo de cuatro años a mi esposo José Luis porque considero debe llevarse una mención especial por apoyarme y cuidarme durante todo el proceso que conlleva la realización de un trabajo de investigación de este tipo. Este logro es de ambos.

Todo lo que he realizado en mi vida ha sido gracias al amor y la educación que me dieron mis padres, es por ellos que yo he podido llegar tan lejos y tener un desarrollo profesional tan satisfactorio.

El trabajo de investigación puede ser solitario al estar tantas horas en el laboratorio pero para mí el Laboratorio de Cristalofísica y Materiales Naturales en el Instituto de Física de la UNAM se volvió un hogar, con compañeros que se vuelven hermanos e investigadores que se vuelven guías de vida: Lety, Ere, Ángel, Alberto, Ángeles, Marco, Germain, Sofi, Edrey, Brenda, Jacobo, Yosh, Bárbara, Gaby y el Dr. Lauro.

Soy muy afortunada, pues durante la investigación tuve amigos que me ayudaron en múltiples actividades disminuyendo la frustración e incrementando la alegría al investigar: Sol, Edgar, Juan Carlos Jr., Abel, Dulce, Pieter, Isaac, Martha, Erik y Magali. También tuve porristas que no dejaron que me diera por vencida: Pablo, Karla, Mayte, Jocelyn, Isabel, Brenda, Armando, Iván, Arturo, Tahany, Denise y Gilda.

Finalmente quisiera decirles a todos los anteriormente mencionados:

*Esta tesis no sólo es un producto de trabajo sino también
un testimonio de amistad.*

RESUMEN

ABSTRACT

El adobe como un sistema constructivo fabricado con tierra, presenta una complejidad intrínseca que requiere ser estudiado de manera multidisciplinaria.

En esta tesis, se estudió el caso de los adobes de la Gran Pirámide de Cholula, Puebla. El tema de investigación implicó que en este proyecto se generaran propuestas metodológicas específicas para la caracterización de geomateriales pertenecientes al patrimonio cultural con implicaciones en su conservación. Estas se desarrollaron desde la Ciencia e Ingeniería de Materiales, campo científico multidisciplinario enfocado a investigar la relación existente entre estructura, procesamiento y las propiedades de los materiales; con la finalidad de comprender estos aspectos en los adobes del caso de estudio.

La investigación realizada mediante diversas técnicas analíticas complementarias mostró que el grupo de adobes estudiados tienen una composición mineralógica común a los suelos volcánicos regionales sin adición de materiales orgánicos. El estudio detallado de la fracción fina determinó que la presencia y cantidad de materiales amorfos permiten que el suelo local sea un material de construcción con propiedades notables. Los experimentos de transporte de agua mostraron que la pérdida del material de tamaño de grano fino por el arrastre del agua, impacta directamente en la estabilidad de los adobes y por tanto afecta su conservación.

Los resultados constituyen un precedente en cuanto al conocimiento de la arquitectura de tierra, puesto que el estudio desde el campo de la Ciencia de Materiales brinda aportaciones relevantes tanto para la arquitectura contemporánea, al comprobar la factibilidad de generar en la región un producto de construcción competitivo y sustentable con propiedades notables; como para la arquitectura prehispánica, donde además, los resultados permiten fundamentar propuestas de conservación enfocadas en las características específicas de la tierra que es utilizada como material de construcción.

Palabras clave: adobe, ciencia de materiales, Cholula

Adobe as a building system made of soil, has an intrinsic complexity that requires to be studied by a multidisciplinary approach.

In this thesis, the case of adobes of the Great Pyramid of Cholula, Puebla was studied. The research topic in this project required that specific methodological proposals were generated for the characterization of geomaterials belonging to the cultural heritage with implications for its conservation. These methods were developed from the Materials Science and Engineering multidisciplinary scientific field, since its research is focused on the relationship between structure, processing and properties of materials for the case study.

Research conducted by various complementary analytical techniques showed that the group of studied adobes has a common mineralogical composition to regional volcanic soils without addition of organic materials. Detailed analysis of the fine fraction found that the presence and quantity of amorphous materials allow the local soil of Cholula to form a building material with remarkable properties. Experiments of water transport showed that the loss of fine grain size material by entrainment of water directly impacts the stability of the adobes and therefore affects its conservation.

The results of this outstanding research constitute a precedent in the knowledge of materials for the earthen architecture, since the study from the field of Materials Science provides important contributions to contemporary architecture, by proving the feasibility of generating in the region a competitive product for sustainable construction with remarkable properties; and to pre-Hispanic architecture, where the results can be used to support conservation proposals focused on the specific characteristics of the soil that is used as a building material.

Keywords: adobe, materials science, Cholula

INDÍCE

Capítulo 1	El adobe como material de construcción	13
Capítulo 2	Caso de estudio: La Gran Pirámide de Cholula	25
Capítulo 3	Experimental	37
Capítulo 4	Análisis general de adobes prehispánicos y suelos de Cholula, Puebla	51
Capítulo 5	Evaluación de las propiedades físicas de adobes representativos y el suelo tepetate de Cholula	89
Capítulo 6	Identificación de materiales semicristalinos y amorfos en la fracción fina de adobes representativos y el suelo tepetate de Cholula	129
Capítulo 7	Cuantificación de los materiales amorfos en la fracción fina de adobes representativos y el suelo tepetate de Cholula	147
Capítulo 8	Evaluación de absorción y transporte de agua en probetas por el método de tubo Karsten	169
Capítulo 9	Conclusiones	207
Referencias		210
Anexo A	Experimento de transporte de agua por el método de tubo Karsten en geometría horizontal	221
Anexo B	Experimento de transporte de agua por el método de tubo Karsten en geometría vertical.	231
Anexo C	Artículos publicados	241

Capítulo 1

EL ADOBE COMO MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN

Los materiales cerámicos por definición son materiales inorgánicos, compuestos por elementos metálicos y no metálicos, los cuales pueden ser cristalinos o parcialmente cristalinos [1,2]. Debido a la abundancia de oxígeno y silicio en naturaleza, los silicatos son ubicuos; rocas, polvo, arcilla, barro, montañas, arena, es decir, la gran mayoría de la corteza terrestre se compone de minerales basados en silicatos, por tanto estos fueron de los primeros materiales utilizados por el hombre para producir cerámicos.

El campo de los materiales cerámicos estudia de manera interdisciplinaria materiales que son funcionales habilitándolos para diversos fines y mejorándolos de manera específica. Las propiedades mecánicas son importantes en los materiales estructurales y de construcción; en la ciencia de materiales se estudia desde el comportamiento mecánico de los materiales como esfuerzo y deformación hasta los defectos cristalográficos con la finalidad de predecir sus propiedades, puesto que las propiedades físicas de cualquier sustancia cerámica son resultado directo de su estructura cristalina y composición química [1,2].

Los ladrillos de tierra cruda o adobes son parte del pasado y el presente en la cultura mexicana, desde tiempos inmemoriales han demostrado tener las propieda-

des y resistencia mecánica adecuados para un buen sistema constructivo. Los adobes se construyen a partir de la tierra disponible, un material abundante y por lo tanto potencialmente sostenible. En este momento, este sistema de construcción a base de tierra se está estudiando en todo el mundo para mejorar sus propiedades como un material que puede cumplir los requerimientos de sustentabilidad actuales, puesto que una vez que se termina la vida útil del suelo como adobe la materia prima se reintegra al medio ambiente.

La investigación enfocada en el patrimonio cultural es en la actualidad un campo muy dinámico en la investigación de ciencia de materiales. Esto es debido a la relación inseparable entre la composición, microestructura, propiedades y la transformación de los materiales, con su uso y función. Estas investigaciones no sólo contribuyen a desentrañar el pasado, sino también para reintroducir los conocimientos tecnológicos antiguos en el presente, permite analizar y reconstruir la composición y variabilidad microestructural de objetos y procesos, así como medir y tener una mejor comprensión de las propiedades especiales que poseen y sus características de desempeño, por lo tanto, generando innovaciones y mejoras de las técnicas actuales de construcción.

El estudio cristalográfico de este tipo de materiales permite aumentar nuestra comprensión de la estructura y propiedades; esto se puede realizar al identificar el papel que juega cada mineral en las propiedades de los adobes integrando conocimientos de mineralogía y ciencia de materiales. La presencia de materiales semicristalinos, amorfos y de distintos tamaños de cristal

brinda a los suelos propiedades especiales útiles para la ingeniería como, baja densidad, alto contenido de material orgánica, alta porosidad, gran capacidad de retención de agua y límites de Atterberg altos, siendo los últimos muy importantes para un material de construcción dinámico [3-6].

LA ARQUITECTURA DE TIERRA

La construcción con tierra comenzó con las primeras sociedades agrícolas [7]. Estas se desarrollaron independientemente en muchos lugares del planeta y progresaron a velocidades diferentes, la variación en la forma y selección de los materiales dependía del medio local. El desarrollo del adobe como unidad prefabricada de albañilería hecha de tierra secada al sol ocurrió en distintas civilizaciones en Medio Oriente, África, Europa y América [8].

Hay incontables formas de construcciones de tierra alrededor del mundo que reflejan la naturaleza propia de cada región, sus técnicas de construcción y por tanto la gran cantidad de formas en la que la tierra puede ser manipulada y usada como material de construcción. Esta diversidad geográfica y uso extensivo del material brinda una gran diversidad de información respecto a la arquitectura de tierra en general [9].

Actualmente en países con bajo desarrollo, parte de la población mundial vive en construcciones hechas a base

de tierra [7]. No obstante, el número de construcciones de distintas épocas fabricadas con este material suman 500,000 en todo el mundo [7]. En 2007, 106 de 660 bienes con valor cultural registrados en la lista de Patrimonio de la Humanidad de la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO) eran inmuebles construidos con tierra [10].

En arquitectura y conservación el término usado para denominar el material para estas construcciones es "tierra", sin embargo, el término adecuado para el material empleado es el suelo, pero, ¿qué es el suelo?

La palabra suelo es usada con diferentes definiciones por diferentes personas, para el agricultor es un medio para el crecimiento de las plantas. Para el ingeniero civil, el geólogo y algunos arqueólogos es un sedimento sin consolidar que incluye fragmentos de roca. Sin embargo para la geología tiene una definición específica: "El suelo es una entidad natural tridimensional que es resultado de un proceso de alteración que ocurre en

la superficie inmediata de la Tierra en sus sedimentos y rocas, actuando como medio para el crecimiento de plantas, y es el resultado de la interacción del clima, la flora, fauna y posición geográfica, todas actuando durante el tiempo." [11,12].

Los suelos se encuentran extensivamente en forma lateral sobre el paisaje, se forma sobre distintas superficies a partir de una variedad de materiales parentales y se transforman en una manera predecible debido a cambios por la erosión, deposición, drenaje, vegetación, fauna y antigüedad del paisaje, también varían dependiendo del microclima y el macroclima [12] El suelo tiene textura, color y estructura que definen sus propiedades y comportamiento [13].

Sin embargo, para respetar las convenciones establecidas en Arquitectura y Arqueología se continuará empleando el término "tierra" pero sabiendo que en realidad la referencia es al "suelo".

La tierra como material de construcción se ha usado para fabricar:

a) Bloques de tierra o adobe: se mezcla la tierra húmeda a veces mezclada con materia vegetal como paja o bagazo, se modela o se coloca en moldes y se deja secar al sol [9].

b) Tierra apisonada o tapia: usa una tierra relativamente seca la cual se aplica en moldes y después se compacta para incrementar su densidad, usualmente no se requiere añadir agua o sólo se añade muy poca, esta técnica no requiere materiales modificadores adicionales a los contenidos ya en la tierra [9,14].

c) Tierra apilada (tipo "cob"): se usa una tierra moderadamente mojada, la cual se va apilando en montones de tamaño tipo mazorca sin ningún

marco para forma y se mezcla con paja, es una construcción monolítica [9].

De manera ideal, la tierra para usarse en construcción debe contener: arena gruesa, arena fina, limo y arcilla, sin embargo, cualquiera de ellos podría no estar presente y aun así la tierra puede ser satisfactoria para este fin. La arena gruesa proporciona resistencia, la arena fina es un relleno para unir los granos de arena gruesa y el limo y arcilla actúan como material cohesivo y medio plástico. La tolerancia de proporciones entre cada componente es amplia, sin embargo algunas tierras requieren modificaciones, por lo general relacionadas con la presencia natural de gran cantidad de arcilla [8].

Cuando la tierra no es apropiada para usarse en construcción se emplean modificadores para mejorar las propiedades finales, el empleo de algún tipo en específico de modificador depende de la disponibilidad y el tipo de tierra. Algunos ejemplos de modificadores de acuerdo a Cooke [9] son:

- **Hueso o restos de cerámica:** brinda mayor resistencia.
- **Estiércol:** modifica la plasticidad de la tierra.
- **Ceniza:** modifica la plasticidad de la tierra.
- **Asfalto o bitumen:** aumenta la resistencia al agua disminuyendo su absorción.
- **Hidróxido de calcio:** la reacción con los aluminosilicatos del suelo realiza una reacción puzolánica brindando mayor resistencia mecánica e hidraulicidad al material.
- **Paja:** disminuye la contracción y fracturas de la tierra después de su secado.

INMUEBLES CONTEMPORÁNEOS

La construcción con tierra proviene desde las primeras civilizaciones y está asociado a un trabajo comunitario y familiar puesto que requiere un mantenimiento periódico. Este tipo de construcción permanece en algunas regiones como tradición pero en general se ha perdido debido a la introducción de los materiales de construcción industrializados.

La tierra tiene tres desventajas principales en comparación con materiales industriales [15]:

- No es un material estandarizado. Por tanto, la preparación de las mezclas es única para cada tipo de tierra y se requiere de mucha experiencia para conocer el suelo y cómo modificarlo cuando es necesario.
- Las mezclas de tierra se encojen al secar. Debido a que se requiere agua para hacer plástica la tierra, el proceso de secado modifica el tamaño del material y puede causar grietas.
- La tierra no es resistente al agua. Las construcciones de tierra deben protegerse contra el agua con techos amplios etc.

Sin embargo, la tierra tiene las siguientes ventajas de acuerdo a Minke [15]:

- **La tierra permite el transporte de la humedad del aire.** El material tiene la capacidad de absorber y desorber la humedad en mayor cantidad y a mayor velocidad que cualquier otro material de construcción, por tanto equilibra el clima interior de las construcciones.

- **La tierra almacena calor.** Por tanto, en zonas con diferencias de temperatura muy altas la tierra almacena el calor equilibrando nuevamente el interior de las edificaciones.

- **La tierra ahorra energía y reduce la contaminación ambiental.** La preparación, transporte y construcción con tierra local del sitio requiere sólo el 1% de la energía necesitada para construir con materiales industriales.

- **La tierra siempre es reutilizable.** La tierra sin cocer puede utilizarse un indefinido número de veces sólo con volverse a humectar.

En años recientes, el concepto de sustentabilidad es del interés en diversas disciplinas. El desarrollo sustentable requiere cumplir con las necesidades básicas de todos y asegurar que el mundo será un hábitat más justo, seguro y próspero para la humanidad [16]. Siendo la sustentabilidad, uno de los principales valores establecidos por la Organización de las Naciones Unidas (ONU), donde existe el compromiso del desarrollo económico y social de manera sustentable [17].

La sustentabilidad incluye cuatro dominios interconectados: ecología, economía, política y cultura [18]. Este concepto es de vital importancia para todos puesto que lidia con la supervivencia de la especie humana y las demás criaturas vivientes en el planeta. La arquitectura sustentable y eco-amigable es una de las principales metas que los humanos han creado para poder formar una mejor vida [19]. La arquitectura sustentable implica en la parte económica: infraestructura, tecnología, producción y distribución de los recursos. La parte ecológica involucra: materiales, energía, agua, hábitat, tierra así como emisiones y desper-

dicios. La dimensión política: en forma de organización y seguridad, y la dimensión cultural: como memoria y proyección, creencias, creatividad e identidad [18].

Por lo anterior, el practicar una "arquitectura verde" es por mucho el principal reto arquitectónico de este tiempo [20]. En este tipo de arquitectura se desea cumplir con los requerimientos anteriores al reducir el número de recursos consumidos en la construcción de un inmueble, su uso y operación, así como disminuir la contaminación al medio ambiente por la fabricación y posterior eliminación de los materiales de construcción [19]. Esta probado que es imposible cumplir estos requerimientos de construcción de casas con materiales industriales, por tanto estos requerimientos sólo pueden cumplirse al utilizar materiales de construcción locales. El suelo es el material de construcción más importante, puesto que está disponible en todas las regiones del mundo [15,16].

La construcción con tierra es un tema de alto interés en diversos países [21] y actualmente ya existen diversos tipos de edificios contemporáneos construidos con este material [15]:

- **Edificios culturales y educativos:** en Alemania, Bangladesh, India, Gran Bretaña, Estados Unidos, Suecia, México.
- **Edificios residenciales:** en Alemania, México, Estados Unidos, Australia, Nueva Zelanda, India, Chile, Perú.
- **Edificios comerciales y hospitales:** en Gran Bretaña, Austria, Chile, Alemania, Estados Unidos, Australia.

En la actualidad, el creciente interés en la arquitectura de tierra y su característica como arquitectura sustentable ha permitido redescubrir las cualidades ecológicas, térmicas y económicas del material de tierra [10]. La arquitectura de tierra está clasificada como arquitectura vernácula, puesto que está basada en requerimientos locales como materiales y tradiciones, la cual permanece con la gente a través del tiempo [21].

Actualmente existen varios arquitectos y constructores mexicanos que edifican inmuebles contemporáneos con tierra como en la región de Puebla, Tlaxcala y Oaxaca. Por lo tanto, la arquitectura de tierra en México ha permanecido espacial y temporalmente, pero aun así existen esfuerzos para el estudio y conservación de las tradiciones locales así como de edificios patrimoniales, muestra de ello es la falta de un registro de diversos inmuebles por parte del Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH).

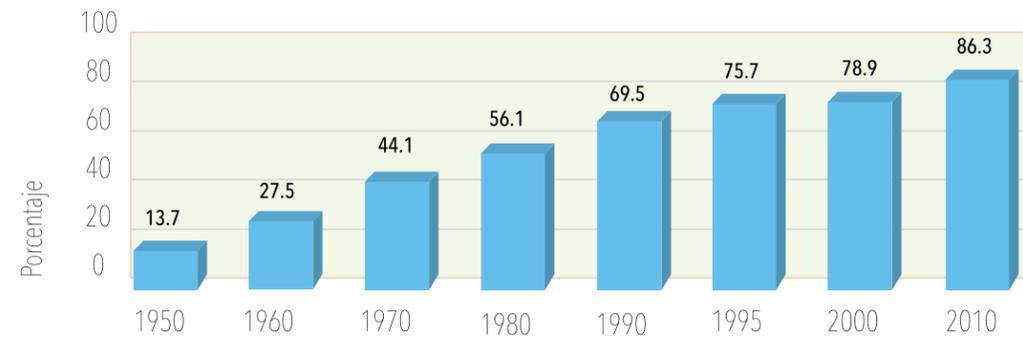
En México el INAH ante esta situación y con el afán de promover el rescate y el uso del material de tierra, ha implementado programas de concientización para evitar que la gente derrumbe sus viviendas, muchas de las cuales son una herencia que ha pasado de generación en generación, esto principalmente en el norte del país en los estados de Sonora, Chihuahua, Coahuila y Nuevo León donde la arquitectura de tierra representó además de una vivienda, un modo de sobrevivencia debido a las propiedades del material, el cual guarda el calor en el invierno y mantiene la humedad durante el verano [22].

El censo del 2010 realizado por el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) tiene como indicadores de vivienda los materiales con los que están construidas. La tierra como tal sólo figura en el caso de viviendas con pisos de tierra en contraste con viviendas con recubrimiento en los pisos (como recubrimiento están el cemento o firme, madera y mosaico); mientras que los otros indicadores son respecto a materiales durables en paredes y en techos (como materiales durables se incluyen el tabique, ladrillo, block, piedra cantera, cemento o concreto). Sólo en techo considera el terrado con vigería como un material durable, el único de arquitectura de tierra. Por tanto los porcentajes de vivienda que no presentan estos materiales por eliminación están fabricados con tierra, lámina o cartón.

Los resultados del censo indican que en todo el país de cada 100 viviendas, 6 tienen piso de tierra [23]. En la **Figura 1**, **Figura 2** y **Figura 3** se presenta la comparación de los censos desde 1950 con respecto a estos indicadores los cuales muestran un aumento drástico en el empleo de materiales clasificados como "durables", por tanto los materiales considerados como no durables son lámina, cartón o tierra.

Características de las viviendas

Porcentaje de viviendas con materiales durables en paredes, 1950 a 2010



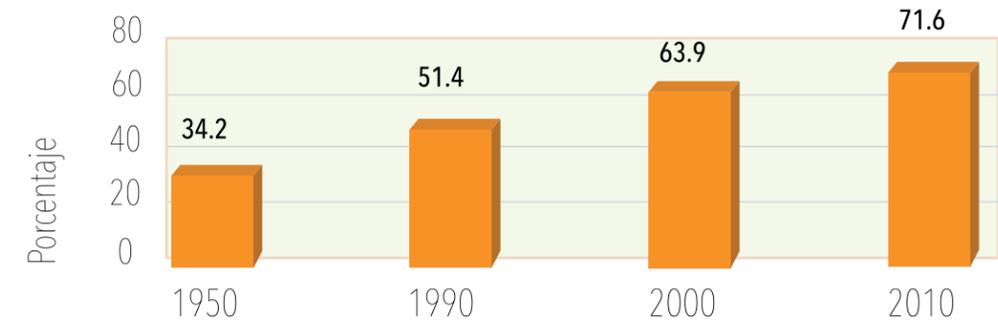
Nota: e 1950 a 1970, el porcentaje está calculado respecto al total de las viviendas; en 1980, respecto a las viviendas particulares; y a partir de 1990, respecto a las viviendas particulares habitadas. Se consideraron materiales durables en las paredes: tabique, ladrillo, block, piedra, cantera, cemento o concreto.

Fuente: INEGI, *Censos de Población y Vivienda, 1950 a 2010*. INEGI, *Conteo de Población y Vivienda, 1995*.

Fecha de actualización: jueves 03 de marzo de 2011

Características de las viviendas

Porcentaje de viviendas con materiales durables en paredes, 1970 a 2010



Nota: Para 1970, el porcentaje está calculado respecto al total de las viviendas; a partir de 1990, respecto a las viviendas particulares habitadas.

Se consideraron materiales durables en los techos: losa de concreto, tabique o ladrillo; viguetas con bovedilla; y terrado con vigería.

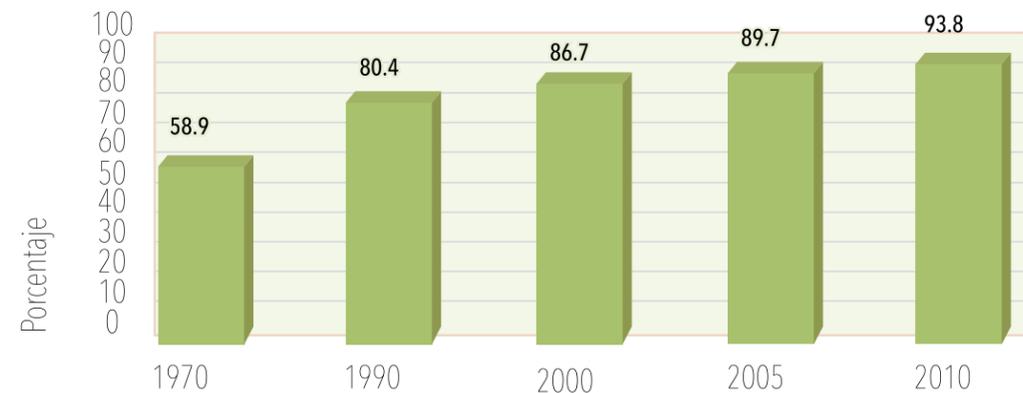
Fuente: INEGI, *Censos de Población y Vivienda, 1970 a 2010*.

Fecha de actualización: jueves 03 de marzo de 2011

Figura 1. Porcentaje de viviendas con materiales durables en paredes de 1950 a 2010. Adaptado de [24].

Características de las viviendas

Porcentaje de viviendas con materiales durables en paredes, 1970 a 2010



Nota: 1970, el porcentaje está calculado respecto al total de las viviendas; a partir de 1990, respecto a las viviendas particulares habitadas. Se consideraron recubrimiento en los pisos con: cemento o firme, madera, mosaico, y otro recubrimiento.

Fuente: INEGI, *Censos de Población y Vivienda, 1970 a 2010*. INEGI, *II Conteo de Población y Vivienda, 2005*.

Fecha de actualización: jueves 03 de marzo de 2011

Figura 2. Porcentaje de viviendas con recubrimiento en los pisos de 1970 a 2010. Adaptado de [24].

Figura 3. Porcentaje de viviendas con materiales durables en techos de 1970 a 2010. Adaptado de [24].

Los estados del país con mayor porcentaje de viviendas con piso de tierra están relacionados no sólo con zonas rurales sino también con riqueza cultural, estos estados son: Chiapas 15%, Guerrero 18%, Michoacán 10%, Oaxaca 19% y Veracruz 12%. Los estados que siguen en porcentaje de piso de tierra son: Baja California Sur 6%, Campeche 5%, Colima 5%, Durango 6%, Hidalgo 7%, Puebla 9%, Morelos 7%, San Luis Potosí 9%, Tabasco 6%, Sinaloa 6%. El resto de los estados varía del 1% al 4% [23].

A partir de los datos anteriores es importante destacar que la construcción de tierra en México no está relacionada únicamente con climas áridos como se piensa comúnmente; sino que la vivienda de tierra es netamente local y funciona para todo tipo climático por las características de transporte de calor y humedad mencionadas al inicio.

La tierra además de ser un material sustentable es accesible para las personas sin recursos el cual al ser empleado

de manera adecuada en un sistema constructivo provee una mejor calidad de vida, sin embargo los indicadores de "urbanización y modernidad" afectan esta percepción entre las comunidades; esto causa que destruyan las viviendas de tierra aún existentes y construyan con cemento u otros materiales considerados "durables".

En la actualidad se invierte una gran cantidad de recursos en investigación de construcción en tierra [10] debido a la pérdida del conocimiento de trabajo con tierra. Entonces es necesario volver a generar este conocimiento desde el campo de los materiales y la arquitectura investigando: las diferentes mezclas de tierra, proporciones de tierra-agua, posibles aditivos y sus funciones, así como diversos sistemas constructivos; con la finalidad de construir sustentablemente, y generar edificaciones resistentes principalmente a la intemperie y a los sismos.

INMUEBLES PATRIMONIALES

La importancia de la tierra como material de construcción radica en que es una expresión de la habilidad humana para crear un refugio con los recursos disponibles; y esta expresión incluye a todos los continentes, en diversas épocas y una gran variedad de estructuras que van desde templos, palacios y graneros hasta centros de las ciudades y viviendas, y por tanto los inmuebles construidos por civilizaciones anteriores son considerados actualmente como patrimonio cultural [10].

La permanencia de las construcciones de tierra es evidente puesto que existen estructuras que han durado cientos de años, sin embargo, también son estructuras frágiles que dependen de su contexto y ambiente. Una de las causas responsables de la erosión de muros de tierra es debido a la energía cinética que tiene el impacto de la lluvia sobre ellas, haciendo importante la orientación geográfica de los inmuebles debido a que el aire modifica la dirección de la lluvia. Los desastres naturales como inundaciones y temblores también afectan su estabilidad. Asimismo, el adecuado mantenimiento, reparaciones y restauraciones que sean compatibles con la construcción original también son decisivos para la subsistencia de las construcciones de tierra [7].

Debido a las causas anteriores de deterioro y además la industrialización global, la inclusión de nuevas tecnologías y la pérdida de prácticas tradicionales de cons-

trucción con tierra, en 2007 el Comité de Patrimonio Mundial de la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO) implementó un programa de actividades para la conservación, estudio y revitalización del patrimonio mundial construido con tierra (World Heritage Earthen Architecture Program, WHEAP) [10].

En México, las construcciones de tierra no sólo se encuentran en zonas desérticas sino que están distribuidas en todo el territorio nacional y además pertenecen a distintas temporalidades, así existen inmuebles de arquitectura de tierra como los sitios Olmecas de la Venta, Tres Zapotes y San Lorenzo, La Gran Pirámide de Cholula, Paquimé en Chihuahua, el sitio de Tepapayeca se construyó con muros de adobe cubiertos de lodo y estuco. También los primeros monasterios del Siglo XVI que se encuentran sobre las laderas del Popocatepetl se construyeron con tierra, así como 19 sitios misionales en Baja California del siglo XVIII y algunos de los conventos dominicos de los siglos XVI y XVII en Oaxaca. Varias haciendas coloniales y casas en Aguascalientes, Campeche y otros estados fueron construidas a base de tierra (Figura 4); sin embargo no hay un registro por parte del INAH que ponga en evidencia la materialidad específica de los inmuebles mexicanos.



Figura 4. Mapa de la república mexicana donde se señalan algunos de los sitios registrados en el INAH con construcciones de tierra.

El objetivo principal del programa de la UNESCO es desarrollar un planteamiento global integrado para identificar y formular metodologías y técnicas, así como políticas de conservación y gestión apropiadas para un mantenimiento sustentable de la arquitectura de tierra protegida bajo la Convención de Patrimonio Mundial [10]. Testigo de la gran evidencia de tecnología que es la arquitectura de tierra, aproximadamente un cuarto de los inmuebles culturales inscritos en la Lista de Patrimonio Mundial en Peligro son sitios arquitectónicos de tierra [10].

La conservación del patrimonio cultural requiere la definición tanto de deterioro como de conservación en sí misma:

- **Deterioro:** Cualquier modificación química o física a las propiedades intrínsecas del material que conllevan a la pérdida de su valor o impide su uso o función [25].
- **Conservación:** Acciones realizadas para salvaguardar el patrimonio cultural, respetando sus valores y significados, y garantizando su acceso y disfrute para generaciones presentes y futuras. El término "conservación" es genérico e incluye la conservación preventiva, las acciones de conservación directa y la restauración [26].

Se considera que toda acción de conservación deberá respetar la integridad del patrimonio cultural, basándose en la comprensión y el respeto de su materia, factura, sistema constructivo, aspecto o imagen, valores, significados, usos, asociaciones y contexto, así como considerar a los actores sociales vinculados con dicho patrimonio. Además, deberá realizarse mediante un proceso metodológico basado en el trabajo de un equipo interdisciplinario, con la finalidad de poder contribuir al estudio, comprensión y transmisión de los valores del patrimonio cultural [26].

Por lo anterior, para definir la metodología y técnicas apropiadas para la intervención de las estructuras de tierra, el programa WHEAP tiene un sector de investigación en el cual se desarrolla trabajo a nivel de laboratorio y además aplicado en los sitios, donde se abordan las problemáticas principales en conservación de estos inmuebles: las materias primas, estabilización, control de calidad, deterioro por la presencia de sales y migración de humedad [10].

INVESTIGACIÓN EN ARQUITECTURA DE TIERRA

La construcción con tierra contiene mucha información que es necesario recuperar del patrimonio cultural, así como información que se puede generar a partir de construcciones modernas. En patrimonio se puede determinar su antigüedad, procedencia de la tierra, tecnología respecto a la técnica de manufactura que incluye composición, textura y aditivos, además de identificar los sistemas constructivos antiguos que serán los más adecuados para el contexto local.

En investigaciones para construir edificios modernos se genera información sobre estabilizantes de tierra, composición y textura de la tierra, aditivos, herramientas para construcción, tradición oral sobre sistemas constructivos, sustentabilidad y recursos energéticos,

así como intercambio térmico, difusión de humedad, propiedades mecánicas y resistencia sísmica.

La información obtenida se puede utilizar para mejorar las formas de construcción actuales o reproducir técnicas antiguas que pueden ser usadas para restauraciones [27]. También identificar causas de deterioro [28] y la modificación de las propiedades del suelo o sistema constructivo a respuestas sísmicas.

Aunque existe información reportada respecto a diversos estudios de arquitectura de tierra, actualmente no hay una metodología establecida para el estudio completo de este material debido a la complejidad del objeto como geomaterial que tiene una función

como material de construcción, el cual además posee diferencias regionales en composición y sistemas constructivos. También se requiere establecer métodos que procuren la adecuada conservación de la arquitectura de tierra de inmuebles antiguos.

Por tanto, este tipo de construcción es objeto de estudio de diversas áreas en las cuales se obtiene diferente información con requerimientos específicos. Las áreas principales son:

- **Ciencias de la tierra:** se utilizan las metodologías de química y física de suelos para abordar estos materiales, como: determinación cuantitativa de tamaño de partícula, análisis micromorfológico, medición de color y acidez, análisis de minerales cristalinos presentes, análisis elemental, además de análisis microquímicos. Estos análisis brindan información sobre el tipo de tierra que se emplea o empleó en las construcciones y permite por tanto seleccionar los materiales. Los análisis están estandarizados para muestras grandes (del orden de gramos o kilogramos) debido a que el suelo es un material abundante [29].

- **Arquitectura e Ingeniería Civil:** se realiza la ubicación de los materiales en los edificios, dimensiones, conformación de sistemas constructivos, definición y usos de espacios. Además, realizan estudios que evalúan las propiedades del suelo como material en los diversos sistemas constructivos. Las propiedades que se miden son mecánicas para determinar su estabilidad estructural, también se estudia su resistencia a la intemperie y fenómenos sísmicos. Además se evalúan estabilizantes del suelo y aditivos con la finalidad de mejorar sus propiedades. Estas pruebas están estandarizadas por las normas de construcción y requieren probetas de geometrías y tamaños determinados, así como un amplio número de probetas para determinar reproducibilidad de las propiedades [1].

- **Arqueología y Conservación:** se emplean estudios físicos y químicos en los cuales se obtiene información sobre la temporalidad y la tecnología de las construcciones que permite a los arqueólogos establecer hipótesis sobre el desarrollo de las civilizaciones para generar ese tipo de edificaciones. Los resultados de los estudios se pueden utilizar además para generar propuestas de restauración con materiales compatibles y que conserven no sólo la información material, sino también la cultural, empleando los mismos materiales y sistemas constructivos; con frecuencia se hacen entrevistas y se invita a gente de la comunidad local que aún trabaja la arquitectura de tierra, recuperando la información así como materiales locales. Por lo general en patrimonio cultural la toma de muestra está restringida a micromuestras y a análisis no destructivos que optimicen la toma de muestras.

Las investigaciones sobre arquitectura de tierra en México han sido realizadas desde los campos anteriores y además se han incluido otras áreas como la química y ciencia de materiales. Desde la Edafología se han estudiado recientemente los sitios de Zethé y Sabina Grande en Hidalgo donde se concluyó que el material provenía del entorno inmediato, la existencia de continuidad en la técnica de manufactura y se determinó el tipo de suelo [32].

En el sitio arqueológico de La Joya en Veracruz se hizo un estudio similar, y además, se comparó con adobes del sitio de Arslantepe en Turquía. Las autoras reportan que en ambos sitios los constructores tenían pleno conocimiento del comportamiento de los materiales en un entorno determinado adoptando las soluciones más eficaces, y seleccionaban los materiales considerados como los más adecuados en función del material disponible y de las condiciones climáticas, además de que se registró una mayor calidad en las materias primas para la construcción de edificios con mayor importancia que otros [31]. Además, en los adobes de La Joya ha sido reportado el uso de bitumen como aglutinante empleando análisis instrumentales del área de la Química [33].

En Teotihuacán se han estudiado los sedimentos de la región, puesto que la tierra fue la principal materia prima para los rellenos constructivos, además de que la tierra mezclada con agua se utilizó como mortero en las construcciones. Se determinó que en algunas muestras de adobe pertenecientes a la plataforma que rodea a la pirámide del Sol contienen una mezcla de sedimentos predominantemente limosos y arenas, además de fragmentos de 5 mm de toba volcánica, y el comportamiento del material es de tipo flujo de cenizas, lo que concuerda con la identificación de lahares [34].

Otro estudio realizado en México es la caracterización de cerámicas prehispánicas, cuya materia prima es también el suelo y mientras no sean cerámicas sometidas a alta temperatura, en composición son parecidas a la tierra. El caso de estudio de los comales de Tzompantepec y los suelos aledaños en Tlaxcala, demuestra la relación de los suelos actuales de la región con los materiales empleados en época prehispánica. Los autores identifican el tipo de suelo presente con la materia prima de las cerámicas y, a partir de estos resultados,

concluyen que el intemperismo de los minerales volcánicos primarios brinda una combinación de componentes de arcilla cristalinos y amorfos deseable para la producción de la cerámica [35].

Las investigaciones con metodologías provenientes del campo de la Ciencia de Materiales están enfocadas en la microestructura y las propiedades de los adobes, principalmente para el mejoramiento de las construcciones modernas de adobe [36]. En Arquitectura se busca diseñar las propiedades mecánicas de la mampostería y obtener propiedades térmicas o hidrotérmicas, además de la adición de materiales estabilizantes de la tierra para construcciones modernas [7,14,37,38].

El interés por comprender, conservar y emplear los conocimientos de construcción de épocas antiguas para desarrollar en la actualidad una civilización sustentable, es el motor para la aplicar en conjunto las ciencias sociales y naturales en la investigación de la arquitectura de tierra.

Capítulo 2

CASO DE ESTUDIO: LA GRAN PIRÁMIDE DE CHOLULA

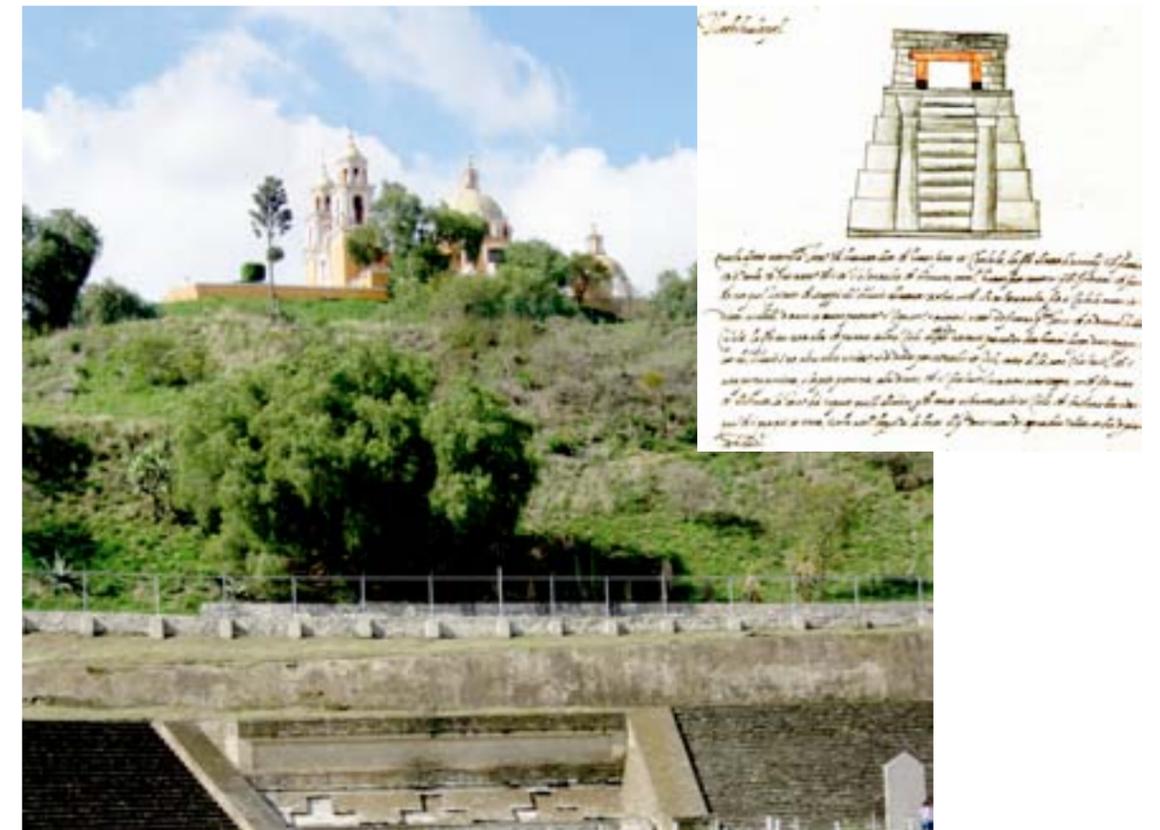


Figura 5. La Grán Pirámide de Cholula en la actualidad (izq.). Página del Códice Colonial Vaticano A, donde se ilustra el Tlachihualtépetl (der. [39]).

Tlachihualtépetl, el “cerro hecho a mano”, es la pirámide más grande que se construyó en el México antiguo, a lo largo de 600 años entre los siglos II al IX [39]. Los habitantes de Cholula utilizando el sistema constructivo de adobes lograron esta magnífica e imponente

edificación de carácter ritual, la cual tiene ocho fases constructivas mayores que cubrieron en cada ocasión las etapas anteriores. Se reporta que La Gran Pirámide fue mutilada desde la época colonial, cuando su última etapa constructiva fue desmantelada, para utilizar los

elementos de piedra y edificar con el mismo material las nuevas construcciones cristianas [39]. En la actualidad, el Tlachihualtépetl se aprecia como un cerro artificial, con algunos adobes del núcleo original a la vista, y sobre el que se sustenta el Santuario de la Virgen de los Remedios (Figura 5) [39].

El Tlachihualtépetl repite la forma del volcán Popocatepetl que lo enmarca hacia el oeste y tiene una de sus fachadas en dirección del volcán, relacionándolo con otras culturas de la región central de México que tenían una estrecha relación con el vulcanismo y el culto a las montañas [34,39-41].

Contemporánea de Teotihuacán, Tula y Tenochtitlán, Cholula se advierte como la otra gran ciudad del centro de México. Sin embargo, la alusión a Cholula persiste en varias fuentes tempranas demostrando que los cholultecas están entre los primeros pueblos mesoamericanos, y también de su centralidad en los relatos fundacionales de las culturas del altiplano puesto que se han encontrado evidencias arqueológicas de ocupación humana en esa región desde 300 aC (Figura 6). Además, su posición privilegiada le permitió ser punto de conexión entre diferentes rutas del México prehispánico, pues por ella atravesaron quienes iban a la Costa del Golfo y a la vez fue lugar de paso hacia Oaxaca; lo que promovió la convergencia entre culturas [39,42].

El antecedente más temprano de las incursiones arqueológicas en Cholula ocurre hacia finales del siglo XIX, por Adolph Bandelier. Décadas más tarde, a partir de 1931, se llevaron a cabo las excavaciones institucionales en La Gran Pirámide, a cargo de Ignacio Marquina. Las exploraciones descubrieron la existencia de varias sub estructuras que evidenciaron los periodos histórico-arqueológicos de la gran edificación [39].

La subestructura más antigua en Cholula tiene taludes y tableros que la identifican y están ornamentados con pintura mural que representan cráneos pintados; debido a esta característica se le denomina Pirámide de los cráneos pintados. Los arqueólogos advirtieron que en esta primera época se utilizaron adobes de buena factura para el núcleo y para los muros, a excepción

de aquellas secciones que soportan a las escalinatas donde se construyó con piedra y barro. Esta primera estructura fue cubierta por otra novedosa de mayores dimensiones, el cual muestra un estilo arquitectónico distinto puesto que se compone de nueve cuerpos escalonados en talud, con núcleo de adobe recubierto con piedras calcáreas y con terminado de estuco, esta es la Pirámide de los nueve cuerpos escalonados [39].

El túnel principal que actualmente visitan los turistas abarca 280 m de los más de diez kilómetros de túneles que se requirieron en la exploración arqueológica. La Gran Pirámide en su última fase constructiva (siglo IX) alcanzó 65 m de altura y 400 m por lado en la base como producto de las varias etapas que se efectuaron, constituyendo el basamento de mayor volumen en el continente americano.

Estudios recientes [39,43] demuestran que hay ocho etapas constructivas, tres más de las reportadas por Marquina. Otro dato novedoso obtenido de esta investigación es que en un corredor que penetra justo al centro en lo más profundo de la pirámide, se detectó la primera edificación, hasta ahora no reportada. No es posible calcular sus dimensiones puesto que sólo se aprecia una pequeña sección del talud que la formaba, pero era una plataforma de adobe que de acuerdo a las fechas de radiocarbono se erigió hacia fines del primer siglo después de cristo. Se le llama edificio de la olla, puesto que el conducto termina en una oquedad; pero eso es debido a que una manera de formar los núcleos de los basamentos era crear una retícula de muros de adobe, y llenar los cajones con diversos materiales, asegurando que el relleno no se desplazara con facilidad poniendo en riesgo la estabilidad de la estructura [39,43].

La información arqueológica reportada indica una transformación de la arquitectura de la Gran Pirámide desde tiempos prehispánicos, debido a la sobre posición de las distintas etapas por los cambios e influencias de otras culturas, específicamente la teotihuacana. Estos cambios se pueden observar en las diversas dimensiones de los adobes así como acabados arquitectónicos de cada etapa.

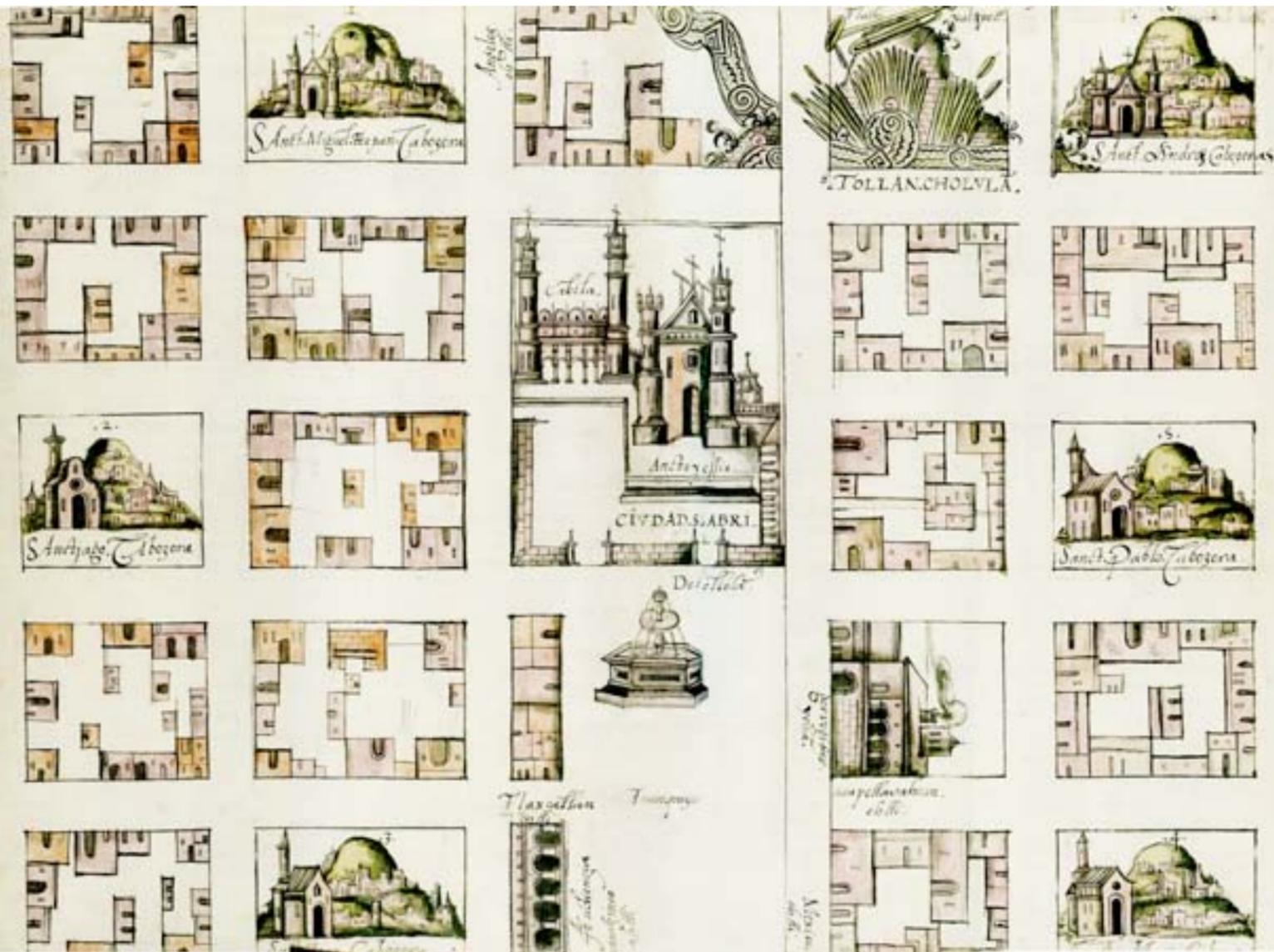


Figura 6. Pintura de Chollolan. Se muestra la distribución de la ciudad colonial de Cholula, en la parte superior izquierda está representado el Tlachihualtépetl con el topónimo Tollan Chollolan. La Gran Pirámide está representada en cada imagen de los distintos municipios del valle de Cholula [39].

CONTEXTO GEOLÓGICO

El Altiplano central mexicano se conforma fundamentalmente por la cuenca de México y los valles poblanos tlaxcaltecas, ambos a más de 2000 m sobre el nivel del mar; su característica fisiográfica la constituyen las cadenas montañosas que lo rodean y delimitan. Los valles poblanos-tlaxcaltecas formaban hace miles de años una cuenca que, a la llegada de sus primeros pobladores, se había desecado de manera natural, creando múltiples ecosistemas que en algunas regiones, como es el caso de Cholula, gozaban de buena fertilidad por la presencia de los ríos [39]. En la parte más baja del valle la precipitación anual es de 600 a 700 mm y tiene un clima templado de meseta con inviernos secos, y veranos frescos, mientras que las lluvias más intensas son a principios del verano [44].

Cholula está situada en el centro del Valle de Puebla, que se encuentra en la Plataforma Neovolcánica al oeste de la Sierra Nevada. Está limitada al noreste por el volcán La Malinche, al oeste por la Sierra Nevada; al sur se extiende por la cuenca del río Atoyac con la presa de Valsequillo y al norte con el cerro de San Lorenzo. En la parte central están situados el cerro Tecajete y el cerro Zapotecas, los cuales son conos volcánicos de tipo cinerítico en su parte superior con derrames lávicos en su base [44].

A su vez el Valle está cubierto por depósitos lacustres y aluvión reciente, interrumpido solamente por los conos volcánicos. Existió una laguna en el área que ahora ocupa la ciudad de Puebla, que se formó debido al cierre que ocasionaron los abanicos volcánicos de la Malinche contra los plegamientos cretácicos en la región

de Valsequillo; otro lago pudo estar formado dentro del área que limitan las terrazas aluviales que actualmente se encuentran rodeando los conos del Tecajete y el Zapotecas. Estos lagos se perdieron con la captura de sus aguas por el río Atoyac, limpiando prácticamente toda la zona de depósitos lacustres [44].

Las fotografías aéreas de mediados del siglo XX aún muestran la capacidad extraordinaria de ese valle para la producción agrícola y la notable fertilidad, que le otorgaban desde tiempos ancestrales el río Atoyac y sus afluentes, y constituyó sin duda el mayor atractivo para que las primeras poblaciones se asentaran en esa región desde el año 300 aC [39].

Los eventos geológicos más importantes en la región han sido las recurrentes erupciones Plinianas del volcán Popocatepetl cada 1000 a 3000 años. Las erupciones más importantes ocurrieron entre 2830 y 3195 aC, 800 y 215 aC y entre 675 y 1095 dC. [45].

Estas tres erupciones tuvieron un patrón similar y comenzaron con expulsión y flujos pequeños de ceniza. Las erupciones tuvieron su máximo con el pulso Pliniano principal que produjo la deposición de ceniza, el emplazamiento de flujos de ceniza caliente y finalmente flujos extensivos de lodo volcánico (lahares). En cada ocasión el área devastada era repoblada antes de volver a ser devastada por otro evento Pliniano. Siebe et al. han establecido las zonas inundadas con lahares y la estratigrafía de la región, de acuerdo a las secuencias eruptivas y relacionándolas con la ocupación en época prehispánica (Figura 7) [45].

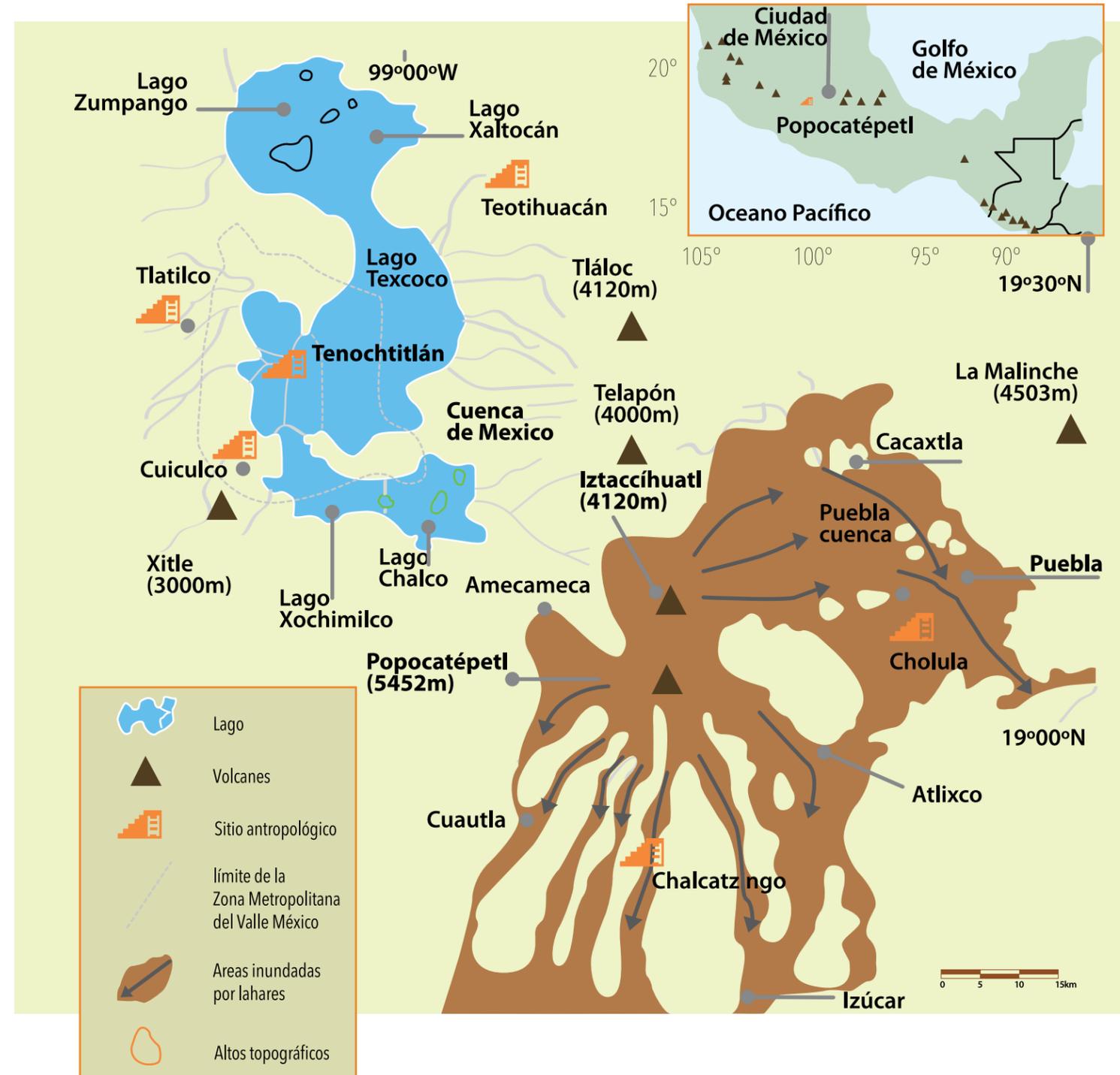
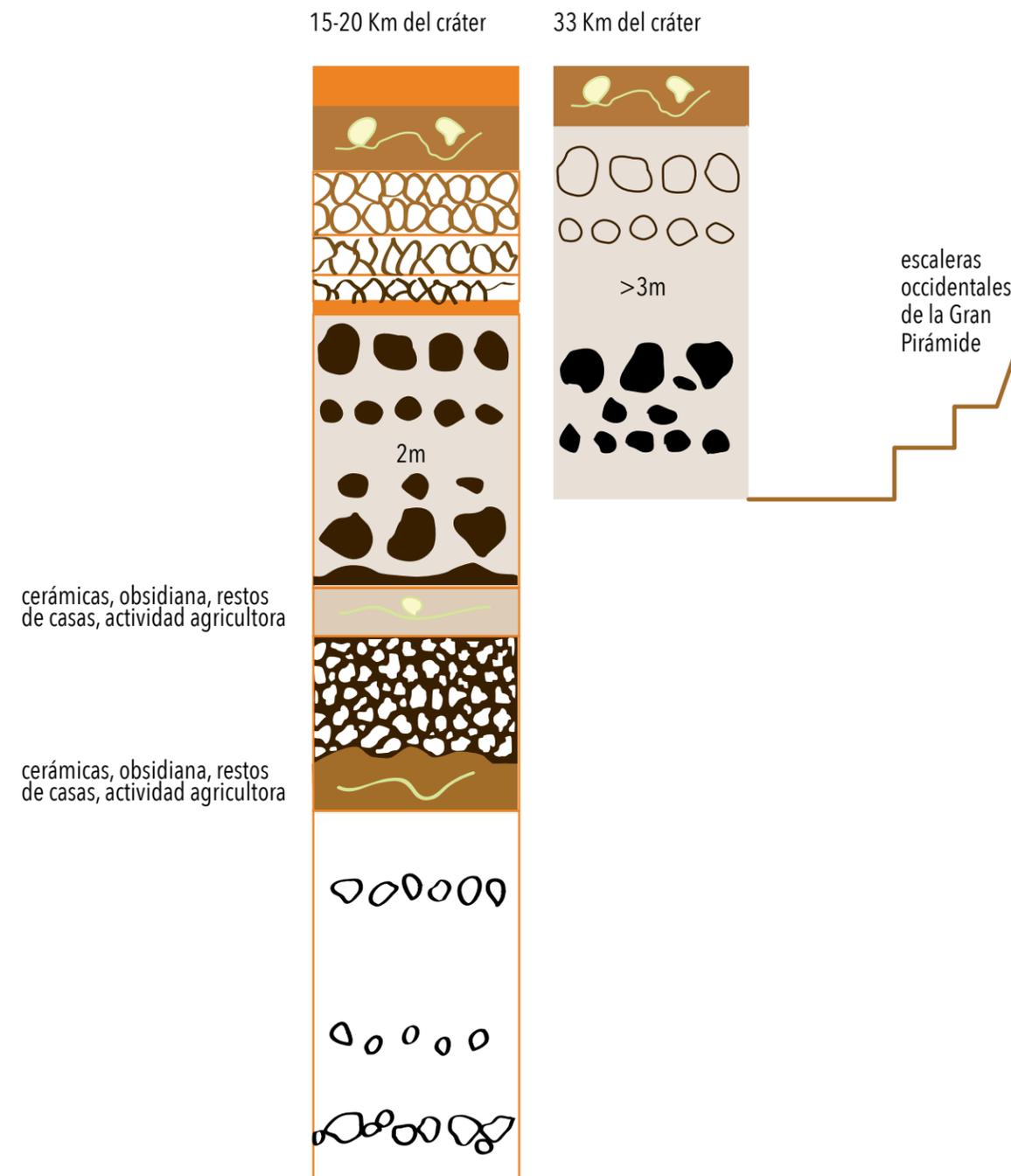


Figura 7. Ubicación del Popocatepetl en relación a los Valles de México y Puebla. Adaptado de [45].



Continuación Figura 7. Columnas estratigráficas que muestran las secuencias eruptivas asociadas con el Popocatepetl. Adaptado de [45].

Para efectos de comprensión de los tipos de suelo, el área de Cholula fue dividida en tres regiones en las excavaciones del sitio realizadas por Marquina (Figura 8)[46]:

- **Primera región:** Limitada en la parte baja por Huejotzingo y San Buenaventura. En esta región se encuentran los depósitos pumíticos y fluviales, se encuentran dos tipos de suelos los Inceptisoles, que son suelos poco desarrollados y recientes, mezclados con pómez y ceniza volcánica basáltica. Además se encontraron Fluvisoles, los cuales son

parecidos a los anteriores pero tienen un material parental distinto, tienen alófono y también están mezclados con ceniza basáltica y pómez.

- **La segunda región:** El área al norte del Cerro Tecajete y el Zapotecas, hasta la parte norte de la ciudad de Puebla. Están los suelos aluviales producto de los depósitos del río Atoyac y de los arroyos y ríos intermitentes de la zona. Todo el material de estos suelos presenta alto contenido de ceniza volcánica sana.

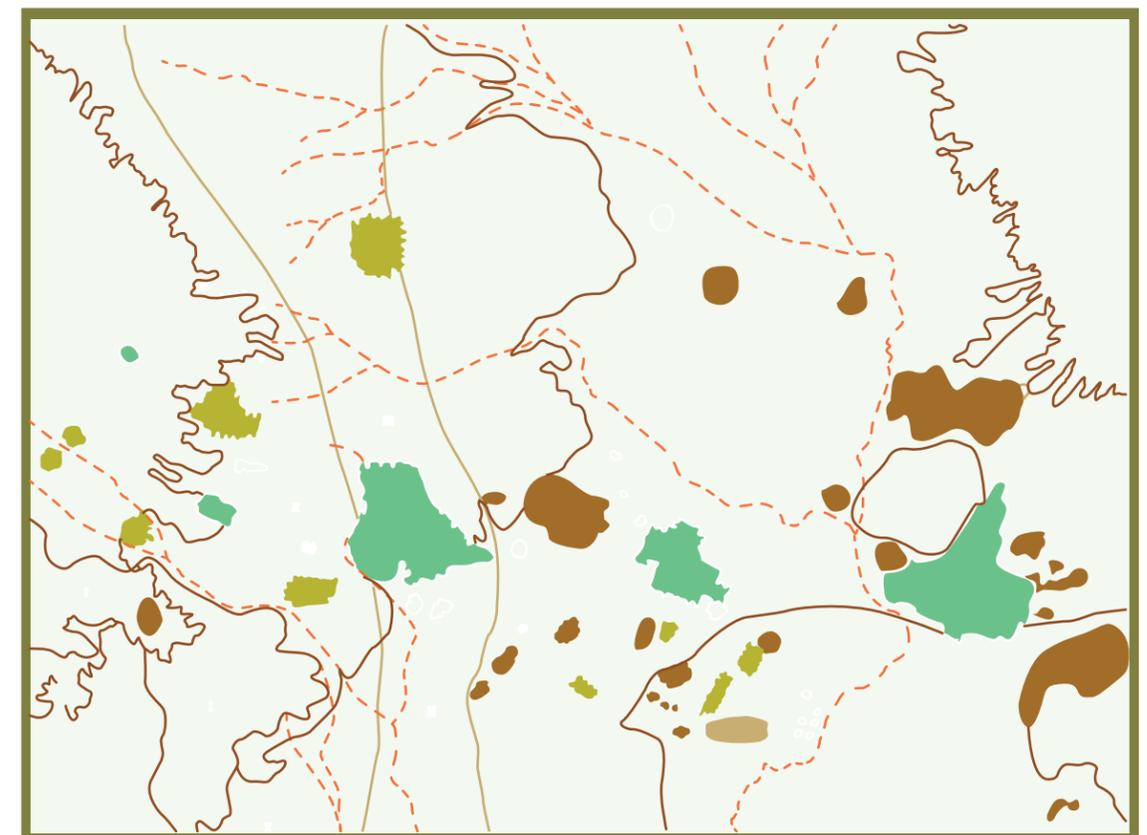


Figura 8. Mapa-croquis generalizado mostrando los principales grupos de suelos. Adaptado de [46].

- **La tercera región:** El área corresponde al sur de la segunda región, y se presenta una gran variación en los suelos, existen Inceptisoles, Fluvisoles y Litosoles, los cuales son suelos poco profundos que tienen cenizas en superficie, también hay presencia de lahares y material andesítico. Se registraron suelos llamados Vertisoles, que son de color negro o gris oscuro de textura limo-arcillosa y en la parte central de Cholula se identificaron paleosuelos con un alto contenido de cenizas poco meteorizadas.

Estudios más recientes de los paleosuelos en la región de Puebla-Tlaxcala determinaron suelos similares, donde predominan suelos tepetate, suelos aluviales con distintas proporciones de arcilla, limo, arena y sedimentos lacustres, además de los sedimentos volcánicos mencionados anteriormente como pómez, brechas volcánicas, lapilli, flujos de lava y depósitos de ceniza [47].

La información geológica de la región es importante debido a que determina la composición mineralógica de la tierra empleada para construir la Gran Pirámide así como sus propiedades, que en conjunto establecen el sistema constructivo empleado.

ESTADO DE CONSERVACIÓN

El INAH ha llevado a cabo diversas acciones de conservación, desarrollando proyectos de mantenimiento de diversas escalas, como en 1995 con las intervenciones estructurales del túnel donde se localiza el mural Los Bebedores; además se concluyeron trabajos de salvaguarda en la pintura Los Chapulines, en especial en el costado noroeste, área no del todo liberada de los adobes originales. Se realizaron estudios de la técnica de manufactura de los murales, por lo que se pensó en la necesidad de contar con un propósito de mayor magnitud que permitiera procesar los datos obtenidos, con la finalidad de entender integralmente los factores que están deteriorando los túneles. Sin embargo, esta situación se enfrenta a la falta de información precisa sobre la problemática de conservación de La Gran Pirámide [39].

Desde el 2002 se ha desarrollado el Proyecto de Integración Arqueológico, Histórico y Urbano de Cholula, Puebla, que en una primera etapa se orientó a la elaboración de un diagnóstico sobre el estado físico del exterior e interior de la Gran Pirámide. En este proyecto se realizó una ficha de deterioros al interior de la pirámide con su descripción y disposición, también se realizaron nuevos planos de la pirámide con una estación total. Para la parte exterior se hizo un estudio topográfico y la descripción de la superficie en cuanto a presencia de árboles, arbustos, caminos y veredas, así como de agentes que pudieran influir en el complicado mantenimiento del interior del basamento piramidal [39].

Mediante los estudios geofísicos y geotécnicos realizados en el 2002 por la empresa ICD S. A. de C. V. a petición de Comisión Diocesana de Arte Sacro, se determinaron los contactos estratigráficos de las diferentes etapas de construcción de la pirámide, así como la definición de discontinuidades como sistemas de fracturas y probables cavidades u oquedades existentes. Las zonas que presentan una mayor tendencia a desplazamientos son las conformadas por los bloques al sur y oriente de la pirámide; el resto, aparentemente, representa zonas estables. Se analizó la estabilidad del talud del lado oriente indicando que, con respecto a la norma sísmica, existe un factor de seguridad un poco mayor al mínimo requerido [48].

En octubre del 2009, el antropólogo Martín Cruz Sánchez, Administrador de la zona arqueológica de Cholula, reportó la afectación al interior de los túneles manifestada por el desprendimiento de adobes en las paredes y techo sobre la fachada norte del "Edificio Escalonado", causadas por la fractura de los tubos del drenaje sanitario que desciende por el costado norte de la Gran Pirámide de Cholula, drenaje que procede de los baños del Santuario de la Virgen de los Remedios hasta la Av. Morelos 14 Poniente [49].

A pesar de los trabajos en el drenaje, la saturación de humedad en los túneles continuó provocando desprendimientos de los adobes, por lo tanto en 2012 el encargado de la Zona Arqueológica de Cholula, el Arqueólogo Carlos Cedillo Ortega, implementó el "Proyecto Intervención en el Túnel de la Fachada Norte del Edificio Escalonado de la Gran Pirámide de Cholula", el cual consistió en la restitución de los adobes dañados mediante el desbaste de los mismos, a fin de hacer una bóveda que permitiera el trabajo de sustitución de los adobes dañados con adobes modernos mejorados. En este proyecto además se

determinó que existen muchos agujeros de perros y madrigueras de roedores, fauna que es nociva para la conservación de la Zona Arqueológica [49].

En la temporada de junio-julio del mismo año, se realizó la investigación "Evaluación de Materiales para Fijación del Sustrato de las Pinturas Murales de la Zona Arqueológica de Cholula, Puebla" dentro del Proyecto de Conservación e Investigación para las Pinturas Murales de la Zona Arqueológica de Cholula, Puebla de la Coordinación Nacional de Conservación del Patrimonio Cultural (CNCPC-INAH), a cargo de la Restauradora Dulce María Grimaldi. Esto debido a que el mural Los Bebedores presenta como deterioro más grave la inestabilidad estructural en cuanto a disgregación de materiales a nivel de sustrato de adobe y de capa pictórica. Esto esencialmente se nota en la pérdida de cohesión entre las partículas del adobe, entre partículas de la capa pictórica (pulverulencia), y entre capa pictórica y muro (escamas). Por otra parte, se observan zonas activas de humedad y eflorescencia de sales que promueve la disgregación de sustrato de adobe y de la capa pictórica. En el estudio de Grimaldi [50] se realizó difracción de rayos X en muestras y observación en microscopio óptico, mientras que el nivel macroscópico se evaluó de manera organoléptica.

El estado de conservación general del túnel principal de la Gran Pirámide es estable excepto en la zona de desprendimiento de adobes por efecto del agua de la tubería interna; mientras que en el túnel de Bebedores la disgregación de los adobes que actúan como sustrato de las pinturas y las eflorescencias salinas en la superficie de la pintura mural son algunos de los deterioros que afectan la permanencia del sistema constructivo.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Desde el área de la ciencia e ingeniería de materiales que intrínsecamente es multidisciplinaria se puede hacer una propuesta para el estudio de los adobes arqueológicos de México. La información sobre la forma en que la composición de los materiales utilizados para la construcción afecta sus propiedades permitirá entender en particular las características del caso de estudio: el Sitio Arqueológico de Cholula, Puebla. Actualmente, hay información limitada respecto a las relaciones cuantitativas entre la composición, microestructura, propiedades y desempeño del suelo como material y su uso tecnológico en la época prehispánica.

La información sobre el estudio de arquitectura de tierra es todavía limitada y por tanto no hay metodologías reportadas que se puedan aplicar para la caracterización y conservación de sitios arqueológicos construidos con esta técnica, en los cuales además existe la condición de toma de muestra mínima. Hasta el momento las investigaciones en el Sitio Arqueológico de Cholula se han enfocado a las pinturas murales presentes, datación, cálculos sobre requerimientos de material y personas para su construcción y planos arquitectónicos actualizados de las etapas constructivas de la Gran Pirámide, pero aún no se han realizado estudios que involucren la materialidad de los adobes.

El adobe como elemento constructivo en el sitio arqueológico de Cholula es frágil lo cual impacta en la estabilidad del sitio, por tanto, los arqueólogos y los restauradores desean establecer estrategias para su conservación integral. En julio del 2012 se inició el "Proyecto Intervención en el Túnel de la Fachada Norte del Edificio Escalonado de la Gran Pirámide de Cholula", el cual tiene dos objetivos principales: uno arquitectónico, que involucra el retiro de los materiales dañados y su sustitución con adobes mejorados para dar una estabilidad adecuada del sector afectado y así poder abrir el túnel nuevamente al público. El otro consiste en la realización de una investigación para conocer los materiales y sistemas constructivos utilizados en la época prehispánica para cubrir el edificio escalonado.

Para realizar labores de conservación es necesario tener información de la manufactura de estos adobes, sus propiedades y cómo interactúan con su medio. Es a partir de esta necesidad y el objetivo de investigación del Proyecto de Intervención del Túnel, en el que se inserta el presente proyecto de investigación.

JUSTIFICACIÓN

Sólo algunos estudios desde el punto de vista de la ciencia de materiales se han realizado para identificar la manera en que se elaboraron los adobes en las regiones prehispánicas y aunque la arquitectura de tierra ha sido trabajada desde tiempos antiguos, el conocimiento respecto a las relaciones cuantitativas entre la composición, propiedades y desempeño de estos es

limitado, especialmente para los materiales de época prehispánica mesoamericana. Por lo tanto, se requiere de un mayor número de investigaciones que sustenten una metodología de caracterización de estos materiales además de generar conocimiento sobre su fabricación y propiedades, con miras a poder fundamentar posibles estrategias de conservación.

HIPÓTESIS

1. La tecnología desarrollada para la elaboración de adobes consistió en la mezcla de suelos de distintas granulometrías y de otros materiales.
2. Se puede realizar una caracterización integral de los adobes a partir del empleo de micro muestras.
3. El color y la textura observada en los adobes depende exclusivamente de su composición.
4. Las propiedades cohesivas y de transporte de agua son factores relevantes para el proceso de deterioro de los adobes y dependen de la distribución granulométrica.

OBJETIVOS

El objetivo general de la investigación consiste en caracterizar los adobes del Sitio Arqueológico de Cholula, Puebla. A fin de obtener información respecto a los materiales utilizados y poder así determinar si las diferencias visibles en cuanto a color y textura corresponden con variaciones en composición, microestructura y propiedades. Se tienen como objetivos particulares:

1. Caracterizar los suelos locales relacionados con etapas prehispánicas.
2. Determinar la distribución granulométrica de adobes y suelos prehispánicos a través de la cuantificación de los gránulos de diferentes tamaños.
3. Identificar los minerales que componen cada fase granulométrica de los adobes en comparación

con los suelos, para entender la selección y transformación de los materiales locales.

4. Estudiar las propiedades cohesivas de cada fase granulométrica. El identificar las propiedades de cada fase se puede buscar una relación con la tecnología y la transformación del material a través del tiempo.
5. Estudiar las propiedades de transporte de agua en una mezcla modelo de adobe, mediante el modelo se entenderá el proceso de deterioro de los adobes por este agente externo.

Este conocimiento permitirá sustentar posibles estrategias de conservación.

Capítulo 3 EXPERIMENTAL

MUESTRAS

Las muestras de adobes prehispánicos fueron proporcionadas por el arqueólogo Carlos Cedillo encargado de la Z. A. de Cholula y responsable del proyecto de Intervención en el Túnel de la Fachada Norte del Edificio Escalonado de la Gran Pirámide de Cholula [49], en el cual se colaboró y por tanto fue posible desarrollar la presente investigación. Los adobes suministrados proceden del túnel principal de la pirámide, algunos se desprendieron debido a un colapso previo del túnel y otros se extrajeron de la misma zona colapsada de acuerdo a diferencias de color como se describe en el proyecto [49] (Figura 9). El área de

colapso tiene una longitud de 17.56 metros lineales y se han desprendido los adobes conservando adheridos sus morteros de tierra, en el Túnel que corre de Poniente a Oriente en sus dos perfiles norte y sur, además de la cala 1 en sus perfiles oriente y poniente, del llamado "Edificio Escalonado" o estructura 4 de acuerdo al Proyecto Tetimpa y a la etapa II de acuerdo a Marquina [39] (Figura 10). En los adobes se encontró material arqueológico como cerámica y lítica, además de piedras como cantos rodados, travertinos y rocas de origen volcánicos [49].



Figura 10. Túnel interior de la Gran Pirámide (izq). Zona del "edificio escalonado" donde se observa la variación de adobes (der)[49].

Se caracterizaron 12 muestras de adobe prehispánico de la Gran Pirámide de Cholula (Tabla 1), los cuales fueron seleccionados debido a sus diferentes colores y texturas; 5 muestras de polvo (micromuestras) del sustrato de las pinturas murales "Los Bebedores" que se incluyen en el Proyecto de Conservación e Investi-

gación para las Pinturas Murales de la Z.A. de Cholula, Puebla [50] perteneciente al edificio 3 (Tabla 2) y 5 muestras de suelos relacionados con etapas prehispánicas de la ciudad de Cholula también suministradas por el Proyecto de Intervención [49](Tabla 3).

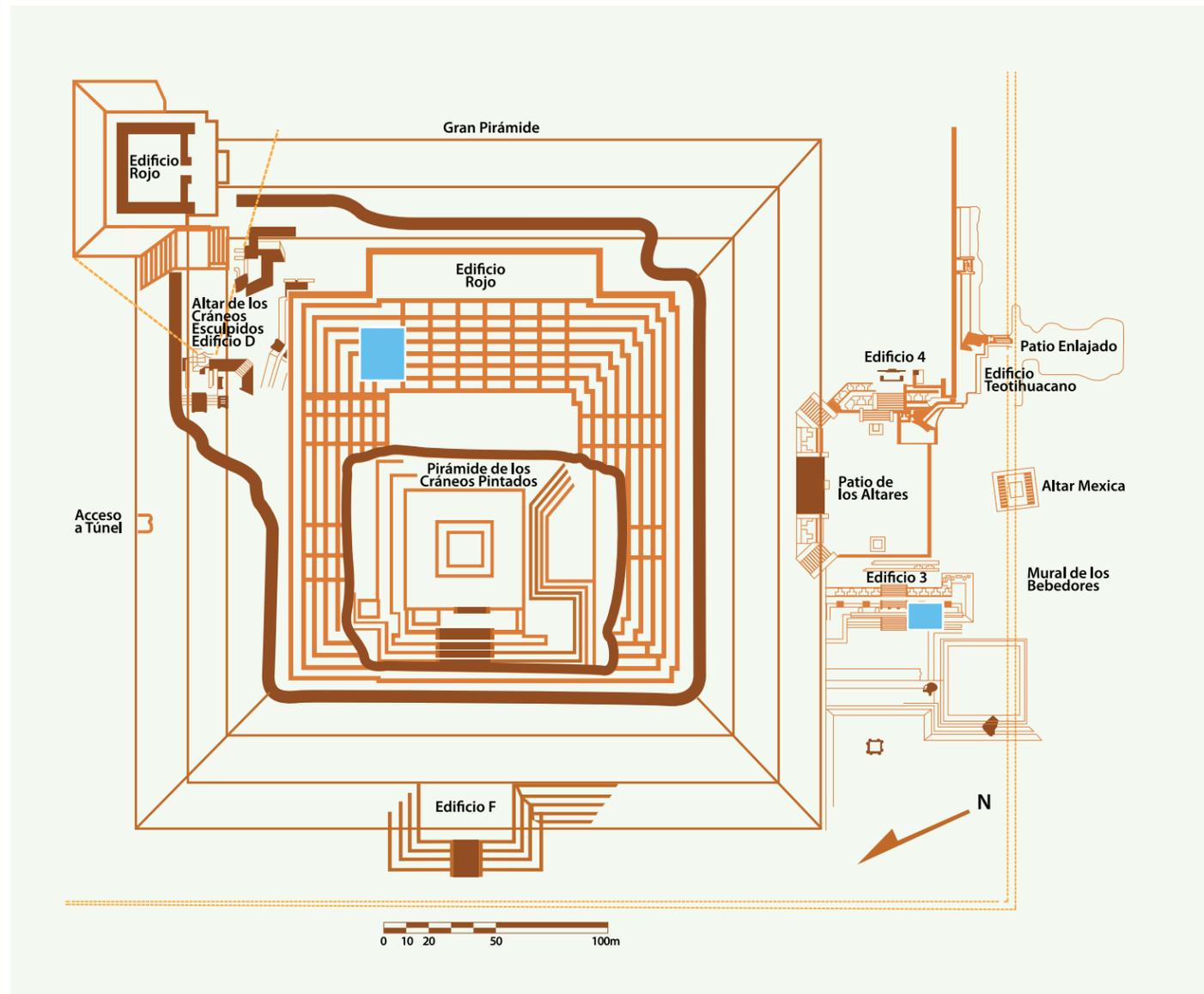


Figura 9. Esquema de la pirámide y edificios anexos. En cuadros azules se marcan las zonas de donde se suministraron las muestras de adobe. Adaptado de [39].

TIPO	TAMAÑO	NOMENCLATURA
Adobes completos	≈15 Kg	M1TP, M2TP, M3TP, M5TPCLARA, M5TPOSCURA, M6TP, M7TP, M8TP, M9TP, M10TP, M11TP, M12TPCLARA, M12TPOSCURA



Tabla 1. Muestras suministradas del túnel principal.

TIPO	TAMAÑO	NOMENCLATURA
micro-muestras	≈4 mg	MA, MB, MC, MD, ME



Tabla 2. Muestras suministradas del túnel "Bebedores".

TIPO	TAMAÑO	NOMENCLATURA
polvo	≈250 g	Barro, Tepetate, Arena, Ceniza 2013(única 1mg), Suelo1



Tabla 3. Muestras de suelos regionales.

METODOLOGÍA

La metodología propuesta es desde el área de Ciencia e Ingeniería de Materiales e incluye análisis y protocolos desde las áreas de Ciencias de la Tierra y Arquitectura, considerando los requerimientos del análisis de patrimonio cultural y las cuestiones respecto a la información arqueológica que posee el caso de estudio, así como su conservación. En la **Figura 11** se presenta el

diagrama del protocolo de análisis general y posteriormente se describen los instrumentos empleados en las diversas etapas. La metodología detallada se presentará en los capítulos siguientes en formato tipo artículo, debido a que los análisis se establecieron de acuerdo a los resultados obtenidos en cada etapa.



Figura 11. Diagrama del protocolo de análisis general.

INFORMACIÓN SOBRE LA APARIENCIA MACROSCÓPICA Y MICROSCÓPICA DE LOS ADOBES

Se presentan en este apartado las técnicas empleadas para obtener información sobre la micro textura, micro morfología y agregados del suelo, así como el color de los adobes.

MICROSCOPIA ÓPTICA

Se utilizó un microscopio portátil Zarbeco USB para observación in-situ de la superficie de los adobes y un microscopio petrográfico Primotech Carl Zeiss para los análisis petrográficos con amplificación de 40x y 60x; ambos del Laboratorio de Conservación, Diagnóstico y

Caracterización Espectroscópica de Materiales (CODICE) de la CNCPC-INAH. La observación general de las muestras se realizó en un microscopio estereoscópico Olympus SZX16 del Laboratorio de Cristalofísica y Materiales Naturales del Instituto de Física de la UNAM.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El microscopio JEOL JSM 5600-LV con condiciones de 20 kV y WD=21 mm en modo de electrones retrodispersados y el microscopio de alta resolución de emisión de campo JSM-7800F (Schottky Field Emission-

Scanning Electron Microscope, FE-SEM) del Laboratorio Central de Microscopía (LCM) del Instituto de Física de la UNAM fueron empleados para los análisis de micromorfología.

COLORIMETRÍA

Las mediciones colorimétricas se hicieron con un espectrómetro Ocean Optics USB4000 con una lámpara de halógeno (360-2500 nm) y los resultados se reportaron en el espacio de color CIELab, el cual es un sistema cuantitativo que mide la luminosidad (L^*) en

un rango de 0 a 100, la coordenada a^* es la relación verde-rojo y la coordenada b^* es la relación amarillo-azul. Estas coordenadas se convierten en atributos de color como son la saturación o croma (C^*) y el tono (h) mediante fórmulas trigonométricas.

INFORMACIÓN SOBRE LA COMPOSICIÓN DE LOS ADOBES

En este apartado se presentan las técnicas empleadas para determinar la composición mineralógica y elemental de las muestras y realizar la cuantificación tanto de materiales cristalinos como amorfos.

ANÁLISIS DE EMISIÓN DE RAYOS X INDUCIDOS POR PARTÍCULAS (PIXE)

La composición elemental se determinó mediante la técnica PIXE. Las muestras pulverizadas y compactadas

en pastilla fueron irradiados en la línea de haz externo del acelerador Pelletron del Instituto de Física de la

UNAM. Las partículas empleadas fueron 3MeV de protones con un diámetro de haz de 1.5 mm y mediciones de 600s por muestra para obtener buena estadística. Los rayos X de elementos ligeros se detectaron por un detector Si-PIN AMptek (150 eV de resolución para el pico $Mn-K\alpha$) con un Colimador de Ta de 1.5 mm de diámetro y un flujo de He para mejorar la detección de los rayos X de baja energía. Los elementos de alta energía se detectaron simultáneamente con un detector Canberra LEGe de filtro de aluminio de 60 μm de grosor [51].

Las áreas de los picos de rayos X en los espectros fueron procesados con el código AXIL [52]. La eficiencia del sistema de detección fue medido usando los estándares de referencia: NIST SRM-2704 y NIST SRM-2711. El código PIXEINT [53] para análisis de muestras gruesas se empleó para calcular las concentraciones de cada elemento en las muestras, considerando la eficiencia del detector.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO (XRD)

Los análisis de difracción de rayos X se realizaron en el Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas (LAREC) del Instituto de Física de la UNAM.

CONFIGURACIÓN BRAGG-BRENTANO

Se utilizó un difractómetro D8 Avance con radiación $Cu K\alpha$ (1.54 Å) en la configuración Bragg-Brentano, rango angular 2θ de 5-90 grados y las fases minerales se identificaron comparando con la base de datos ICDD.

CONFIGURACIÓN DEBYE-SCHERRER

En esta configuración se hicieron las medidas a temperatura ambiente en un difractómetro marca Bruker modelo D8 Discover con un monocromador Johansson en el haz primario y un detector de banda unidimensional de silicio. La radiación fue de Mo K α 1 (0.7096 Å) con el tubo de rayos X operando a 45 kV y 45 mA.

El tubo capilar kapton se llenó de acuerdo a Von Dreele [54] y se montó en el eje rotatorio del equipo. La geometría del instrumento fue la siguiente: una apertura antiscattering de 6 mm, velocidad de rotación de la muestra de 5 rpm, ángulo de inicio (2θ) de 4° y ángulo final (2θ) de 60° con un paso de 0.02, y un tiempo de paso de 17 s.

MÉTODO RIETVELD

Se realizó el análisis por el método Rietveld de los difractogramas empleando los software GSAS y XPGUI [55,56].

ESPECTROSCOPÍA INFRARROJO (FTIR)

Las muestras se midieron en un equipo Bruker FTIR Alpha en modo de reflexión total atenuada (ATR) con una celda de diamante en el intervalo de 400-4000cm⁻¹

con una resolución de 4 cm⁻¹ y 24 scans en el Laboratorio Nacional de Ciencias e Investigación para el patrimonio Cultural del Instituto de Física de la UNAM.

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR EN ESTADO SÓLIDO (MAS-NMR)

Los espectros de resonancia magnética fueron adquiridos en condiciones de ángulo mágico (54.74 grados) en un espectrómetro Bruker Avance II 300 con un campo de 7.05 T en el Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de la UAM-Iztapalapa. Se midió el núcleo de ²⁷Al con un programa de pulsos de $\pi/2$ con una duración de 2 en la frecuencia de Larmor de 78.172 MHz, una frecuencia de giro de 10 kHz y un tiempo de relajación de 0.5 s. El desplazamiento químico del ²⁷Al

fue referenciado a una disolución acuosa de Al(NO₃)₃ como estándar externo. Los espectros del núcleo ²⁹Si se adquirieron a una frecuencia de resonancia de 59.595 MHz con un programa HPDEC (High Power Decoupling Pulse Program), la frecuencia de giro fue de 5 kHz y el tetrametilsilano (TMS) se usó como referencia, los tiempos de relajación fueron de 90 s. Los espectros se analizaron y deconvolucionaron utilizando el software MestReNova.

ANÁLISIS TÉRMICOS

Se realizó el análisis termogravimétrico (TGA) en conjunto con calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un equipo TA SDTQ600 del Laboratorio de Cristalográfica y Materiales Naturales del Instituto de Física

de la UNAM. Las condiciones experimentales fueron: flujo de aire seco en un intervalo de temperatura de 25°C a 1200°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

INFORMACIÓN RELEVANTE SOBRE LAS PROPIEDADES DE LA TIERRA COMO GEOMATERIAL

En este apartado se presentan los análisis realizados para evaluar las propiedades físicas de las muestras que son relevantes para el suelo como material de construcción y arqueológico. Además, la prueba de

absorción de agua empleada para estudiar el comportamiento y resistencia de adobes modelo ante este fenómeno.

ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO

Se tamizaron mecánicamente los adobes de acuerdo a la norma ASTM-D422 [57] en el Laboratorio de Materiales de CYAD de la UAM Xochimilco. El análisis de las partículas menores a $\Phi=4(0.063\text{ mm})$ por vía húmeda utilizando el foto sedimentógrafo Analysette20

fue realizado por la Dra. Lilia Arana en el Laboratorio de Sedimentología Volcánica del Instituto de Geofísica de la UNAM. Los datos obtenidos fueron normalizados al 100% y los resultados graficados para su debida interpretación.

ANÁLISIS DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO

Se degasificaron las muestras a temperatura ambiente durante 16 h en un equipo BELprep II vac y posteriormente, se registraron las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K en un equipo BELsorp II mini. El área superficial se calculó con el método BET

(Brunauer-Emmett-Teller) y el diámetro de poro promedio con el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) [58]. El análisis se realizó en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

LÍMITES DE ATTERBERG

El estado sólido del suelo se define cuando está completamente seco, al agregar agua pasa al estado semi-sólido, plástico y finalmente líquido. Para definir estos

límites se utilizó la copa Casagrande de acuerdo a la norma ASTM D4318 Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit and Plasticity Index of Soils [59].

VISCOELASTICIDAD

Se realizaron pruebas de barrido de amplitud con un reómetro Physica MCR 101 de la marca Anton Parr. Se trabajó en la geometría de placas paralelas con un diámetro de 50 mm, con una cámara de saturación de humedad para prevenir la evaporación del agua en la

muestra. Se aplicaron los siguientes parámetros: distancia de plato 1 mm, periodo de reposo previo a la medición de 5 s, amplitud de deformación de 0.1 a 100% y los experimentos se realizaron a dos frecuencias: 1 rad/s y 10 rad/s.

ABSORCIÓN DE AGUA

La velocidad de absorción de agua se midió con tubos Karsten. Este método es aplicado como análisis no destructivo en patrimonio cultural edificado para determinar el comportamiento al absorber agua, el tubo Karsten es un tubo de vidrio abierto con un cuerpo cilíndrico al final, el cual se sella al contacto con el adobe mediante plastilina. El modelo del tubo puede ser horizontal o vertical dependiendo de la superficie a analizar. Una vez que el tubo está sellado el agua se añade y se registra el tiempo que tarda en absorber 4

mL de agua. La columna de agua ejerce una presión en la superficie 961.38 Pa. Esta presión corresponde con gotas de lluvia golpeando la pared con una velocidad de viento estática de 140 km/h perpendicular a la superficie [60].

La humedad superficial de los adobes se registró con un higrómetro portátil de contacto marca Delmhorst Modelo TECHSCAN A210.

Capítulo 4

ANÁLISIS GENERAL DE ADOBES PREHISPÁNICOS Y SUELOS DE CHOLULA, PUEBLA



Figura 12. Imagen de adobe que presenta diferentes colores y texturas.

En esta primera etapa, el contexto geológico fue el punto de partida para proponer el estudio de los adobes. Como en cualquier sistema químico, el conocimiento detallado de la materia prima es vital para la comprensión de los mecanismos involucrados en la formación del producto final. Por tanto, el estudio de los suelos utilizados para la fabricación de los adobes brinda información para la interpretación de los resultados de caracterización de los adobes.

Los estudios arqueológicos en la Zona Arqueológica de Cholula, Puebla relacionados con los adobes han sido enfocados en el diseño de la pirámide, así como su función como estructura con fines rituales [61], puesto que tanto la Gran Pirámide como los edificios circundantes tenían fachadas decoradas con pinturas murales ejecutadas sobre material de tierra. Los ado-

bes tanto del edificio principal como del edificio 3 se observan diferentes en cada área, tanto en color, textura y dimensiones (Figura 12) y está reportado que millares de adobes tuvieron que ser manufacturados para formar su núcleo y por tanto, los adobes eran producto de diversos grupos campesinos que poblaban las laderas del Popocatepetl [39,61].

El propósito de esta sección fue caracterizar los diferentes adobes y compararlos con las muestras de suelo natural para identificar la variabilidad en las muestras de manera cuantitativa y determinar si las diferencias visibles respecto a las cuales se hizo el muestreo corresponden con variaciones en composición, empleando una metodología que cumpla con los requerimientos de tamaño de muestra para análisis de patrimonio cultural.

METODOLOGÍA

Se observaron con el microscopio portátil todos los adobes y muestras descritos en la Tabla 1, Tabla 2 y Tabla 3 del capítulo experimental. A partir de esta observación se tomaron muestras para los diferentes análisis dependiendo de la cantidad disponible de material y

del requerimiento del análisis instrumental. El orden en que fueron realizados los análisis dependió de las necesidades de preparación de la muestra y su carácter destructivo. La metodología de estudio de esta etapa se presenta en la Figura 13:

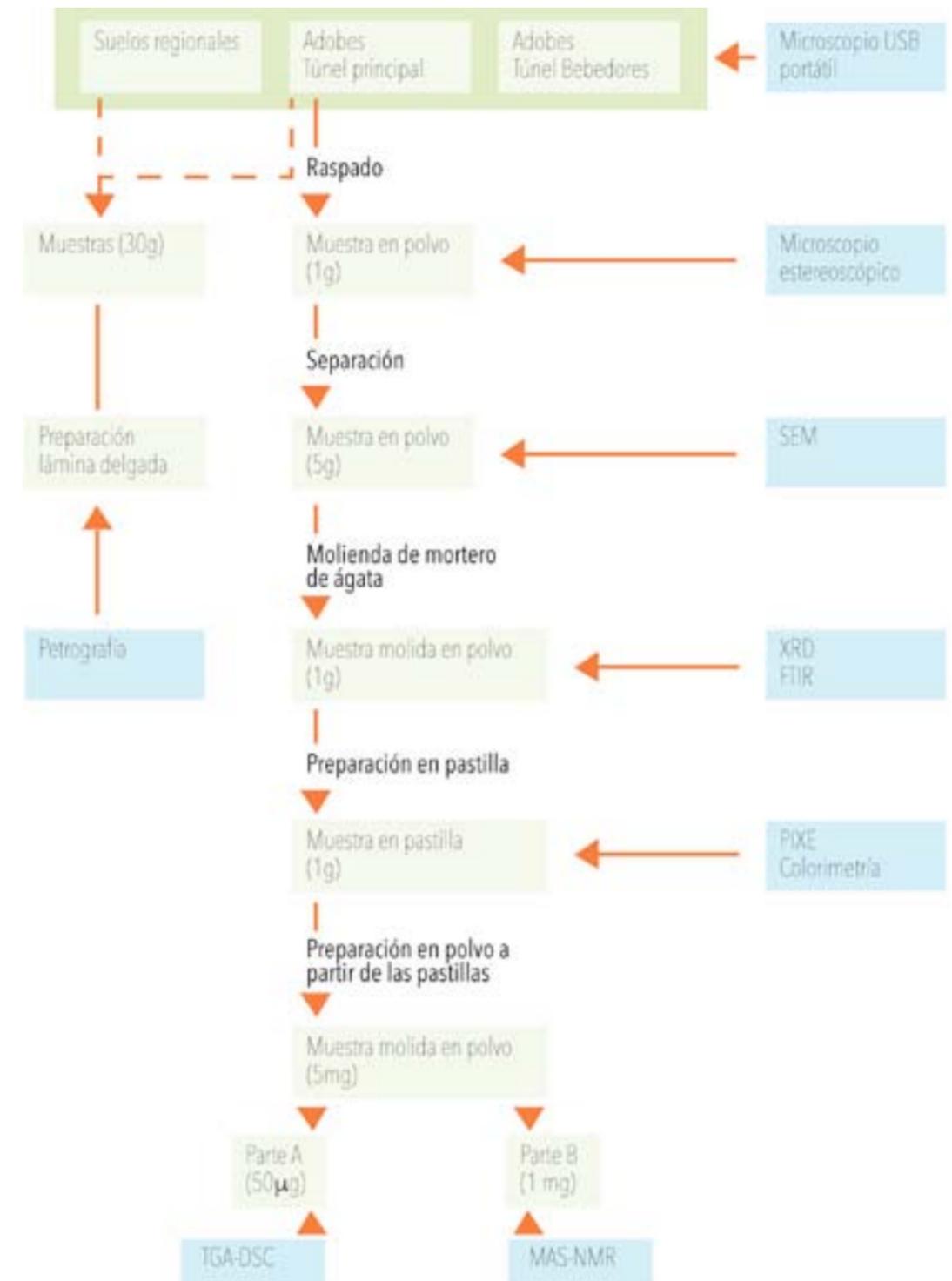


Figura 12. Imagen de adobe que presenta diferentes colores y texturas.

OBSERVACIÓN MICROSCÓPICA

Las muestras en polvo se observaron con el microscopio estereoscópico, para describir el color, las fases y distintos tamaños de los agregados policristalinos. Para este estudio además se observó una muestra de ceniza recolectada de la explosión del Popocatepetl en 2013. A partir de esta observación se seleccionaron muestras para preparación de láminas delgadas con la finalidad

de identificar las fases minerales mediante petrografía y observar también la alteración de los minerales [62-64]. Las muestras en polvo se montaron sobre cinta de carbono en portamuestras cilíndricos sin aplicar recubrimiento para observarse en SEM. El objetivo del estudio fue observar la micromorfología de los componentes de los adobes. Posterior al análisis las muestras se recuperaron.

CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

Cada muestra se molió manualmente en un mortero de ágata y se colocaron en un portamuestras de vidrio para medirse por XRD en configuración de Bragg-Brentano. La identificación de las fases cristalinas del patrón de difracción se realizó en conjunto con los resultados de análisis petrográfico y análisis elemental mediante la técnica de PIXE.

La espectroscopía FTIR con el modo de ATR se seleccionó porque no requiere de preparación de la muestra lo que permitió que las mismas muestras empleadas para XRD se midieran. La información de los grupos funcionales fue complementaria para la

identificación de los minerales y para la identificación de posibles grupos funcionales orgánicos.

Las muestras previamente molidas se recuperaron y prepararon como pastillas para cuantificar la composición química con una sensibilidad de hasta ppm con la técnica PIXE (Figura 14). El fundamento de esta técnica es la ionización de los átomos presentes en la muestra por interacción con un haz de protones, provocando la emisión de rayos X característicos de los elementos presentes en el material. Uno de los aspectos importantes es su carácter de técnica de análisis no destructiva y su factibilidad para estudiarse en atmósfera de aire y por tanto directo sobre los objetos culturales.

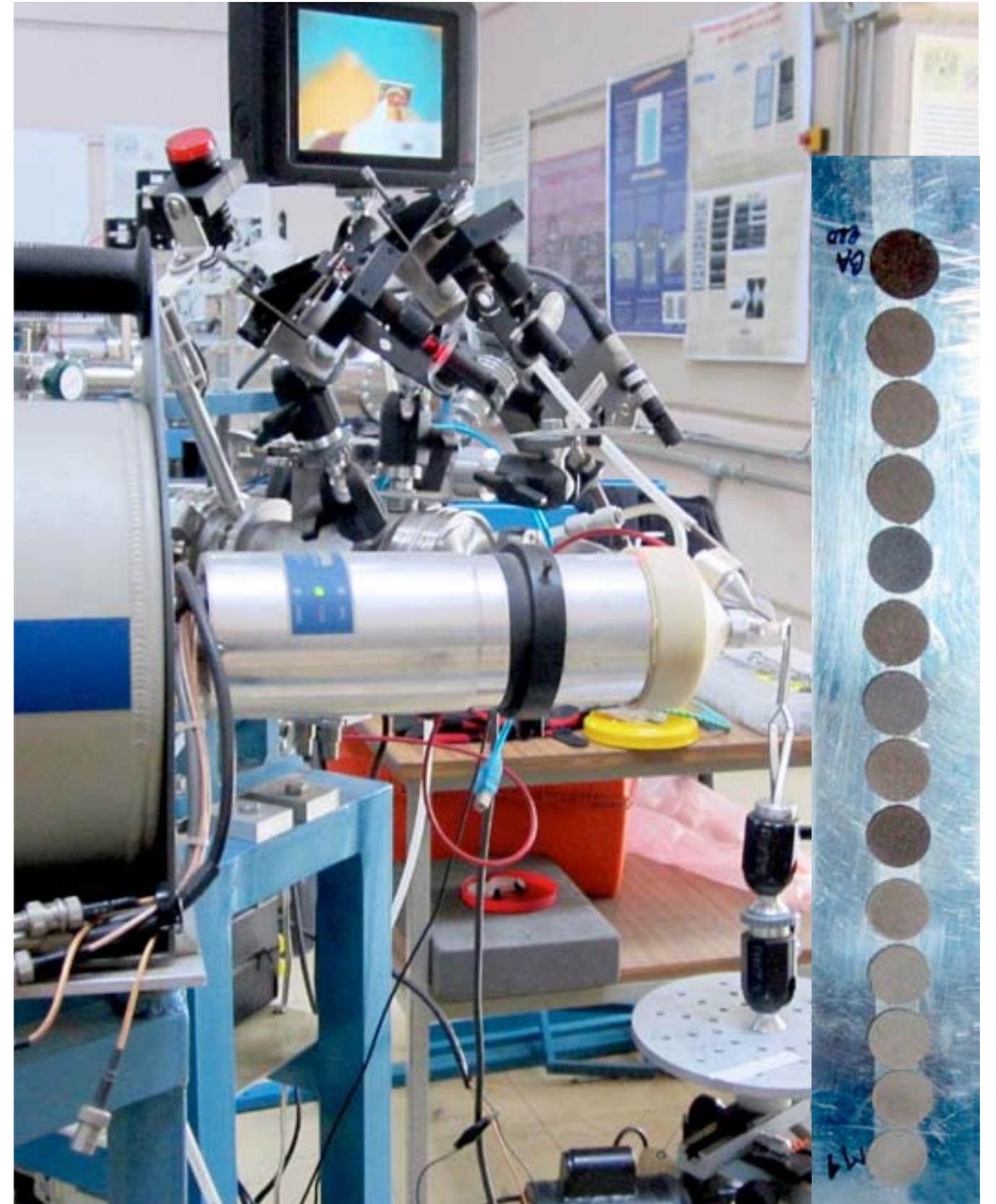


Figura 14. Análisis PIXE en línea de haz externo del acelerador Pelletron del IFUNAM (izq.), muestras preparadas para análisis (der.)

Se seleccionó esta técnica por su alta sensibilidad para medir elementos ligeros como: Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn y Fe [65-67] en comparación con la técnica de fluorescencia de rayos X. El espectro obtenido se conforma por la superposición de las señales $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ y $L\beta$ de estos elementos y se realizó un análisis cuantitativo a partir de las razones de intensidades reales de los picos al utilizar materiales de referencia certificados. En todos los casos los espectros se ajustaron a un modelo considerando la eficiencia del detector. Los resultados cuantitativos se trataron estadísticamente con el software Statistica con un análisis de cúmulos para determinar las similitudes y diferencias en composición elemental de las muestras.

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear provee una mayor profundidad en el conocimiento de la estructura molecular puesto que estudia los ambientes químicos locales. Para el caso de los materiales cerámicos se utiliza la técnica en estado sólido, la muestra en polvo se hace girar a un ángulo de 54.74° el cual es denominado "ángulo mágico" para adquirir el espectro.

En particular los núcleos de ^{29}Si y ^{27}Al dan una señal que es sensible a la coordinación y ambientes locales, los cuales permiten determinar sitios específicos del silicio y aluminio en distintas coordinaciones. El desplazamiento químico observado varía del grado de condensación de las unidades de SiO_4 con otros grupos SiO_4 y con unidades de AlO_4 (Figura 15), siendo complementarios los resultados de ambos núcleos y por tanto es una herramienta poderosa para proveer información estructural de especies de aluminosilicatos de materiales cristalinos, semicristalinos y amorfos, los cuales están presentes en los suelos. Además, la intensidad de la señal de RMN es directamente proporcional al número de núcleos de ^{29}Si presentes, por tanto permite la determinación cuantitativa [68].

Finalmente, después de los anteriores análisis se separaron $50\mu\text{g}$ de muestra para los análisis simultáneos

Q_n	δ (ppm)	$Q_n(1Al)$	δ (ppm)	$Q_n(2Al)$	δ (ppm)	$Q_n(3Al)$	δ (ppm)	$Q_n(4Al)$	δ (ppm)
Q_0	66 al 73								
Q_1	76 al 83	$Q_1(1Al)$	75						
Q_2	86 al 91	$Q_2(1Al)$	85	$Q_2(2Al)$	80				
Q_3	95 al 101	$Q_3(1Al)$	95	$Q_3(2Al)$	90	$Q_3(3Al)$	85		
Q_4	103 al 120	$Q_4(1Al)$	97 al 105	$Q_4(2Al)$	92 al 99	$Q_4(3Al)$	88 al 94	$Q_4(4Al)$	83 al 97

Figura 15. Intervalos de desplazamientos químicos de ^{29}Si para $Q_n(mAl)$ en silicatos y aluminosilicatos [69].

de termogravimetría y térmico diferencial (TGA-DSC), puesto que mediante la combinación de estas técnicas se determinan los cambios de fases cristalinas inducidos por la temperatura, los cuales son característicos de los minerales presentes y esta información se utilizó para complementar la identificación de las fases amorfas presentes [70]; además se comparó con referencias de extractos naturales de mucilagos de nopal y sábila los cuales pueden ser usados como aditivos.

La técnica de resonancia magnética nuclear en estado sólido (MAS-NMR) es complementaria a XRD y FTIR para proveer información estructural de las especies de aluminosilicatos. A partir de los resultados de los análisis anteriores se seleccionaron cinco muestras para ser medidas por MAS-NMR considerando que los rotores para el instrumento de NMR permiten el empleo de una pequeña cantidad de muestra y la muestra se puede recuperar.

DETERMINACIÓN DE COLOR

Las mediciones colorimétricas en el espacio de color CIE Lab (Figura 4) permiten tener una relación cuantitativa de la diferencia de color entre las muestras y por tanto, relacionarlo con su composición y granulometría [71,72]. Se hicieron tres mediciones en las muestras en forma de pastillas tanto secas como después de ser humectadas, con la finalidad de determinar si las diferencias observadas cuando los arqueólogos tomaron las muestras con el túnel aún húmedo afectaron la percepción de color y por tanto, visualmente se consideraron diferentes.

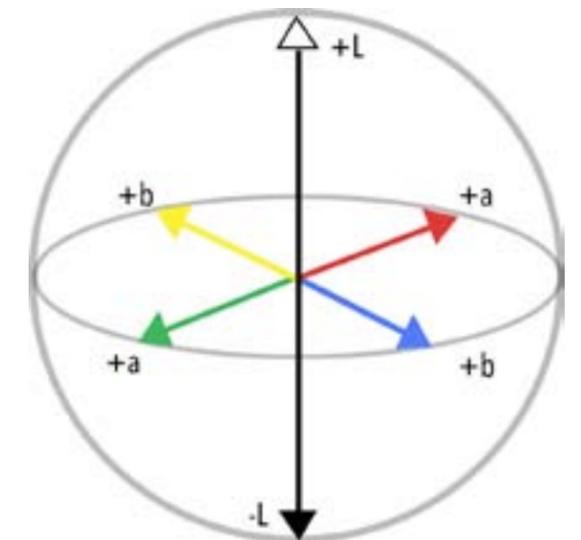


Figura 16. Espacio de color CIE Lab.

RESULTADOS

MICROSCOPIA PORTÁTIL

La observación inicial de la superficie de los adobes con el microscopio USB mostró que el tamaño de partícula era muy pequeño con granos un poco más grandes

brillantes. A simple vista no se observaron materiales orgánicos como paja o pasto. Los granos tenían colores similares, amarillos, negros y transparentes.

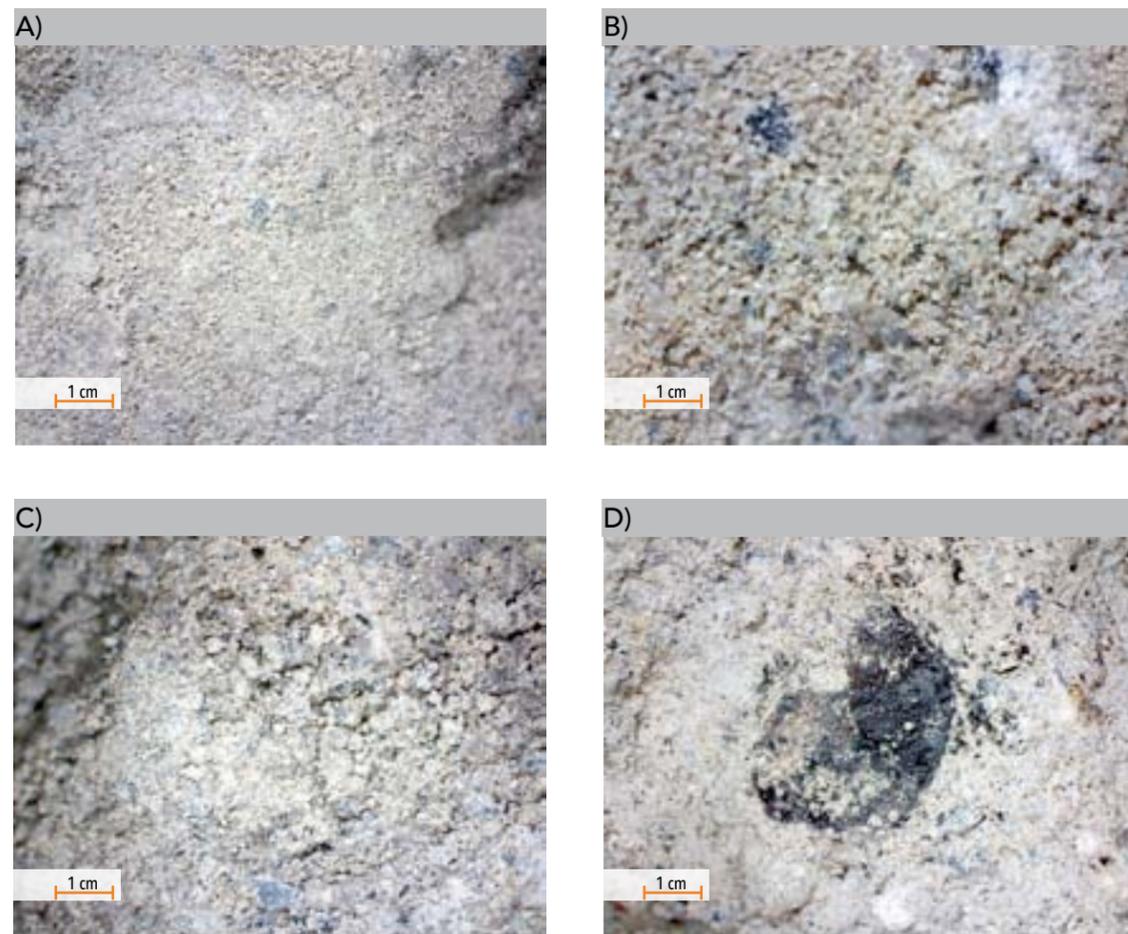


Figura 17. Imágenes de microscopía óptica portátil en adobes. a, b y c) detalles de superficie donde se observan los granos y agregados de color amarillo y negro d) detalle donde se observa una partícula de carbón.

La rugosidad de la superficie se relacionó con la observación de microfracturas entre los granos. Sin embargo, la apariencia general era de un conglomerado homogéneo de partículas con tamaño aproximado de 1 mm o menores. En zonas con pérdida de material fue donde se observaron los granos más grandes y se distinguieron fragmentos de carbón (Figura 17).

Después de esta primera observación se tomaron muestras en polvo (10 mg) de todos los adobes del túnel

principal y se seleccionaron cuatro adobes para tomar muestras de 30 g para preparación de láminas delgadas. La selección se hizo considerando los adobes donde se observaron distintos tipos de granos así como por cantidad de material disgregado. En el momento de tomar las muestras más grandes se fracturaron algunos adobes permitiendo ver el material de relleno: pedazos de cerámica y obsidiana, así como fragmentos de carbón (Figura 18).



Figura 18. Material de relleno en los adobes. A) cerámica y obsidiana b) fragmento de carbón.

MICROSCOPIA ESTEREOSCOPICA

Las muestras de los adobes del túnel principal observadas mediante un microscopio estereoscópico permitieron confirmar que los granos tienen las mismas características visuales, la diferencia principal fue la presencia

de granos de distintos tamaños. Se pudieron observar agregados muy unidos de material fino y granos de cristales completos con características ópticas transparentes y negras principalmente (Figura 19).

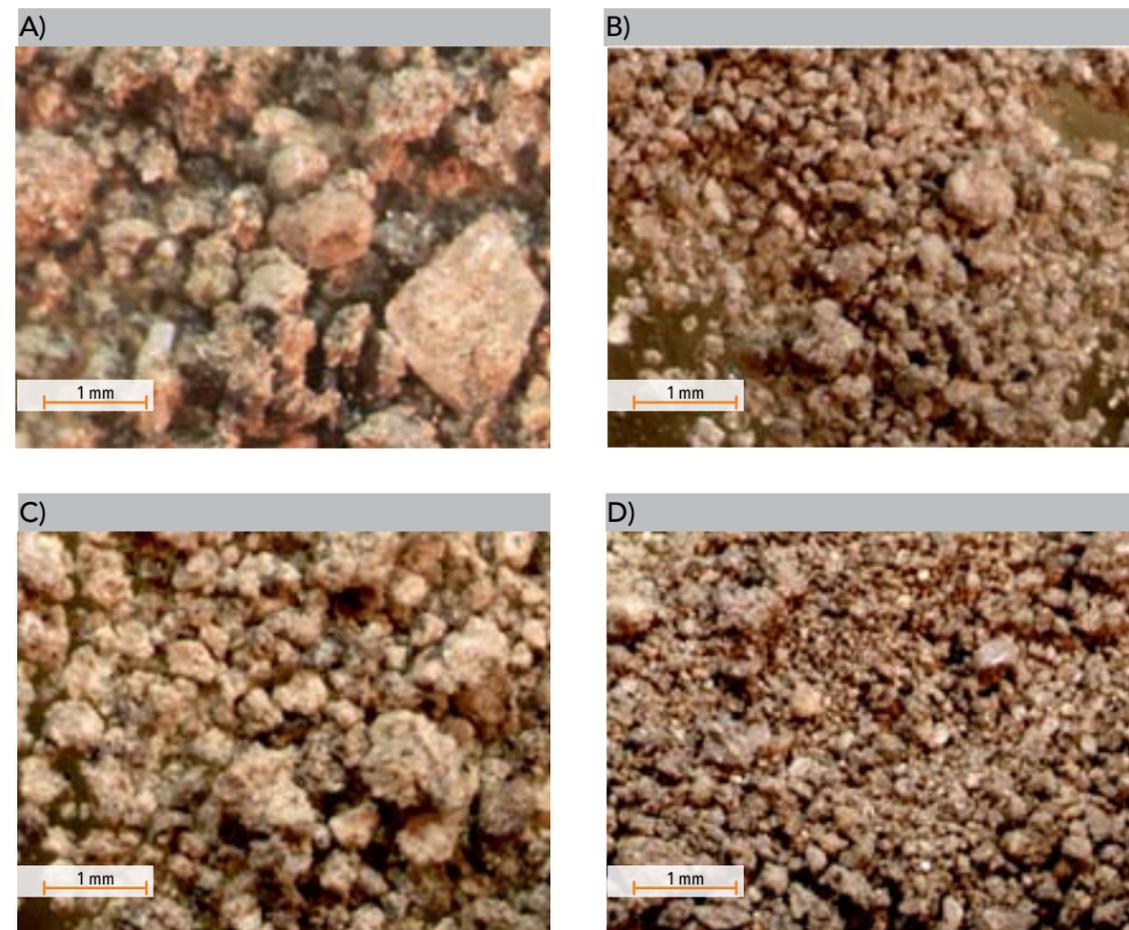


Figura 19. Imágenes con microscopio estereoscópico de adobes del túnel principal.

Las características observadas de las muestras del túnel Bebedores son similares a las del túnel principal, se observa un tamaño de grano menor que los otros adobes y en este caso en particular se observan granos blancos en algunas muestras. Algunos de estos granos

blancos pueden ser calcita (figura 20a) y otros se interpretaron como eflorescencias salinas (figura 20d) [73], puesto que un mecanismo de deterioro en el túnel de Bebedores es la presencia de sales.

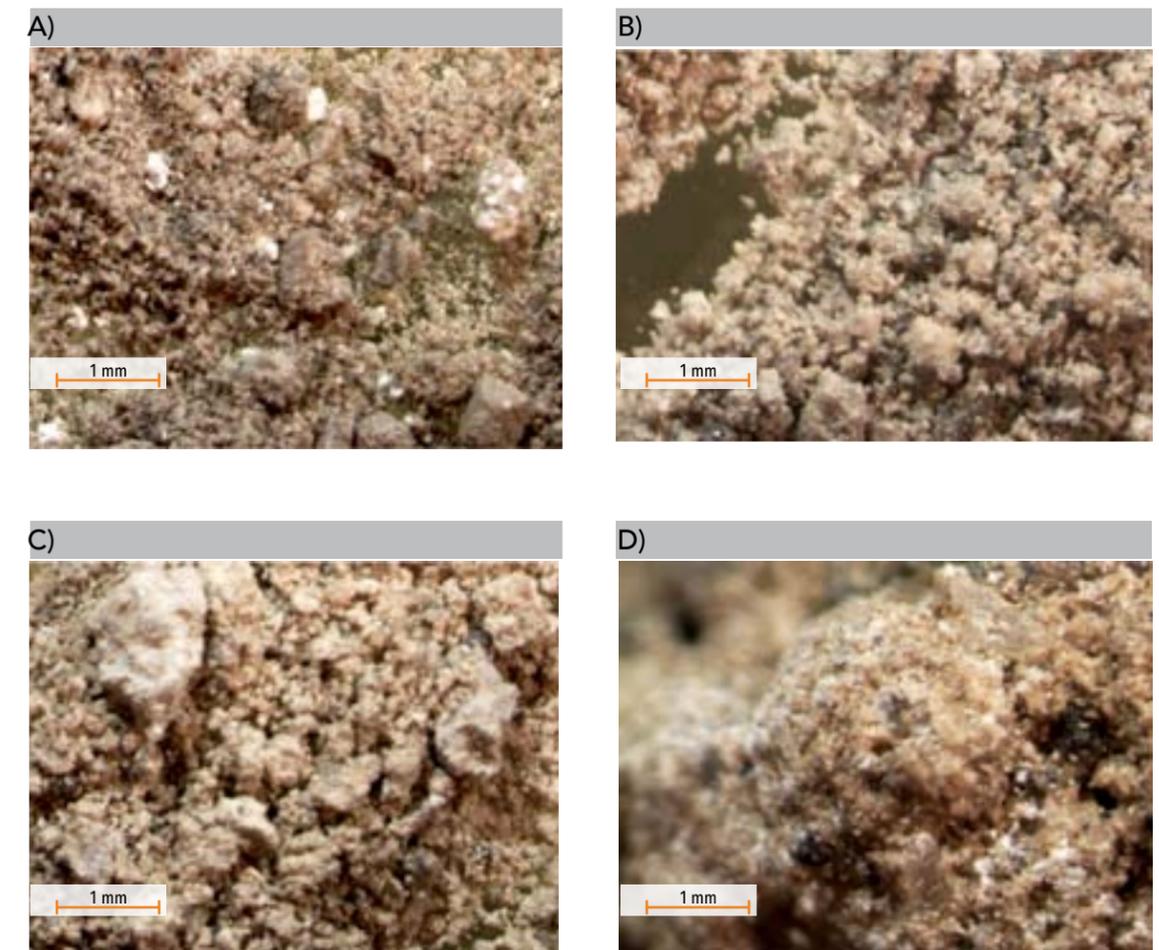


Figura 20. Imágenes con microscopio estereoscópico de adobes del túnel de Bebedores.

de identificar las fases minerales mediante petrografía y observar también la alteración de los minerales [62-64]. Las muestras en polvo se montaron sobre cinta de carbono en portamuestras cilíndricos sin aplicar recubrimien-

to para observarse en SEM. El objetivo del estudio fue observar la micromorfología de los componentes de los adobes. Posterior al análisis las muestras se recuperaron.

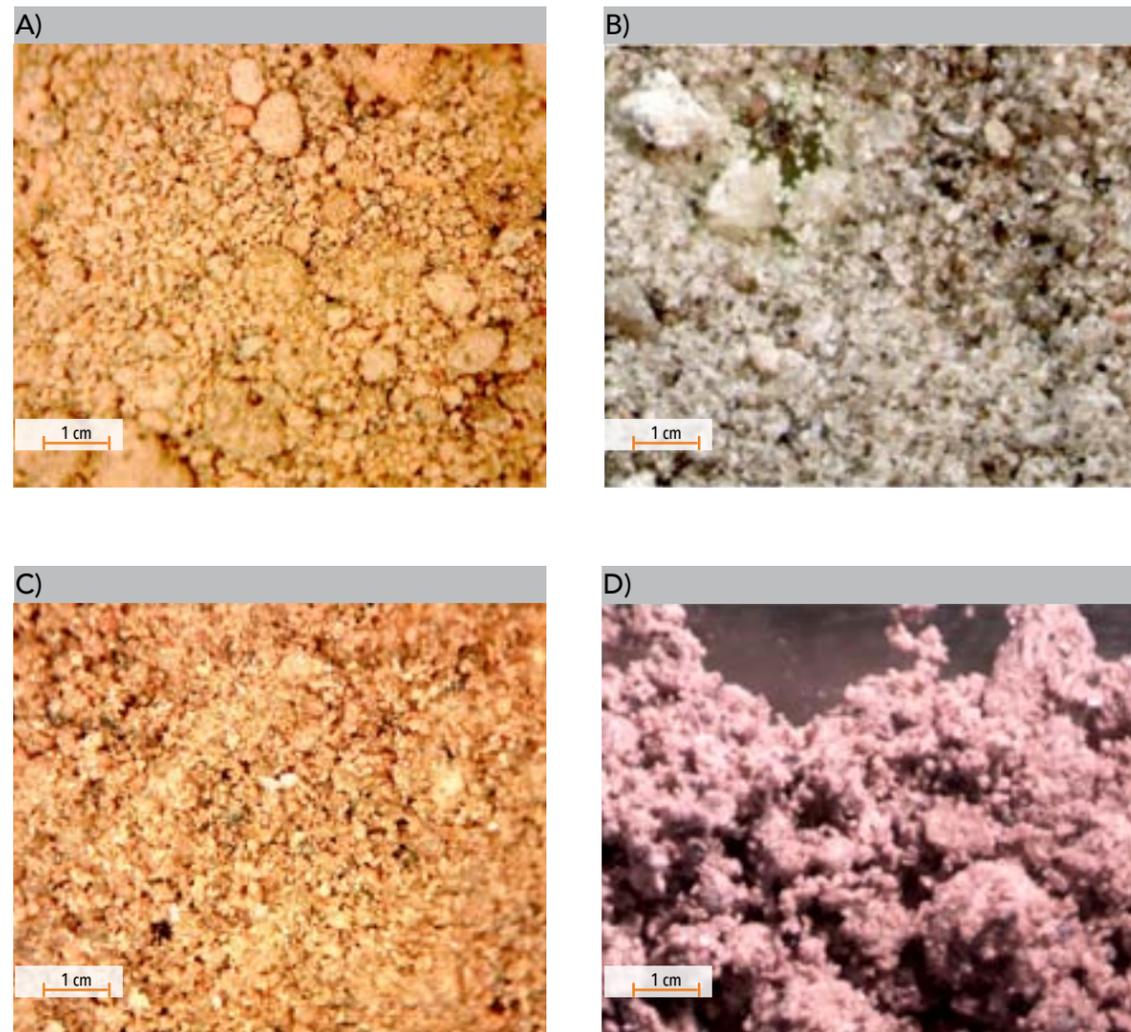


Figura 21. Imágenes de microscopio estereoscópico. A) arena b) ceniza c) suelo 1 d) tepetate

PETROGRAFÍA

En la Figura 22 y Figura 23 se muestran algunas imágenes de las láminas delgadas de los adobes y los suelos estudiados. Los minerales identificados son plagioclasas, anfíboles, piroxenos, también se observó vidrio [63,64,74], así como distintos fragmentos líticos. Una característica que se observa es que los minerales identificados se encuentran tanto en los adobes como en los suelos, sin embargo tienen diferentes grados de alteración y tamaños. En las muestras de suelos se observan fragmentos líticos y cristales euhedrales con un tamaño promedio de 500 μm . Hay una mayor cantidad de cristales en relación a la matriz. En los adobes los minerales se observan frac-

turados y hay una relación alta de matriz contra cristales. La matriz es de material muy fino y también hay fragmentos líticos de origen volcánico de diversos tamaños, ocasionalmente se observan cristales completos.

La similitud de minerales y diferencia en tamaños es consistente con lo que se observó en el microscopio estereoscópico, pero por la forma en que están fracturados los minerales no se puede distinguir si este cambio de tamaño es realizado por el hombre o hay una selección de material que está previamente fracturado.

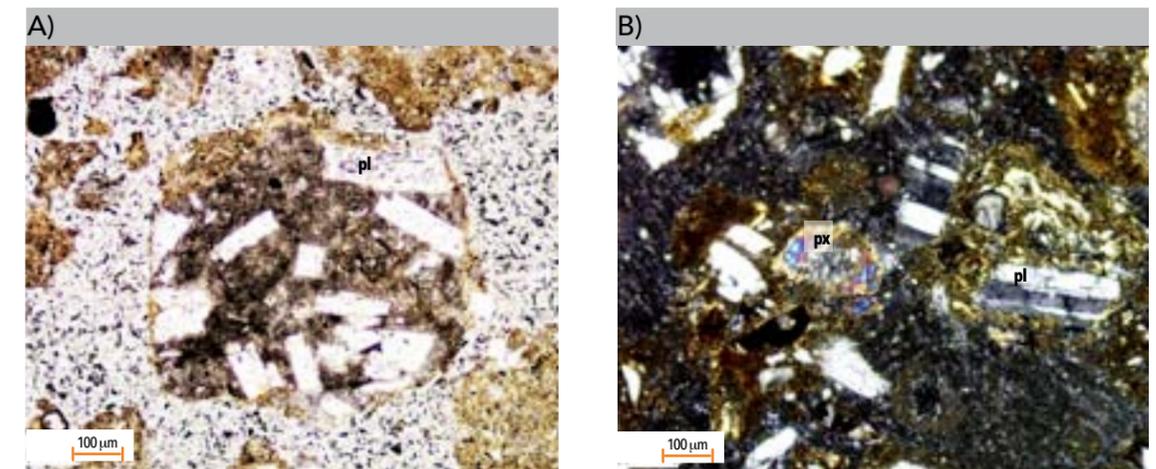
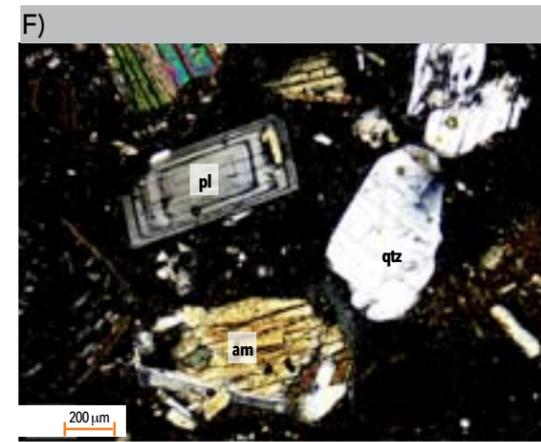
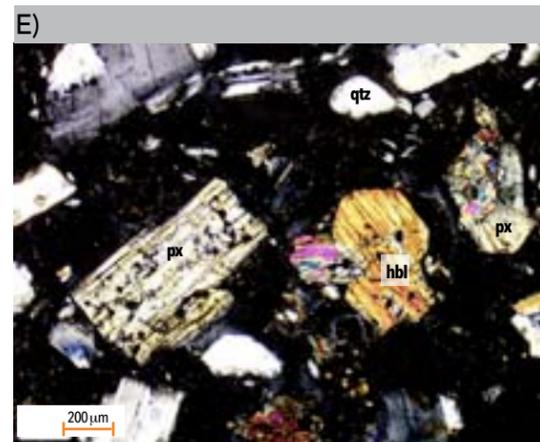
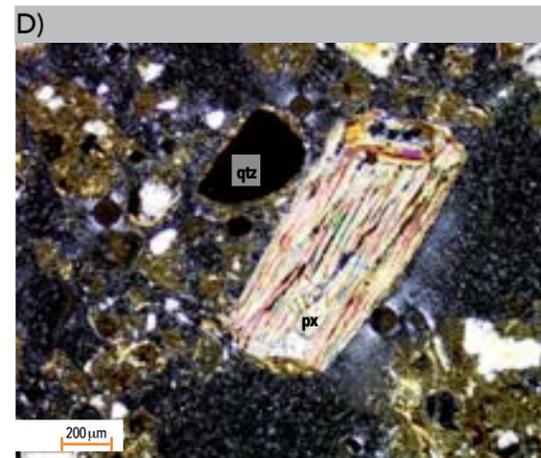
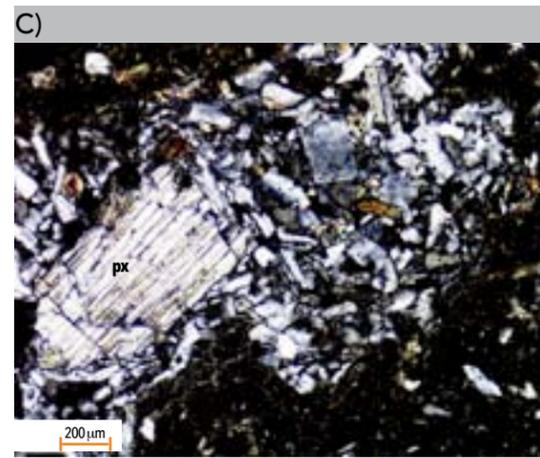


Figura 22. Imágenes de petrografía. A) barro con nicoles paralelos 10x, b) barro con nicoles cruzados 10x.



Continuación Figura 22. Imágenes de petrografía. C y d) tepetate con nicoles cruzados 5x, e y f) suelo 1 con nicoles cruzados 5x.

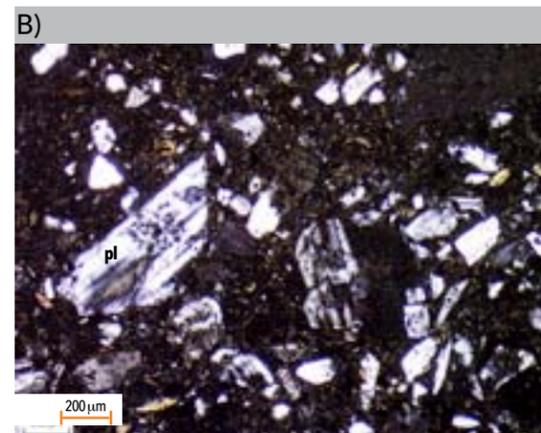
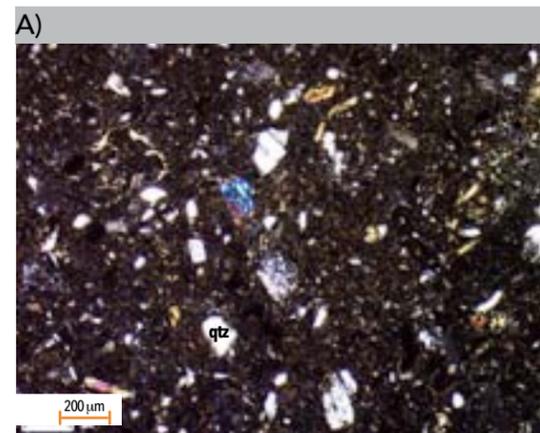
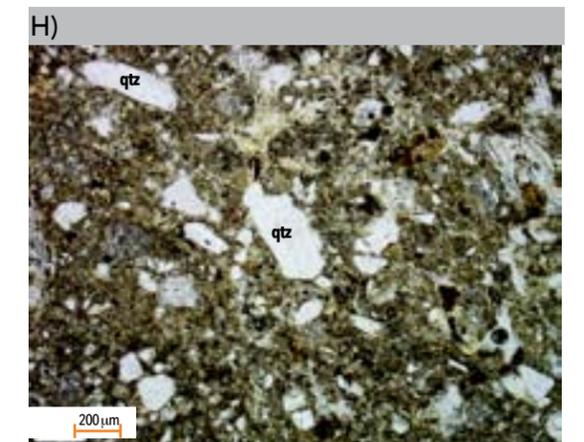
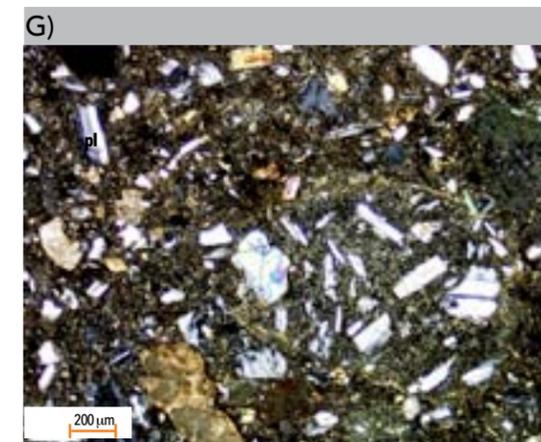
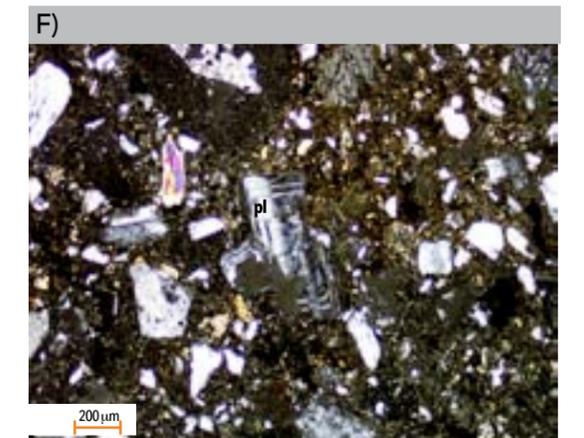
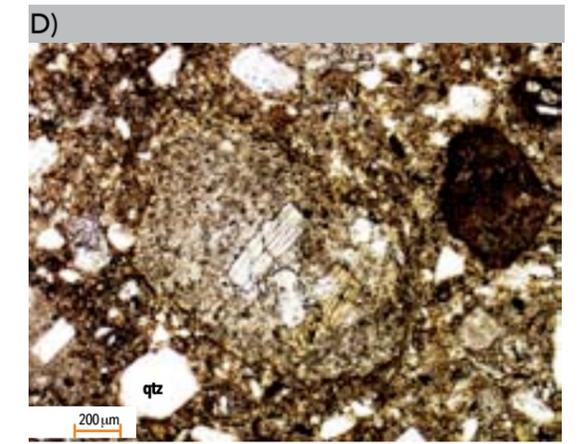
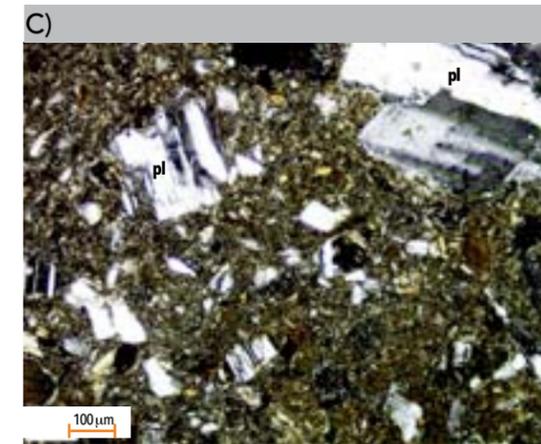


Figura 23. Imágenes de petrografía de adobes del túnel principal a y b) nicoles cruzados 5x.



Continuación Figura 23. Imágenes de petrografía de adobes del túnel principal c) nicoles cruzados 10x, e, f y g) nicoles cruzados 5x, d y h) nicoles paralelos 5x.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Las imágenes de SEM de los adobes muestran que hay un material aglutinante entre partículas (Figura 24) que no puede ser resuelto a mayor ampliación por el tipo

de preparación de muestra sin recubrimiento y trabajando con el instrumento en modo de bajo vacío para que se pueda recuperar la muestra.

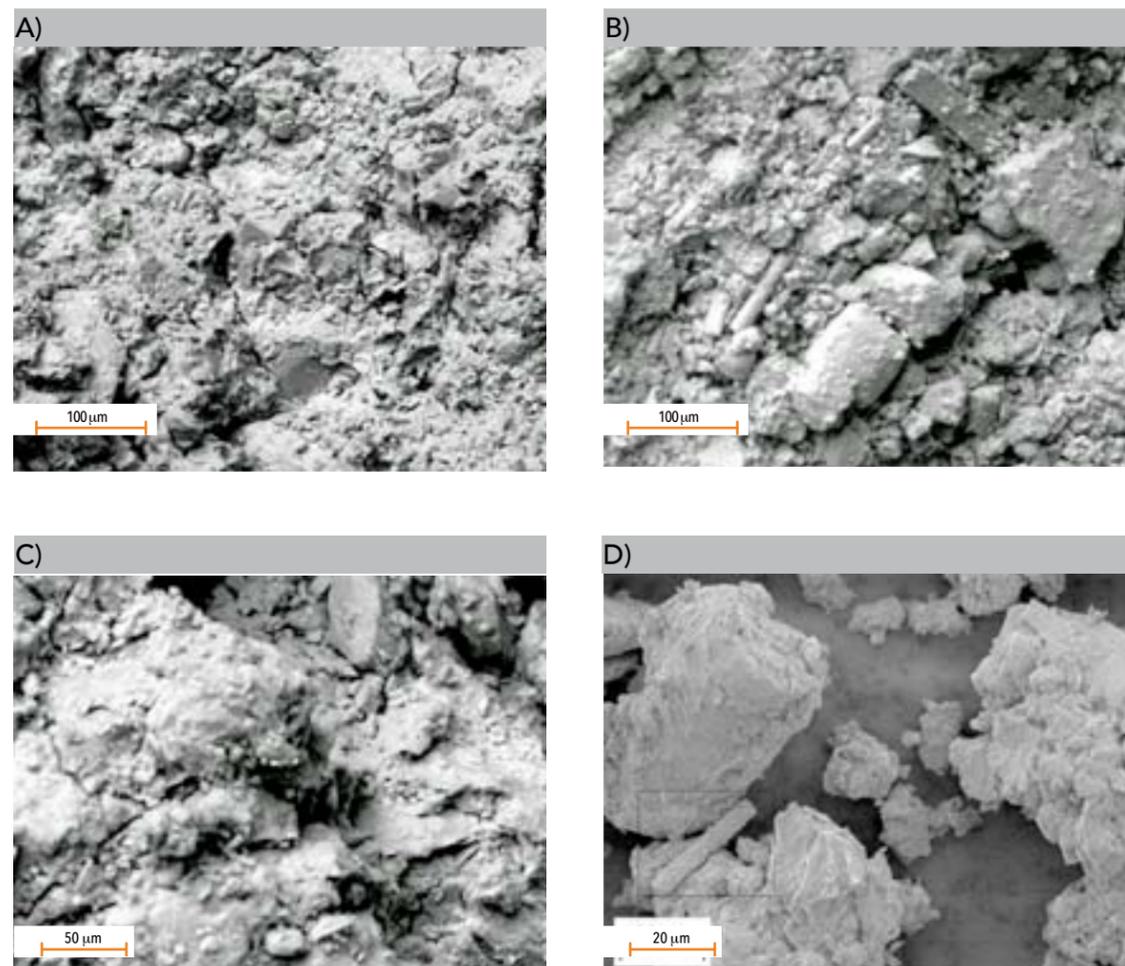


Figura 24. imágenes de SEM. A y b) adobe túnel principal c) adobe túnel Bebedores d) arena

En varios adobes tanto del túnel principal como de Bebedores se identificaron diatomeas de forma cuadrada pero sobre todo de forma tubular. Las diatomeas son depósitos de estructuras de sílice amorfa de organismos tipo plancton los cuales se acumulan y pueden

litificarse; pueden estar presente en horizontes de suelo relacionados con depósitos de agua [75]. Las diatomeas sólo se identificaron en el suelo denominado arena el cual es de un estrato relacionado con un depósito lacustre.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La identificación de las fases en XRD se realizó contrastando los patrones de difracción con los resultados de petrografía y análisis de composición elemental. Los difractogramas muestran que los adobes del túnel principal y los adobes de la pintura mural están compuestos

por cuatro fases cristalinas principales: plagioclasa, cuarzo, piroxeno y anfíbol, una fase semicristalina de ópalo CT y finalmente un fondo amorfo (Figura 25). Todas las muestras presentan estas fases pero varía en las intensidades debido a la abundancia relativa de cada fase.

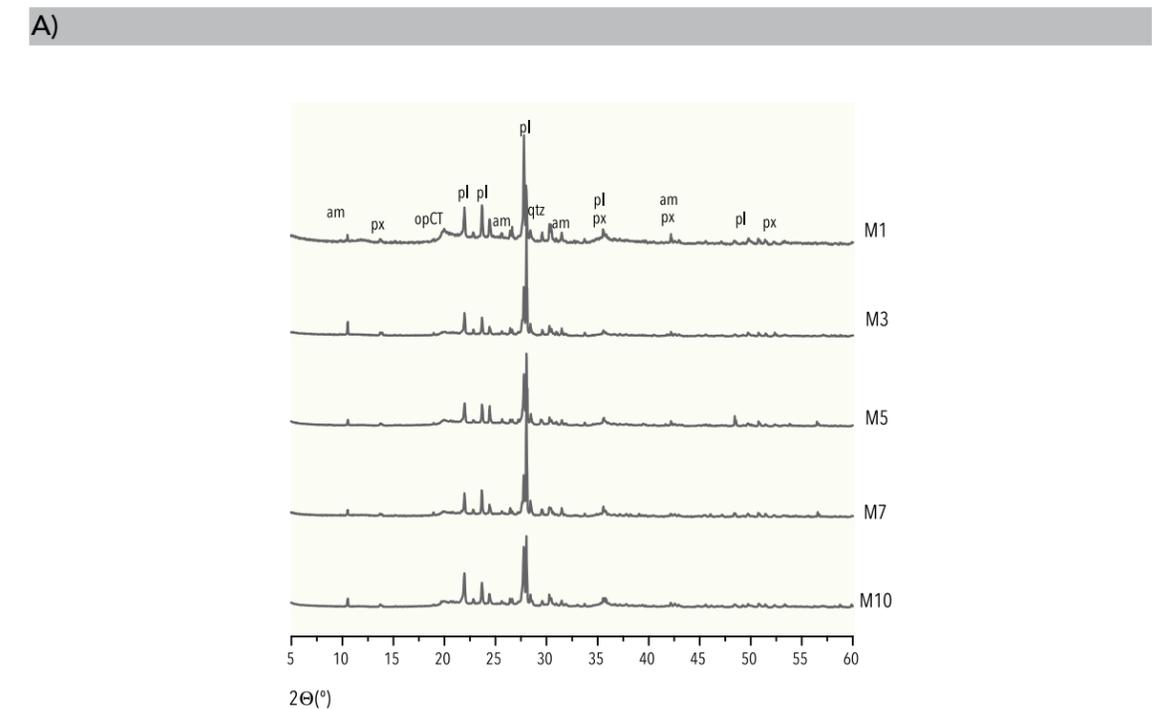
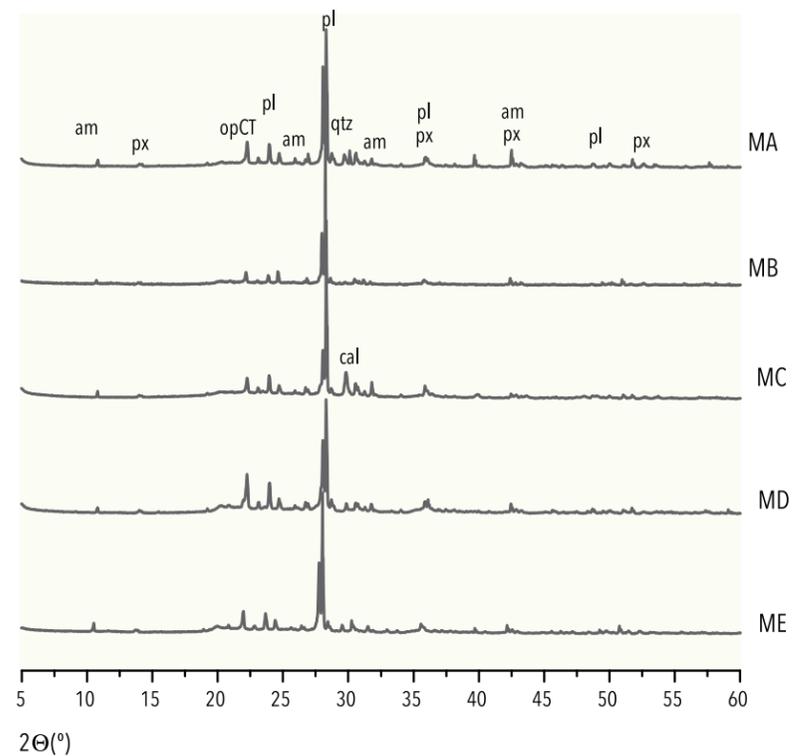


Figura 25. Difractogramas comparativos. A) adobes túnel principal. Am (anfíbol), px (piroxeno), pl (plagioclasa), qtz (cuarzo), opCT (ópalo CT), cal (calcita).



Continuación Figura 25. Difractogramas comparativos. b) adobes túnel bebedores. Am (anfíbol), px (piroxeno), pl (plagioclasa), qtz (cuarzo), opCT (ópalo CT), cal (calcita).

Las fases cristalinas identificadas para los adobes del túnel principal fueron:

- Plagioclasa: Fórmula de acuerdo a tarjeta ICSD 66127 $\text{Na}_{0.499}\text{Ca}_{0.491}(\text{Al}_{1.488}\text{Si}_{2.506}\text{O}_8)$ Feldespato de composición intermedia con tres reflexiones principales en 3.20, 3.75 and 2.52 Å.
- Cuarzo: Fórmula de acuerdo a tarjeta ICSD 100341 SiO_2 . Identificado por las reflexiones en 3.34, 4.25 y 1.81 Å.
- Piroxeno: Fórmula de acuerdo a tarjeta ICSD 159938 $(\text{Fe}_{0.818}\text{Mg}_{0.156}\text{Ca}_{0.01}\text{Mn}_{0.016})(\text{Fe}_{0.149}$

$\text{Mg}_{0.767}\text{Al}_{0.084})(\text{Si}_{1.848}\text{Al}_{0.152}\text{O}_6)$ Piroxeno de Mg-Fe con una estructura ortorrómbica con reflexiones en 6.38, 2.12 y 2.48 Å.

- Hornblenda: Fórmula de acuerdo a tarjeta ICSD 76840 $(\text{Na}_{0.31}\text{K}_{0.01})(\text{Ca}_{0.83}\text{Na}_{0.09}\text{Fe}_{0.08})_2(\text{Mg}_{3.47}\text{Fe}_{1.19}\text{Al}_{0.28}\text{Ti}_{0.06})(\text{Si}_{7.28}\text{Al}_{0.72})\text{O}_{22}\text{F}_{0.2}(\text{OH})_{1.8}$ Anfíbol con reflexiones en 8.43, 3.39 y 2.94 Å.

La fase semicristalina de ópalo fue identificado por su perfil de pico característico [76]. De acuerdo a la clasificación sedimentaria de los ópalos, se puede considerar que el ópalo presente es de tipo CT, debido a sus reflexiones en $d = 4.0, 4.05$ and 2.5 Å [77,78]. La fase del

ópalo CT se modeló con los datos de las fases cristalinas de cristobalita y tridimita.

- Cristobalita baja SiO_2 (ICSD 9327): Identificada con d_{101} en 4.04 Å, d_{200} en 2.48 Å y d_{102} en 2.84 Å.
- Tridimita SiO_2 (ICSD 153471): Identificada con d_{31-1} en 4.32 Å, d_{311} en 3.82 Å y d_{31-5} en 2.97 Å.

Las fases cristalinas identificadas para los adobes del túnel Bebedores fueron:

- Plagioclasa: Fórmula de acuerdo a tarjeta ICSD 29361 $\text{Ca}_{0.52}\text{Na}_{0.48}(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$ Feldespato de composición intermedia con tres reflexiones principales en 3.20, 3.18 y 4.04 Å.
- Cuarzo: Fórmula de acuerdo a tarjeta ICSD 100341 SiO_2 . Identificado por las reflexiones en 3.34, 4.25 y 1.81 Å.

- Piroxeno: Fórmula de acuerdo a tarjeta ICSD 56918 $(\text{Fe}_{0.23}\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.01}\text{Ti}_{0.01})(\text{Ca}_{0.79}\text{Na}_{0.02}\text{Fe}_{0.17}\text{Mg}_{0.01}\text{Mn}_{0.01})(\text{Si}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_6)$ Piroxeno con una estructura monoclinica con reflexiones en 2.99, 2.51 y 2.52 Å.
- Hornblenda: Fórmula de acuerdo a tarjeta ICSD 89801 $(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})(\text{Ca}_{0.08}\text{Na}_{1.84}\text{Fe}_{0.06})(\text{Mg}_{3.09}\text{Mn}_{0.37}\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{0.03}\text{Ti}_{0.86})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{O}_{1.54}(\text{OH})_{0.46})$ Anfíbol con reflexiones en 8.39, 2.71 y 2.70 Å.

Se identificó la misma fase semicristalina de ópalo CT que los adobes del túnel principal. En una muestra del túnel se identificó además de las fases anteriores la fase calcita (CaCO_3 ; ICSD 20179). Mientras que en otra muestra la labradorita presentó otra composición química ($\text{Ca}_{0.63}\text{Na}_{0.37}\text{Si}_{2.37}\text{Al}_{1.63}\text{O}_8$; ICSD 29361) y no se identificó ópalo CT (TABLA 4).

LOCACIÓN	MUESTRA	FASES CRISTALINAS	FASES SEMICRISTALINAS	FONDO AMORFO
Túnel principal	12 adobes	pl, am, px, qtz	OpCT	si
Túnel Bebedores	4 adobes	pl, am, px, qtz	OpCT	si
	1 adobe	pl, am, px, qtz, cal	no se identificó	si
Suelos locales	Arena	pl, am, px, qtz	OpCT	si
	Barro	pl, am, px, qtz	OpCT	si
	Ceniza	pl, am, px, qtz	no se identificó	no
	Tepetate	pl, am, px, qtz	OpCT	si
	Suelo 1	pl, am, px, qtz	no se identificó	no

NOTA: AM (ANFÍBOL), PX (PIROXENO), PL (PLAGIOLASA), QZ (CUARZO), OPCT (ÓPALO CT), CAL (CALCITA).

Tabla 4. Resumen de fases identificadas por XRD en las muestras de suelos y adobes.

En los suelos las fases cristalinas identificadas fueron las mismas que las del túnel principal. Los cambios fueron en las fases semicristalinas y amorfas. La arena, el barro, el tepetate y el suelo 1 tienen un fondo amorfo,

sin embargo el que tiene una mayor contribución es el suelo tepetate. En la ceniza y el suelo 1 no se identificó el ópalo CT (Figura 26).

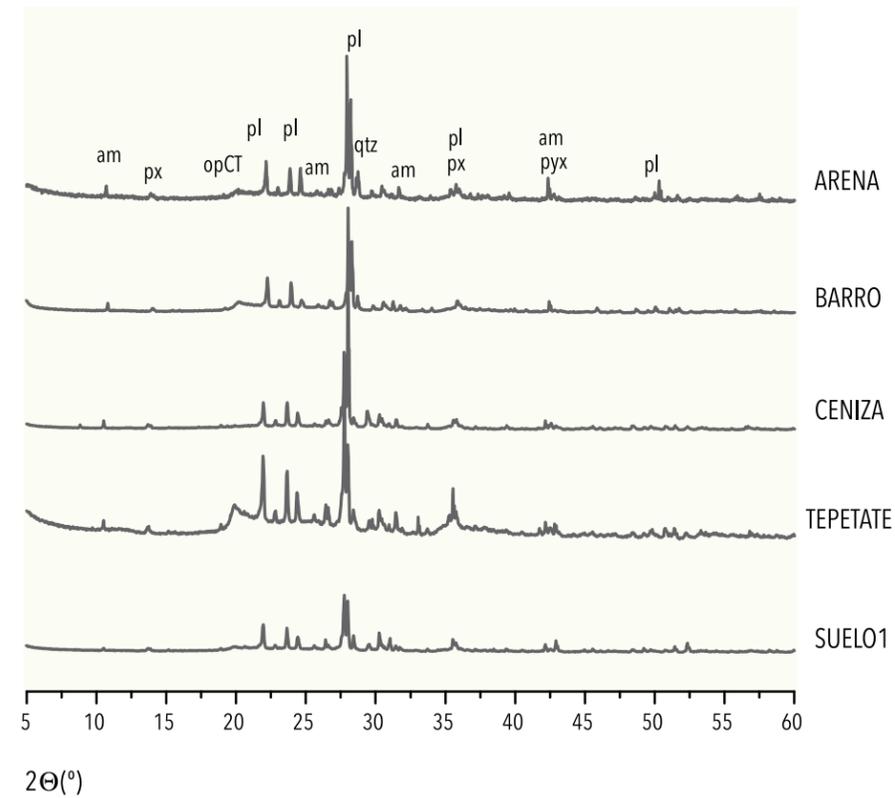


Figura 26. Difractograma de los suelos locales. am (anfíbol), px (píroxeno), pl (plagioclasa), qtz (cuarzo), opCT (ópalo CT).

En la Figura 27 se agruparon los difractogramas de los adobes del túnel Bebedores que son similares al suelo de barro por intensidades en las fases principales, en la Figura 28 se compararon las otras dos muestras con sus respectivos suelos: la muestra MB es más parecida al suelo arena, mientras que, la muestra ME se parece al

suelo tepetate. En la Figura 29 se compararon algunos adobes del túnel principal con el suelo tepetate y la muestra de ceniza. Los perfiles de los picos son variados y sus intensidades muestran la variación de abundancias relativas de cada mineral.

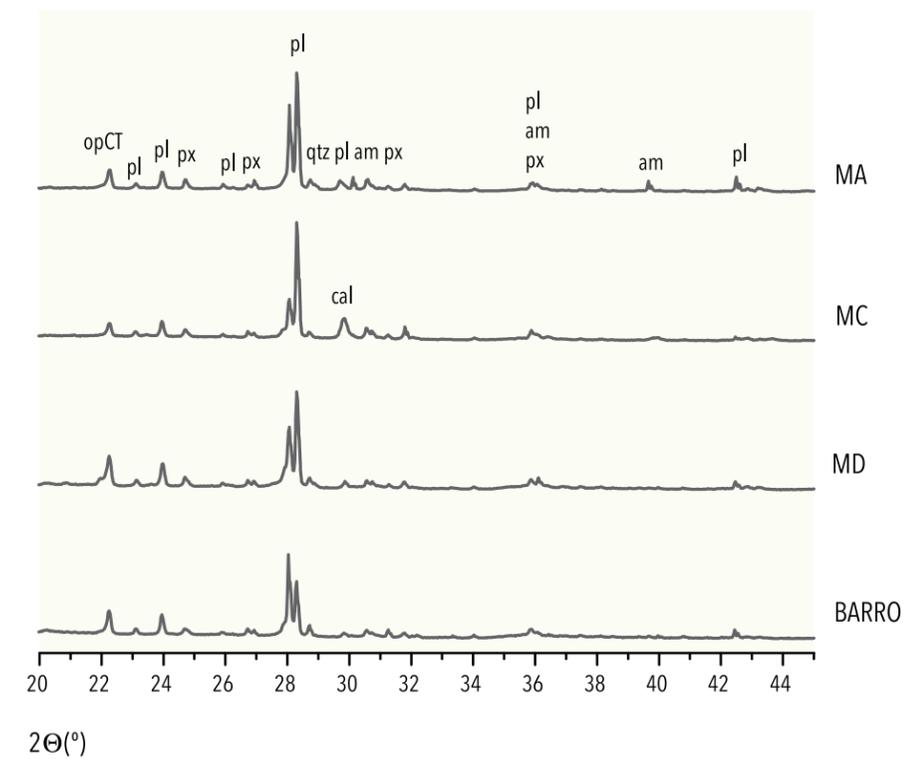


Figura 27. Comparación de los difractogramas de los adobes de túnel de Bebedores (MA, MC y MD) con el suelo denominado barro.

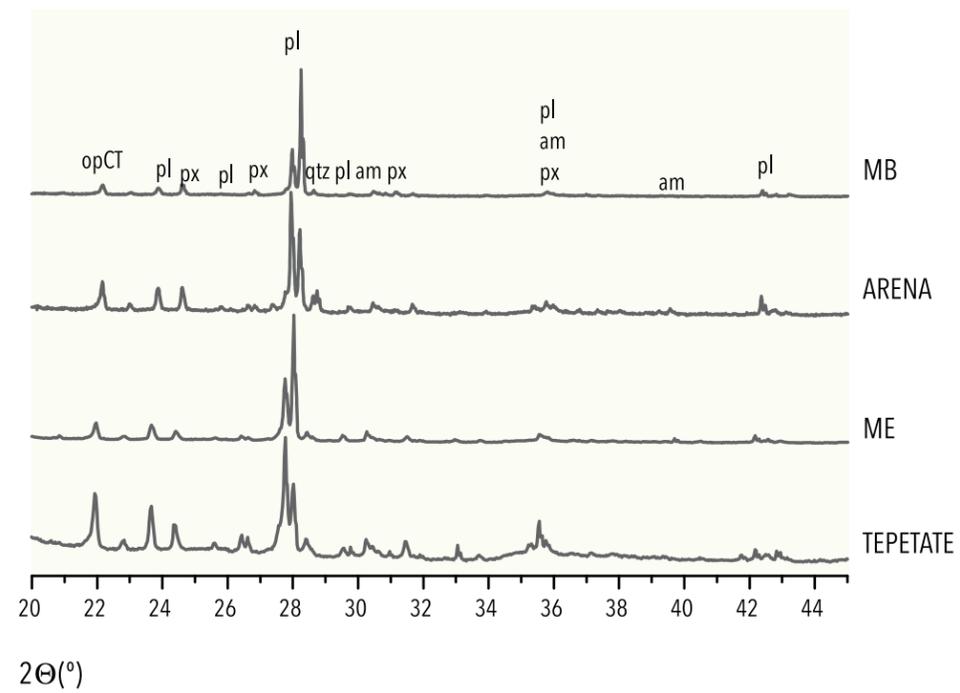


Figura 28. Comparación de los difractogramas de los adobes del túnel de Bebedores (MB y ME) con respecto a los suelos denominados arena y tepetate.

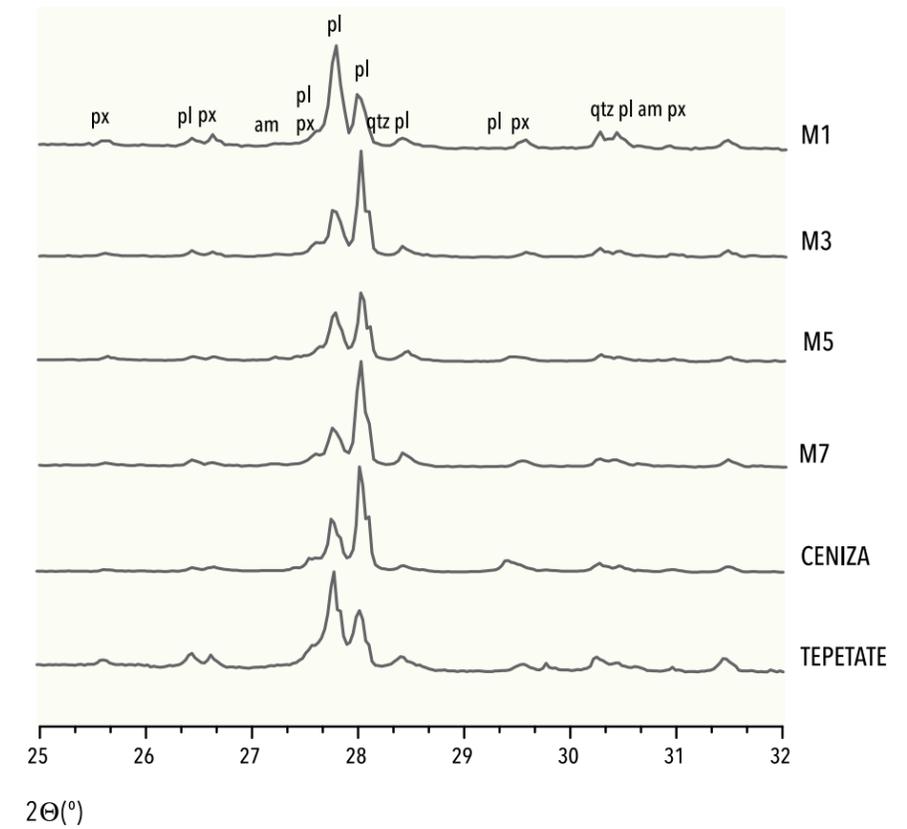


Figura 29. Comparación de los difractogramas de los adobes del túnel principal (M1, M3, M5 y M7) con el suelo denominado tepetate y ceniza volcánica del 2013.

El ensanchamiento en los picos de los difractogramas es causado por los efectos de partículas de tamaño pequeño y sílice no cristalina. El fondo amorfo puede tener diferentes contribuciones, de acuerdo al contexto geológico

puede ser la fase de ópalo, SiO_2 amorfo de vidrio volcánico y sus materiales de alteración como puede ser el alófano o imogolita [79-81].

ANÁLISIS ELEMENTAL POR PIXE

Los principales elementos identificados por PIXE fueron el K, Ca, Si, Al, Fe, Ti, Mg y algunos elementos traza como el Cr, Cu, Rb y Zr. Los datos elementales cuantitativos (wt%) se analizaron estadísticamente con un análisis tipo cúmulos para determinar grupos similares entre los adobes (Figura 30).

El análisis de cúmulos por STATISTICA mostró que de acuerdo a la composición elemental hay dos grupos

principales: uno compuesto por los suelos barro y tepetate (Grupo 1) y un segundo grupo compuesto por las muestras de adobes y arena fina (Grupo 2). Esto coincide con lo determinado por XRD. Algunas muestras del túnel principal son más parecidas a los suelos de tepetate y barro, pero hay un subgrupo dentro de estas muestras cuya composición elemental está entre la del grupo 1 y el extremo del grupo 2.

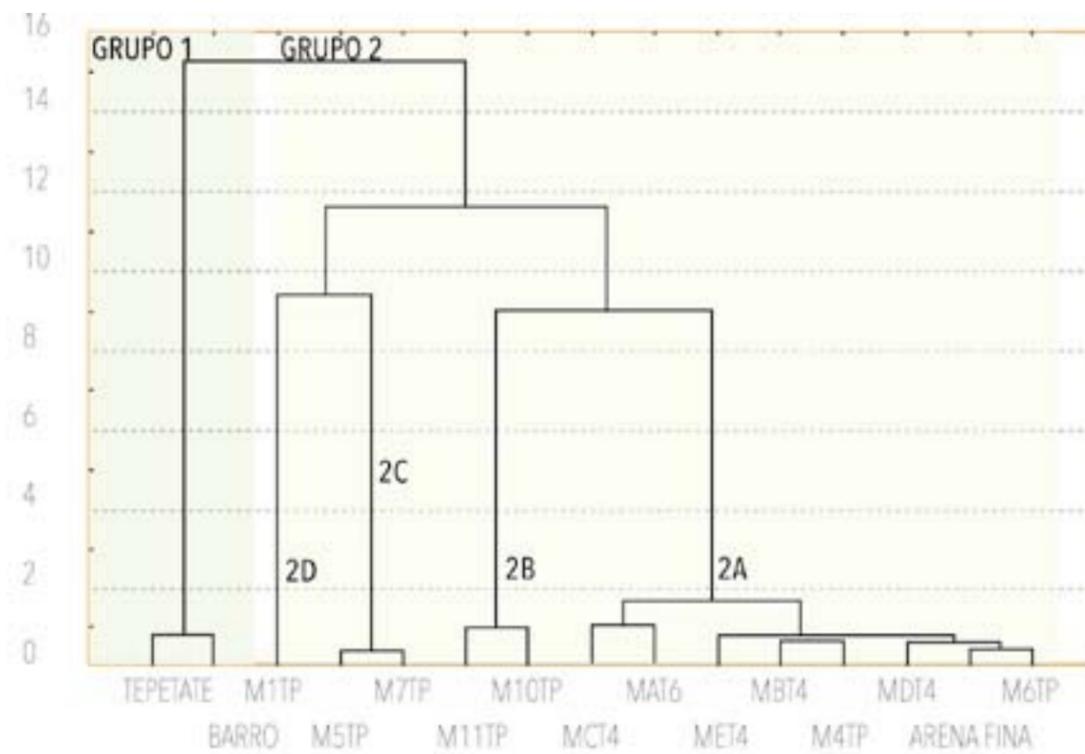


Figura 30. Dendrograma de los resultados elementales obtenidos mediante PIXE. Adobes del túnel principal (M1tp, M5TP, M6TP, M7TP, M10TP, m11tp), adobes túnel Bebedores (mat6, MBT4, MCT4, MDT4, MET4) y suelos (tepetate, barro, arena).

Se forma un subgrupo (2A) compuesto por las muestras del túnel Bebedores y la arena fina, indicando similitudes con este tipo de suelo, como se estableció también en XRD. El tratamiento estadístico de los resultados de composición nos permite identificar de forma más clara los grupos formados por las muestras del túnel principal

(2B, 2C y 2D) como se muestra en la Figura 30.

Los subgrupos de muestras de adobes tienen una composición elemental entre los suelos del grupo 1 y la arena, esto se atribuye a la mezcla de suelos y las proporciones entre estos para la fabricación de los adobes.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)

Los espectros FTIR de los adobes y suelos (Figura 31) presentan las bandas principales para los silicatos TO_4 , donde (T = Si o Al) están en aproximadamente 1000 cm^{-1} , 820 cm^{-1} , 525 cm^{-1} [82]. En la región de $3700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ se

detectan pequeñas señales correspondientes al grupo hidroxilo (OH) y en la muestra MC se observan adicionalmente las bandas de la calcita (CO_3) [83].

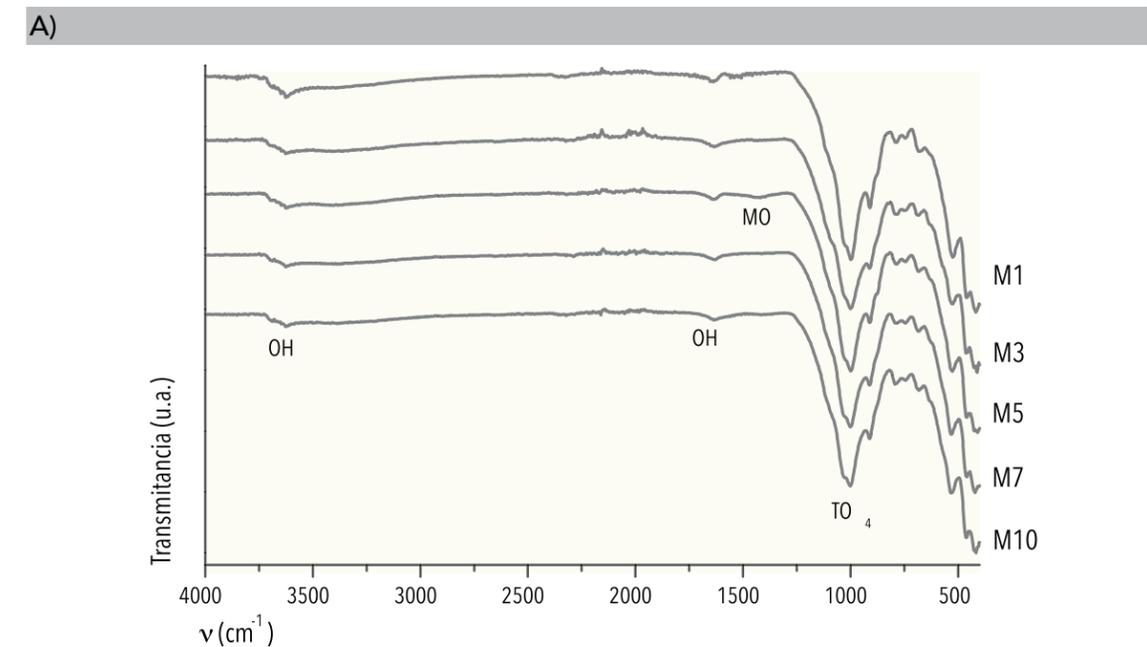
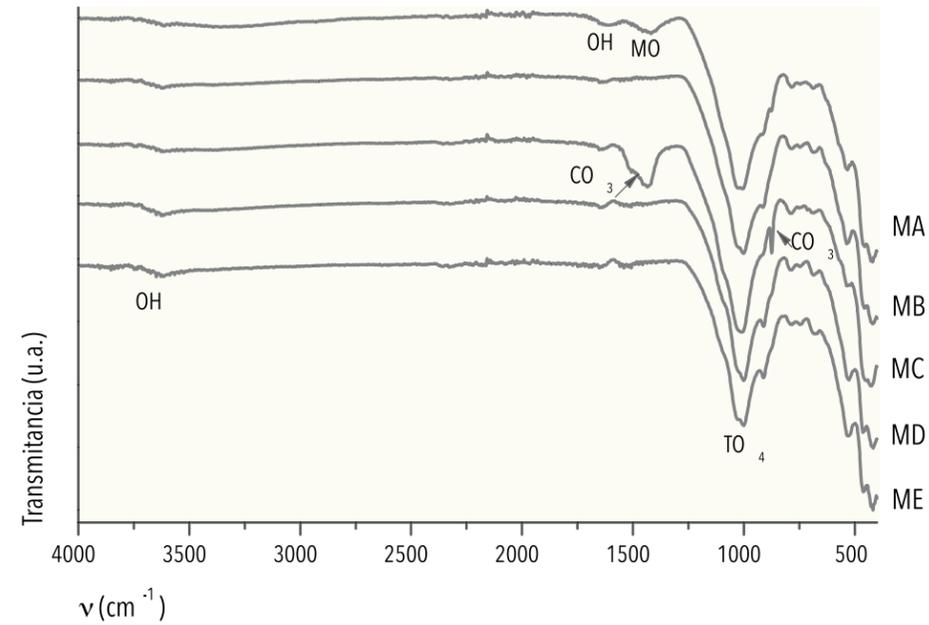
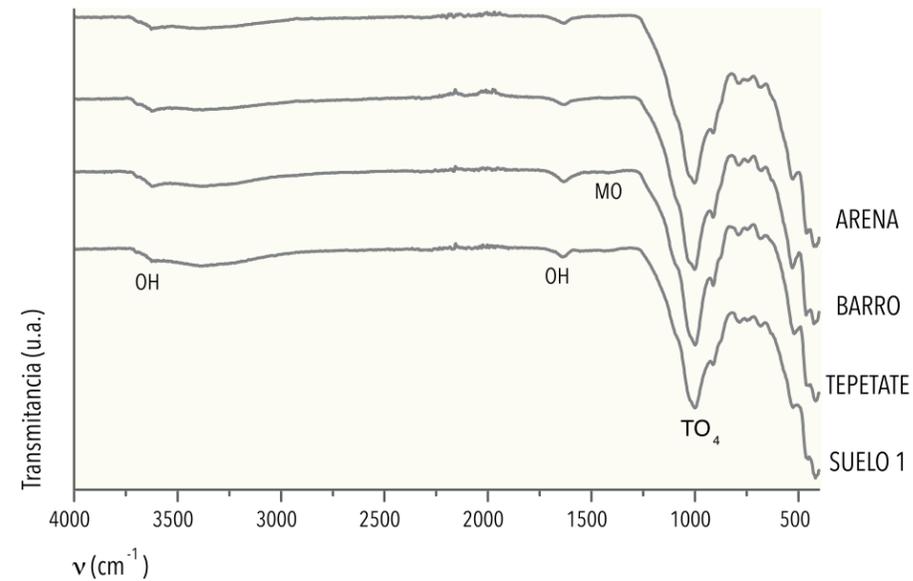


Figura 31. Espectros de FTIR. A) adobes túnel principal.

B)



C)



Continuación Figura 31. Espectros de FTIR. b) adobes túnel bebedores, c) muestras de suelos.

La asignación de la bandas se presenta en la TABLA 5 y concuerda con las fases identificadas en XRD.

NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	ASIGNACIÓN DE LA SEÑAL	NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	ASIGNACIÓN DE LA SEÑAL	NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	ASIGNACIÓN DE LA SEÑAL
416	Anillo de silicato (apertura poro TO ₄) [84]	785	Elongación sim. entre TO ₄ [82,84]	1118	Elongación asim. entre TO ₄ [82,84]
524	Flexión O-Si-O [85]	870	v2 Deformación asim. CO ₃ [82,83]	1453	Vibración por materia orgánica [86]
667	Flexión fuera del plano Fe-O [87]	910	Deformación T-OH-T [82,85]	1431,1523	v3 elongación asim. CO ₃ [82,83]
740	Elongación sim. TO ₄ interno [82,84]	1000	Elongación asim. TO ₄ interno [82,84]	1634, 3351-3700	Vibración grupo OH [82,85,86]

Tabla 5. Asignación de bandas de FTIR. T=Si o Al.

Se debe notar que en algunas muestras se distingue la banda de vibración asociada a materia orgánica del suelo (SOM por sus siglas en inglés). Los constituyentes orgánicos ejercen gran influencia sobre las propiedades físicas del suelo como son la estructura, penetración y retención de agua. Las sustancias que proceden de la descomposición de la materia orgánica son los agentes que unen las partículas del suelo para formar agregados; esta materia, junto con las partículas tamaño arcilla, tiene propiedades coloidales las cuales por lo general, mejoran las características de retención de agua así como de infiltración [29].

El efecto agregante de la materia orgánica está influenciada por la presencia de materiales amorfos como el alófono y la ferrihidrita [86]. Las vibraciones del grupo

hidroxilo en la región de 3300-3700 cm⁻¹ pueden estar atribuidas a grupos Si-OH, Al-OH y moléculas de agua; pero además, a vibraciones relacionadas con el grupo (Mg, Fe, Mn)-OH y puede ser indicativo de la presencia de ferrihidrita, un compuesto no cristalino con alta ocurrencia en suelos volcánicos [88,89]. Se debe considerar que no toda la materia orgánica estabiliza el suelo, algunos compuestos simples como los azúcares, son ineficaces hasta que forman parte del tejido microbiano, la materia orgánica cruda no ayuda a que se formen agregados estables, para que sea efectiva su acción se requiere que los microorganismos del suelo intervengan y/o compuesto minerales. En cambio las grasas, ceras, ligninas, proteínas tienen un efecto estabilizador directo [29,86].

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR EN ESTADO SÓLIDO (MAS-NMR)

Los espectros de ^{29}Si presentaron varias señales debido a la complejidad y variedad de ambientes de silicio, ya que todas las fases minerales tienen Si en su composición. Las señales fueron asignadas de acuerdo a los desplazamientos químicos reportados para minerales naturales y por tanto, pequeñas variaciones en los des-

plazamientos respecto a los reportados pueden ocurrir [68]. Una de las características específicas de NMR es la posibilidad de determinar especies tanto en estado cristalino como amorfo, por tanto se seleccionaron muestras que presentaron un fondo amorfo más pronunciado con la intención de identificar algunas de estas fases.

A)

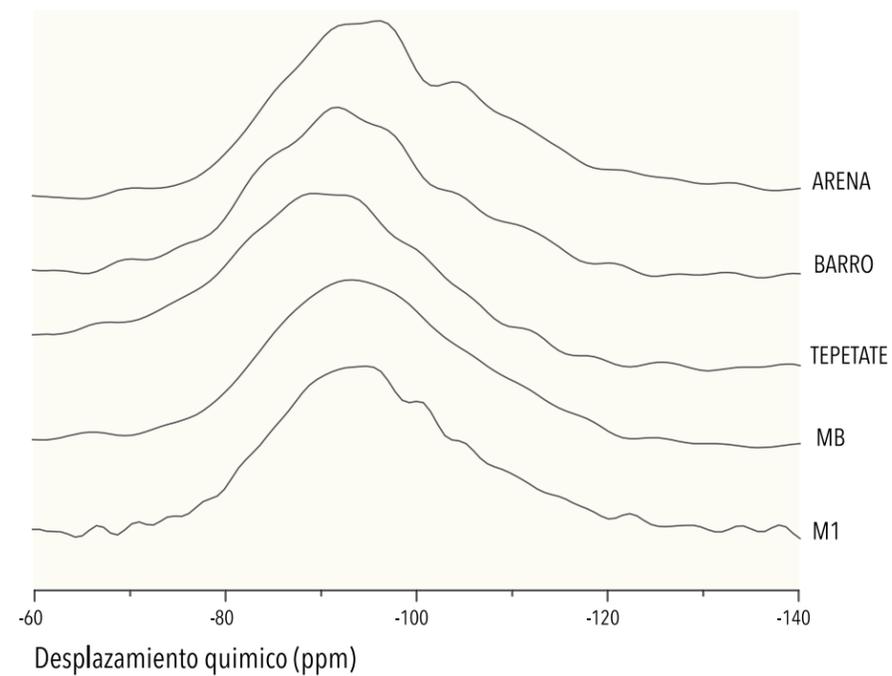


Figura 32. Espectros de MAS-NMR de adobe del túnel principal (M1), túnel Bebedores (MB) y suelos (tepetate, barro y arena) a) núcleo ^{29}Si .

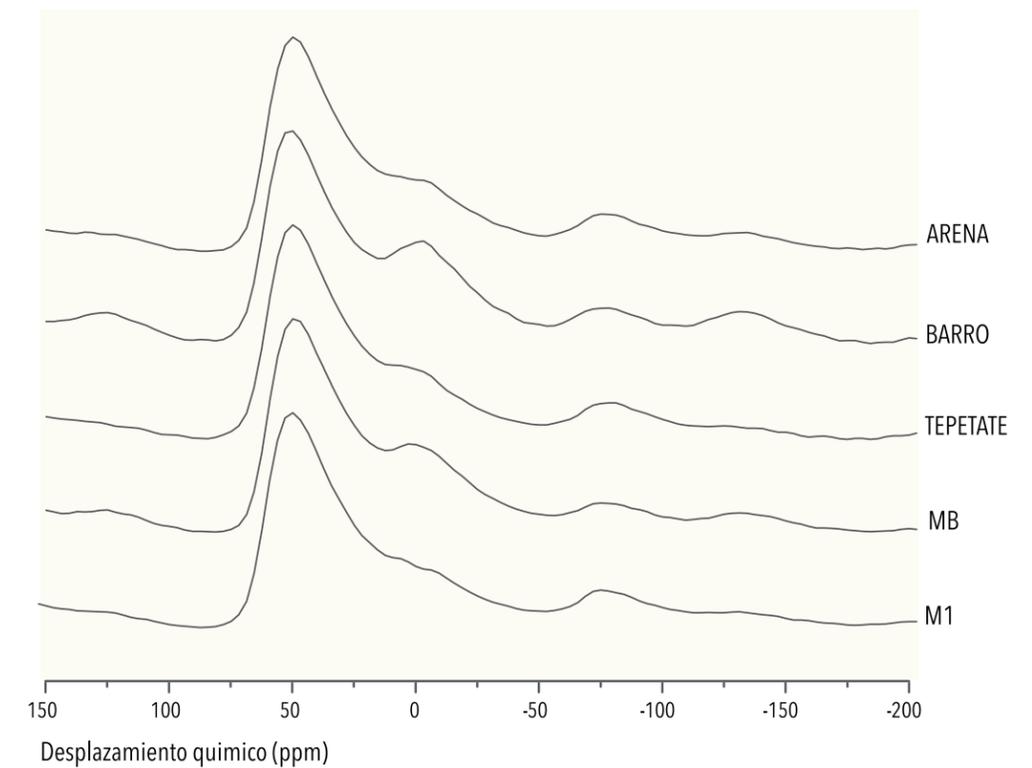
En los aluminosilicatos, los sitios de Si se denominan usualmente $Q_n(\text{mAl})$ donde n (varía de 0 a 4) significa el número de tetraedros de silicio directamente unidos al sitio y m es el número de Al e la primera esfera de covalencia [68].

Los espectros se presentan en la Figura 32 y la asignación general de señales después del proceso de deconvolu-

ción se muestran en la TABLA 6.

La señal en -79 ppm es característica del alófono, correspondiendo a una unidad Q_0 [90-92]. Las señales de -81 a -96 ppm corresponden a especies polimerizadas de silicio y las señales de -98 a -116 ppm indican que todos los átomos de silicio están coordinados con cuatro oxígenos en un arreglo tridimensional de tetraedros [93].

B)



Continuación Figura 32. Espectros de MAS-NMR de adobe del túnel principal (M1), túnel Bebedores (MB) y suelos (tepetate, barro y arena) b) núcleo de ^{27}Al .

DESPLAZAMIENTO QUÍMICO ²⁹ Si (ppm)	ASIGNACIÓN DE LA SEÑAL	DESPLAZAMIENTO QUÍMICO ²⁹ Si (ppm)	ASIGNACIÓN DE LA SEÑAL	DESPLAZAMIENTO QUÍMICO ²⁹ Si (ppm)	ASIGNACIÓN DE LA SEÑAL
-78	Alófono [94,95]	-101, -103	Silanol [96,97]	-111, -113	Ópalo CT [93]
-81, -84, -89	Plagioclasa, piroxeno y anfíbol [68,98]	-105	Plagioclasa [68,98]	-115	Plagioclasa [68,98]
-92, -94, -96, -98	Piroxeno y anfíbol [68,98]	-108	Cuarzo [68,93]		

Tabla 6. desplazamientos químicos δ (ppm) obtenidos de la deconvolución de los espectros de ²⁹Si MAS-NMR.

La mayoría de las señales identificadas pertenecen a la plagioclasa, ya que la red de feldespato es sensible a pequeños cambios de Al/Si en la estructura [98,99]. Los desplazamientos químicos del piroxeno y el anfíbol son a campos bajos indicando que uno o más silicios se reemplazan por aluminio en la esfera de coordinación externa [3,100]. La señal de las unidades de silanol corresponde a los grupos terminales de la mayoría de los minerales presentes. La señal en -108 ppm se asignó a cuarzo. La señal de

ópalo CT en -111 ppm. La señal de -113 ppm también puede ser asignada a la fase de tridimita que se identificó en XRD para modelar la fase de ópalo [91,93,101].

Los espectros de ²⁷Al consistieron en una señal de desplazamiento a campo bajo (-3 a 1 ppm) asociado con sitios de Al octaédrico, también se identificó una señal de Al (V). La contribución más grande del espectro fue la señal entre 52-56 ppm indicando predominantemente Al en un ambiente tetraédrico [68,102].

ANÁLISIS TÉRMICO

Los resultados de los análisis térmicos se muestran en la Figura 33 y las asignaciones para la pérdida de peso y su señal de DSC en la TABLA 7. En general las curvas de TGA tienen pérdidas de peso en un rango amplio de temperatura con escalones poco definidos. Los principales

eventos son la eliminación de las moléculas de agua y pérdida de los grupos hidroxilos asociados con los minerales. El pico ancho endotérmico en aproximadamente 150 °C corresponde a agua adsorbida en los minerales incluyendo el ópalo CT y materiales amorfos [103].

A)

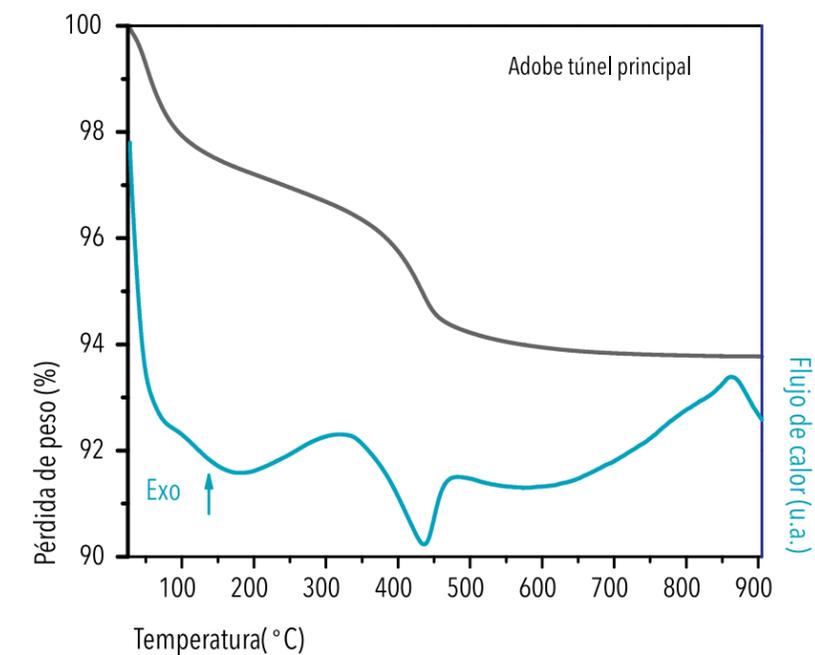
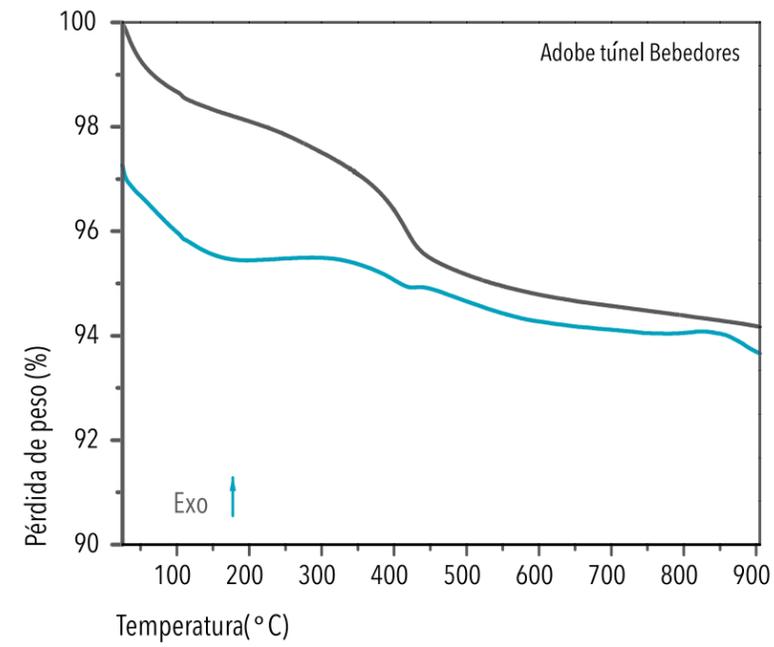
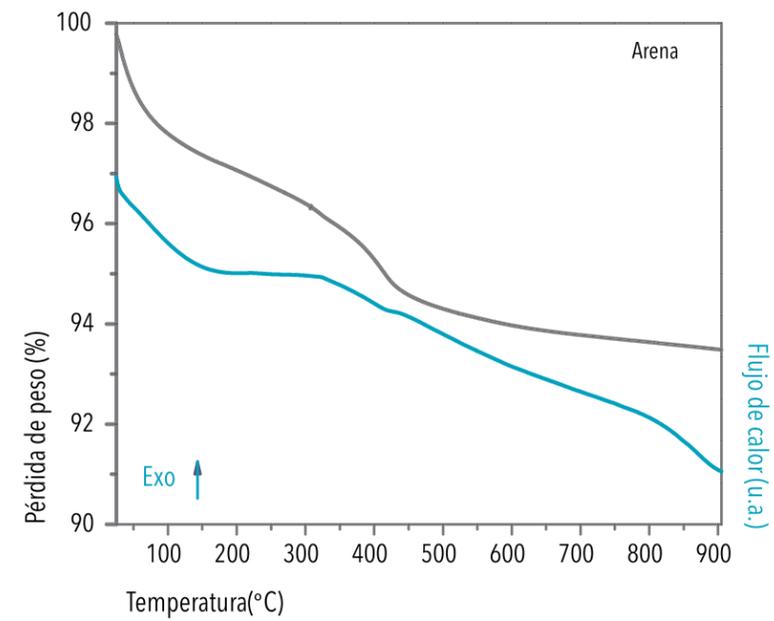


Figura 33. Comparación de resultados de los análisis térmicos para las diferentes muestras.

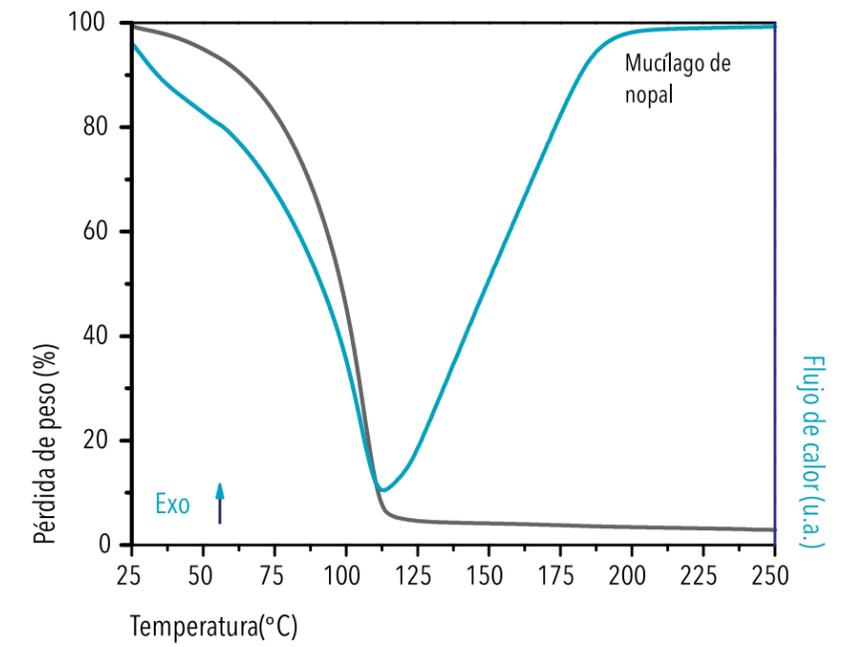
B)



C)



D)



Continuación Figura 33. Comparación de resultados de los análisis térmicos para las diferentes muestras.

Las fases de plagioclasa y piroxeno no tienen eventos térmicos en el intervalo de análisis, los anfíboles sufren un proceso de deshidratación a 300°C y un proceso de deshidroxilación en el intervalo de 400-800°C [103]. El pico exotérmico presente en algunos adobes y en el suelo tepetate en aproximadamente 868°C puede ser atribuido a la temperatura de cristalización del alófono [103,104].

En esta técnica se comparó con una muestra de referencia de mucílago de nopal con el fin de determinar si había rastro de materiales orgánicos de ese tipo. De acuerdo con la temperatura de descomposición y el pico angosto endotérmico asociado, estas características no se observaron en ninguna de las muestras, siendo los resultados más similares a las características de los suelos evaluados.

ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO			CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO		
TEMPERATURA (°C)	PÉRDIDA DE PESO (%)	PROCESO ASIGNADO	TEMPERATURA (°C)	EXOTÉRMICO/ ENDOTÉRMICO	PROCESO ASIGNADO
25-235	3.8	Evaporación de agua adsorbida	164	Endotérmico (ancho)	Evaporación de agua adsorbida
235-572	4.0	Evaporación de agua estructural y deshidroxilación	449	Endotérmico (angosto)	Evaporación de agua estructural
			869	Exotérmico (angosto)	Temperatura de cristalización del alófono

Tabla 7. Resultados de análisis térmico.

DETERMINACIÓN DE COLOR

Las medidas de color de las muestras secas y mojadas confirmaron que la diferencia macroscópica es textural debido a variación en tamaño de partícula y no debido a composición, ya que el color es cuantitativamente

muy similar en adobes y suelos. La diferencia de color entre seco y mojado (ΔE^*) es más evidente y tienen una mayor dispersión en las medidas de color (en promedio 24 ± 5 unidades en el espacio de color CIELab).

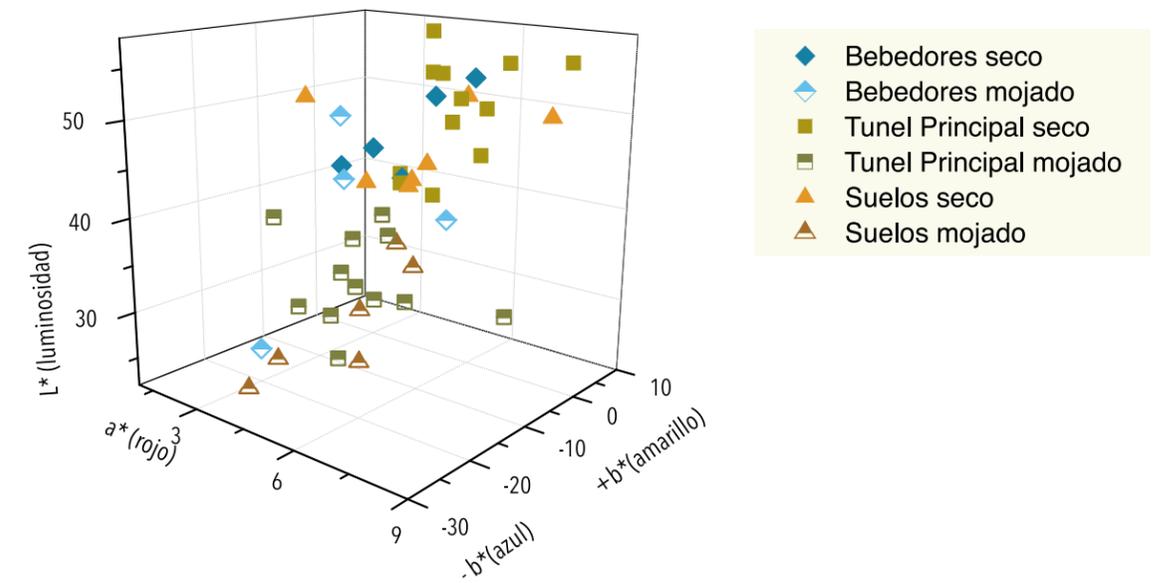


Figura 34. Resultados en 3 dimensiones de colorimetría comparando muestras en seco y mojado.

En las muestras secas, hay diferencias menores a tres unidades que no son perceptibles con el ojo humano [105]. Los valores de ΔE^* entre muestras es menor a 3 ± 2 unidades para el túnel Bebedores, mientras que las diferencias entre las muestras del túnel principal es de 9 ± 5 unidades, indicando que la diferencia de color entre muestras es perceptible pero no drástica como el cambio por humedad.

Las muestras cuando están secas presentan una combinación de colores rojo y amarillo, mientras que en el momento en que se mojan el color cambia en el eje b hacia el color azul y por tanto la diferencia observable entre ellos es mayor (Figura 35). Asimismo, el cambio en el valor de la luminosidad es drástico en el momento en que se mojan puesto que hay un cambio hasta de 20 unidades entre las muestras secas y húmedas (Figura 34).

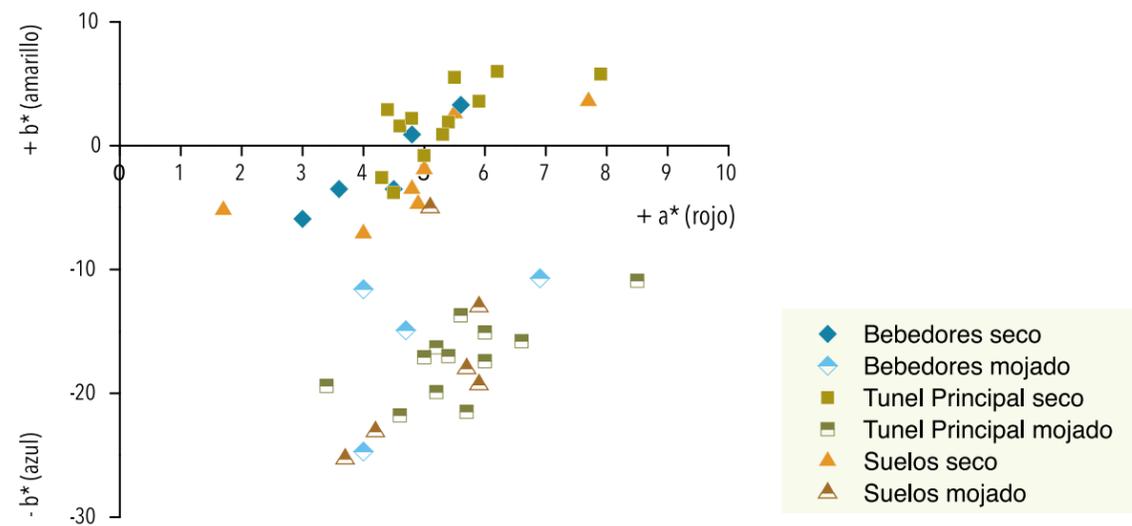


Figura 35. Gráfica en dos dimensiones de resultados de colorimetría comparando muestras en seco y mojado.

DISCUSIÓN

La observación mediante microscopía óptica en los distintos aumentos y mediante petrografía muestra que los agregados de los distintos adobes y suelos son similares en composición y tipo pero se diferencian en tamaño de grano, indicando fragmentación de los cristales.

Los minerales identificados por las técnicas de petrografía, XRD y FTIR son plagioclasa, hornblenda, piroxeno, cuarzo y ópalo CT tanto en los adobes del túnel principal como de las muestras del túnel de Bebedores. Los

suelos locales que coinciden con esta composición son el barro, el tepetate y el suelo 1. La composición de fases cristalinas coincide pero el fondo amorfo en los patrones de difracción coincide principalmente con el suelo denominado tepetate.

Mediante la técnica de FTIR no se detectaron grupos orgánicos que indicaran la presencia de un material orgánico mezclado con los suelos. Mediante la técnica de TGA-DSC se compararon los resultados con las se-

ñales de materiales de referencias como son los extractos naturales de cactáceas y tampoco se identificaron señales de un material orgánico.

En SEM se observa un material parecido a un gel que une los granos. El análisis elemental (EDS) en el gel indica que corresponde a un material con composición de Si y Al. Esto coincide con los resultados de FTIR y TGA-DSC donde no se identificó un material orgánico. En las imágenes de SEM se identificó la presencia de diatomeas en las muestras de adobes, las diatomeas (ricas en Si [106]) sólo se identificaron en la muestra de suelo denominada arena.

El hecho de que no se haya detectado un aditivo orgánico se interpreta en esta primera etapa como indicador de que el tipo de suelo empleado no requería un material adicional de estas características, lo cual se verificará en la siguiente sección de propiedades del suelo. Está reportado que los suelos volcánicos naturales tienen materiales de tamaño arcilla los cuales actúan como el contacto entre partículas cristalinas [3-6]. Por tanto, influye en la plasticidad y en el comportamiento de contracción de los suelos; propiedades requeridas para la fabricación de los adobes.

Los suelos volcánicos tienen como característica la presencia de materiales amorfos como el alófono o la imogolita. El alófono se identificó en las muestras de adobes y en el suelo denominado tepetate por TGA-DSC y MAS-NMR, este material puede ser también el gel que se observa en SEM que sirve como aglutinante de los granos a nivel microscópico.

El análisis de los datos en conjunto indica que para fabricar los adobes se está seleccionando material del

mismo origen (suelos volcánicos de la región de Cholula) puesto que la composición es similar, sin embargo, hay diferencias en granulometrías que puede indicar que se seleccionan diferentes estratos de suelo por su granulometría o que se modifica el tamaño de grano de un determinado estrato. El suelo que es más parecido en composición cristalina y amorfa es el tepetate, sin embargo este suelo no sería el único empleado. La propuesta de mezcla de suelos está sustentada también en el hecho de la presencia de diatomeas en los adobes pero no en todos los suelos sino solamente en la arena, indicando una tecnología en cuestión de selección de material, tamaño de grano y probablemente también en proporciones de los suelos.

Las medidas de color de las muestras secas y húmedas en las muestras molidas confirmaron que la diferencia que se observa con el ojo humano de los diferentes adobes es debida a la variación en tamaño de partículas y no a la composición, puesto que el color es similar en adobes y suelos. La variación del color es más evidente cuando los adobes están húmedos por la saturación del color.

Para complementar la información de composición se requiere un estudio de las propiedades físicas de los adobes como granulometría y límites de Atterberg, además de la identificación precisa de los materiales amorfos que influyen las propiedades del suelo. En este caso se consideran: el alófono, diatomeas (ópalo A), vidrio, materia orgánica y ferrihidrita. Se concluye de este análisis general que la combinación de suelos regionales puede cumplir los requerimientos para elaborar los adobes empleados en la Z.A. de Cholula.

Capítulo 5

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE ADOBES REPRESENTATIVOS Y EL SUELO TEPETATE DE CHOLULA

El suelo desde el punto de vista físico se define como un sistema trifásico (sólido, líquido y gaseoso) y heterogéneo. La física de suelos estudia los factores y proce-

dos físicos que ocurren en el suelo causados por agentes como la temperatura, luz, presión, agua, solutos y organismos [29].

PROPIEDADES FÍSICAS DEL SUELO RELEVANTES PARA LA ARQUITECTURA DE TIERRA

La distribución del tamaño de partícula en los suelos es un parámetro que no cambia dentro del tiempo ordinario y en condiciones normales y es importante por su relación con la superficie específica de sus partículas. Para estudiar las partículas del suelo éstas se clasifican en grupos según su tamaño, estos diferentes grupos se llaman fracciones (Figura 36). El procedimiento analítico mediante el cual se separan se conoce como análisis granulométrico, el cual es una determinación de la distribución de los tamaños de partícula. Se emplea el método mecánico de tamizado para partículas grandes del suelo (mayores a 50 μm) y para partículas de menor tamaño, se emplea la sedimentación. En esta técnica las partículas del suelo están dispersas en un fluido viscoso y su proporción depende de la velocidad en que caen [29,107].

Las pruebas de laboratorio recomendadas para arquitectura de tierra son primeramente el análisis granulométrico y de sedimentación, cuyos resultados pueden ser interpretados en términos de la estabilización del suelo para diversos sistemas de construcción con tierra. Se han definido curvas óptimas de distribución de partículas, las cuales pueden dar indicaciones respecto a la distribución requerida para un suelo que va a ser empleado como material de construcción [108,109].

El estudio granulométrico del suelo se limita al análisis del tamaño de sus elementos constitutivos que condi-

cionan sus propiedades físicomecánicas, pero este no es el único parámetro importante para la construcción. Las arcillas presentan propiedades físicas y mecánicas variables y es necesario entonces, complementar con una serie de pruebas que permiten definir el contenido de agua en suelos y su variación en el estado plástico. La determinación de los límites de Atterberg, permite prever rápidamente las posibilidades constructivas de un suelo de acuerdo a su consistencia [108,109].

La consistencia del suelo comprende los atributos del material que están expresados en su grado y clase de cohesión y adhesión o en su resistencia a la deformación y ruptura. Desde el punto de vista de la física de suelos, la plasticidad es una forma de consistencia. Es la capacidad del suelo para ser moldeado. Esto significa un cambio de forma sin romperse [29,107].

Durante todo este capítulo se utilizará la palabra arcilla por tanto es importante definirla. La definición general de arcilla en el diccionario es: un material terroso que es plástico cuando es húmedo y endurece cuando se pone al fuego, que se compone principalmente de partículas finas de silicatos de aluminio hidratados y otros minerales, y que se utiliza para ladrillos, azulejos y cerámica; suelo compuesto principalmente de este material que tiene partículas de menos de un tamaño especificado [110].

Tamaño	PHI	Depositos sedimentarios		Depositos volcánicos		ASTM No. (U.S. Standard)	Tyler Mesch No.
32.8 m	-15	muy grueso					
16.4	-14	grueso	Bloque	grueso			
8.2	-13	mediano	Block				
4.1	-12	fino					
2.0	-11	muy grueso			Bloque		
1.0	-10	grueso	Canto		Block		
0.5 m	-9	mediano	Boulder				
256 min	-8	fino					
128	-7	grueso	Guijarro	fino		2.12"	
64	-6	fino	Cobble				
32	-5	muy gruesa		grueso		1 1/4"	2"
16	-4	gruesa	Grava		Lapillo	5/8"	1.05"
8	-3	mediana	Pebble	mediano	Lapillus	5/16"	.742"
4	-2	fina					.525"
2	-1		Gránulo	Granule		5	.371"
1	0	muy grueso		fino		10	3
0.500 min	1	grueso	Arena	gruesa		18	5
250	2	mediano	Sand			35	9
125	3	fino		mediana		60	16
63	4	muy fino				120	32
31	5	grueso				230	60
15	6	mediano	Limo		Ceniza		115
8	7	fino	Silt		Ash		250
4	8	muy fino					
2	9			fina			
1	10						
0.5	11		Arcilla				
0.2	12		Clay				
0.1 μm	13						

Figura 36. Clasificación de depósitos sedimentarios y volcánicos de acuerdo al tamaño de grano. Modificado de [111].

La AIPEA (Association Internationale pour l'Etude des Argiles) define arcilla como: un material de origen natural compuesto principalmente por minerales de grano fino, el cual es generalmente plástico si se le añade el contenido de agua apropiado y se endurece cuando se seca o se calienta. Aunque la arcilla usualmente contiene filosilicatos, también puede contener otros materiales que imparten plasticidad y endurecen cuando se secan o calientan. Fases asociadas a la arcilla pueden incluir materiales que no impartan plasticidad o que sean materia orgánica [112].

Además, definen arcilla mineral como: minerales de tipo filosilicato y otros minerales que imparten plasticidad a la arcilla y se endurecen al secarse o calentarse

[112]. La cantidad de arcilla necesaria para que un suelo sea plástico depende del tipo de arcilla mineral, así como las cantidades relativas de limo, arena y materia orgánica. La cantidad de arcilla define la variación de contenido de humedad que permite que sea plástico el suelo [29].

Según el contenido de agua un suelo puede ser líquido, plástico o sólido; los límites de Atterberg definen las fronteras convencionales entre estos estados (Figura 37). En el área de la arquitectura de tierra, a partir del estudio de las especificaciones relativas de los límites de Atterberg en diversas construcciones, se desarrolló una clasificación preferencial de estos para el suelo como material de construcción [108,109].

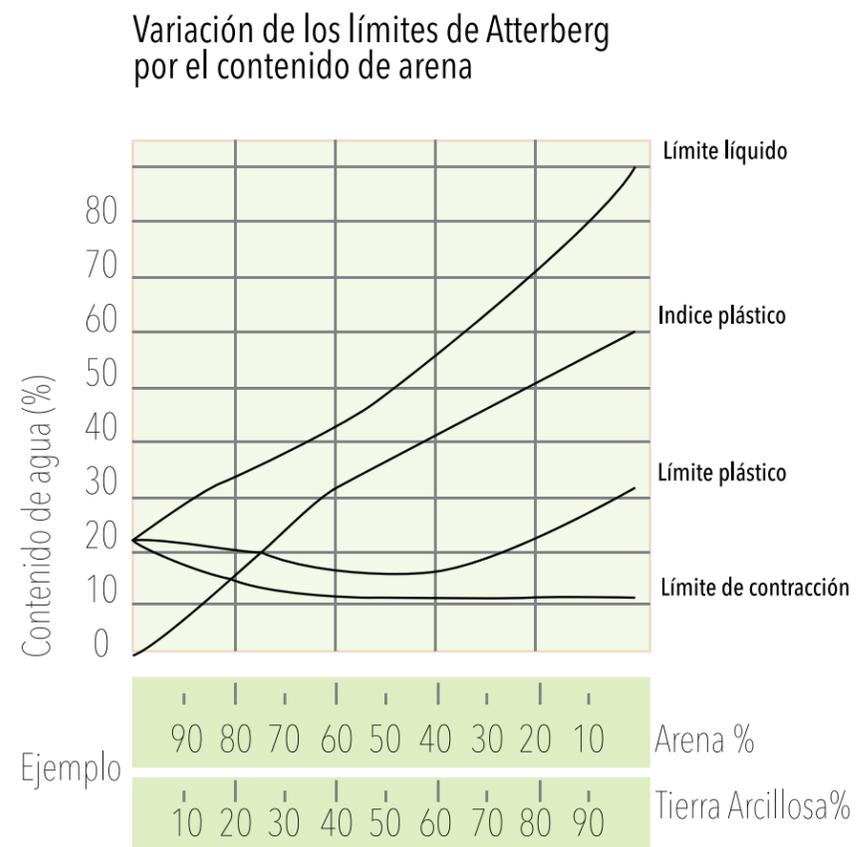


Figura 37. Ejemplo de la variación de los límites de Atterberg por la granulometría. Redibujado de [108].

COMPORTAMIENTO REOLÓGICO

La definición de Reología es el estudio del flujo y deformación de la materia bajo la influencia de una fuerza mecánica. Se refiere particularmente al comportamiento del material, que no puede describirse por los modelos lineales simples de la hidrodinámica y elasti-

cidad. Algunas de estas desviaciones son debidas a la presencia de partículas coloidales o a la influencia de superficies [113]. El comportamiento reológico de una sustancia está definido por la respuesta que ofrece a un esfuerzo externo o a una deformación [114].

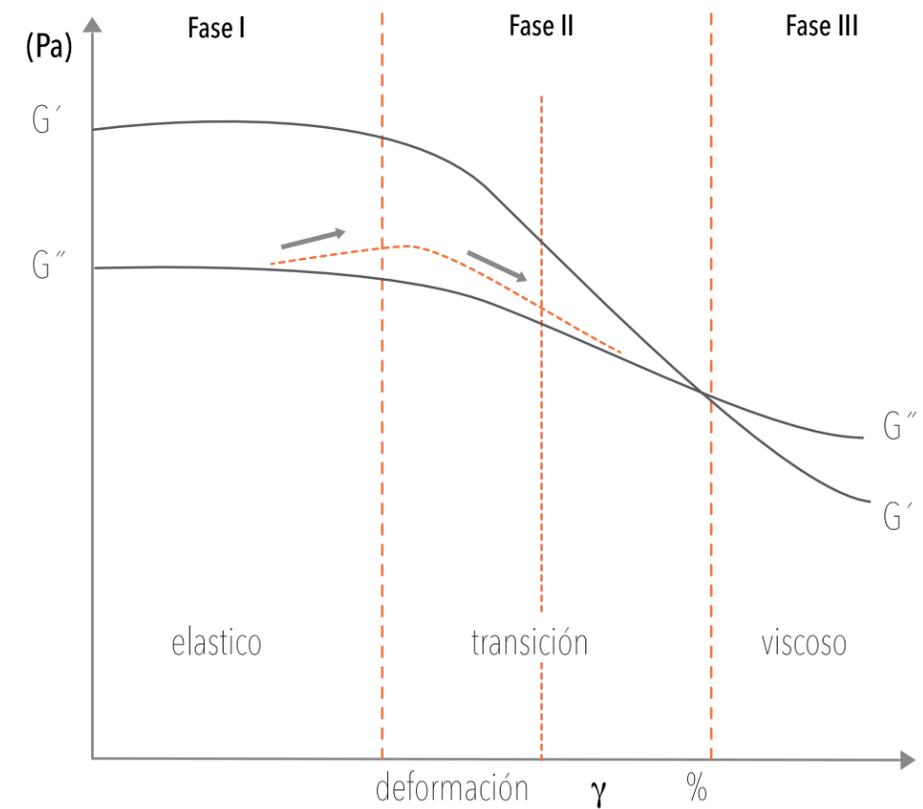


Figura 38. Gráfica ideal de una prueba barrido de amplitud de deformación. Módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G'') vs deformación (γ). Adaptado de [115].

Se tomó una muestra de 500 mg de la fracción granulométrica fina para separarse por sedimentación en agua. Se separó en dos fracciones que se dejaron secar a temperatura ambiente y posteriormente se observaron con microscopio estereoscópico.

Después de haber realizado los análisis microscópicos y de composición se realizó la determinación de los límites líquido, límite plástico e índice de plasticidad de las muestras de acuerdo a la norma ASTM D4318 [59]. Para realizar la prueba de límites de Atterberg fue necesario tamizar otros adobes representativos que coincidieran con los tipos de adobes 1 y 2, puesto que

se requiere mucho material para la prueba. La determinación de los límites se realiza en la fracción fina del suelo, ya que son los elementos sobre los cuales el agua actúa modificando su consistencia [108].

Con base en los resultados de proporción granulométrica, se trabajó con 3 mezclas diferentes presentadas en la Tabla 8 donde se varió la proporción de fracción fina con el objetivo de determinar la influencia de esta fracción granulométrica en su consistencia. La proporción original de los adobes es la Mezcla 2, está ajustada puesto que la prueba de Atterberg se realiza sin la fracción gruesa.

aproximadamente 3 mm de diámetro, como se muestra en la **Figura 41**. La diferencia entre el límite líquido y el límite plástico se llama índice de plasticidad [29].

Para el análisis de las propiedades reológicas se fabricaron pastas modelo con las fracciones granulométricas de los adobes. Se realizaron tres pastas modelo con las mismas mezclas de la Tabla 8, con la cantidad de agua determinada por los resultados del índice de plasticidad. Las mezclas se prepararon por duplicado a temperatura ambiente (20°C). Se realizó un barrido de amplitud de deformación (AST) para identificar el comportamiento viscoelástico de las mezclas, el intervalo lineal y el esfuerzo de cedencia.

Finalmente, se realizó el análisis de adsorción de nitrógeno por el método BET en las dos fracciones finas separadas mecánicamente de los adobes: arena muy

fina (0.149 mm a 0.074 mm) y limo (menor a 0.074 mm). El análisis permitió que se determinara el área específica así como la microporosidad, propiedades que dependen de la composición del material y además mediante la isoterma de adsorción y desorción fue posible estimar la forma en que este proceso ocurre. El área específica se calculó con la ecuación BET, por la naturaleza del material a los datos se les dio un tratamiento acorde a microporosidad. La distribución del tamaño de microporos y volumen de microporosidad, se determinó con el método MP el cual se calcula a partir del gradiente de la gráfica-t. La distribución de poros en un intervalo intermedio de tamaño se calculó por el método BJH [58,118,119].

TAMAÑO DE GRANO (mm)	MEZCLA 1 (wt%)	MEZCLA 2 (wt%)	MEZCLA 3 (wt%)
	Baja proporción en material fino	Proporción original de los adobes	Alta proporción en material finos
0.420 - 0.210	22	12	12
0.210 - 0.149	36	28	22
0.149 - 0.074	30	22	16
menor a 0.074	12	38	50

Tabla 8. Porcentaje en peso de las mezclas empleadas para pruebas de límites de Atterberg y propiedades reológicas.

El límite líquido señala el paso del estado plástico al estado líquido. Se midió con el aparato de Casagrande en el cual se colocó la mezcla de suelo (aproximadamente entre 50 g y 100 g) y se procedió como se describe en la **Figura 40**.

El límite plástico define la cantidad mínima de agua necesaria para que el suelo pueda moldearse, y se mide por el contenido de agua en un pequeño cordón realizado con la muestra de suelo sobre una lámina de vidrio, hasta que éste se quiebra en pedazos cuando alcanza

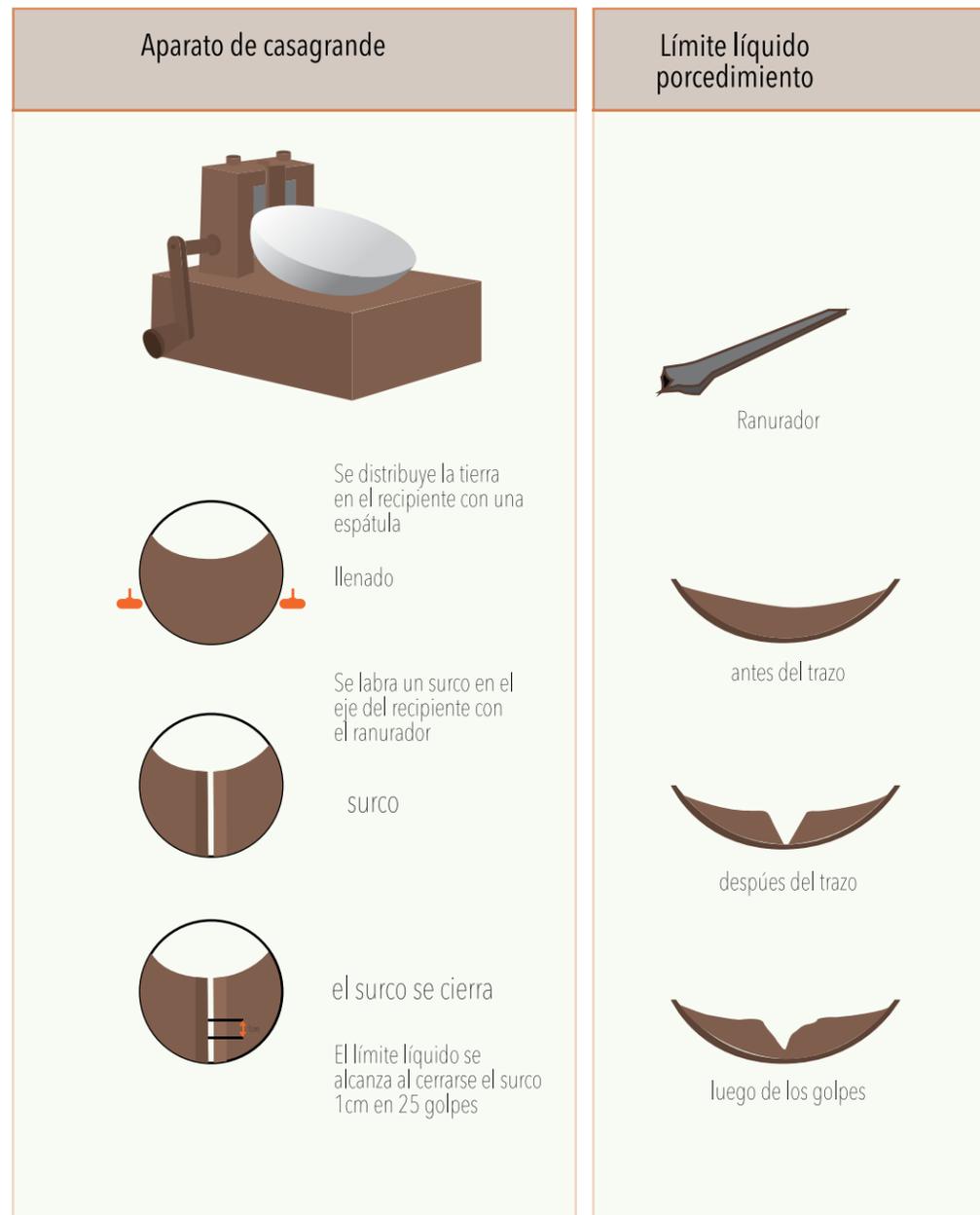


Figura 40. Instrumento y procedimiento para determinar el límite líquido en suelos de acuerdo a norma ASTM D4318.



Figura 41. Procedimiento para determinar el límite plástico en suelos de acuerdo a norma ASTM D4318.

RESULTADOS

ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO Y SEDIMENTACIÓN

Los resultados distribución granulométrica se presenta en la **Figura 42**. Se observa que la mayor cantidad de material en los adobes se encuentra en la arena muy

gruesa y el limo. Sin embargo, se debe considerar que en el tamizado en seco pueden quedar terrones de material fino.

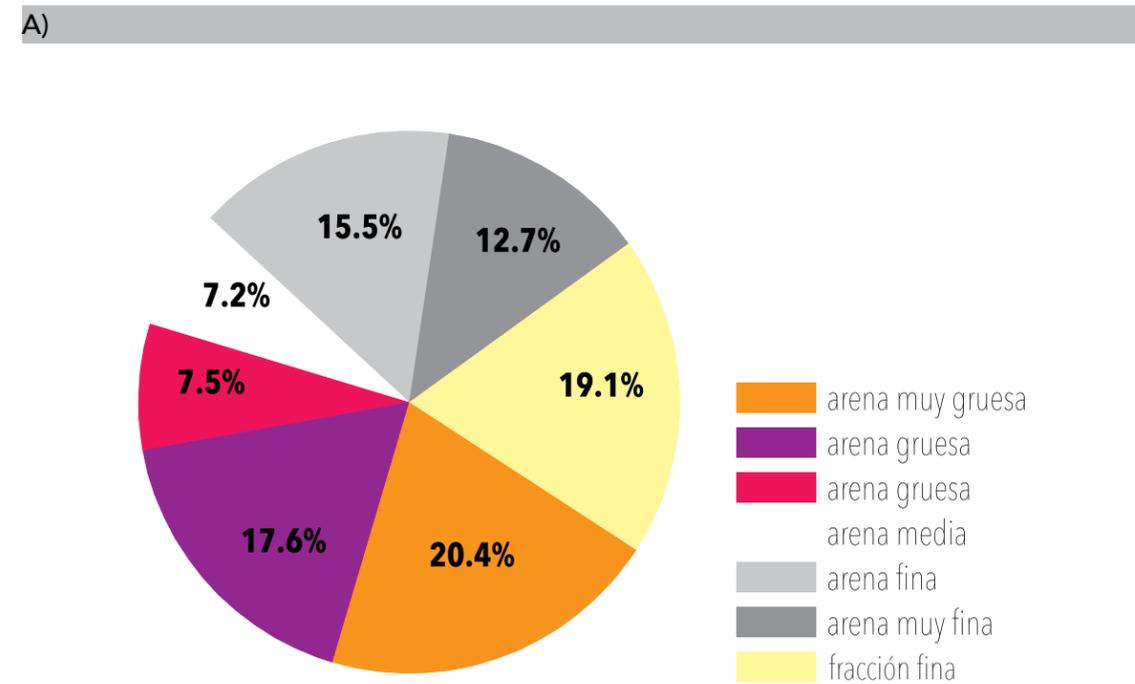


Figura 42. Resultados de los análisis granulométricos. a) adobe.

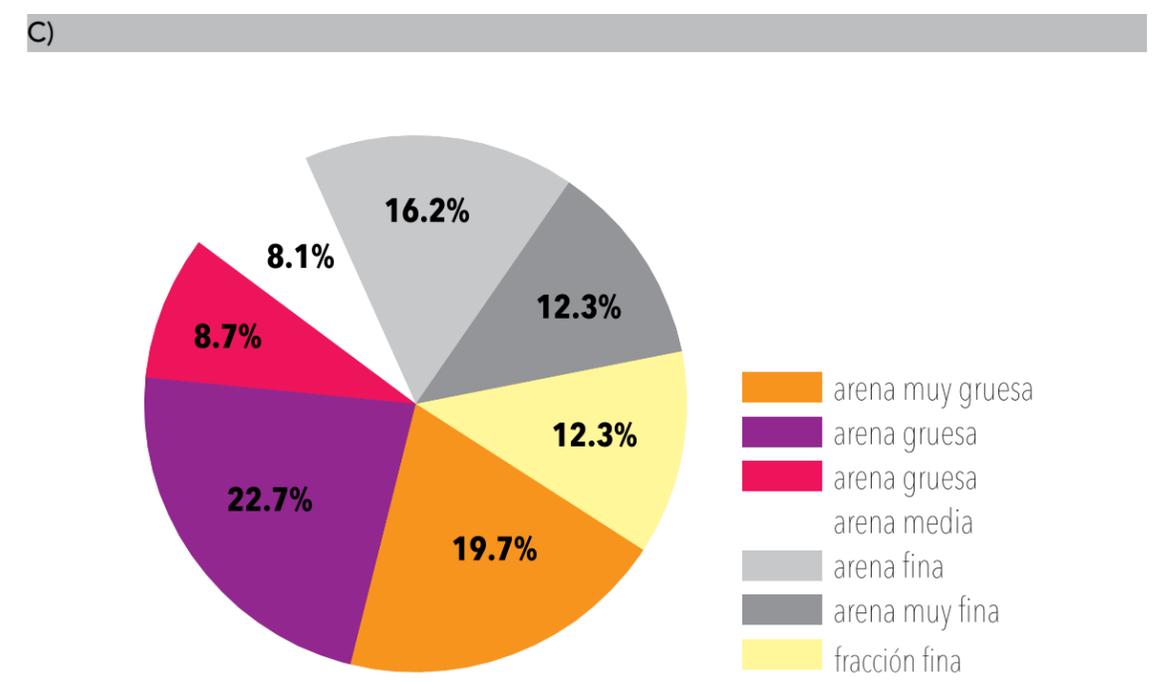
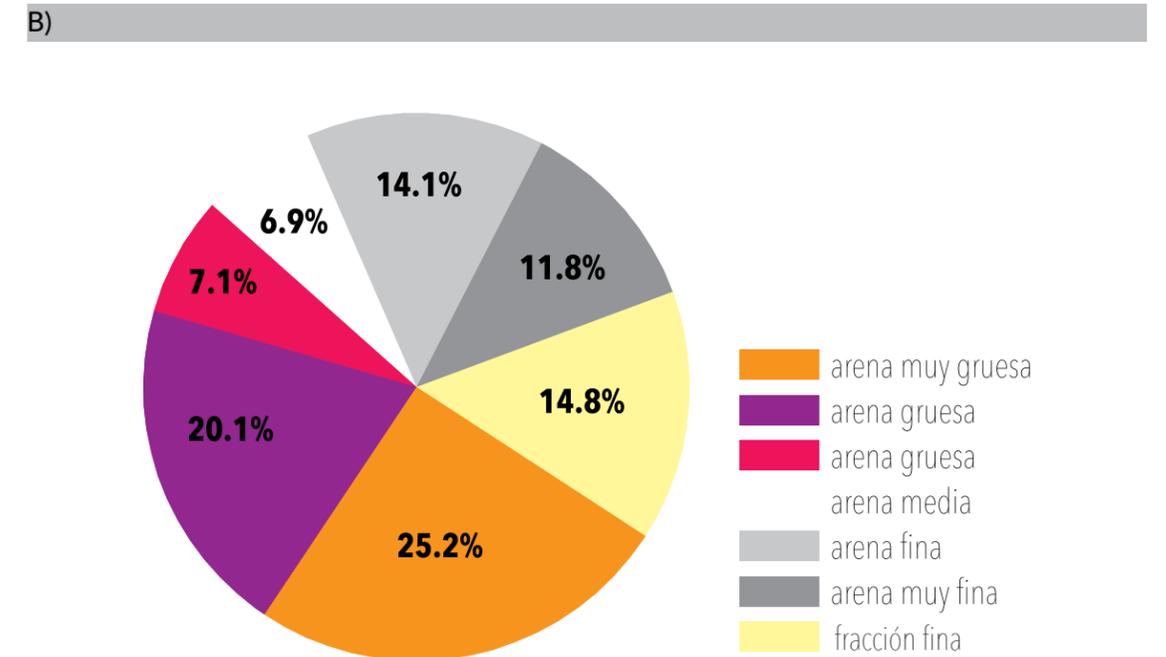


Figura 42. Resultados de los análisis granulométricos. b) adobe 2, c) tepetate.

La distribución de los tamaños de grano entre los adobes es muy similar, mientras que en el suelo tepetate la cantidad de arena gruesa es mayor y las proporciones son diferentes respecto a los adobes.

Los resultados del análisis por sedimentación en la **Figura 43** muestran nuevamente que en la fracción arcilla y limo la granulometría en los adobes es similar, mientras que en el tepetate la distribución de la fracción fina cambia respecto a la de los adobes.

A)

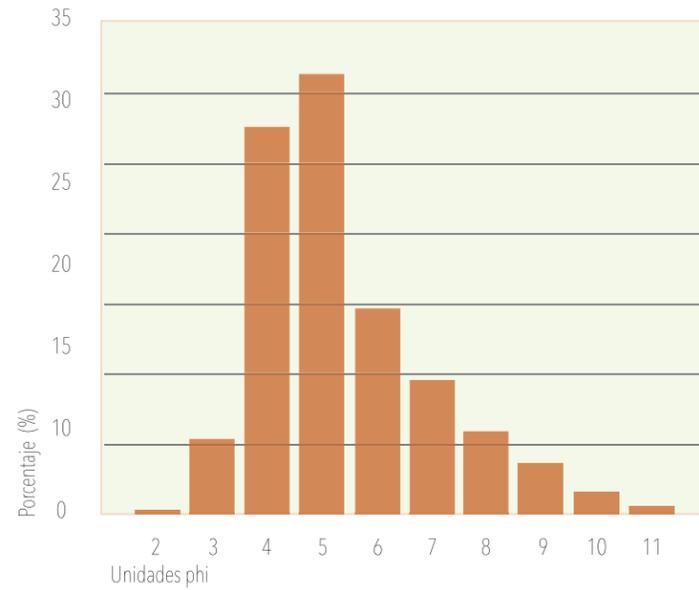
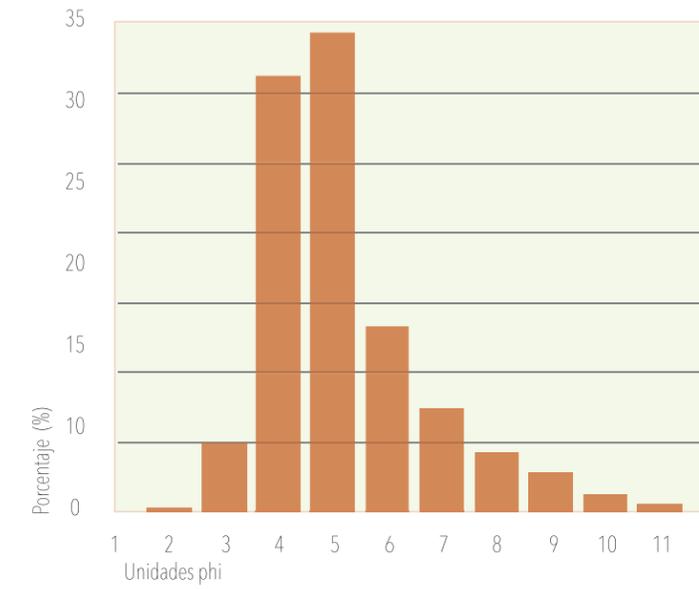
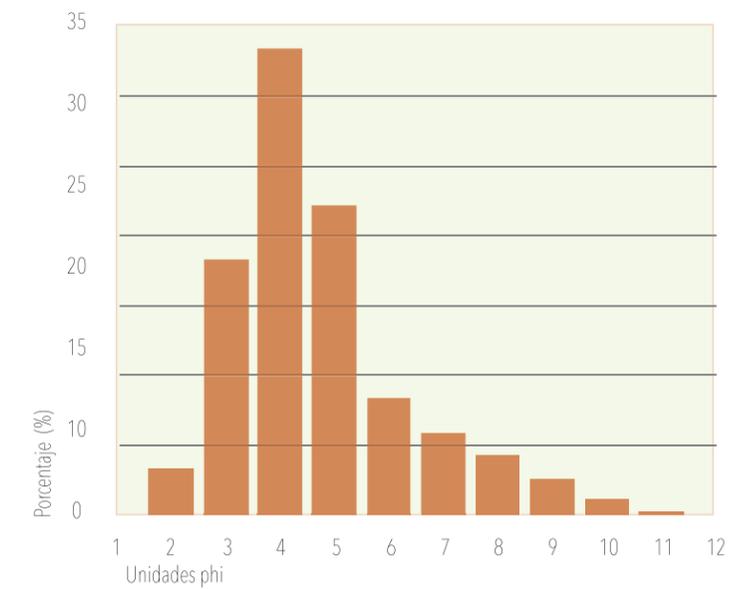


Figura 43. Resultados de los análisis de sedimentología. a) adobe 1.

B)



C)



Continuación Figura 43. Resultados de los análisis de sedimentología. b) adobe 2, c) tepetate.

Los resultados combinados de ambos análisis se colocaron en el triángulo de textura de suelos presentado en la **Figura 44** donde se localiza a los adobes en el área de suelo franco-arenoso. La localización no se está usando con fines de clasificación del suelo con el que se fabricaron los adobes puesto que no se realiza un estudio riguroso de clasificación, sino como comparación para

comprender e interpretar las propiedades físicas que se analizaron, respecto al conocimiento ya generado de los tipos de suelo. Por ejemplo, algunos autores que han escrito sobre arquitectura de tierra se recomiendan usar suelos "francos" puesto que tienen propiedades plásticas adecuadas para construcción [120].

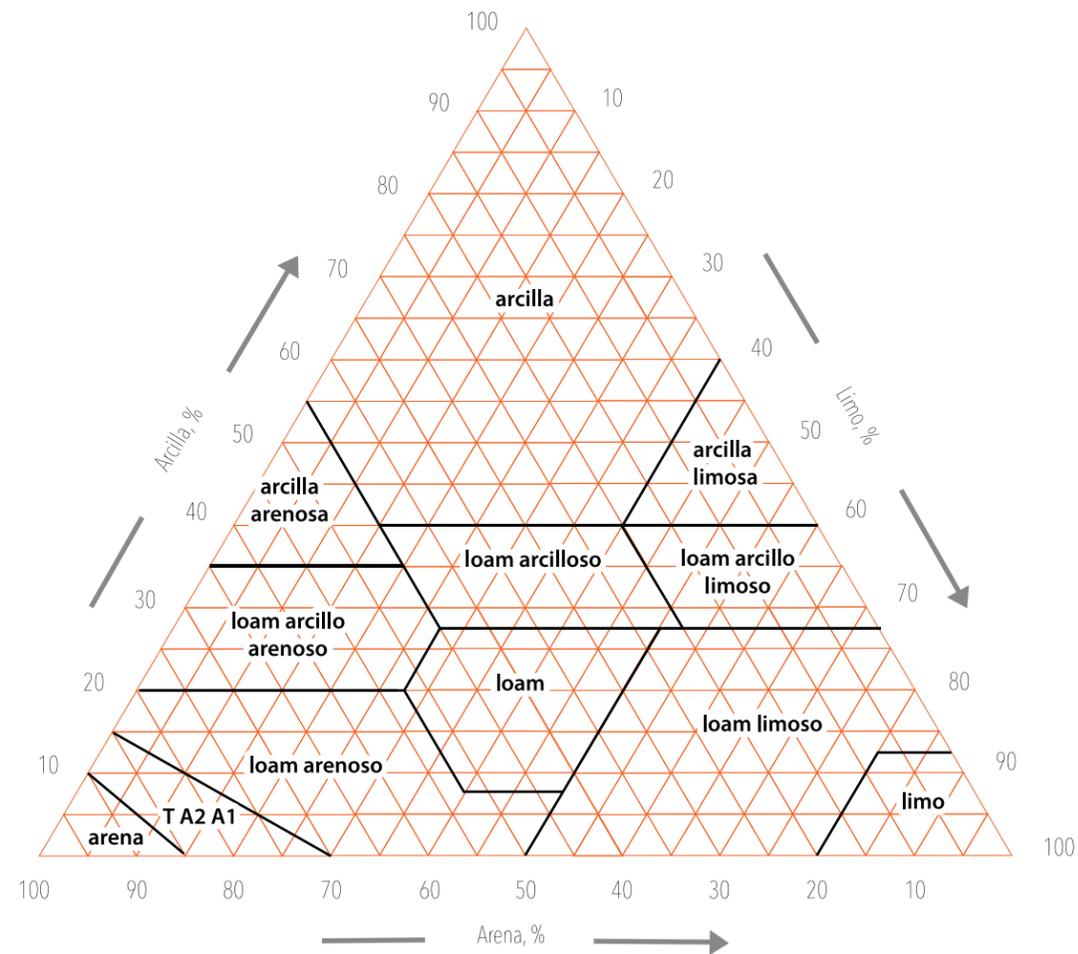


Figura 44. Resultados de los análisis granulométricos en comparación con la clasificación de los adobes y suelo de acuerdo a su granulometría. Redibujado de [107]. Loam se puede traducir al español como suelo franco o margá.

ANÁLISIS MICROSCÓPICO

El suelo se comporta no sólo dependiendo del tipo y tamaño de sus partículas sino cómo están unidas entre ellas, a veces ocurren como colección de granos individuales como se observa en la **Figura 46** en las imágenes d, e y f. Pero pueden estar unidas como cúmulos de variada estabilidad como en las imágenes a, b y c.

El modelo propuesto en la **Figura 45** es un esquema muy simplificado sobre la estabilidad de los cúmulos de manera que se comportan como una unidad. La fracción arcilla (que se observa en la **Figura 46** imagen i) está arreglada en paquetes de cristales orientados y estos dominios están unidos a partículas más grandes, la unión puede ser electrostática (D) o mediante materia orgánica (A, B y C).

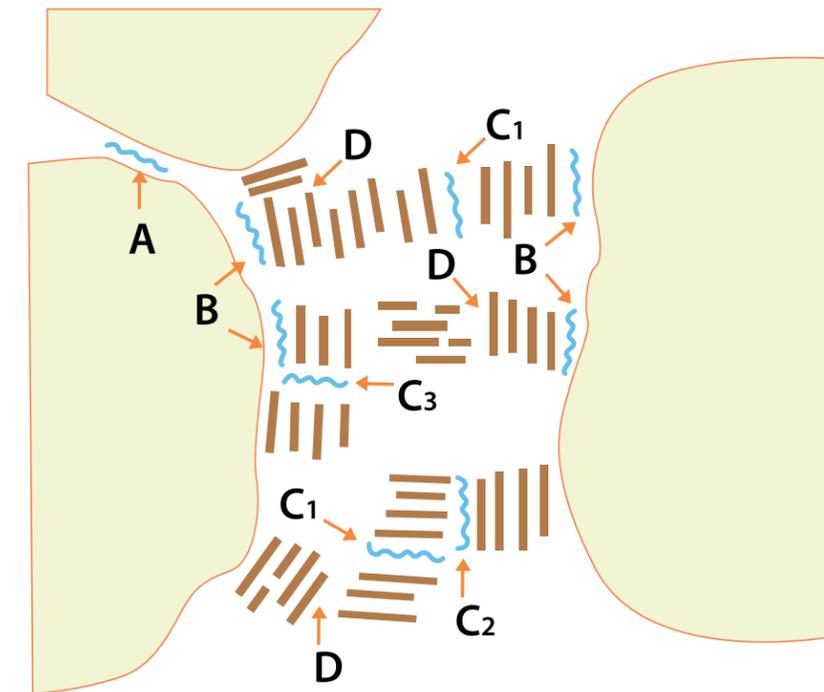


Figura 45. Modelo del posible acomodo en un cúmulo de los granos tamaño arena, dominios arcilla y materia orgánica. Tipo de enlace: A, cuarzo-materia orgánica-cuarzo; B, cuarzo-materia orgánica-dominio; C, dominio-materia orgánica-dominio; D, dominio-dominio. Redibujado de [121].

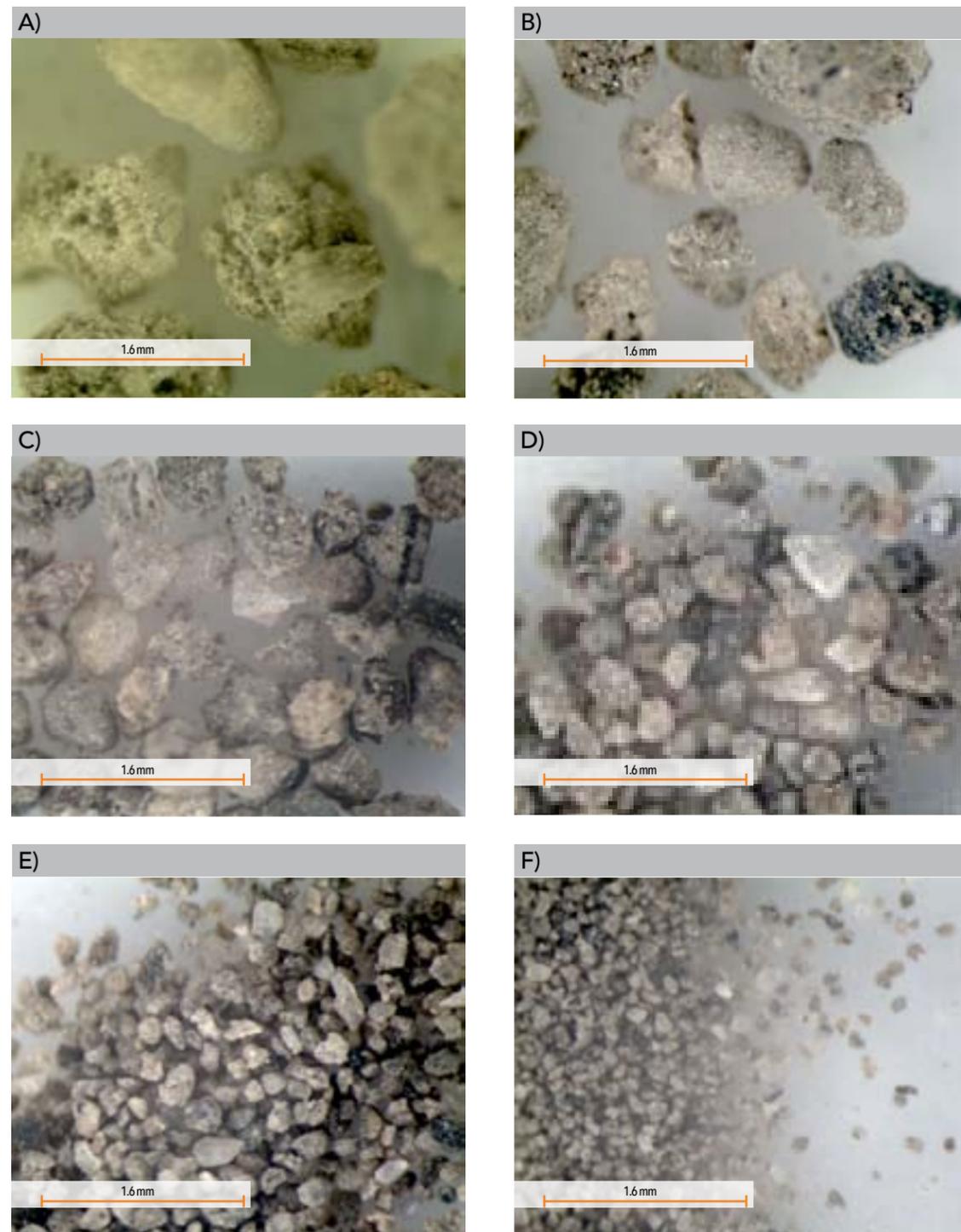
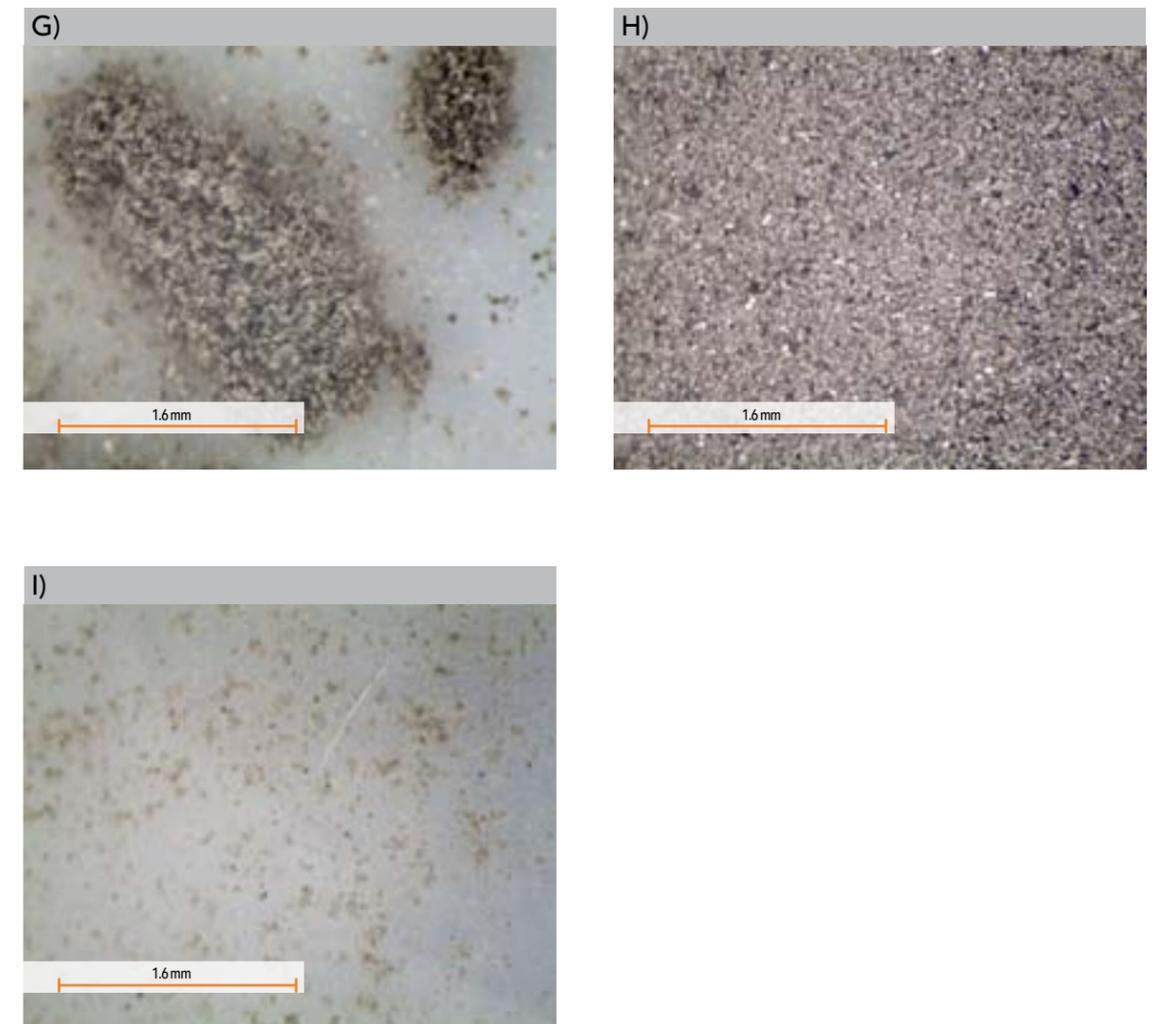


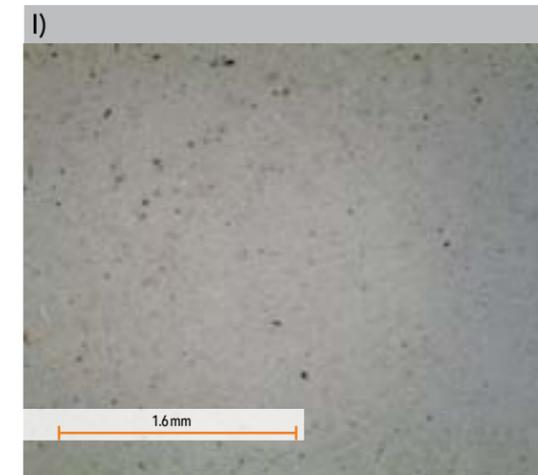
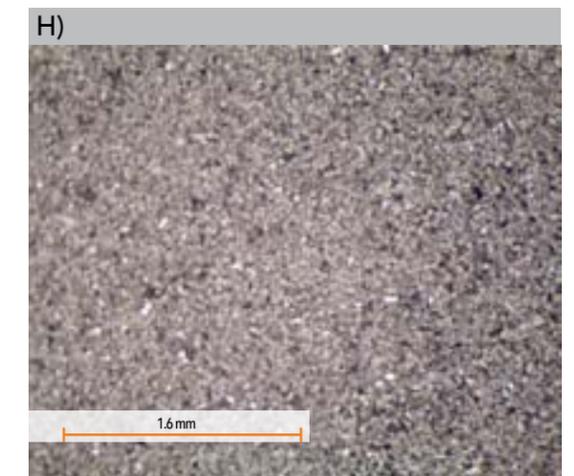
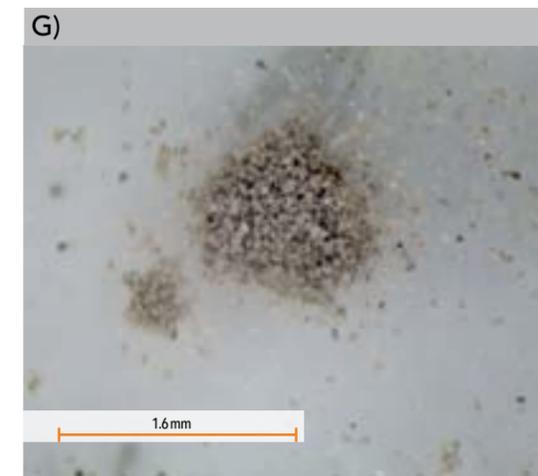
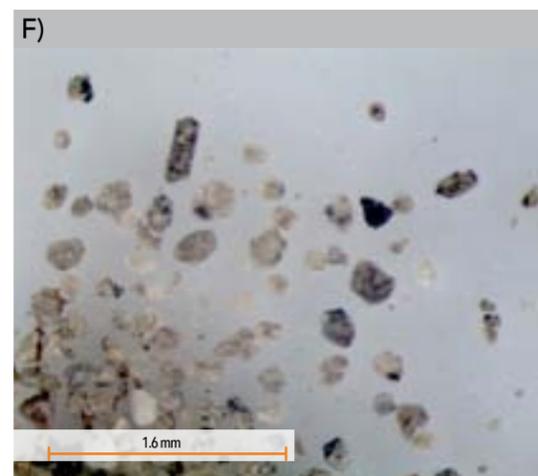
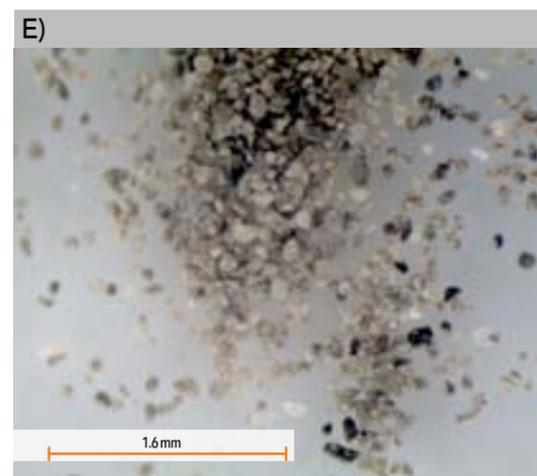
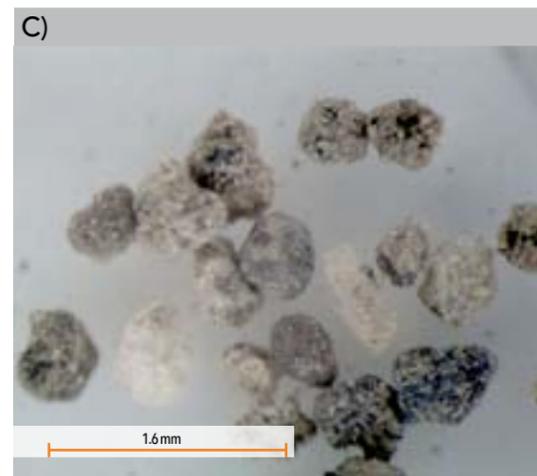
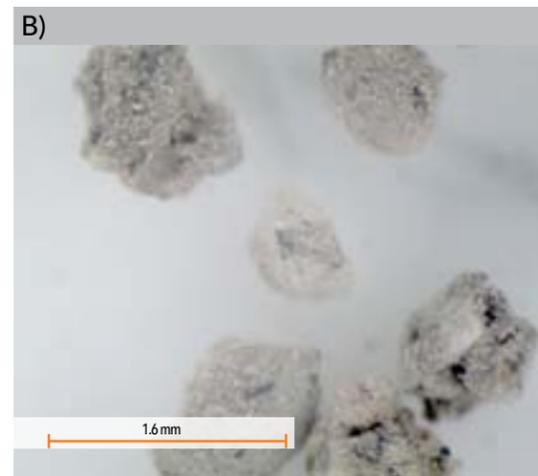
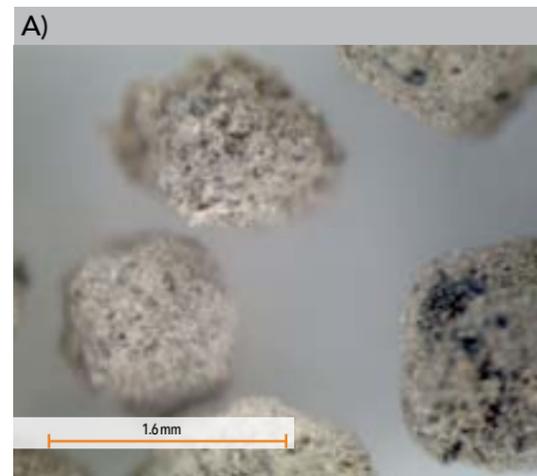
Figura 46. Imágenes de microscopía estereoscópica del adobe 1 para las diversas fracciones granulométricas. a) arena muy gruesa, b y c) arena gruesa, d) arena media, e) arena fina, f) arena muy fina.



Continuación Figura 46. Imágenes de microscopía estereoscópica del adobe 1 para las diversas fracciones granulométricas. g) limo grueso, h) limo fino, i) arcilla.

Las imágenes de las diversas granulometrías del adobe 2 (Figura 47) tienen las mismas características que las del adobe 1 y nuevamente se observa que los granos más grandes no son únicos sino que son cúmulos de material más fino uniéndose a otros granos, y conforme el tamaño disminuye,

este material fino se separa dejando los granos limpios como en las imágenes d y e de la Figura 47 donde se pueden apreciar granos de minerales como piroxeno y feldespato.



Continuación Figura 47. Imágenes de microscopía estereoscópica del adobe 2 para las diversas fracciones granulométricas. g) limo grueso, h) limo fino, i) arcilla.

Figura 47. Imágenes de microscopía estereoscópica del adobe 2 para las diversas fracciones granulométricas. a) arena muy gruesa, b y c) arena gruesa, d) arena media, e) arena fina, f) arena muy fina.

MEDICIÓN DE pH Y MATERIA ORGÁNICA

El pH medido en agua para los adobes 1 y 2 completos, así como para cada fracción granulométrica fue de 6. Los resultados de contenido de materia orgánica del suelo (SOM) se presentan en la **Tabla 9**. El contenido de

materia orgánica en el adobe completo es de 2.7% y por la variación de este contenido en cada fracción se determinó que el mayor contribuyente de este material está en la fracción fina.

MUESTRA	pH EN AGUA	SOM* wt%
Adobe completo	6	2.7±0.09
Arena muy gruesa	6	2.1±0.08
Arena gruesa	6	2.4±0.02
Arena media	6	1.7±0.01
Arena fina	6	2.4±0.01
Arena muy fina	6	0.9±0.01
Fracción fina (limo y arcilla)	6	11.2±0.06

*SOM: Materia orgánica del suelo por sus siglas en inglés.

Tabla 9. Resultados de contenido de análisis de pH y contenido de materia orgánica.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la **Figura 48** se observan los distintos difractogramas de cada fracción para el adobe 1. Todas las fases cristalinas cuya identificación se expuso en el capítulo 4 están presentes en cada fracción granulométrica. Se pueden observar las diferencias relativas en intensidades, y que con buena razón se pueden asociar a diferencias en composición porcentual. Lo primero que se observa es un cambio en 10.5° del anfíbol, también se observa el cambio en la reflexión de ópalo CT, los cambios en el intervalo de 40 y 60° se atribuyen a los cambios generales en las fases puesto que a ángulos altos todas las fases tienen diversas reflexiones.

El cambio más notorio es el fondo amorfo en la fracción arena muy gruesa y en la fracción limo (menor a

0.074mm, incluye limo y arcilla), esto es debido a que la fracción fina está compuesta de una cantidad mayor de material amorfo, que como ya se mencionó en el capítulo anterior, puede ser una mezcla de alófono, vidrio, ferrihidrita, diatomeas y materia orgánica. La presencia de fondo amorfo en la fase más gruesa se puede explicar por las observaciones en microscopía óptica, donde se observa que esta fase está compuesta por cúmulos de granos grandes con material fino entre ellos. Aun así, la fase amorfa es mayor en la fracción limo, que puede estar relacionada con el contenido de materia orgánica medida.

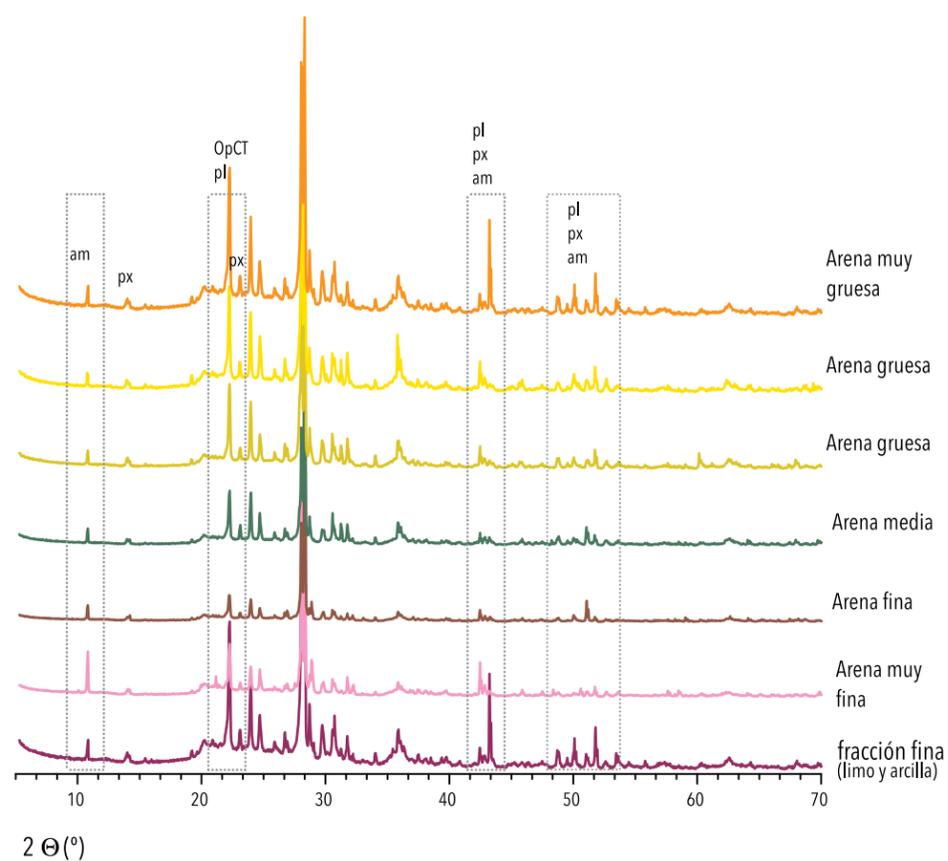


Figura 48. Difractogramas de cada fracción granulométrica del adobe 1. Se señalan las zonas de cambios en intensidad de las fases.

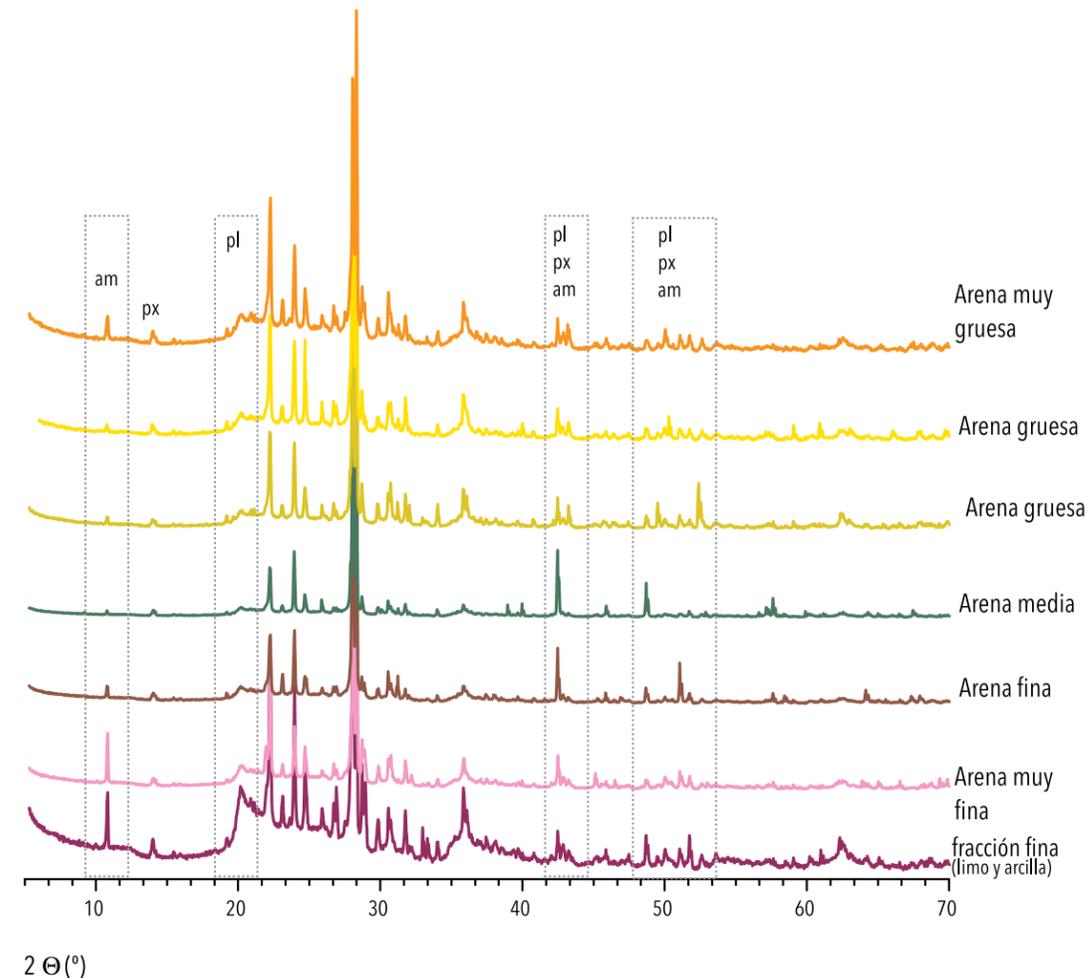


Figura 49. Difractogramas de cada fracción granulométrica del adobe 2. Se señalan las zonas de cambios en intensidad de las fases.

En el adobe 2 nuevamente se observan cambios en las intensidades relativas en cada fracción de esta muestra (Figura 49), se observa el cambio en el anfíbol, de observa también que el perfil del pico alrededor de 20° cambia por la contribución del material amorfo. En este caso la diferencia de fase amorfa en la fracción fina es muy notoria en comparación con la de la fase gruesa y no sólo se observa en el fondo sino en los cambios del perfil en esta zona del difractograma.

Los cambios observados en las fracciones granulométricas de las dos muestras de adobe son características

que están ampliamente registrados como típicas del suelo: los minerales del material parental varían en su estabilidad y por tanto su ocurrencia en el suelo. El cuarzo domina frecuentemente la fracción no-arcillosa por su resistencia a la alteración, la muscovita y el feldespato potásico son más resistentes que otros minerales feldespáticos o ferromagnesianos. Los minerales secundarios incluyen yeso, calcita, dolomita, óxidos e hidróxidos de Fe, Si o Al. Los minerales anteriores están presentes principalmente en la fracción "gruesa" (mayor a 2 µm) pero no están confinados a ella, puesto que este límite es arbitrario [107].

Los minerales principales de la fracción arcilla son productos secundarios de alteración que se refieren colectivamente como minerales arcilla, los cuales tienen estructuras cristalinas definidas que se pueden determinar por XRD pero además puede estar presente

material amorfo a los rayos X. Las partículas de esta fracción llegando hasta los 5 nm son los que influyen en el comportamiento físico del suelo como plasticidad y contracción [107].

MEDICIÓN DE COLOR

Las fracciones granulométricas a simple vista presentaron un mismo color pero distintos tonos, como se puede observar en la **Figura 50**. Los distintos tamaños

de grano brindan una textura que para el ojo humano se traduce en diferentes colores.



FIGURA 50. FOTOGRAFÍA DE LAS FRACCIONES GRANULOMÉTRICAS.

Los colores medidos están en la zona de rojos y amarillos, donde se agrupan todas las fracciones en un intervalo de rojo de 4 a 8 unidades, varían en el amarillo desde 4 a 15 unidades, por tanto la variación en color es respecto a esta coordenada. En luminosidad el inter-

valo también es amplio (mayor a 5 unidades) desde 10 a 70 unidades, estas variaciones coinciden con las medidas en el capítulo 4 para los adobes completos (**Figura 51**).

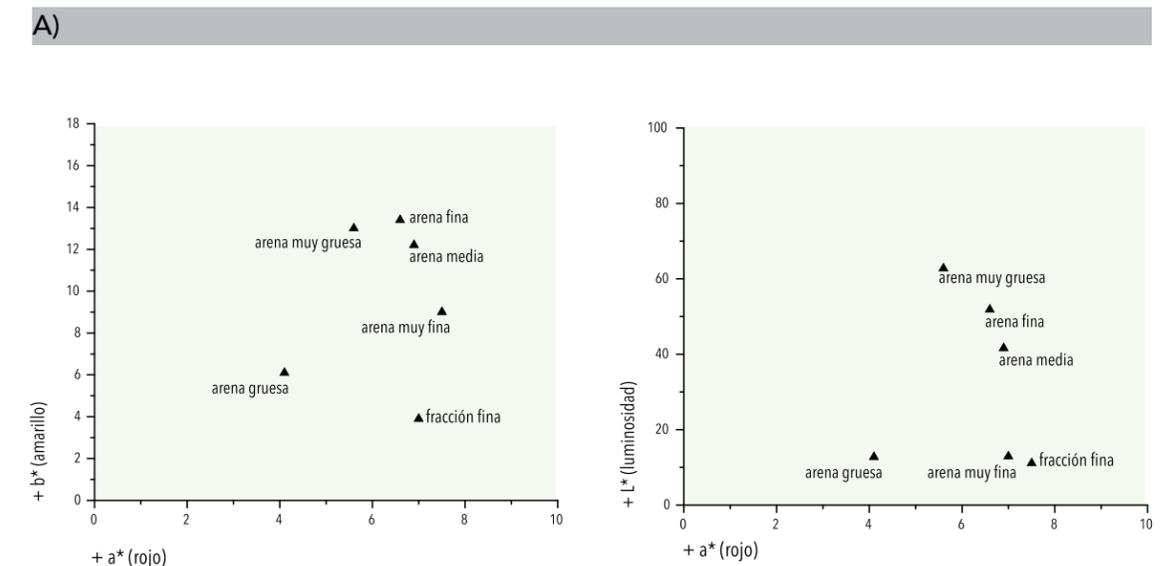


Figura 51. Gráficas de las medidas de color en el sistema CIE Lab* para las fracciones granulométricas.

En el sistema CIELAB; el tono o matiz (h^*) de cualquier color es el atributo de una sensación visual de acuerdo a la similitud de un área que es parecido a los colores rojo, amarillo, verde o azul o su combinación [105]. Mientras que, la saturación o pureza (C^*) de un color

es la diferencia visual del color respecto al gris neutral. Estos dos atributos del color dependen de la iluminación con que se observa el color y la percepción del observante, por tanto la medición instrumental elimina la variable de percepción (**Tabla 10**).

MUESTRA	TONO (h*, u.a.)	SATURACIÓN (C*, u.a.)
Arena muy gruesa	66.9±0.6	14.2±1.3
Arena gruesa	55.4±3.6	7.3±4.2
Arena media	60.5±6.0	14.1±1.6
Arena fina	63.9±1.3	15.0±2.3
Arena muy fina	50.2±1.1	11.8±0.3
Fracción fina (limo y arcilla)	24.5±8.5	29.1±2.4

Tabla 10. Resultados de tono y saturación para las fracciones granulométricas.

La información de color en contraste con los resultados por XRD demuestra que las diferencias observadas no son debidas a composición sino a la textura por la distri-

bución granulométrica, ya que cada fracción tiene distintos atributos de color que hacen que se diferencien y contribuyan a diferencias de color en los adobes completos.

LÍMITES DE ATTERBERG

Los resultados de las pruebas de Atterberg se presentan en la **TABLA 11**. Los cuales varían en función de la cantidad de material fino. Los valores de los límites de Atterberg para los adobes son muy similares para las primeras mezclas; mientras que estos límites difieren

en la tercera mezcla, lo cual puede ser resultado de la composición en cada fracción fina como se observó en XRD. El suelo tepetate es diferente en las mezclas con baja y alta proporción de material fino.

	ADOBE 1			ADOBE 2			TEPETATE		
	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3
Proporción de material fino	Baja	Media	Alta	Baja	Media	Alta	Baja	Media	Alta
Límite líquido (LL)	27.2	29.0	33.1	26.5	28.9	32.4	33.7	34.4	36.6
Índice de plasticidad (IP)	3.7	5.4	8.7	4.9	6.3	4.29	14.1	9.1	11

Tabla 11. Resultados de prueba de límites de Atterberg.

Los valores obtenidos se graficaron en la **Figura 52** con la finalidad de complementar la descripción del suelo realizada por granulometría, sin fines de clasificación sino de determinar principalmente si las mezclas están consideradas de baja o alta plasticidad. La mezcla 1 de ambos adobes se localizó en la zona de arenas limosas de baja plasticidad, mientras que la misma mezcla en el tepetate se localizó en la zona de arcillas inorgánicas de baja plasticidad.

La mezcla 2 (proporción original del adobe) para el adobe 2 y el tepetate se localizaron en la zona de arcillas inorgánicas de baja plasticidad, mientras que el adobe 1 se localizó en el límite entre la sección anterior y la sección de limos arcillosos y arenas. Finalmente, la mezcla 3 fue la que varió para todos los casos: el adobe 1 se localizó en la sección de arcillas inorgánicas de baja plasticidad, el adobe 2 en la sección de arenas

limosas de baja plasticidad y el tepetate en el límite entre ambas secciones.

A pesar de que los resultados indiquen que los suelos son poco y medianamente plásticos para todas las mezclas, se fotografiaron las mezclas (**Figura 53**) para mostrar que la mezcla 1 se fractura al secarse la pasta, la mezcla 3 se deforma fácilmente y la mezcla 2 que es la que coincide con las granulometrías de los adobes tiene un buen comportamiento. A pesar de que la clasificación indique ciertas propiedades, en realidad para la finalidad del suelo como material de construcción la mezcla adecuada es la 2, que se considera de baja plasticidad. Sin embargo, una interpretación adecuada de estos resultados se tratará en la sección de discusión, ya que la gráfica de la **Figura 52** se diseñó para sedimentos [122].

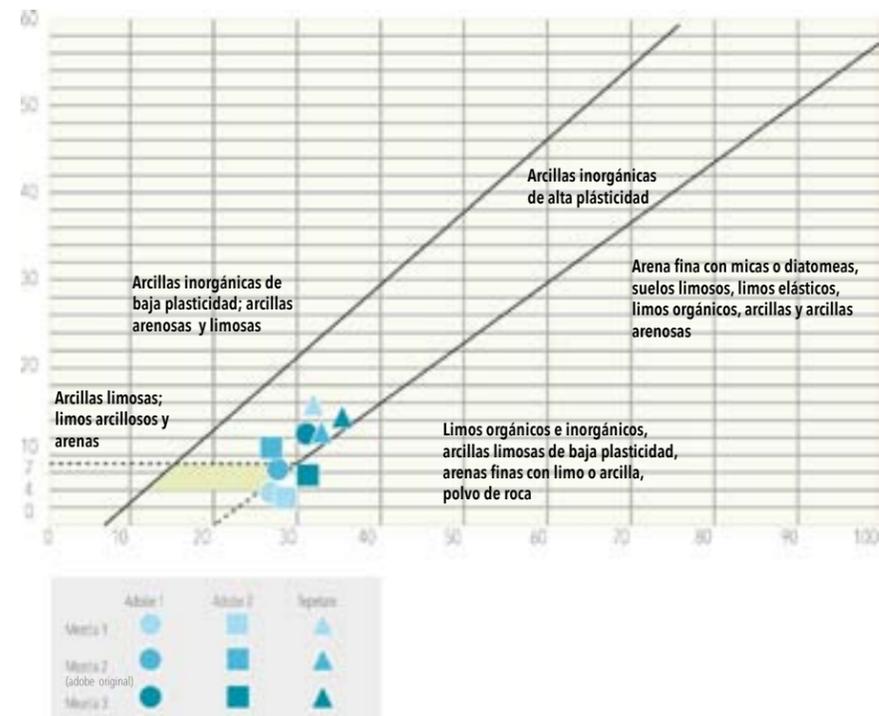


Figura 52. Resultados de las pruebas de límites de Atterberg, en la clasificación de suelos uscs [107]

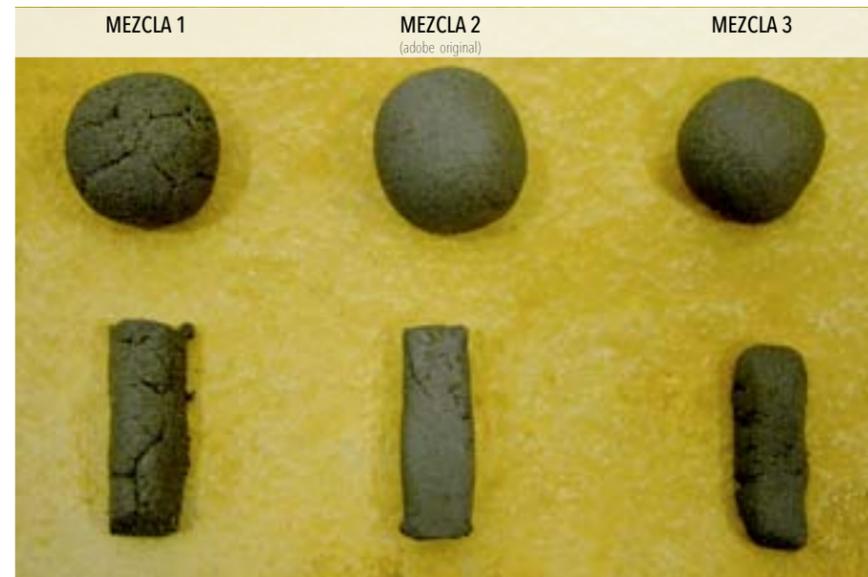


Figura 53. Imagen de las pastas utilizadas en las pruebas de límites de Atterberg.

ANÁLISIS PROPIEDADES REOLÓGICAS

En las mediciones de las propiedades reológicas se observa el mecanismo de flujo de agua entre las partículas puesto que las dos fuerzas principales causantes de la consistencia del suelo son la atracción molecular (cohesión) y la tensión superficial (adhesión). La atracción molecular se lleva a cabo por las cargas superficiales de las partículas de arcilla y por la atracción de partícula a partícula. La consistencia como resultado de la atracción molecular será grande solamente si las partículas de suelo están muy cerca una de otras y tienen superficies relativamente grandes en común. Mientras que, la cohesión es mayor en suelos secos y decrece al penetrar el agua entre las partículas ya que hace que se separen [29].

Los resultados de los parámetros medidos en las pruebas se presentan en la **Tabla 12**. Se observa claramente la influencia de la frecuencia con la que es aplicado el esfuerzo sobre las mezclas. Con la primera frecuencia en las mezclas 1 y 2 se observó claramente la transición de la fase elástica hasta la viscosa, pudiendo establecer el rango lineal de deformación y el límite de deformación. Esto no se definió para la mezcla 3 en estas condiciones experimentales. Mientras que con la frecuencia de 10 rad/s, las tres mezclas cedieron desde el principio lo que determinó solamente el punto de cedencia de éstas.

	$\omega = 1 \text{ rad/s}$			$\omega = 10 \text{ rad/s}$		
	MEZCLA 1	MEZCLA 2	MEZCLA 3	MEZCLA 1	MEZCLA 2	MEZCLA 3
Proporción de material fino	Baja	Media	Alta	Baja	Media	Alta
Rango lineal	0.102	0.102	0.102			
γ_c (%)	0.2	0.2	0.2			
Punto de cedencia (%)	17.7	60.6	15.9	71.0	10.4	21.9
				17.7	46.9	14.8
				14.8	46.8	16.5
				16.5	26.5	

Tabla 12. Parámetros viscoelásticos de la prueba de barrido de amplitud de deformación.

Con base en la Figura 54 y Figura 55 se puede considerar que las mezclas 1 y 2 al tener una parte elástica debido al contacto entre partículas por el agua permite deformarlas y aun así mantener su "forma" esto es deseable desde el punto de vista de fabricación de los adobes, puesto que se pueden trabajar con poco esfuerzo, sin

embargo las mezclas son fácilmente susceptibles a deformarse irreversiblemente aumentando el esfuerzo, como se observa en la Figura 55, donde no se define la zona elástica de la gráfica, sino que inmediatamente inicia en la zona de transición.

A)

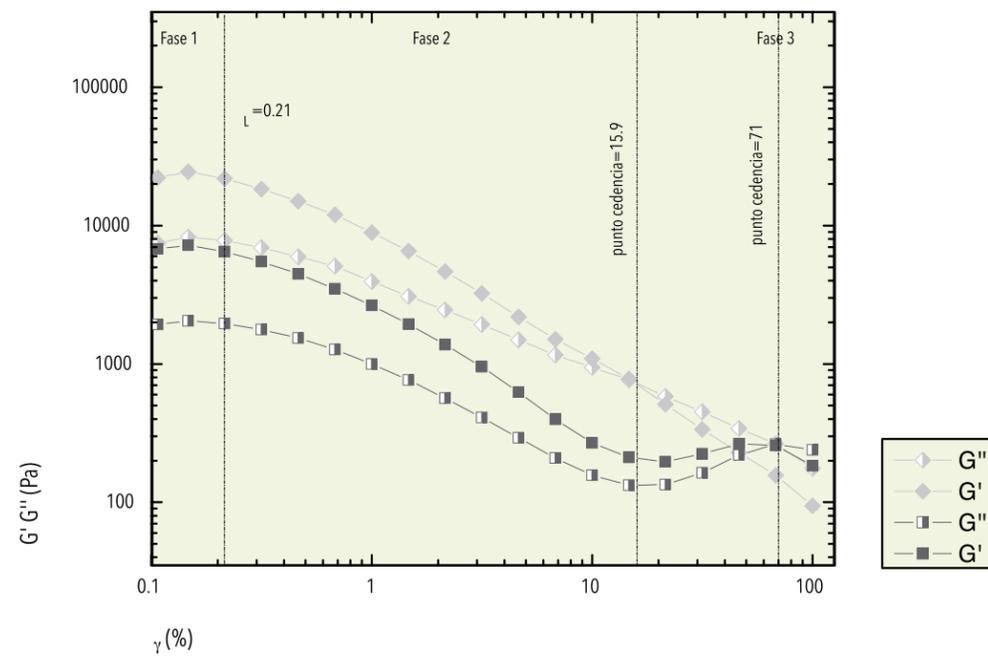
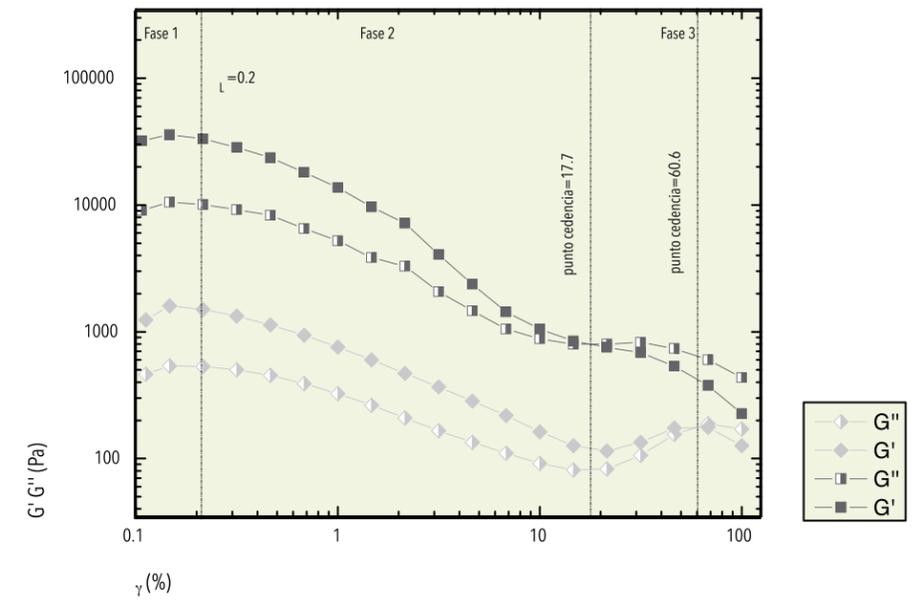
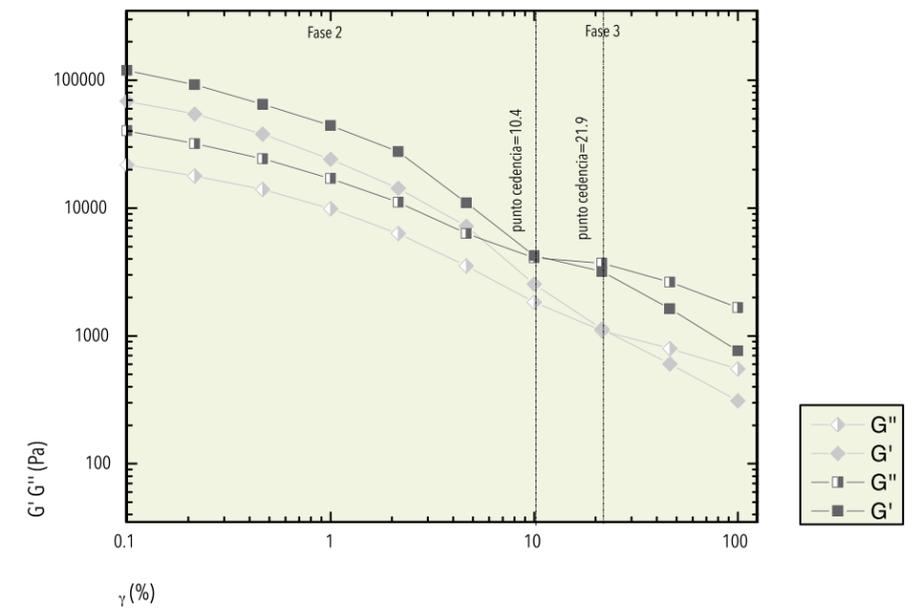


Figura 54. Resultados de la prueba de barrido de amplitud de deformación con una frecuencia $\omega = 1$ rad/s. a) mezcla 1.

B)

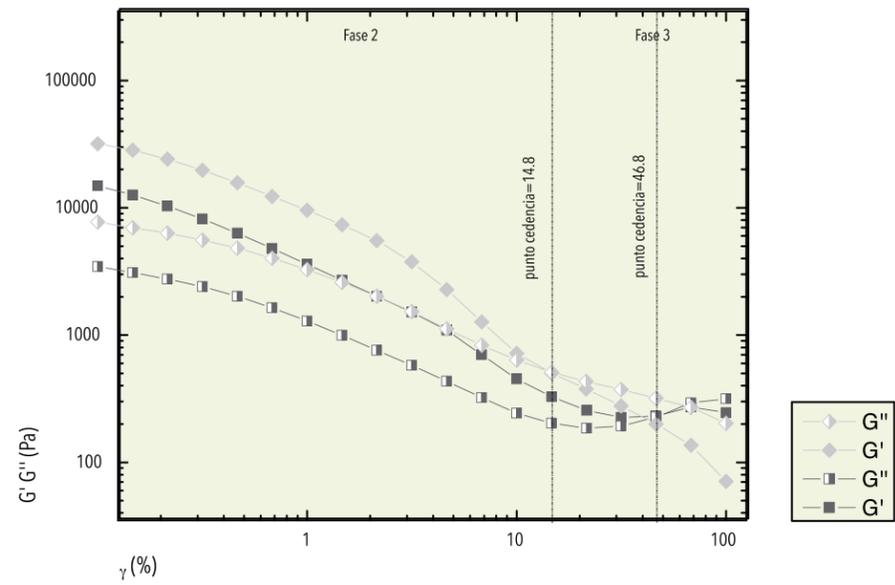


C)

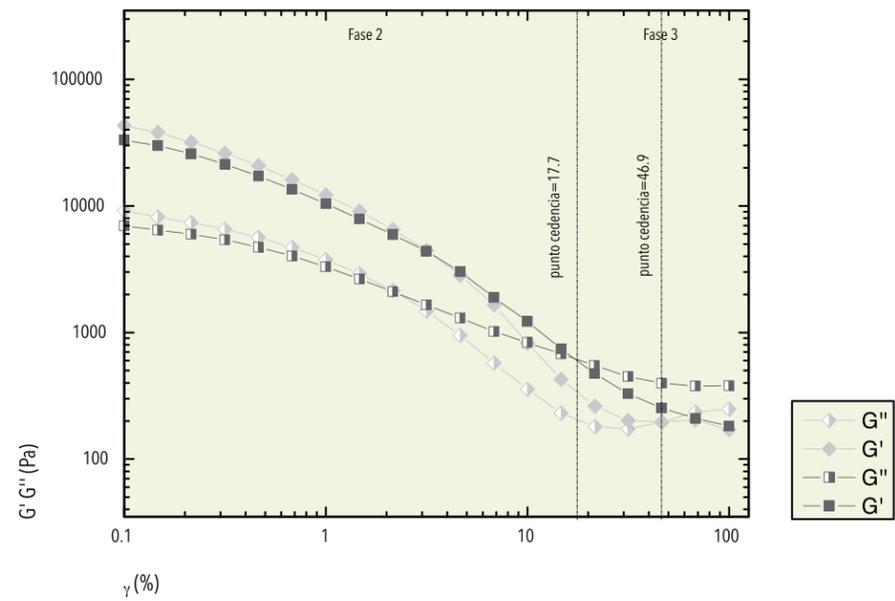


Continuación Figura 54. Resultados de la prueba de barrido de amplitud de deformación con una frecuencia $\omega = 1$ rad/s. b) mezcla 2, c) mezcla 3.

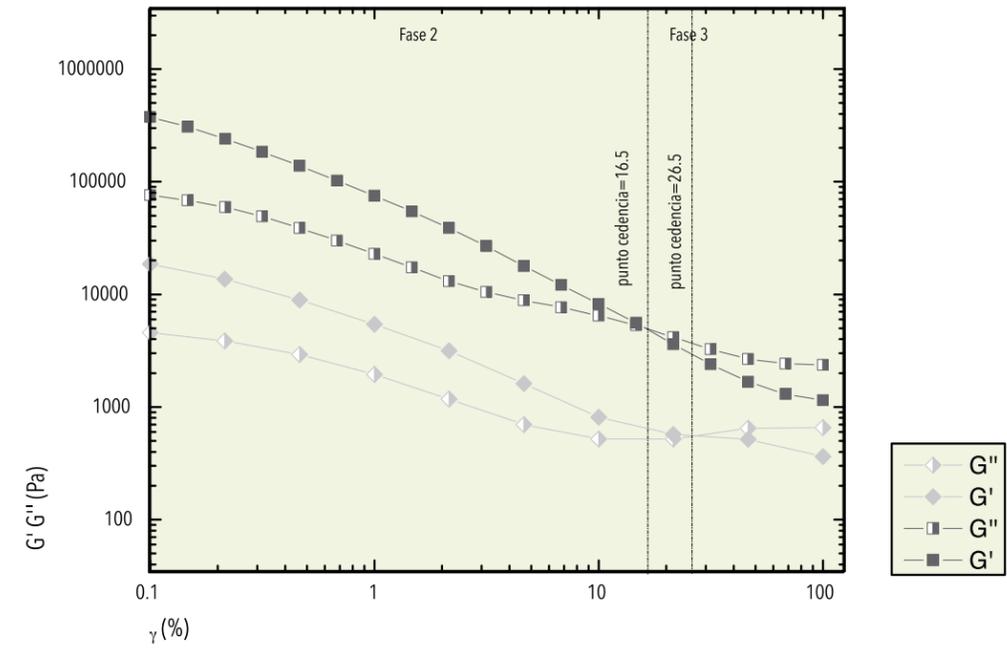
A)



B)



C)



Continuación Figura 55. Resultados de la prueba de barrido de amplitud de deformación con una frecuencia $\omega = 10$ rad/s. b) mezcla 2, c) mezcla 3.

La mezcla 3 con poco esfuerzo se deforma irreversiblemente, esto es debido al exceso de material fino que hace que se deforme muy fácilmente, estos resultados

comproban las mediciones de los límites de Atterberg y las observaciones que conciernen a la Figura 53.

Figura 55. Resultados de la prueba de barrido de amplitud de deformación con una frecuencia $\omega = 10$ rad/s. a) mezcla 1.

ANÁLISIS BET

Las isothermas de adsorción para los suelos son tipo IIB para los adobes en ambas granulometrías y tipo IIC para el tepetate en la fracción arena muy fina, mientras que en la fracción fina es tipo IIB [58,118].

El efecto de histéresis que presentan todas las muestras es indicativo de que existen mesoporos (Figura 56). La histéresis está clasificada por la IUPAC como tipo H3 y está relacionada con la presencia de poros con forma de placas [58].

Las isothermas de adsorción anteriores son típicas de suelos alofánicos [119]. Las correspondientes áreas específicas determinadas por BET (Tabla 13) resultaron ser menores a las reportadas en la literatura para suelos alofánicos [119] esto puede ser debido a dos razones: la primera es que no se realizó la eliminación de la ma-

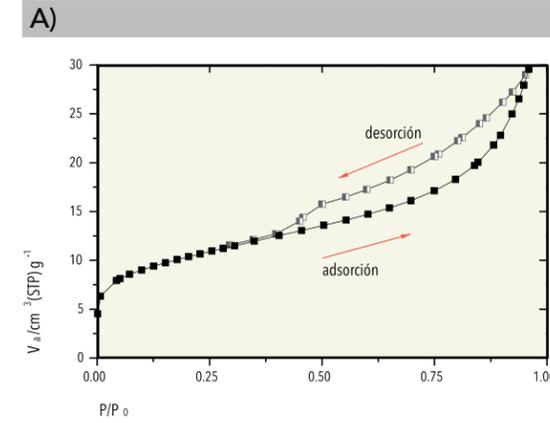
teria orgánica con peróxido de hidrógeno para no alterar la muestra y la segunda es que las muestras de este estudio no están compuestas únicamente por alófono como las reportadas.

Sin embargo, la comparación entre las muestras señala que el área específica en la fracción arena es mucho mayor en el tepetate que en los adobes, pero no así en la fracción limo. Esto está directamente relacionado con las propiedades de fisisorción observadas en las isothermas, donde la fracción arena del tepetate es distinta a las demás y señala una mayor cantidad de mesoporos. En la fracción fina el adobe 1 fue el que tuvo mayor área específica, pero la diferencia no es tan drástica como en la fracción arena.

MUESTRA	VOLUMEN DE MICROPOROSIDAD (cm ³ /g)		ÁREA ESPECÍFICA BET (m ² /g)	
	Fracción arena muy fina	Fracción fina (limo y arcilla)	Fracción arena muy fina	Fracción limo grueso
Adobe 1	0.0089	0.0105	34.56	44.55
Adobe 2	0.0089	0.0067	30.98	31.16
Tepetate	0.0084	0.0077	103.63	24.92

Tabla 13. Resultados del análisis MP y BET.

FRACCIÓN ARENA MUY FINA



FRACCIÓN FINA

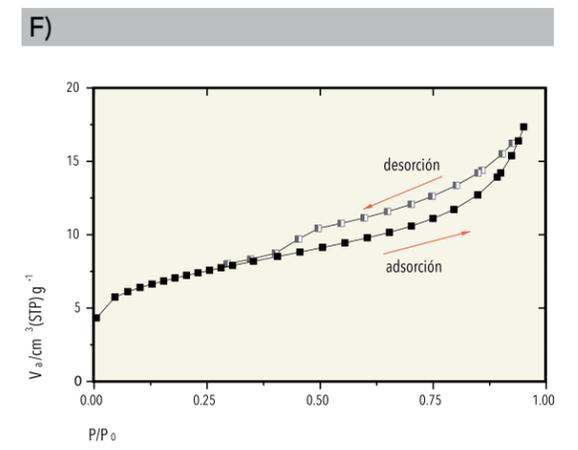
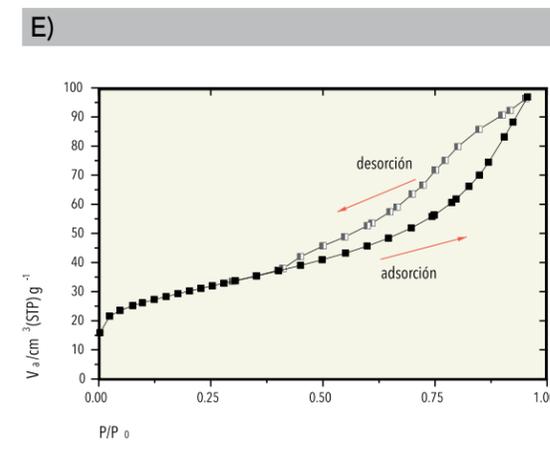
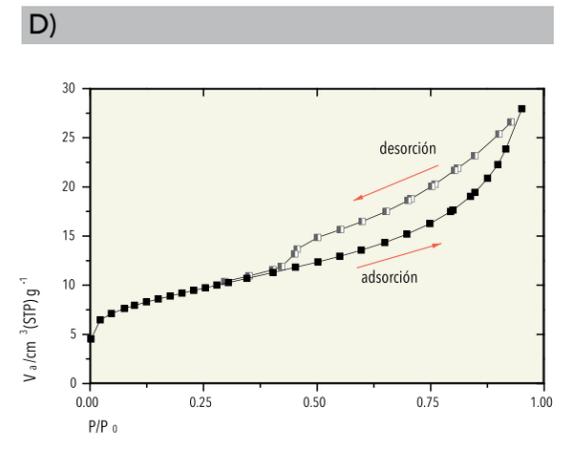
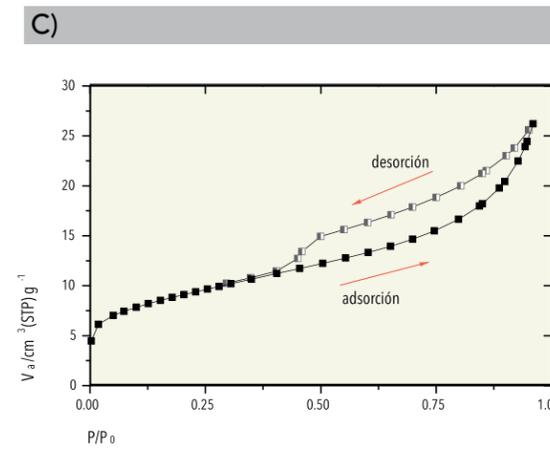
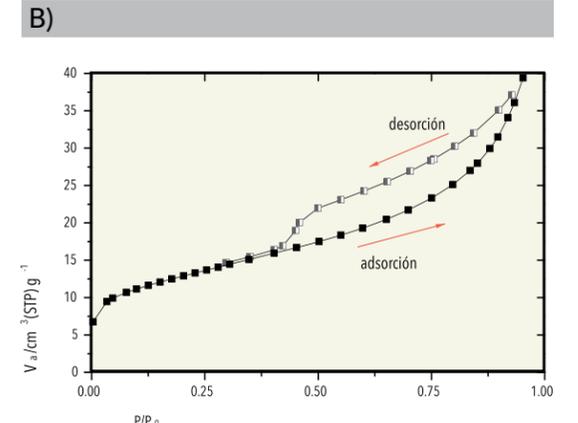
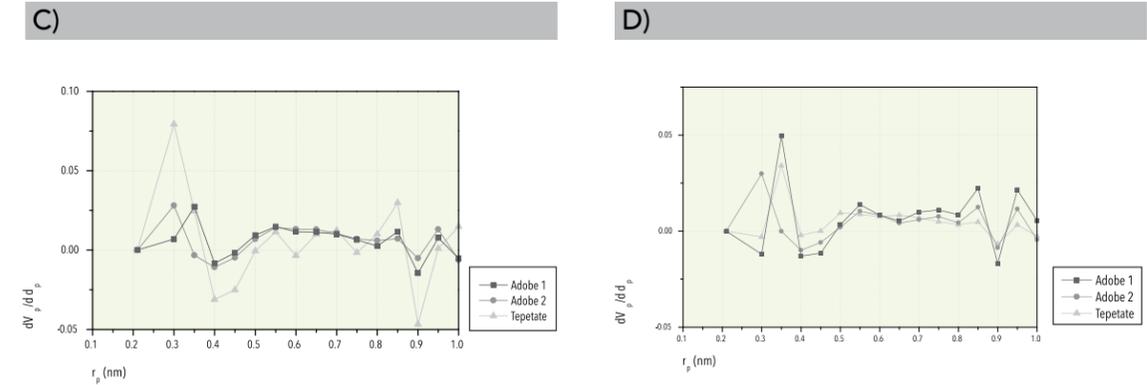


Figura 56. Isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno. a y b) adobe 1, c y d) adobe 2, e y f) tepetate.

La gráfica del diferencial del volumen del poro contra el radio del poro determinado por el método BJH se muestra en la **Figura 57**. Se observa que en la fracción arena, el tepetate tiene una mayor distribución de volumen de poros en el intervalo de 2.5 a 11 nm, mientras que los adobes presentan una pequeña distribución en el intervalo de 5 a 11 nm. Esta distribución de los adobes es atribuida a la agregación de partículas muy pequeñas y no a mesoporos como en el caso de la arena. En la fracción fina la distribución de volumen poros es muy baja destacando sólo en un intervalo muy pequeño los adobes (3 a 12 nm). Sin embargo, igual que en el otro caso, también se atribuye a la agregación de partículas muy pequeñas [119].

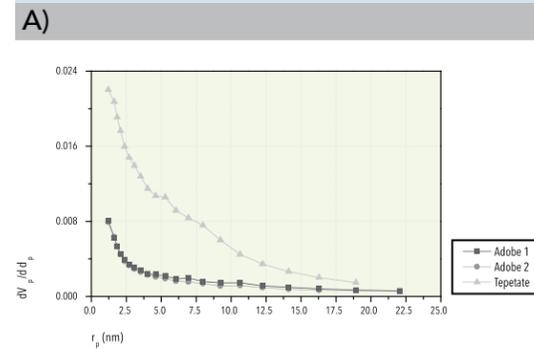
En la gráfica del diferencial del volumen del poro contra el radio del microporo determinado por el método MP sí es posible definir una distribución de tamaño de poro como se puede observar por los picos en distintos puntos de la gráfica de la **Figura 57**. Para la fracción arena el tepetate nuevamente domina y tiene un mayor volumen de poros en 0.3 nm y en 0.8 nm. Mientras que los adobes tienen un comportamiento muy similar con un máximo en el intervalo de 0.3-0.4 nm pero una distribución en el intervalo de 0.5 nm a 1 nm.

En la fracción fina se observa una distribución similar para las tres muestras, hay un pico en 0.35 nm para el adobe 1 y el tepetate, y un pico en 0.3 para el adobe 2. Posteriormente las tres muestras tienen una distribución de tamaño de poros en el intervalo de 0.5 a 1 nm.



Continuación Figura 57. Resultados de la distribución de tamaño de poro. C y d) rango de microporos calculado con método MP a partir de t-plot.

FRACCIÓN ARENA MUY FINA



FRACCIÓN FINA

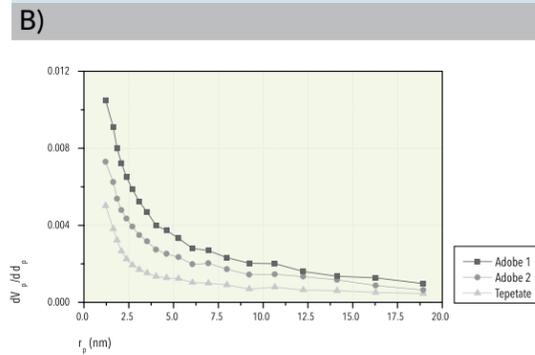


Figura 57. Resultados de la distribución de tamaño de poro. a y b) rango intermedio de poros calculado por método BJH.

DISCUSIÓN

Las propiedades físicas de los adobes y el suelo tepetate se evaluaron de acuerdo con los requerimientos establecidos en el área de arquitectura para un material de construcción. La distribución granulométrica promedio de los adobes se muestra en la **Figura 58** en comparación con las regiones consideradas de un material estable para tapia pisada y bloques prensados que es lo más similar a los adobes. La escasa cantidad de agua requerida y la forma en la que se comprime el suelo son las variaciones principales entre estos, por eso tienen distribuciones de tamaño de grano similares.

En los adobes del caso de estudio se observó que no contienen gravillas pero en cambio hay fragmentos de cerámica y obsidiana. La mayor cantidad de material estuvo en el intervalo de fracción arena media y fina. Por tanto, de acuerdo con las granulometrías reportadas [108] los adobes son estables como material de construcción aunque se consideren en estado deteriorado. Una característica especial de los adobes fue la distribución de tamaño de partícula definida en los adobes para las partículas limo y arcilla (**Figura 43**), lo que coincide con lo observado en el capítulo anterior

Capítulo 6

IDENTIFICACIÓN DE MATERIALES SEMICRISTALINOS Y AMORFOS EN LA FRACCIÓN FINO DE ADOBES REPRESENTATIVOS Y EL SUELO TEPETATE DE CHOLULA

La identificación precisa de los componentes amorfos del suelo se realiza por diversos métodos estandarizados y ampliamente probados. Sin embargo, existen muchas dificultades para aplicar estos métodos que requieren un muestras de varios gramos por las restricciones impuestas en las muestras relacionadas con patrimonio cultural, por tanto al proponer una metodología de identificación para estos materiales se deben realizar métodos analíticos diseñados para micromuestras.

El alófono natural es difícil de identificar debido a su estructura amorfa. Está presente principalmente en la fracción arcilla del suelo y por tanto no puede ser detectado en un análisis petrográfico. La composición química es extremadamente variable y con la fórmula empírica $m\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [90,123,124]. Debido a la presencia de Si y Al en otras fases minerales, los análisis elementales realizados por fluorescencia de rayos X u otras técnicas basadas en rayos X no son concluyentes. Consecuentemente, el alófono desafía las técnicas instrumentales estándares para mineralogía.

El material parental, el alto contenido de agua y los cambios irreversibles ante el secado, son considerados entre los factores importantes para la identificación regular del alófono en muestras de suelo. Si las muestras cumplen con estos criterios, se emplean métodos químicos destructivos para identificar el contenido de amorfo y su cuantificación al promover una reacción con NaF, HCl, NaOH, o bien la extracción con oxalatos o la adsorción de fósforo [125-130]. Esta identificación, aunque estandarizada, no es precisa, por ejemplo el oxalato puede disolver completamente el alófono, de manera que la cuantificación del alófono mediante técnicas no destructivas como la resonancia magnética nuclear con el núcleo ^{29}Si es recomendada como alternativa, y además requiere poca cantidad de muestra.

Las técnicas como espectrometría de absorción atómica o detección espectro-fotoquímica se emplean en las extracciones de suelos para cuantificar Si y Al [125,131,132]. En años recientes, el alófono se identificó en la superficie de Marte brindando nueva información sobre este material a través de su caracterización realizada por técnicas espectroscópicas in situ [132-134]. En pocos estudios arqueológicos y de arquitectura de tierra se realizan análisis de los componentes de baja cristalinidad a pesar de su relevancia en las propiedades del suelo [27,32,95,125,135,136].

En esta etapa se aplicó una metodología para identificar de manera precisa el alófono y otros materiales amorfos en los 2 adobes y el suelo tepetate en forma de micromuestras.

METODOLOGÍA

Se tomaron micromuestras de 1 mg de la fracción fina (limo y arcilla) del Adobe 1 (A1) y Adobe 2 (A2), así como

del Tepetate (T). La metodología general de análisis se muestra en la Figura 60.

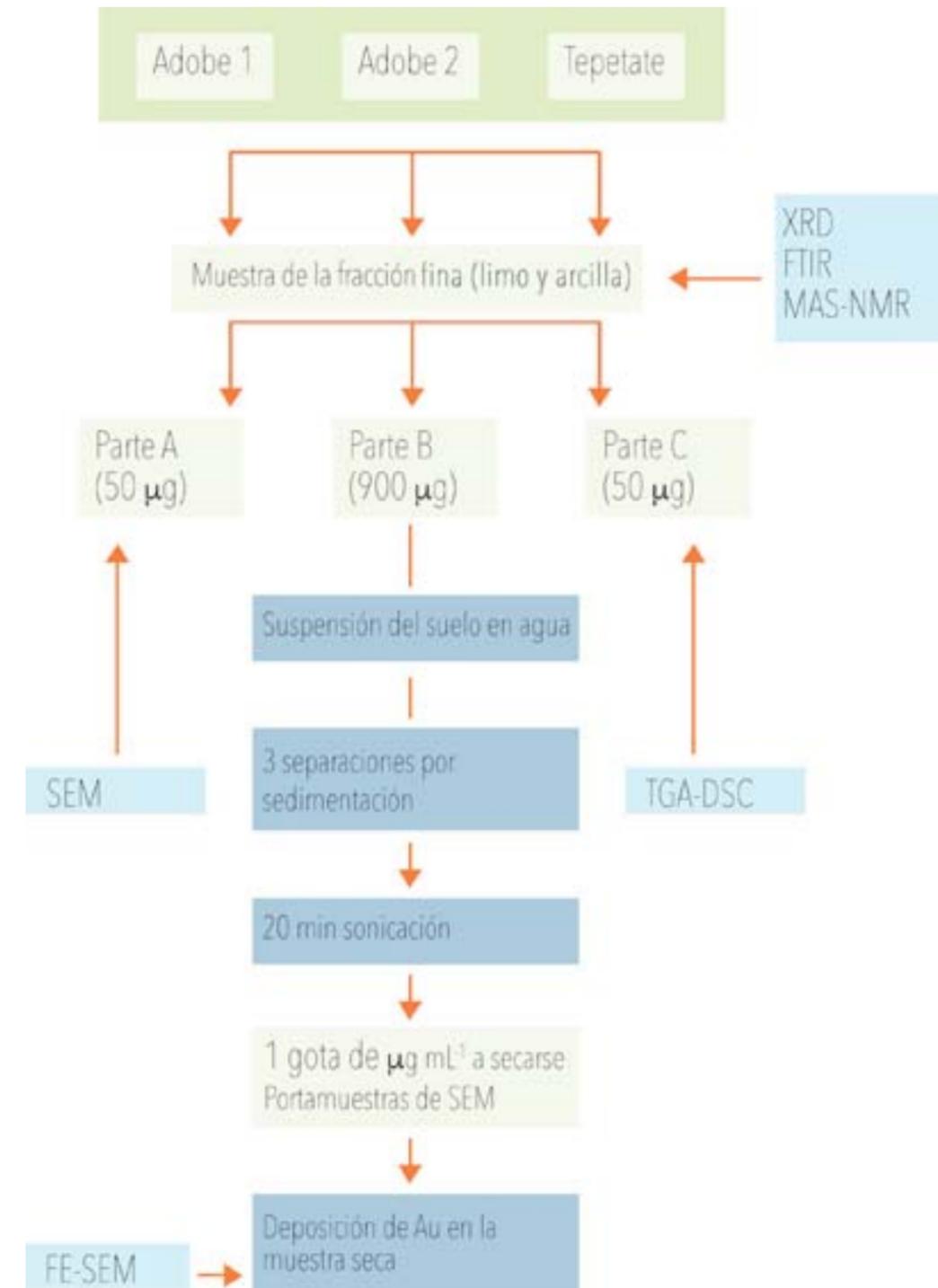


Figura 60. Diagrama de la metodología de análisis.

CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA

La parte A de cada muestra se colocó sobre cinta de carbón y se observaron por SEM sin recubrimiento. Las imágenes brindaron información sobre la micromorfología de las fases minerales. Como el alófono se esperaba en la fracción arcilla, la parte B de cada muestra se empleó para formar una suspensión en agua y se sometió a tres procesos de separación por sedimentación por gravedad, se tomaron alícuotas de la disolución hasta que en la tercera separación el agua se observaba clara a simple vista.

El primer proceso de sedimentación duró 2 h, el segundo 3 h y la última sedimentación duró 1 h. Después, el agua fue sonicada por 20 min con la finalidad de separar las posibles aglomeraciones de partículas. Una gota de la suspensión de partículas tamaño arcilla ($1\mu\text{g mL}^{-1}$) se depositó en un portamuestras de SEM y se dejó secar a temperatura ambiente para que se depositaran las partículas; después a las muestras se les recubrió con oro para evitar problemas de carga. Se usó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) para observar la nanofase de alófono.

CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

El análisis espectroscópico incluye las técnicas aplicadas en el capítulo 4 pero llevadas a cabo únicamente en la fracción fina de las muestras seleccionadas. A partir de las medidas de XRD realizadas en el capítulo 5 se hizo una identificación de las fases presentes, después, las muestras se midieron mediante FTIR-ATR. Los análisis de ^{29}Si y ^{27}Al NMR-MAS fueron utilizados para diferenciar entre Al en ambiente octaédrico y tetraédrico, así como una variedad de ambientes de Si en las fases de alófono,

vidrio y ópalo, los cuales no pueden ser detectados sin ambigüedad por las espectroscopías anteriores [137]. La deconvolución de los espectros se realizó con curvas gaussianas para las posibles especies $\text{Q}_n(\text{mAl})$.

La parte C de las muestras se empleó para los análisis TGA-DSC puesto que es destructivo. Los análisis térmicos determinaron transformaciones de fase inducidas por temperatura que ayudaron a identificar el alófono [70].

RESULTADOS ANÁLISIS MICROSCÓPICO

Se identificaron diatomeas de distintas estructuras en las muestras de adobes. En el adobe 1, se observaron fragmentos de alrededor de $10\mu\text{m}$ con diferentes forma. En el adobe 2 se observó frecuentemente una

diatomea de forma tubular de alrededor de $100\mu\text{m}$, entre otras estructuras (Figura 61). No se detectaron diatomeas en la muestra de tepetate.

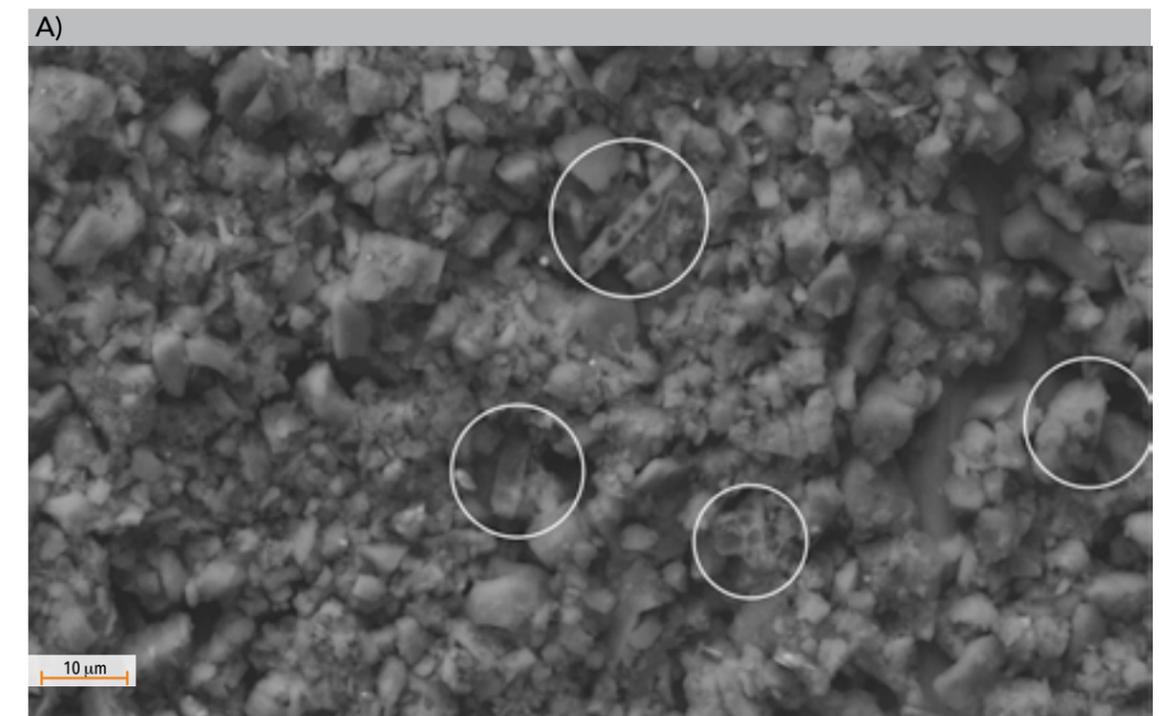


Figura 61. Imagen de sem. a) adobe 1. En círculos se marcan las estructuras de las diatomeas.



Continuación Figura 61. Imagen de sem. b) adobe 2. En círculos se marcan las estructuras de las diatomeas.

Las imágenes de la **Figura 61** muestran que hay un material que agrega las partículas que no fue resuelto con este tipo de preparación de muestra ni con la resolución posible del equipo, por eso se decidió preparar especialmente el material para utilizar un microscopio electrónico de emisión de campo, con la finalidad de determinar si este material está constituido por nanopartículas de los suelos.

La **Figura 62** muestra la superficie las partículas depositadas después de los tres procesos de sedimenta-

ción y sonicación para separar los agregados, las partículas de tamaño arcilla todavía están unidas unas a las otras, pero conforme se aumenta la magnificación, se observa que el aglutinante está formado por aglomerados de partículas esféricas con diámetros externos de aproximadamente 5 nm, lo cual corresponde al alófono de acuerdo con observaciones reportadas [92,124,125,132,138]. Estos agregados se observaron en todas las muestras.

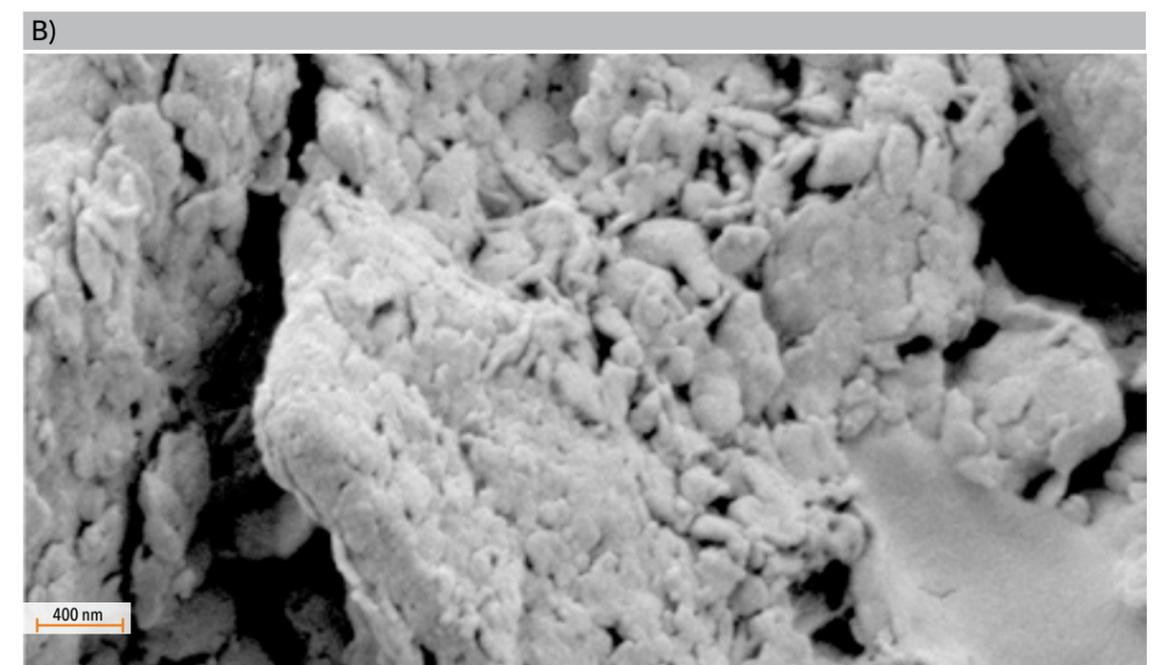
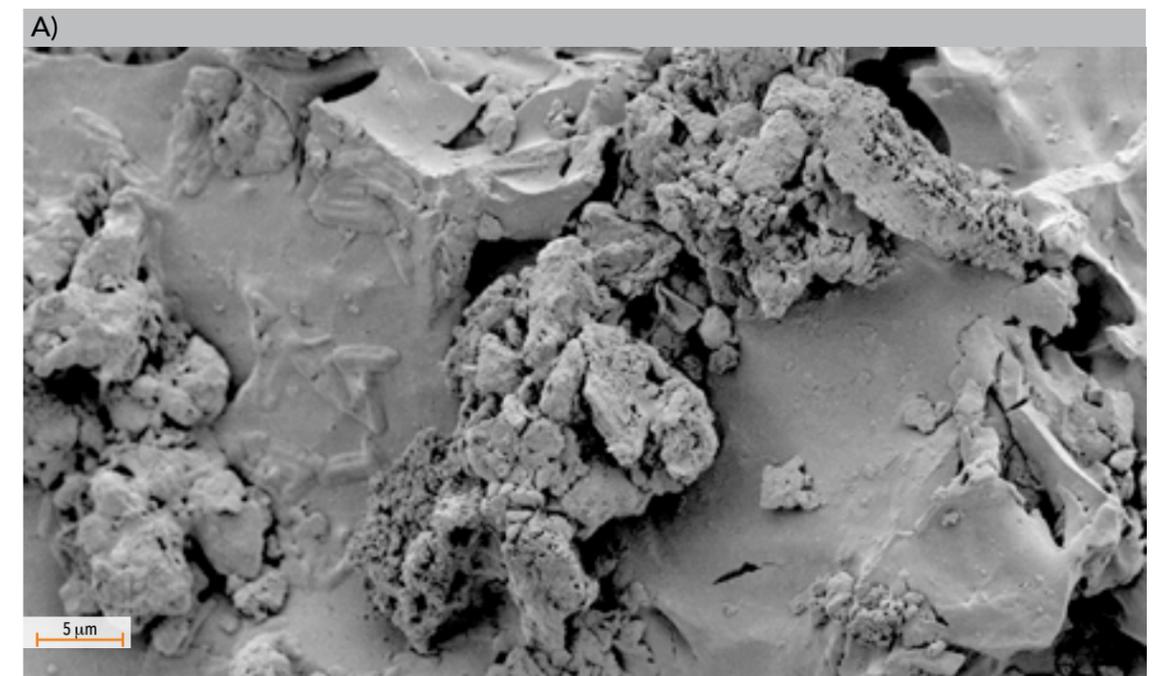


Figura 62. Imágenes de FE-SEM del adobe 1. A) 3000x de las partículas depositadas, b) 35000x de la misma área, que muestra las nanopartículas esféricas del alófono.

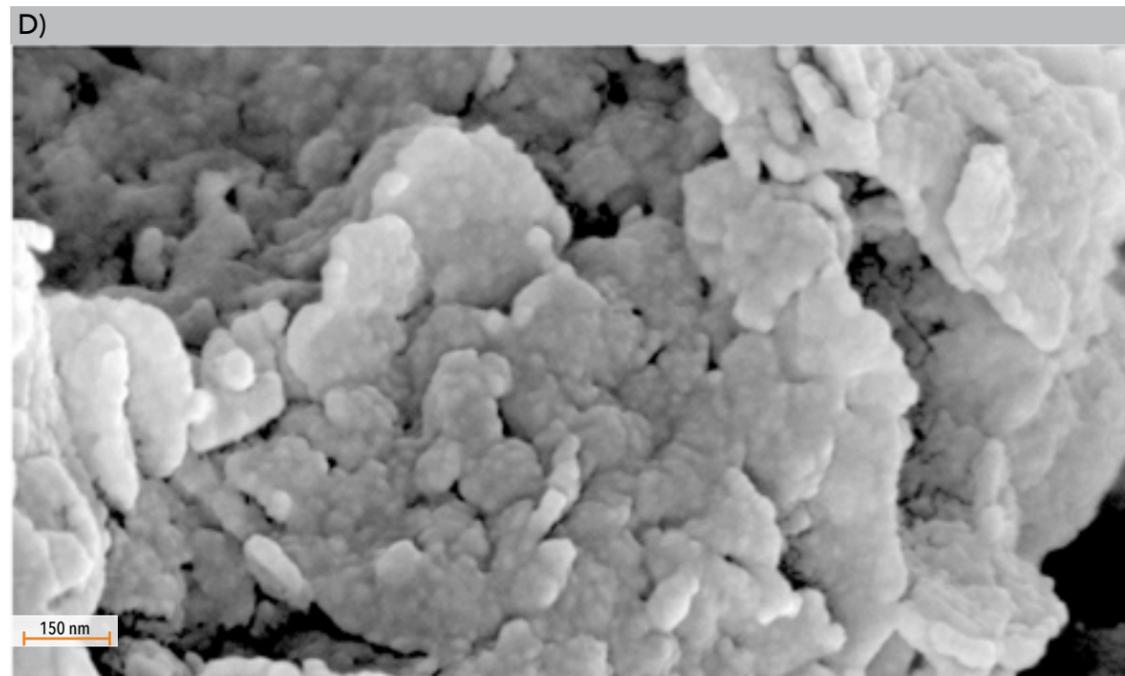
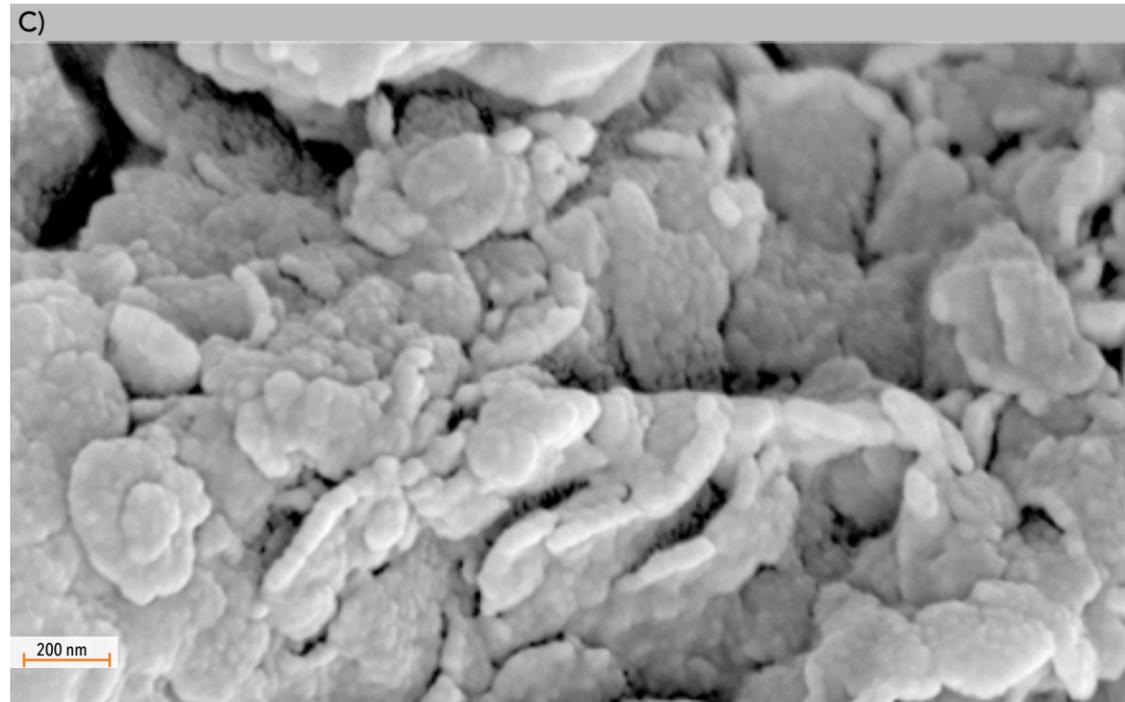


Figura 62. Imágenes de FE-SEM del adobe 1. c) 80000x y d) 90000x que muestra las nanopartículas esféricas del alúfano.

CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

Las fases identificadas en XRD de las muestras fueron las mismas identificadas anteriormente en el capítulo 4: plagioclasa, cuarzo, ortopiroxeno, hornblenda, y la fase semicristalina de ópalo [76]. En esta fracción se detectaron pequeñas diferencias en la distancia interplanar para la fase ópalo entre los adobes ($d = 4.0, 4.05$ y 2.5 \AA) y el tepetate ($d = 4.05, 4.1$ y 2.5 \AA) [77,78]. Esta diferencia puede ser debido al diferente ordenamiento de los tetraedros de silicio.

En la Figura 63 se presenta la identificación de las fases cristalinas resaltando el fondo amorfo en la muestra del adobe 2 con la finalidad de apreciar mejor este componente; se señalan también, los posibles materiales que pueden conformar esta fase como el alúfano, diatomeas, materia orgánica, ferrihidrita y vidrio.

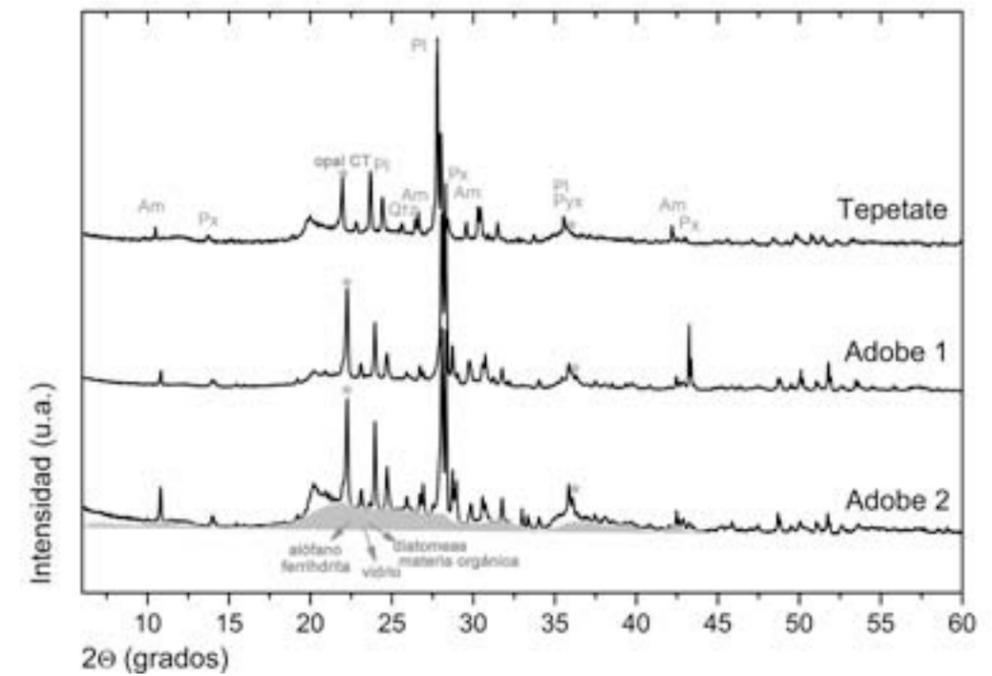


Figura 63. Difractogramas de las muestras. Fases cristalinas: plagioclasa (pl), anfíbol (am), piroxeno (px), cuarzo (qtz), la fase de ópalo ct está marcada con estrellas en $d=4.05$ y 2.5 \AA . En la parte de abajo, el fondo del difractograma se remarca en gris con los posibles componentes.

Con el objetivo de identificar la presencia de alófono en las muestras se emplearon las técnicas de FTIR y NMR-MAS. La presencia de minerales con orden a corto alcance, ensancha las bandas de absorción en el espectro de FTIR, lo cual dificulta la identificación de fases [125]. Los resultados de FTIR fueron consistentes con la interpretación de la presencia de alófono, la intensa banda de ν Si-O-Si en 1038 y 906 cm^{-1} junto con la banda de deformación fuera del plano de Si-O-Al en 524 y 418 cm^{-1} [92,127,129,132]. Las bandas débiles en 1485 cm^{-1} corresponden a la deformación de $\text{O}_3\text{-Si-OH}$, la vibración por deformación del H_2O está en 1640 y el hombro en 688 cm^{-1} es debido a la deformación fuera del plano del grupo OH [132]. La banda ancha en 3621 cm^{-1} corresponde a ν OH (Figura 64).

La banda en 465 cm^{-1} identifica el modo δ Si-O del ópalo CT [3,139]. El doblete en 791 y 740 cm^{-1} está indicado como ν Si-O-Si, que puede ser asignado al ópalo CT, cuarzo y alófono [3,125]. En este caso, se considera que su contribución principal proviene del alófono y el ópalo debido a la remoción de la fracción arena, que contiene usualmente los granos de cuarzo, como se presentó en el capítulo 5.

Las bandas en 1640, 688 y 500 cm^{-1} , previamente asignadas al alófono también tiene contribución de la sílice opalina de las diatomeas [132,140,141] además de que la banda en 688 cm^{-1} está presente sólo en los adobes, coincidiendo con lo observado en SEM.

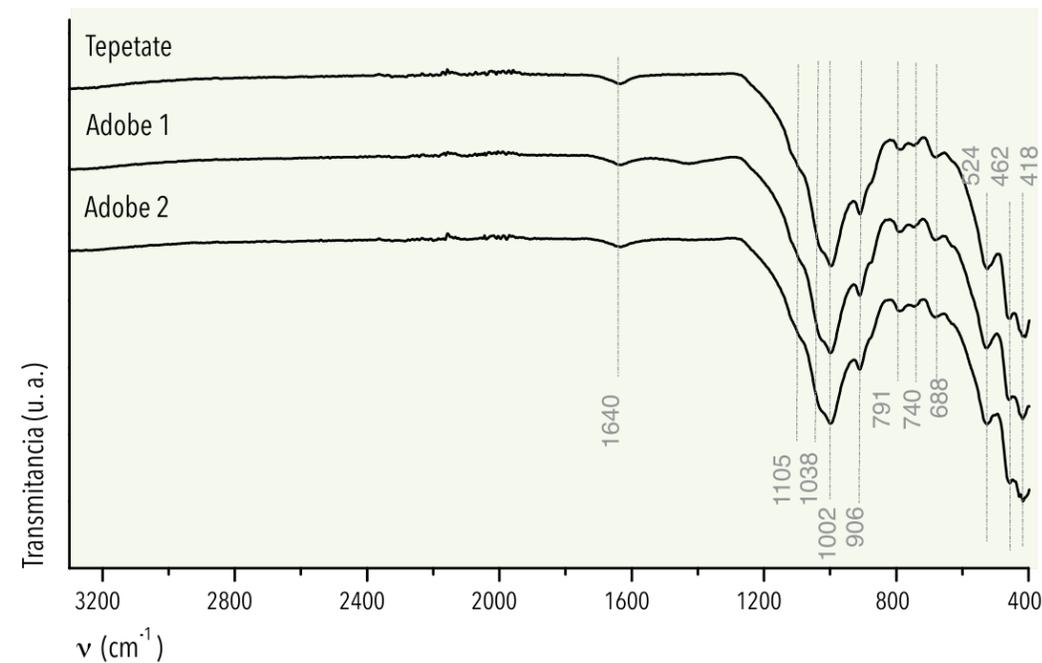


Figura 64. Espectros de FTIR de las muestras.
138

Las bandas en 1105 y 1002 cm^{-1} corresponden a la elongación asimétrica (ν) del TO_4 de la plagioclasa, donde (T = Si o Al). Las bandas asignadas corresponden con estudios previos en alófono, ópalo y diatomeas, pero se debe considerar que todas las fases identificadas (cristalinas o no cristalinas) contienen los mismos grupos funcionales, entonces esta banda puede tener contribuciones de todas ellas y por lo tanto, es fundamental el tamizado de la muestra para el análisis con la finalidad de promover un enriquecimiento relativo de la fase amorfa. Mediante la técnica de FTIR no se identificaron las bandas correspondientes a ferrihidrita y sólo se observó una pequeña contribución por materia orgánica en el adobe 1 con la señal alrededor de 1450 cm^{-1} .

Los espectros de NMR-MAS se presentan en la Figura 65. Las asignaciones se realizaron de acuerdo con los desplazamientos químicos reportados para minerales natu-

rales, y por tanto puede haber ligeras variaciones. Esta técnica es fundamental porque permite definir los cambios relacionados con las especies de sílice amorfa [68].

En la Tabla 14 están las asignaciones realizadas sobre las señales después del proceso de deconvolución mostrado en la Figura 66. Las señales son similares a las identificadas en el capítulo 4, sin embargo por la preparación de la muestra hay mayor definición en las señales obtenidas. La señal en -79 ppm es característica del alófono y corresponde a una unidad Q_0 (monogrupa aislado) [90-92]. Las señales de -81 a -96 ppm corresponden a especies de silicio polimerizado y las señales de -98 a -116 indican que todos los átomos de silicio están coordinados a cuatro oxígenos en un arreglo de 3D de tetraedros que comparten vértices [93]. Estas características espectrales indican que se trata de un alófono rico en aluminio [90-92].

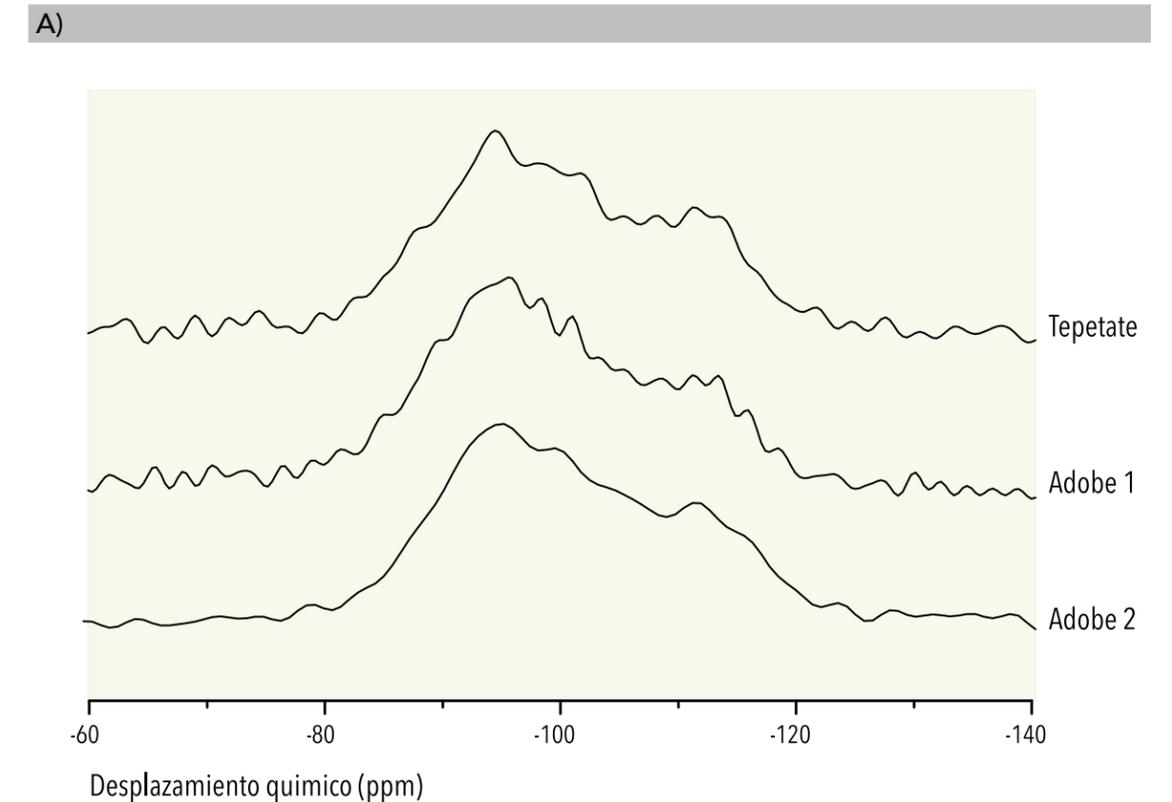
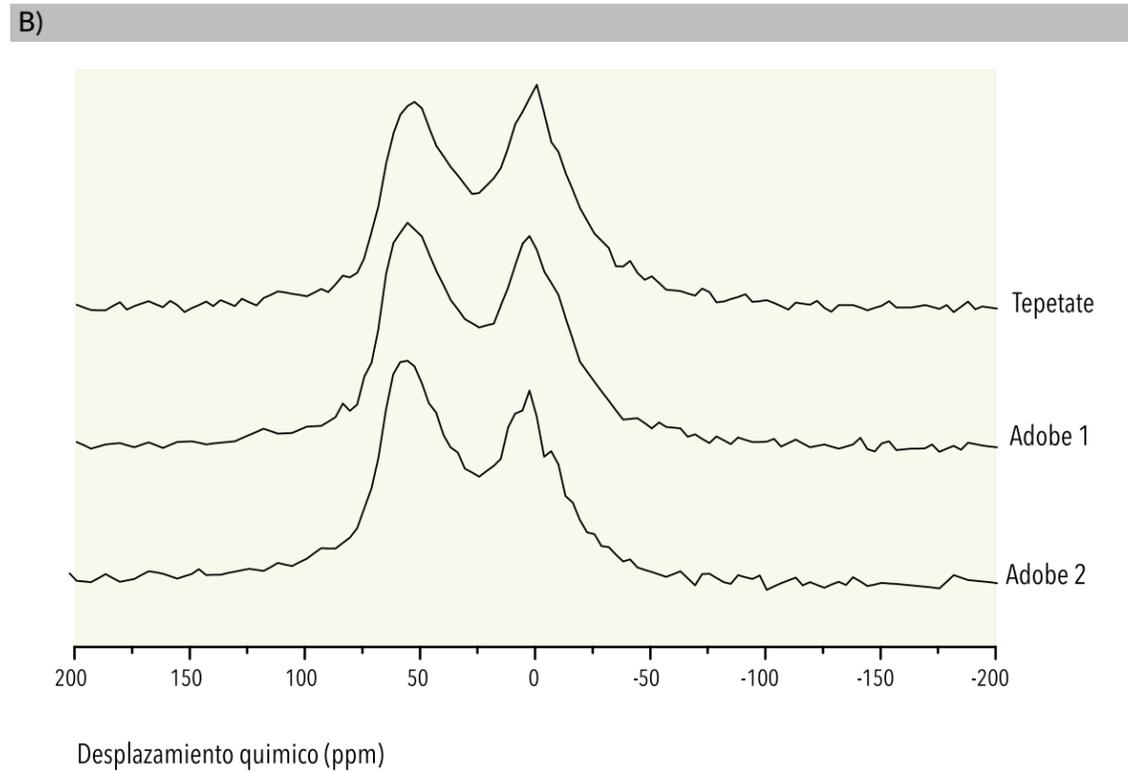


Figura 65. a) Espectros de ^{29}Si NMR-MAS. Los desplazamientos químicos asignados se presentan en la tabla 2.



Continuación Figura 65. b) Espectros de ^{27}Al NMR-MAS.

La mayoría de las señales detectadas corresponden a la plagioclasa. El mecanismo de sustitución de Si por Al ocurre en la disolución sólida que va de anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) hacia albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y por tanto en este caso, se detecta la variación estructural de la plagioclasa con composición intermedia identificada por XRD. Doce señales se asignaron a la plagioclasa, en campo bajo de -81 a -89 ppm corresponde a Si localizado en las zonas cercanas a Ca, mientras que las señales de -92 a -113 ppm corresponden al Si localizado en zonas cercanas al Na [98,99].

Los desplazamientos químicos en el piroxeno y el anfíbol están hacia campos bajos, indicando que uno o más átomos de silicio se reemplazaron por aluminio en su esfera

de coordinación externa. Las unidades Q_2 que caracterizan a los inosilicatos están en la señal alrededor de -92 ppm [3,100], pero las señales de las unidades $\text{Q}_4(\text{mAl})$ también pueden ser parte de la estructura del piroxeno y el anfíbol.

La señal en -108 ppm asignada al cuarzo se detectó en el adobe 1 y el tepetate, mientras que la señal de ópalo CT en -111 ppm se identificó en todas las muestras [91,93,101]. Es importante notar que la señal en -113 ppm puede ser también asignada a la fase tridimita, la cual se identificó por XRD. Las señales en -89 y -98 ppm también se asignaron al silicio amorfo como parte del vidrio volcánico [93].

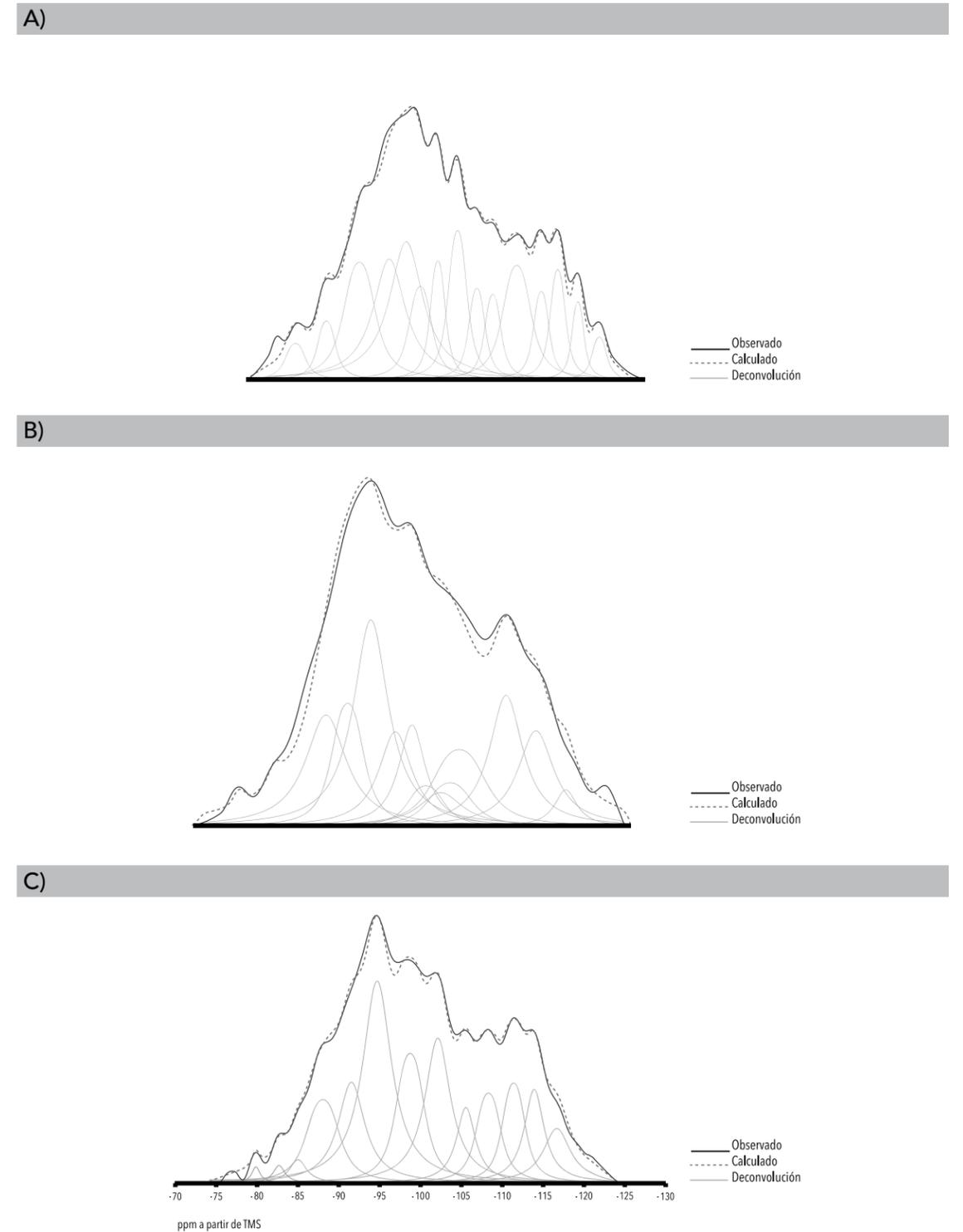


Figura 66. Deconvolución de los espectros de ^{29}Si NMR-MAS. a) adobe 1, b) adobe 2, c) tepetate.

Los espectros de ²⁷Al consistieron en señales en un intervalo de -3 a 1 ppm, que corresponden al aluminio en ambiente octaédrico en productos tipo alófono [68,94,95]. En el caso del adobe 2 y el tepetate las muestras tienen una

señal de Al en ambiente pentaédrico entre 35-37 ppm [68,102]. Sin embargo, la mayor contribución al espectro fue la señal entre 52 y 56 ppm, que indican la presencia de aluminio en un ambiente tetraédrico (Figura 65b).

ADOBE 1 ADOBE 1 TEPETATE				ADOBE 1 ADOBE 1 TEPETATE			
Desplazamiento químico (ppm)		Asignación		Desplazamiento químico (ppm)		Asignación	
-78.9	-78.8	-79.2	Unidad Q0 alófono [90-92]	-96.5			zonas sódicas de la plagioclasa [98] piroxeno y anfíbol [68]
-81.1		-82.5	Zonas cálcicas de la plagioclasa [98,99] piroxeno y anfíbol [68]	-101.2, -103.5	-101.7, -103.5	-101.9	Q ₁ plagioclasa [98] unidades de silanol [96]
-84.9	-84.0	-84.8	Zonas cálcicas de la plagioclasa [98,99] piroxeno y anfíbol [68]	-105.4	-106.0	-105.4	Q ₁ plagioclasa [98]
-89.3	-89.5	-87.9	Silíce amorfo [93], zonas cálcicas de la plagioclasa [98,99]	-108.6		-108.2	cuarzo [91,93,101]
-92.7	-93.2	-91.4	Q ₂ del piroxeno y anfíbol [100], zonas sódicas de la plagioclasa [98,99]	-111.2	-111.7	-111.3	ópalo y silíce amorfo [93]
-94.7	-94.8	-94.7	zonas sódicas de la plagioclasa [98], piroxeno y anfíbol [68]	-113.4		-113.8	Q ₂ [98] ópalo [93]
-98.6	-99.3	-98.6	Silíce amorfo [93]				

Tabla 14. Asignación de señales de la deconvolución del espectro de ²⁹Si MAS-NMR en la figura 7.

Los resultados de los análisis térmicos se muestran en la Tabla 15. Las moléculas de agua en las fases amorfas están unidas por diferentes energías y por tanto, las curvas de análisis termogravimétrico tienen una pérdida de peso en un intervalo amplio de temperatura con características poco definidas. La pérdida de peso en las muestras se atribuye a la eliminación de moléculas de agua y grupos hidroxilo, en este caso, principalmente por la adsorción de las fases amorfas. La superficie del sílice

amorfo y el alófono puede tener agua unida en sitios con defectos y por tanto el proceso de deshidratación es continuo en el intervalo de temperatura analizado [103].

Las fases de plagioclasa y piroxeno no tienen eventos térmicos en el intervalo de 20-1200 °C. Mientras que el anfíbol tiene un proceso de deshidratación en 300 °C y un proceso de deshidroxilación en el intervalo de 400-800 °C [103].

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO				CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO		
Muestra	Temperatura (°C)	Pérdida de peso (%)	Proceso asignado	Temperatura (°C)	Exotérmico/Endotérmico	Proceso asignado
Adobe 1	25-235	3.8	Evaporación de agua adsorbida	164	Endotérmico (ancho)	Evaporación de agua adsorbida
	235-572	4.0	Evaporación de agua estructural y deshidroxilación	449	Endotérmico (estrecho)	Evaporación de agua estructural
				869	Exotérmico (estrecho)	Temperatura de cristalización del alófono
Adobe 2	25-253	3.3	Evaporación de agua adsorbida	146	Endotérmico (ancho)	Evaporación de agua adsorbida
	253-552	3.7	Evaporación de agua estructural y deshidroxilación	444	Endotérmico (estrecho)	Evaporación de agua estructural
				873	Exotérmico (estrecho)	Temperatura de cristalización del alófono
Tepetate	25-191	1.0	Evaporación de agua adsorbida	170	Endotérmico (ancho)	Evaporación de agua adsorbida
	191-574	2.3	Evaporación de agua estructural y deshidroxilación	421	Endotérmico (ancho)	Evaporación de agua estructural
				591	Endotérmico (ancho)	Inversión α-β del cuarzo
				868	Exotérmico (ancho)	Temperatura de cristalización del alófono
			1088	Exotérmico (estrecho)	Formación de mulita	

Tabla 15. Procesos observados en los análisis térmicos de las muestras.

El pico ancho endotérmico en aproximadamente 150°C corresponde a agua adsorbida en los minerales, incluyendo el alófono y ópalo. Las diatomeas tienen endotermas estrechas en 120 y 210 °C que no fue posible definir debido a la contribución de otras fases, que ensancharon la señal por el proceso de deshidratación. El proceso de deshidroxilación de las fases antes de alófono y ópalo ocurre en 440°C [76,103,104,139,142,143].

La muestra de tepetate tiene un pico endotérmico en 591°C que corresponde a la inversión $\alpha\beta$ del cuarzo [70,103,139]. El pico exotérmico presente en todas las muestras alrededor de 868 °C se atribuye a la temperatura de cristalización del alófono hacia una estructura tipo espinela [103,104]. El pico pequeño exotérmico en 1088 °C presente solamente en el tepetate se puede atribuir a la formación de mulita en estructuras tipo caolinita.

DISCUSIÓN

En la fracción fina de las muestras analizadas, no se identificaron arcillas minerales; debido al fondo amorfo y las propiedades de los suelos volcánicos, se sospechó que el alófono podía actuar como arcilla.

El alófono fue identificado por su señal característica en el espectro ^{29}Si MAS-NMR en -78 ppm. Las muestras de adobe 2 y tepetate también presentaron una señal de Al pentaédrico, indicando una estructura variada. Los análisis de DSC confirmaron la presencia del alófono para todas las muestras. En el tepetate, fue posible observar en el análisis DSC todas las transformaciones polimórficas de las estructuras tipo caolinita, lo que puede indicar una mayor cantidad de alófono en el suelo.

En los espectros de FTIR no se identificaron bandas en el intervalo entre 3400 y 1200 cm^{-1} que indicaran la presencia de un aditivo orgánico. La observación del alófono en las imágenes de SEM como un material tipo gel que cohesiona partículas más grandes y su posterior observación en ampliaciones mayores confirmó

que este material se constituye de nanoesferas y por tanto actúa como agente aglutinante.

La fase semicristalina de ópalo CT se identificó por XRD y fue corroborada por FTIR y NMR-MAS. El ópalo puede ir de amorfo a una variedad poco cristalina de sílice que también contiene moléculas de agua ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$); la variedad de ópalo CT tiene un tipo de apilamiento desordenado de cristobalita y tridimita por lo cual el arreglo es modelado de esa manera en los difractogramas. Sin embargo, está reportado por De Jong [93] que el ópalo CT no es una mezcla de microcristales de cristobalita y tridimita sino que exhibe un orden a largo alcance de empacamiento compacto de átomos de oxígeno, lo cual permite su identificación por XRD pero con orden a corto alcance de los átomos de silicio. Esta característica se identificó en el espectro de ^{29}Si MAS-NMR, donde los ambientes locales de Si identificadas corresponden a aquellos entre la tridimita y la sílice amorfa.

Las observaciones de diatomeas en las imágenes de SEM de las

muestras de adobe indica la presencia de ópalo A, el cual puede ser precipitado por organismos marinos como en este caso, o puede precipitar de disoluciones saturadas de sílice formadas como resultado de la interacción de agua con rocas ricas en sílice como las cenizas volcánicas. Esta asociación explica por qué el ópalo CT ocurre en depósitos formados por la alteración de ceniza volcánica. Las diatomeas están compuestas de este tipo de sílice opalina, pero como el vidrio y las diatomeas tienen características espectrales similares a la sílice amorfa (como se identificó por NMR-MAS), su observación en el SEM fue determinante para su identificación [140].

En ópalo se hace una distinción entre el agua molecular y los grupos silanol en la estructura. Ambos grupos se dividen en tipo A (moléculas aisladas y grupos hidroxilos atrapados en la estructura) y tipo B (acumulación de moléculas de agua o grupos hidroxilo fuertemente unidas por puentes de hidrógenos en la estructura o en las superficies internas y externas). Gran parte del agua en la sílice opalina es molecular, con la mayoría de los grupos silanol siendo de tipo B [78]. Esta característica explica la pérdida de peso similar entre el agua tipo B y el agua adsorbida en el análisis de TGA.

Las técnicas estándar de laboratorio para la detección de alófono consideran la interacción no sólo para los productos alofánicos sino también para los complejos organo-aluminio que tienen aluminio activo que puede reaccionar con NaF o adsorber P. Por ejemplo, la prueba con NaF puede dar positivo en suelos con arcillas ácidas que son ricas en minerales arcilla con aluminio interlaminar o con carbonatos libres, por tanto es necesario medir el pH y carbonatos por HCl primero. Ambas pruebas, están diseñadas para ser empleadas en el campo, pero requieren una cantidad de muestra (del orden de gramos) necesaria para observar visualmente efervescencia o algún cambio de color, y a partir de los análisis, la muestra queda destruida o contaminada, lo cual evita que se puedan realizar análisis posteriores en las muestras.

En general, las características espectrales entre las muestras fueron similares pero no idénticas. El alófono, ópalo CT y vidrio fueron identificadas con precisión en todas las muestras con la metodología propuesta; las diatomeas se identificaron exclusivamente en las muestras de adobe. La presencia de ferrihidrita no se detectó por las técnicas seleccionadas y en FTIR se detectó una banda débil y ancha sólo en un adobe; en contraste con las medidas realizadas en el capítulo 5, la materia orgánica del suelo debe estar en una concentración mayor para ser detectada por la técnica espectroscópica.

Nuevamente la identificación de diatomeas sólo en los adobes pero no en el suelo tepetate, confirma la contribución de suelos relacionados con depósitos de agua. Esto confirma que la selección de materiales por los Cholultecas no fue al azar, sino que tenían conocimiento de las propiedades del suelo, conocimiento utilizado para fabricar adobes de buena calidad que han perdurado hasta este momento.

El análisis multiespectroscópico propuesto combinado con las técnicas de microscopía, permitió identificar no sólo el alófono sino otras fases semicristalinas y amorfas, más allá de la identificación general de minerales, con la cantidad de muestra requerida para los estándares de patrimonio cultural. Debe ser considerado que una amplia cantidad de técnicas analíticas fue requerida debido a la complejidad de una muestra de un material natural con una mezcla de minerales, por tanto la separación granulométrica y posterior preparación de las micromuestras tuvo un papel importante.

Consecuentemente, la metodología propuesta puede ser de interés para otros estudios de geomateriales relacionados con el patrimonio cultural, los cuales contienen materiales amorfos en su composición y permite sólo toma de micromuestras. Estos resultados han sido publicados recientemente [144].

Capítulo 7

CUANTIFICACIÓN DEL MATERIAL AMORFOS EN LA FRACCIÓN FINA DE ADOBES REPRESENTATIVOS Y EL SUELO TEPETATE DE CHOLULA

En el capítulo 5 se concluyó que la fase amorfa influye en las propiedades de los adobes, así como la necesidad no sólo de identificar sus componentes sino también de cuantificarlo. El análisis cuantitativo de fases (QPA) de materiales policristalinos usando XRD en muestras en polvo, puede ser utilizado para la determinación tanto de la fase cristalina como la fase amorfa cuando están mezclados [145].

El cálculo de la fase amorfa con el método combinado de RIR-Rietveld (RIR- Relación de Intensidad de Referencia) deriva el contenido de material amorfo, a partir de una pequeña sobreestimación de un estándar cristalino interno en el refinamiento Rietveld de una mezcla [145,146], de acuerdo con la ecuación:

$$X_a = \frac{1}{1 - X_{s,w}} \left(1 - \frac{X_{s,w}}{X_{s,c}} \right)$$

(Ec.1)

Donde X_a es la fracción de fase amorfa, $X_{s,w}$ es la fracción añadida del estándar interno y $X_{s,c}$ es la fracción refinada del estándar interno obtenido de una cuantificación de fases por refinamiento Rietveld aplicado a las fases cristalinas presentes (sin la contribución de la fase amorfa que se modela como fondo). Por tanto, son de suma importancia la selección del estándar y la cantidad añadida de éste a la mezcla.

Este método ha sido ampliamente utilizado para determinar la cantidad de material amorfo en cementos tipo Portland [146,147], materiales vidriados [148], mezclas

orgánicas [149], rocas [150], productos farmacéuticos [151], productos de la combustión del carbón [152], así como ladrillos y tejas [153]. Por lo tanto, en una gran variedad de aplicaciones es importante determinar el contenido de material amorfo.

La aplicación de este método a mezclas complejas como en los materiales del suelo, requiere conocer toda la información contenida en un difractograma de una muestra en polvos [154]; esto tiene como fin determinar la mejor estrategia para el refinamiento Rietveld (Figura 67).

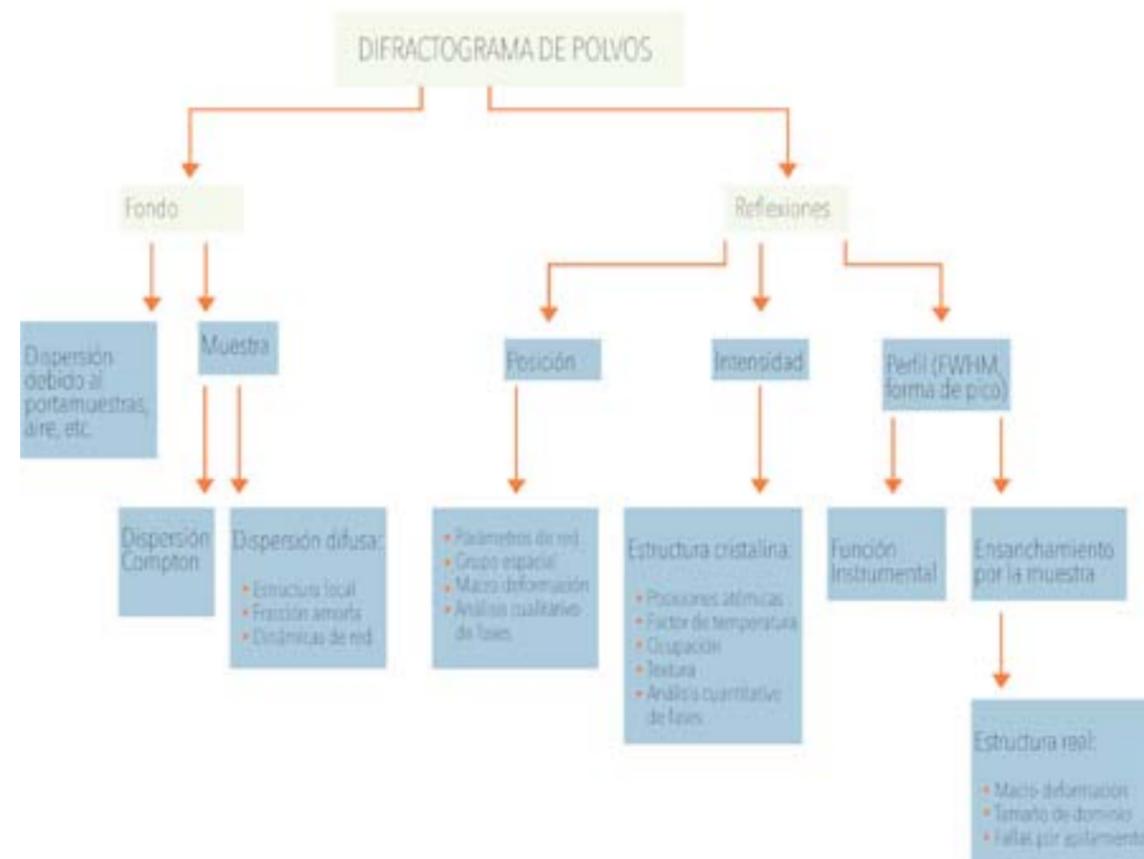


Figura 67. Diagrama que presenta la información contenida en un difractograma de muestra en polvo. Adaptado de [154].

Esta sección se enfocó en el procedimiento seguido para cuantificar las fases amorfas detectadas en las dos muestras de adobe y de tepetate caracterizadas en el

capítulo 6. Se desarrolló una metodología estratégica para la medición de las micromuestras, así como para el proceso de refinamiento Rietveld.

METODOLOGÍA PREPARACIÓN MUESTRAS PARA CUANTIFICACIÓN

Se tomaron muestras de la fracción fina de los adobes 1 y 2 así como el suelo tepetate y se mezclaron con 10 % wt del material de referencia NIST SRM 674b siguiendo el procedimiento establecido por Gualtieri [145]. Con la adición de 10 % wt del material de referencia es posible calcular la cantidad de material amorfo de manera muy precisa en la muestra.

Se seleccionó el estándar de ZnO debido a que no hay fases que contengan Zn en su composición, por lo tanto es un marcador adecuado tanto para XRD, como para los análisis elementales. El estándar se añadió a cada muestra y se homogeneizaron en un amalgamador. La metodología general del análisis instrumental se presenta en la Figura 68.



Figura 68. Diagrama de la metodología de análisis instrumental.

ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

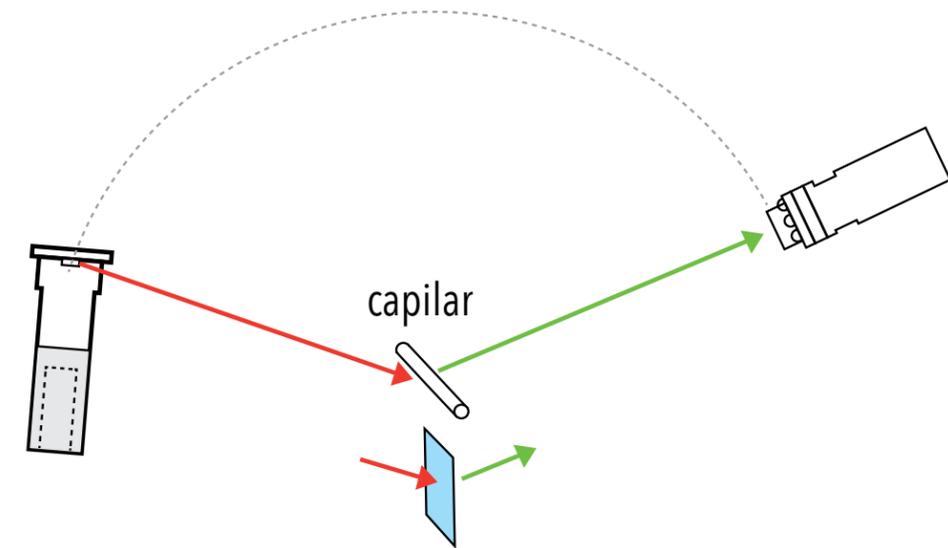
El método de transmisión ofrecido en la configuración Debye-Scherrer (Figura 69) se prefirió debido a la minimización de los efectos por tamaño de grano y orientación preferencial. Otra ventaja, que tuvo el instrumento de laboratorio utilizado fue la radiación monocromática, la cual elimina los efectos de perfil debido a las radiaciones $K\alpha_2$ y $K\beta$.

150

El tubo capilar kapton se llenó de acuerdo con Von Dreele [54] y se montó en el eje rotatorio del equipo; la medición fue a temperatura ambiente. La geometría del instrumento fue la siguiente: una apertura antiscattering de 6 mm, velocidad de rotación de la muestra de 5 rpm, intervalo (2θ) de 4 a 60° con un paso de 0.02 y tiempo por paso de 17 s.

A)

Geometría de Transmisión



B)

Geometría de Reflexión

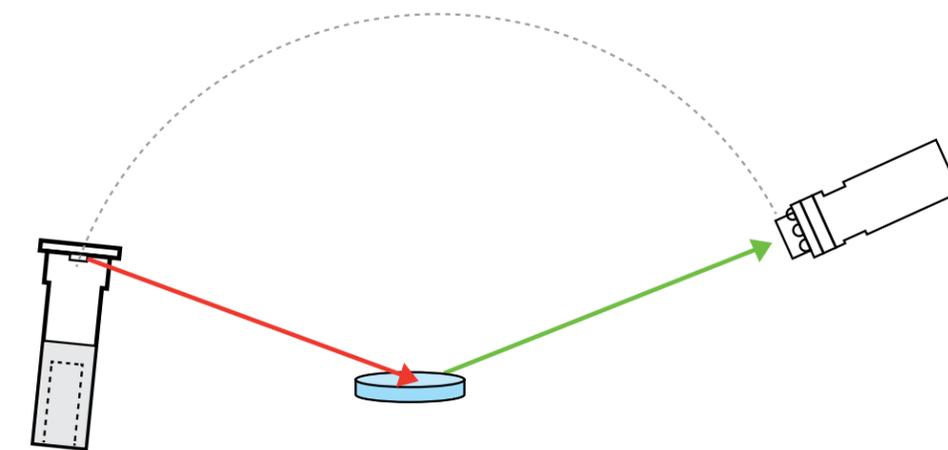


Figura 69. A) Diagrama de configuración de Debye-Scherrer. b) Diagrama de configuración Bragg-Brentano. Adaptado de [154].

151

Los software GSAS y la interfase gráfica EXPGUI [55,56] se emplearon para el análisis Rietveld; el contenido de amorfo fue calculado de acuerdo con la metodología descrita por Gualtieri [145]. Primero, un archivo de parámetros del instrumento (archivo .ins) se creó a partir de la medición del estándar para perfil de LaB₆ en las mismas condiciones experimentales que las muestras

de adobe y suelo; con la finalidad de determinar los parámetros de perfil por la contribución del instrumento. Estos parámetros obtenidos experimentalmente se muestran en la **Tabla 16**. El parámetro GV se fijó en cero siguiendo las consideraciones reportadas por Kaduk [155] y Von Dreele [156].

Longitud de onda (Å)	0.7093
Intervalo 2θ	4 a 60°
Fración de polarización	0.9
GU	90.93
GV	0
GW	3.875
LX	1.079
LY	0
S/L	0.0171
H/L	0.0174
Ancho de colas del pico	1E-04

Tabla 16. parámetros instrumentales de perfil para la función 3 de GSAS. Obtenido del refinamiento de LaB₆ para la configuración experimental.

Los datos estructurales de partida para el refinamiento Rietveld de las fases cristalinas identificadas fueron tomados de la base de datos ICSD [157]. Se aplicó una corrección por absorción para muestras cilíndricas [158]. De acuerdo con la composición de la muestra ($\mu=49.4 \text{ cm}^{-1}$) con una fracción de empacamiento estimada de 0.6 con esta información se calculó el valor de 1.976 [159] y es el dato que se introduce en GSAS [160]. El parámetro térmico Uiso se fijó en 0.025 para todos los átomos en todas las fases.

Los perfiles de pico se modelaron usando una función Pseudo Voigt-Finger, Cox y Jephcoat con los parámetros

de perfil instrumentales como están señalados en la **Tabla 16**. Los siguientes parámetros fueron refinados: factor de escala, constantes de red, ensanchamiento Lorentziano por tamaño de cristal y por deformación cuando fue necesario.

La secuencia para el refinamiento fue la siguiente: primero la posición de los picos fue ajustada con la corrección del cero; después los factores de escala de todas las fases se refinaron. El fondo se ajustó gráficamente tomando 110 puntos del fondo del difractograma, mediante una función de Chebyshev con 22 coeficientes.

Como resultado de la baja simetría de las fases hay muchas reflexiones que se solapan y por tanto es muy fácil que el refinamiento conduzca a valores inaceptables para los parámetros. Por tanto, la importancia de definir previamente los parámetros de perfil instrumentales;

esto permitió reducir al máximo el número de parámetros refinados, y con ello asegurar los valores con un significado físico. Después de la convergencia, los parámetros de red, tamaño de cristal y ensanchamiento por microdeformación se refinaron.

ANÁLISIS ELEMENTAL POR PIXE

La composición elemental se midió con PIXE en las muestras ya preparadas con el estándar. La composición se calculó de acuerdo con la fórmula de cada fase y su fracción obtenida en los resultados Rietveld. El análisis

OPA se comparó con PIXE, para determinar las diferencias elementales que se atribuyen a la presencia de la fase amorfa, como se expondrá en los resultados.

ANÁLISIS DEL AMBIENTE QUÍMICO DE SILICIO POR ²⁹SI NMR-MAS

A partir de los análisis del **capítulo 6** se consideró que la fase amorfa está compuesta solamente por compuestos de Si y Al. La resolución de los espectros obtenidos

previamente permitió realizar la deconvolución de los espectros, por tanto la determinación de los diferentes tipos de silicio presentes en el sistema. Los resultados

cuantitativos de la deconvolución de los espectros se emplearon para comparar la fracción amorfa de Si obtenida por esta técnica con la fracción calculada por XRD.

En la **Figura 70** se presenta la metodología de cálculos y procesamiento de datos que involucran los resultados de las tres técnicas para la cuantificación del contenido de material amorfo.

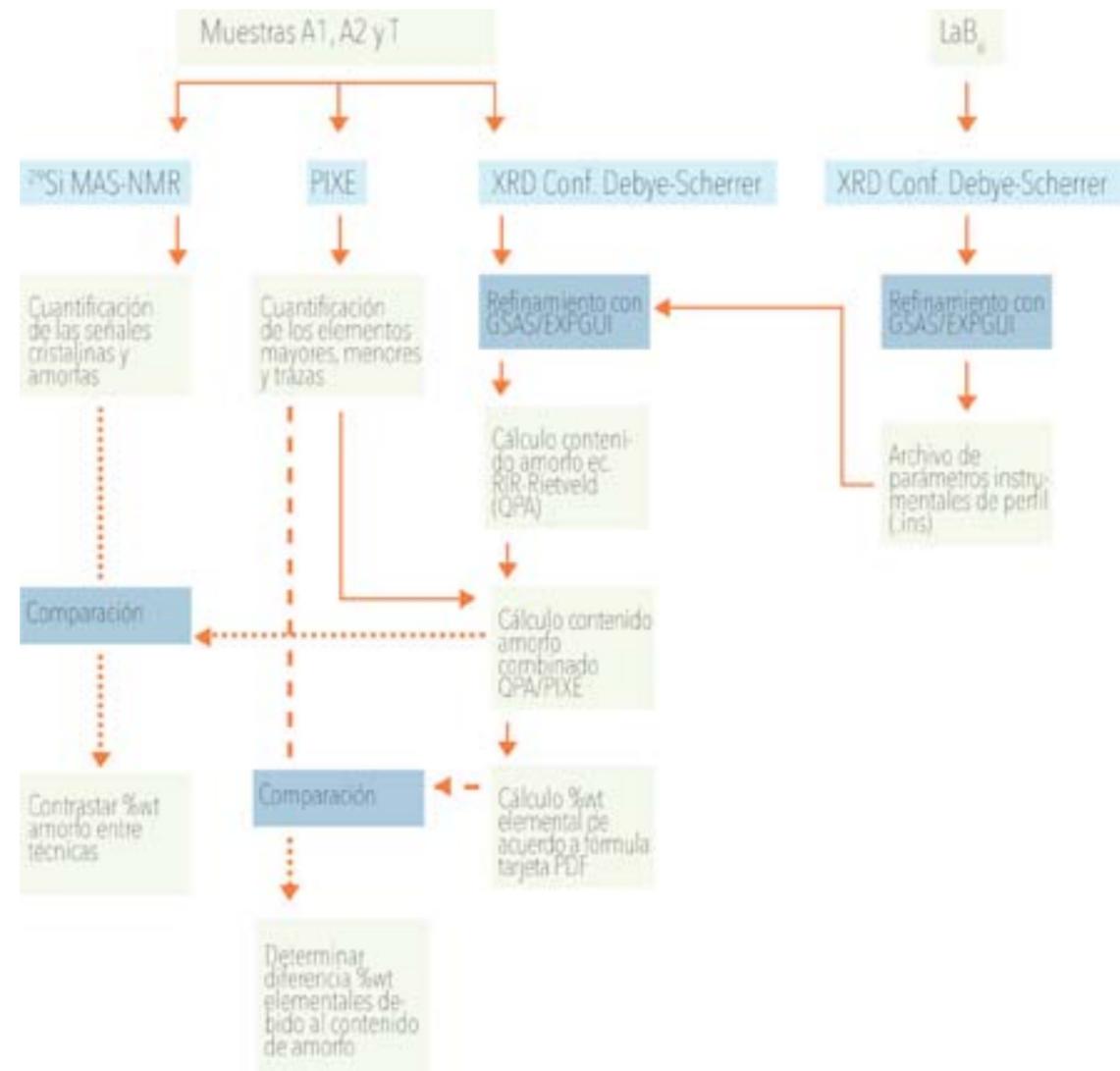


Figura 70. Diagrama de la metodología de procesamiento de los datos para cuantificación del amorfo.

RESULTADOS

El procedimiento que se realizó de refinar el estándar de LaB₆, tuvo ventajas para modelar el fondo y los perfiles de los picos. Los análisis de las muestras de los adobes y el tepetate fueron desafiantes debido al gran número de fases con estructura de baja simetría, así como la presencia de fases semicristalinas y amorfas que requirieron una metodología de refinamiento restringida y precisa, desde la región de bajos ángulos.

En el inicio del experimento, la geometría de Bragg-Brentano con radiación Cu K α se utilizó, pero fue muy difícil modelar los parámetros instrumentales, además de los efectos de microabsorción causados por el estándar que no permitieron modelar completamente el difractograma experimental. Por tanto, la geometría de Debye-Scherrer con una radiación monocromática K α 1 de Mo se consideró, obteniendo buenos resultados en el modelo tanto para los parámetros instrumen-

tales como para las muestras, puesto que se contó con un modelo para la absorción por muestras cilíndricas implementado en GSAS [158].

El archivo de parámetros instrumentales (.ins) fue esencial para comenzar con un buen modelo de la muestra; restringió los parámetros refinados a los que estaban relacionados con los modelos físicos para microestructura y, permitió un buen ajuste para los diferentes fenómenos que ocurren en los cristales de una mezcla de minerales. Después de seleccionar la configuración experimental, el procedimiento de refinamiento se realizó de acuerdo con la metodología.

La identificación de minerales se realizó en los capítulos 4 y 6, con las tres muestras presentando composición similar (Tabla 17).

NOMBRE	FÓRMULA QUÍMICA	GRUPO ESPACIAL	PDF ICSD
Cristobalita Baja	SiO ₂	P4 ₂ /2 No. 92	04-005-4875 9327
Hornblenda magnésiana	(Na ₀₋₁ K ₀₋₁) (Ca ₀₋₁ Na ₀₋₁ Fe ₀₋₁) ₂ (Mg ₀₋₁ Fe ₀₋₁ Al ₀₋₁) ₂ Ti ₀₋₁ (Si ₇₋₈ Al ₀₋₁) O ₂₂ F ₀₋₁ (OH) ₀₋₁	C12/m1 No. 12	01-089-7282 76840
Ortopiroxeno	(Fe ₀₋₁ Mg ₀₋₁ Ca ₀₋₁ Mn ₀₋₁) (Fe ₀₋₁ Mg ₀₋₁ Al ₀₋₁) (Si ₁₋₂ Al ₀₋₁) O ₆	Pbca No. 61	04-017-1513 159938
Andesina	Na ₀₋₁ Ca ₀₋₁ (Al ₀₋₁ Si ₁₋₂) O ₆	C-1 No. 2	01-079-1148 66127
Guarzo bajo	SiO ₂	P3 ₂ 1 No. 154	01-086-1560 100341
Tridimita	SiO ₂	A1a1 No. 9	04-012-1133 153471
NISTSRM 674b	ZnO	P6 ₃ /mc No. 186	01-076-0704 65119

Tabla 17. Identificación de las fases cristalinas.

Los fondos de los difractogramas de los adobes fueron similares en forma (Figura 71 y Figura 72), mientras que el suelo tuvo un perfil de fondo diferente (Figura 73). En todas las muestras, el intervalo en ángulos bajos 4-20° (2θ) fue determinante ya que es la región huella, no sólo por la presencia de los minerales semicristalinos como el ópalo CT y los materiales amorfos, sino también por las reflexiones principales en esos ángulos.

El fondo se encontró principalmente en el intervalo de 4-20° (2θ). El intervalo de 20-60° (2θ) era casi plano. El fondo se modeló en varias ocasiones con diferentes puntos empleando la función de Chebyshev con 22 coeficientes. Por la complejidad del perfil del fondo, el ajuste del fondo se fijó durante todo el proceso de refinamiento para todas las muestras.

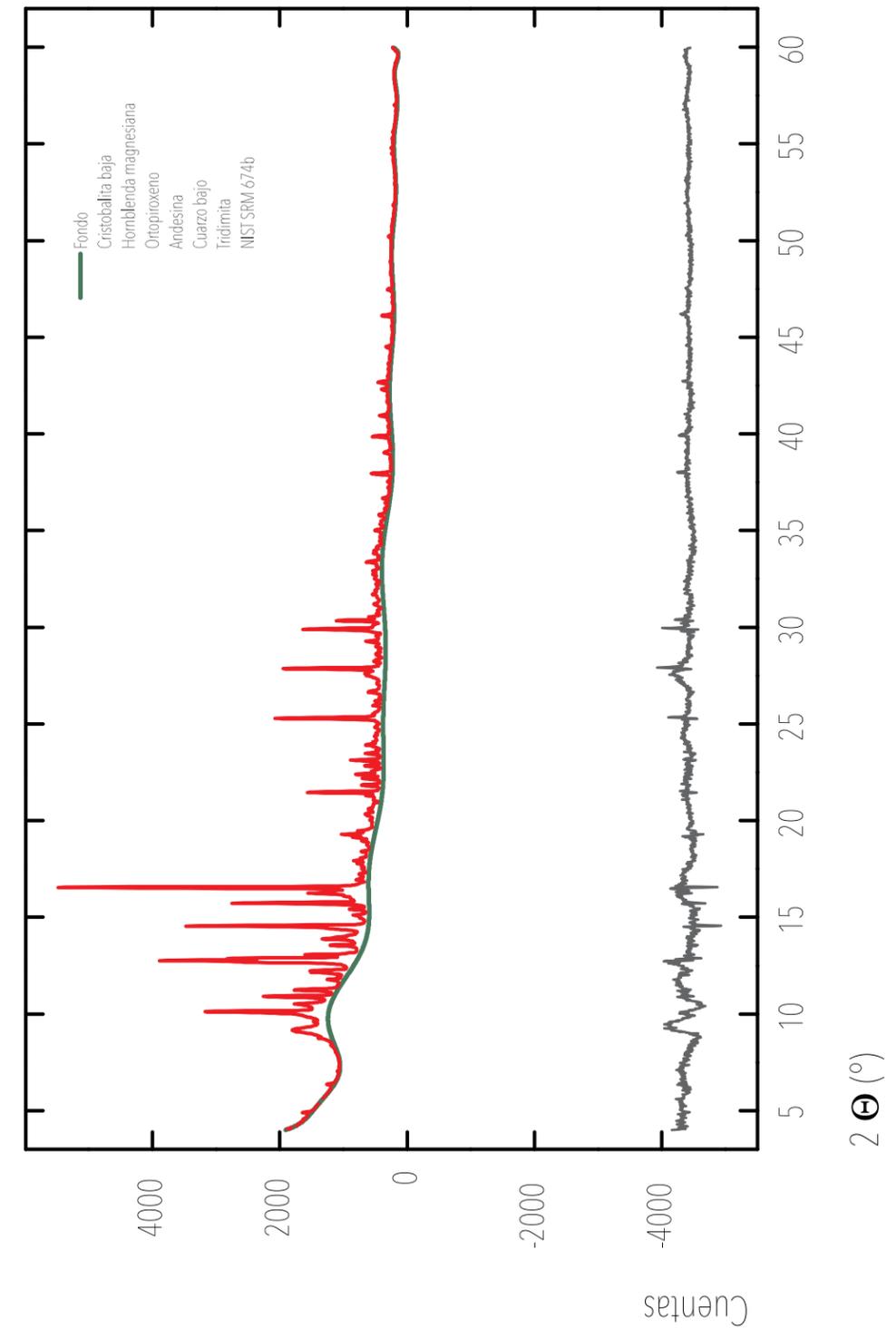


Figura 71. Difractograma refinado del adobe 1. Datos experimentales (cruces), calculado (línea continua roja) y curva de diferencia (última línea gris).

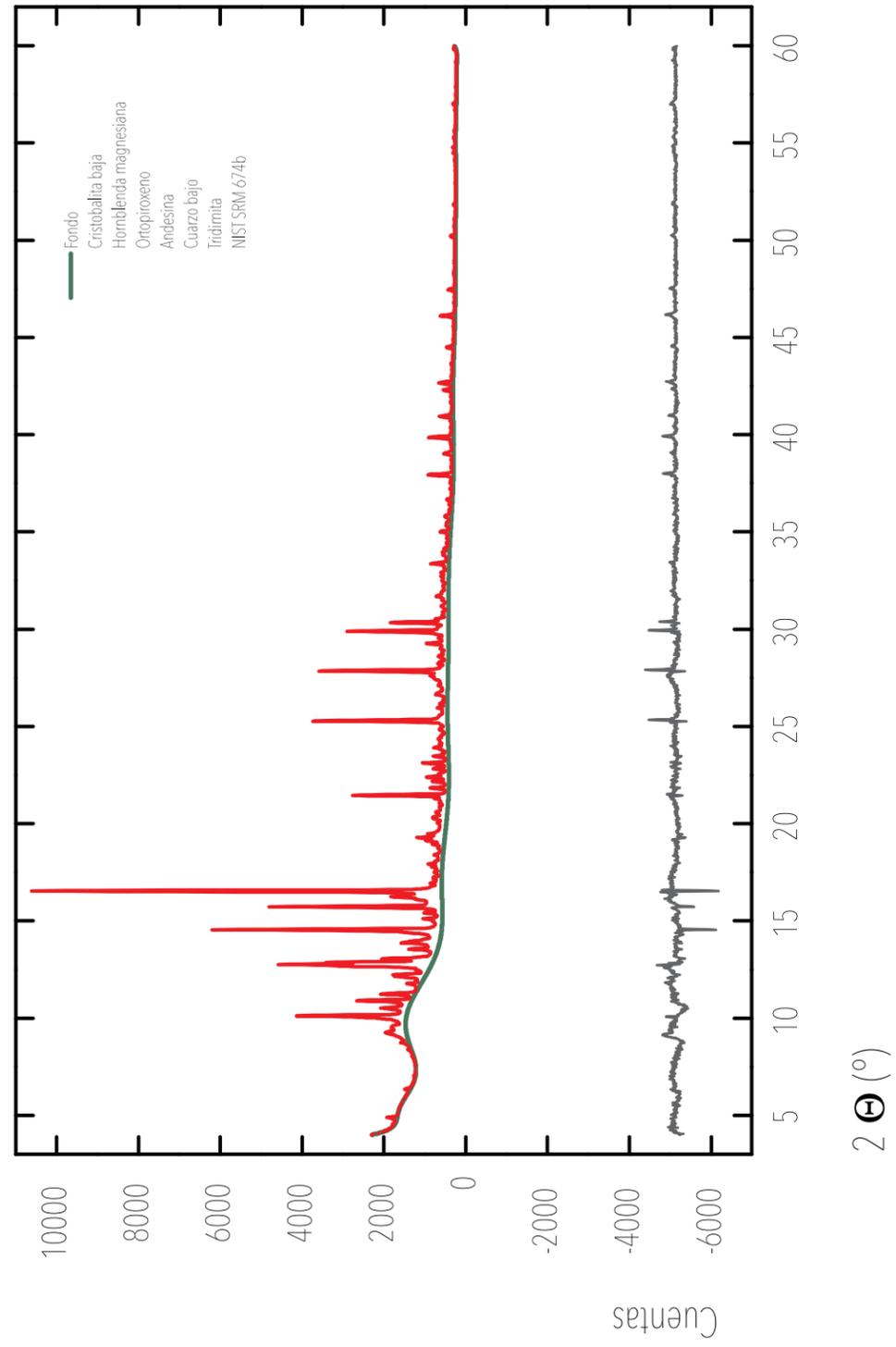


Figura 72. Difractograma refinado del adobe 2. Datos experimentales (cruces), calculado (línea continua roja) y curva de diferencia (última línea gris).

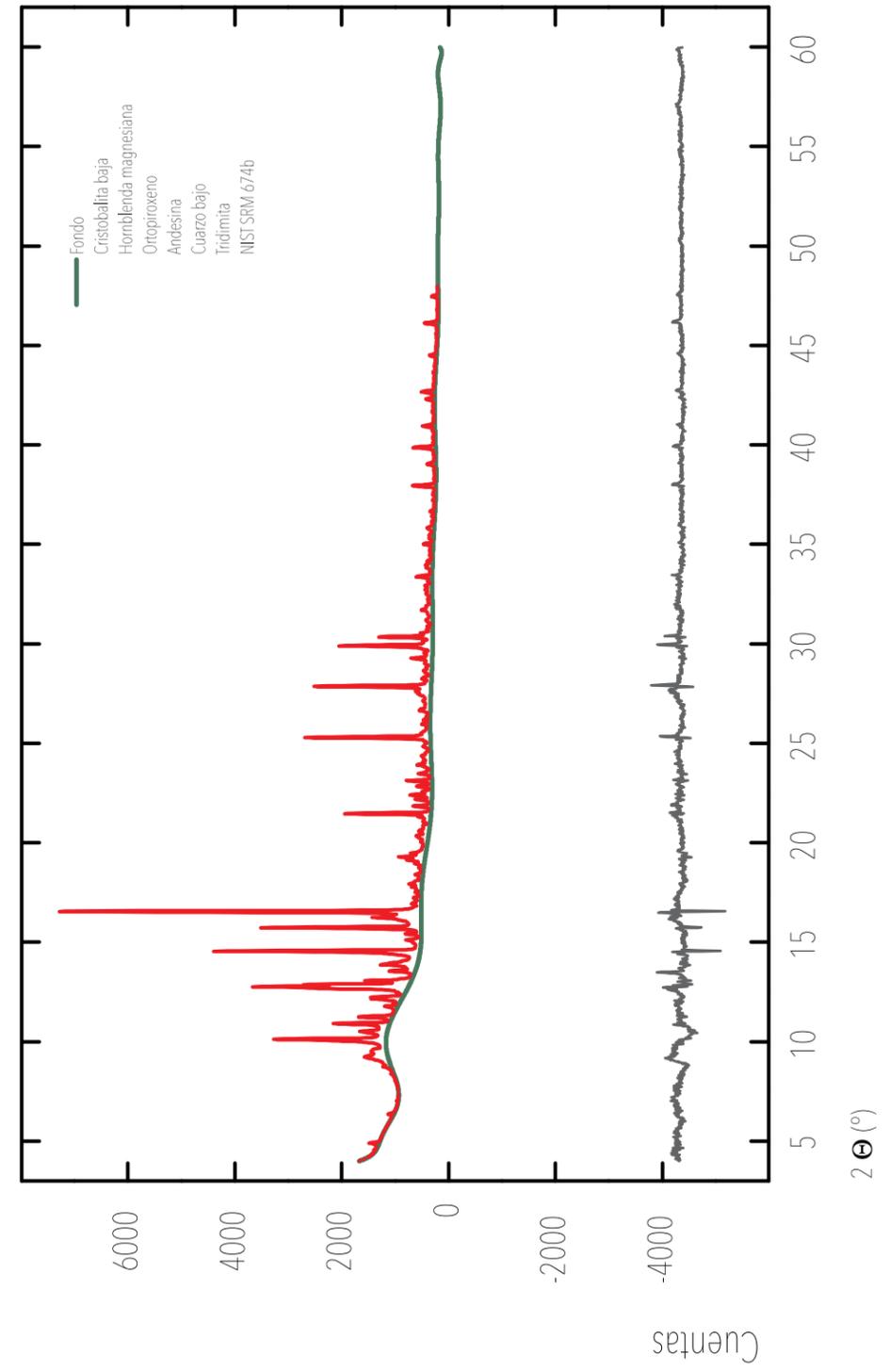


Figura 73. Difractograma refinado del tepetate. Datos experimentales (cruces), calculado (línea continua roja) y curva de diferencia (última línea gris).

El archivo de parámetros instrumentales ayudó a disminuir los parámetros refinados puesto que en algunas fases los parámetros están muy correlacionados. En el archivo se definieron los componentes Gaussianos y Lo-

rentzianos (GU y GW), así como la asimetría de los picos (S/L y H/L). Por tanto el número de los parámetros que se refinaron en las muestras fue mínimo, como se muestra en la **Tabla 18**.

Muestra	No. de fases	Factor de escala	No. parámetros de celda(1)	LX	LY	Total
Adobe 1	7	7	15	2 ⁽¹⁾	1 ⁽²⁾	32
Adobe 2	7	7	16	3 ^(1,4)	0	33
Tepetate	7	7	15	3 ^(1,4)	0	32

NOTA. Notas: (1) Parámetros de celda para ZnO fueron fijos, (2) Refinado sólo para la fase hornblenda, (3) Refinado sólo para la fase tridimita, (4) Refinado sólo para la fase cristobalita, (5) Refinado sólo para ortopiroxeno

Tabla 18. Número de parámetros refinados para cada muestra. Los parámetros se presentan en el orden en que fueron refinados (izquierda a derecha) considerando la función de perfil 3 de GSAS.

Dado que la medición se realizó en la fracción fina, esto promovió un enriquecimiento relativo de la fase amorfa, del ortopiroxeno y la hornblenda (fases con variaciones de perfil por tamaño de cristal). Mientras que, otras fases como la andesina y el cuarzo están principalmente presentes en la fracción arena y por tanto, no requirieron el refinamiento de parámetros de perfil; indicando que tienen parámetros similares a los del estándar de LaB₆ y no están sometidos a efectos de microestructura.

Posteriormente, los parámetros de red de todas las fases minerales se refinaron, excepto por el estándar interno (ZnO). Los parámetros finales de los minerales fueron razonablemente similares a los de la tarjeta PDF (**Tabla 19**). El ópalo CT se modeló con dos fases cristalinas: cristobalita y tridimita, las tarjetas PDF se seleccionaron de acuerdo con las fases de baja temperatura y con una estructura de supercelda, dado que esto facilitó el modelado de la estructura combinada. El tamaño de cristal de estas fases fue refinado debido a su condición de fase semicristalina.

FASE	PARÁMETROS DE RED (Å / °)	TARJETA PDF	MUESTRAS			Diferencia			
			Refinados			Diferencia			
			Adobe 1	Adobe 2	Tepetate	Adobe 1	Adobe 2	Tepetate	
Cristobalita Baja	a=	4.978	4.999	4.989	4.992	Δa=	0.021	0.011	0.014
	c=	6.948	6.959	6.950	6.953	Δc=	0.011	0.002	0.005
Hornblenda magnesiana	a=	9.857	9.819	9.837	9.825	Δa=	-0.037	-0.019	-0.031
	b=	18.112	18.078	19.086	18.077	Δb=	-0.033	0.974	-0.034
	c=	5.309	5.296	5.295	5.302	Δc=	0.012	-0.013	-0.006
	β=	104.81	104.82	104.89	104.85	Δβ=	0.01	0.08	0.04
Ortopiroxeno	a=	18.280	18.321	18.183	18.304	Δa=	0.040	-0.096	0.024
	b=	8.860	8.905	8.921	8.943	Δb=	0.045	0.061	0.083
	c=	5.216	5.298	5.220	5.213	Δc=	0.082	0.004	-0.002
Andesina	a=	8.179	8.173	8.174	8.174	Δa=	-0.007	-0.005	-0.004
	b=	12.880	12.887	12.885	12.884	Δb=	0.007	0.005	0.004
	c=	7.112	7.116	7.114	7.113	Δc=	0.004	0.001	0.001
	α=	93.44	93.50	93.46	93.45	Δα=	0.06	0.02	0.01
	β=	116.21	116.23	116.22	116.21	Δβ=	0.02	0.01	0.00
	γ=	90.23	90.21	90.22	90.22	Δγ=	-0.02	-0.01	0.01
Cuarzo bajo	a=	4.916	4.924	4.922	4.922	Δa=	0.008	0.006	0.002
	c=	5.405	5.400	5.401	5.403	Δc=	0.005	-0.004	0.002
Tridimita	a=	25.878	25.810	25.778	26.818	Δa=	-0.068	-0.100	0.941
	b=	5.001	5.172	5.154	5.090	Δb=	0.171	0.153	0.089
	c=	18.526	18.393	18.405	18.547	Δc=	-0.133	-0.121	0.021
	β=	117.69	117.69	117.25	117.69	Δβ=	0.00	-0.44	0.00

Tabla 19. Comparación entre los valores finales de los parámetros de red refinados y los reportados en las tarjetas PDF

El tamaño de cristal también se refinó para el ortopiroxeno y la hornblenda. Esto es razonable ya que son fases que se van alterando hacia minerales arcillosos [161]. Para las otras fases minerales sólo los parámetros de red fueron refinados. Los resultados del refinamiento Rietveld se presentan en la **Tabla 20**. Las incertidumbres asociadas con los refinamientos Rietveld calculados por GSAS se indican en paréntesis.

Con los resultados anteriores se aplicó la fórmula de la ecuación 1 dando aproximadamente un 30 %wt para la cantidad de material amorfo en las muestras de adobe y un valor no razonable para el tepetate (**Tabla 21**).

FASE	MUESTRAS		
	Adobe 1 (%wt)	Adobe 2 (%wt)	Tepetate (%wt)
Cristobalita Baja	2.8 (2)	2.5 (2)	2.5 (4)
Homblanda magnésiana	5.2 (7)	4.7 (3)	3.6 (4)
Ortopiroxeno	19.7 (9)	28.2 (5)	16.4 (8)
Andesina	42.4 (4)	38.5 (3)	46.6 (4)
Cuarzo bajo	1.9 (2)	1.7 (1)	2.0 (2)
Tridimita	13.0 (6)	9.2 (5)	18.0 (6)
NIST SRM 674b			
Rwp	15.1 (1)	15.0 (8)	10.9 (2)
Rp	0.102	0.088	0.105
χ^2	0.079	0.067	0.084
	5.913	5.705	6.738

Tabla 20. Resultados del análisis cuantitativo de fases por Rietveld (QPA).

FASE	MUESTRAS		
	Adobe 1 (%wt)	Adobe 2 (%wt)	Tepetate (%wt)
Cristobalita Baja	2.1	1.9	2.5
Homblanda magnésiana	3.8	3.5	3.7
Ortopiroxeno	14.6	20.9	16.4
Andesina	31.3	28.5	47.4
Cuarzo bajo	1.4	1.3	2.0
Tridimita	9.6	6.8	18.3
Amorfo	37.3	37.0	0.1

Tabla 21. Cálculo del contenido de la fase amorfa utilizando los resultados directos del QPA.

El contenido de ZnO resultó bajo para el análisis del suelo (10.9%) después del análisis QPA. Por tanto el cálculo de la fase amorfa fue cero, ya que no hubo sobreestimación del estándar interno, lo cual como se mencionó previamente, es requisito para aplicar la ecuación de RIR-Rietveld.

Se consideró entonces la posibilidad de la pérdida del estándar en el proceso de mezclado y preparación de las

muestras con el estándar. Para verificar esta hipótesis se midió el contenido de Zn en las muestras con PIXE (Tabla 22), donde el límite de detección para este elemento es de 10 ppm. Las incertidumbres asociadas con la técnica que se consideraron fue la sección eficaz de producción de rayos X, la eficiencia del detector, el factor másico de atenuación de rayos x y el poder de frenado.

	ELEMENTO (%wt)	ADOBE 1	ADOBE 2	TEPETATE
Mayores	Si	31.7(15)	27.1(14)	33.8(17)
	Al	11.8(6)	10.9(5)	13.7(7)
	O	41.7(21)	46.7(23)	40.1(20)
	Zn	8.52(43)	9.53(48)	6.20(31)
Menores	Mg	0.670(67)	0.716(72)	0.649(65)
	K	0.469(47)	0.432(43)	0.593(59)
	Cu	1.41(14)	0.887(89)	1.11(11)
	Fe	3.43(34)	3.52(35)	3.66(37)
	P	0.113(11)	0.054(5)	0.074(7)
	Traza	S	0.026(3)	0.013(1)
Ti		0.023(2)	0.024(2)	0.028(3)
Cr		0.004(1)	0.004(1)	0.005(1)
Mn		0.068(7)	0.054(5)	0.059(6)
Cu		0.025(3)	0.023(2)	0.015(2)
Rb		0.004(1)	0.007(1)	0.009(1)
Zr		0.049(5)	0.056(6)	0.064(6)

Tabla 22. Resultados del análisis elemental por PIXE.

Se encontró que los valores de Zn en el análisis elemental fueron sistemáticamente menores que el 10% pesado al preparar las mezclas. Se consideró que la pérdida del estándar ocurrió en todas las muestras, como consecuencia del empacamiento del rotor empleado para la mezcla, siendo mayor la pérdida en el tepetate.

Esta situación se resolvió con la corrección de los valores de $X_{s,w}$ en la ecuación 1 de acuerdo con la cantidad de Zn medida en PIXE. Entonces se volvió a calcular la fracción amorfa X_a con esta corrección y los resultados son los que se presentan en la Tabla 23.

FASE	MUESTRAS		
	Adobe 1 (%wt)	Adobe 2 (%wt)	Tepetate (%wt)
Cristobalita Baja	1.7	1.8	1.5
Homblanda magnesiana	3.2	3.3	2.2
Ortopiroxeno	12.2	19.8	9.9
Andesina	26.2	27	28.2
Cuarzo bajo	1.1	1.2	1.2
Tridimita	8.1	6.5	10.9
Amorfo	47.4	40.3	46.1

Tabla 23. Cálculo del contenido de la fase amorfa aplicando la corrección con el análisis QPA/PIXE.

Después de la corrección, la cantidad de material amorfo en las muestras es similar, como se estimaba por la observación del difractograma experimental. El valor es congruente con la interpretación del análisis elemental; se confirmó la segregación del estándar por la preparación, el cual afectó el cálculo con los resultados directos. Con el objetivo de comparar los resultados con los datos de PIXE, en la **Tabla 24** se calcularon los porcentajes elementales a partir del análisis QPA/PIXE, considerando la fórmula química de la **Tabla 17**, para cada fase.

La diferencia en los elementos mayoritarios: Si, Al y O en el análisis elemental, se atribuye a la fase amorfa y puede ser usada para calcular una fórmula química. Sin embargo, aún existe la dificultad de una fórmula estimada para el alófono [122,123] además del factor que la fracción amorfa es una mezcla de vidrio volcánico, alófono y la fase de ópalo. La diferencia en Fe puede atribuirse a la presencia de ferrihidrita de baja cristalinidad, la cual también influye las propiedades del suelo análogamente al alófono y es un componente común en los suelos volcánicos [88,89].

Elemento	MUESTRA								
	ADOBE 1			ADOBE 2			TEPETATE		
	XRD (%wt)	PIXE (%wt)	Diferencia (%wt)	XRD (%wt)	PIXE (%wt)	Diferencia (%wt)	XRD (%wt)	PIXE (%wt)	Diferencia (%wt)
Si	14.0	35.2	21.2	15.3	30.6	15.3	14.9	36.4	21.5
Al	3.6	13.2	9.6	3.9	12.3	8.4	3.7	14.8	11.1
O	22.9	44.6	21.6	25.7	50.6	24.9	23.8	41.9	18.2
Fe	0.56	3.8	3.3	0.75	3.9	3.2	0.43	4.0	3.5
Mg	1.5	0.75	0.7	2.1	0.81	1.3	1.1	0.70	0.40
K	1.6x10 ⁰³	0.52	0.5	1.6x10 ⁰³	0.49	0.5	1.1x10 ⁰³	0.64	0.6
Ca	1.6	1.6	0.0	1.7	1.0	0.7	1.7	1.2	0.5
Ti	9.6x10 ⁰³	0.02	0.02	9.6x10 ⁰³	0.02	0.02	6.6x10 ⁰³	0.03	0.02
Mn	0.05	0.06	0.01	0.08	0.06	0.02	0.03	0.06	0.02

Nota: El resultado de XRD %wt sólo considera las fases cristalinas. El resultado de PIXE %wt considera elementos presentes en las fases cristalinas y amorfas. La diferencia %wt calculada considera los elementos presentes en la fase amorfa.

Tabla 24. Comparación del análisis QPA de las fases cristalinas con el análisis elemental PIXE.

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear es considerada un técnica cuantitativa, puesto que la intensidad de la señal de resonancia es proporcional al número de núcleos resonantes [162]. Se utilizaron las intensidades de las señales amorfas (alófono, ópalo, silanol) en relación con las intensidades de las señales de Si cristalino, para determinar la fracción de material amorfo (Tabla 25).

Una de las incertidumbres asociadas con la técnica son las variaciones en el promedio del desplazamiento químico de las diferentes especies, sin embargo este error fue disminuido al calcular las razones de las intensidades [163]. El error estimado por la técnica es de 10% de la intensidad relativa de los picos de acuerdo con Fyfe [164].

MUESTRA	QPA/PIXE	²⁹ Si MAS-NMR
Adobe 1	0.47 (4)	0.39 (4)
Adobe 2	0.40 (4)	0.35 (4)
Tepetate	0.46 (4)	0.39 (4)

Tabla 25. Comparación de los resultados de cuantificación de la fase amorfa por las técnicas de QPA/PIXE y la técnica de ²⁹Si MAS-NMR.

La cuantificación del contenido de material amorfo coincide dentro de un 10% entre los métodos de QPA/PIXE y MAS-NMR (Tabla 25). Esta variación puede ser debida a la presencia del material amorfo basado en hierro, que no está contemplado en la técnica de NMR. Debe ser considerado que el método QPA y el análisis por PIXE son complementarios (como se observa en la primera columna de la Tabla 25). NMR dio buenos resultados con la ventaja de que utiliza una pequeña cantidad de muestra y preparación simple, puesto que no requiere de un estándar, además de un relativamente sencillo y rápido análisis con el software para procesar y evaluar datos [165]. Sin embargo, como está reportado por Malz [162] en las pruebas interlaboratorios para análisis cuantitativo de NMR, es de extrema importancia que el operador del equipo realice un proceso adecuado para poder obtener espectros de buena calidad y por tanto, resultados confiables.

La afectación del cálculo del contenido de material amorfo debida a la segregación del estándar durante la preparación pudo ser corregida con el análisis elemental; por tanto es una herramienta útil a considerar en la cuantificación de las fases amorfas. A partir de estos resultados, se considera que la selección del estándar interno debe ser hecha desde el punto de vista de la composición, de manera que se pueda diferenciar el estándar de la muestra en un análisis elemental. Respecto a la diferencia en los coeficientes de absorción de la muestra y el estándar, se pueden considerar diferentes configuraciones de equipos que permitan incluir modelos de corrección por absorción en el refinamiento, como en este caso fue la geometría de Debye-Scherrer. Finalmente, en la preparación de la muestra también debe ser considerado el tamaño de partícula tanto de la muestra como del estándar para asegurar una correcta mezcla.

DISCUSIÓN

Las fases cristalinas identificadas son estructuras con baja simetría y por consiguiente, presentan varias reflexiones sobrepuestas, por tanto, una buena convolución de los parámetros de perfil dados por el instrumento cobra particular importancia. Los parámetros de perfil instrumentales fueron determinados de manera precisa debido a la configuración de equipo seleccionada. Estas condiciones permitieron refinar sólo un número mínimo de parámetros y asegurar valores con significado físico para el tipo de muestras. Como resultado, se logró una cuantificación razonablemente buena para la fracción amorfa.

El análisis elemental químico es recomendado para complementar la información obtenida por el método QPA, ya que en este caso se comprobó una diferencia composicional en los materiales amorfos, que no había podido ser comprobada previamente.

A partir de este trabajo experimental, se concluyó que la selección del estándar para esta metodología debe considerar la composición, geometrías para equipos de XRD disponibles y modelos de microabsorción. Respecto a la preparación de la muestra, el tamaño de partícula entre ambos materiales debe ser similar para evitar la segregación del estándar, aunque de ocurrir, puede ser corregido con el análisis elemental en el cálculo de la ecuación 1.

La metodología propuesta cumple con los requerimientos de micromuestras para patrimonio cultural y por tanto puede ser aplicada a otros geomateriales que contienen fases amorfas en su composición. Estos resultados han sido publicados recientemente [166].

Capítulo 8

EVALUACIÓN DE ABSORCIÓN Y TRANSPORTE DE AGUA EN PROBETAS MODELO POR EL MÉTODO DE TUBO KARSTEN

La absorción de agua en un material de construcción (como el adobe) es una propiedad importante que determina cómo se relaciona con el ambiente. Uno de los factores principales que afectan al patrimonio cultural edificado es el agua, como un detonador de deterioros relacionados con el transporte de sales solubles, biodeterioro y procesos de alteración mineral. La penetración de agua puede ocurrir como filtración, a presión, por capilaridad o difusión de vapor de agua [167].

Los materiales implicados en la arquitectura de tierra, sufren erosión con el impacto de la lluvia y por tanto pueden colapsar al exponerse a esta durante varias horas. Por otro lado, el suelo tiene la propiedad de retener agua actuando en contra de la fuerza de gravedad; por

lo tanto que se puede considerar como un almacén de agua [29]. En el caso de las arcillas minerales la absorción de agua y posterior evaporación de esta, puede propiciar la ruptura de las estructuras, por tanto, elementos construidos con tierra que no están protegidos o estabilizados pueden tener problemas de durabilidad debido a la penetración de agua [168].

La permeabilidad se define como: el volumen de un fluido que pasa a través de una sección transversal unitaria del medio, por unidad de tiempo, bajo la acción de un gradiente de presión [169]; es decir, es una medida de la resistencia de un medio poroso a ser atravesado por un fluido.

La permeabilidad se modela con la ley de Darcy (ecuación 2), mediante un experimento en el cual se hace pasar un líquido a flujo constante (Q , con unidades de volumen sobre tiempo: L^3T^{-1}) a través de un recipiente de sección transversal constante (A , con unidades de área: L^2) y con dos barómetros, uno a la entrada y

otro a la salida que miden el cambio de presión ΔP (a través del cambio en la altura de la columna de agua (Δh , con unidades de longitud: L) y la longitud (L , con la unidad: L) entre los puntos A y B) y a través de este se define una constante de permeabilidad K , que tiene por tanto unidades de LT^{-1} (Figura 74).

$$Q = K A \Delta h / \Delta L \quad (\text{ec. 2})$$

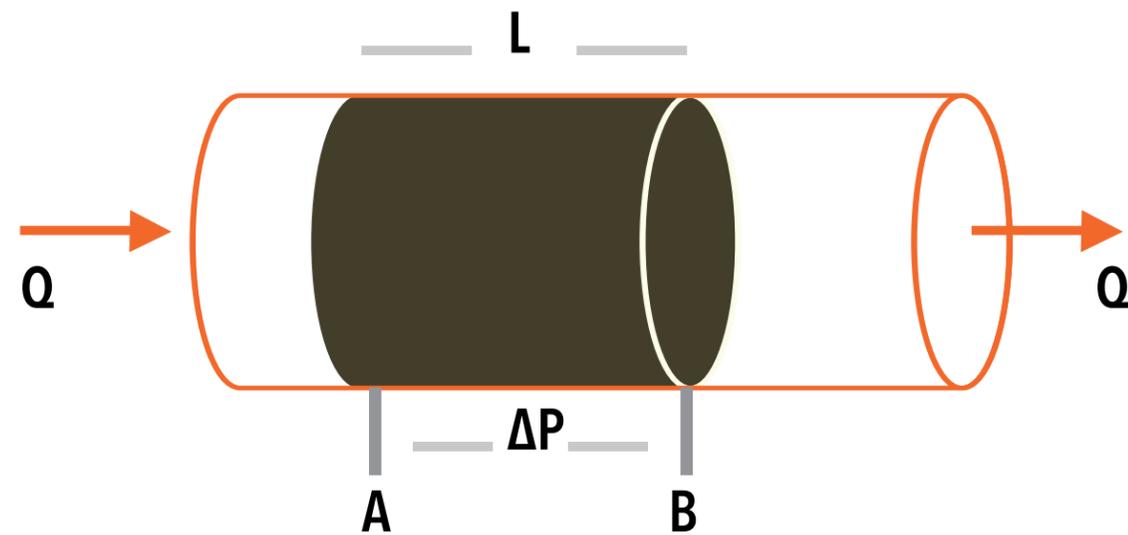


Figura 74. Diagrama del experimento de Darcy para medir la permeabilidad [170]. Donde q es el flujo de agua, l la longitud entre los dos puntos de medición (a y b) del cambio de presión (ΔP).

Los métodos empleados en patrimonio cultural para medir permeabilidad están basados en un principio general: el agua se pone en contacto con la superficie del material y se registra la cantidad de agua absorbida en función del tiempo. Algunos ejemplos de las técnicas frecuentemente empleadas son el de capilaridad, tubo Karsten, con esponja y la pipa Mirowski [171,60].

La selección del método depende de su carácter no destructivo, así como del objetivo del análisis. La técnica de capilaridad requiere toma de muestra, lo cual no se puede realizar durante trabajos de monitoreo en los cuales la misma área se evalúa repetidas veces o en zonas donde no sea posible tomar muestra suficiente para registrar este fenómeno. En contraste, el método del tubo Karsten (KT) se desarrolló específicamente para ser aplicado *in situ* de manera no destructiva. Los

métodos *in situ* tienen la ventaja de poder realizar medidas múltiples, permitiendo un análisis representativo en materiales o estructuras no uniformes [171,60].

El tubo Karsten es un tubo de vidrio abierto con un cuerpo cilíndrico, al final del cual se sella al contacto con la superficie del material mediante plastilina. El modelo del tubo puede ser horizontal o vertical dependiendo de la superficie a analizar (Figura 75). Una vez que el tubo está sellado el agua se añade al tubo y se registra el tiempo que tarda en absorber 4 mL de agua. Con este arreglo, la columna de agua ejerce una presión en la superficie de 961.38 Pa. Esta presión corresponde con la acción de gotas de lluvia golpeando a la pared con una velocidad de viento estática de 140 km/h perpendicular a la superficie [60].

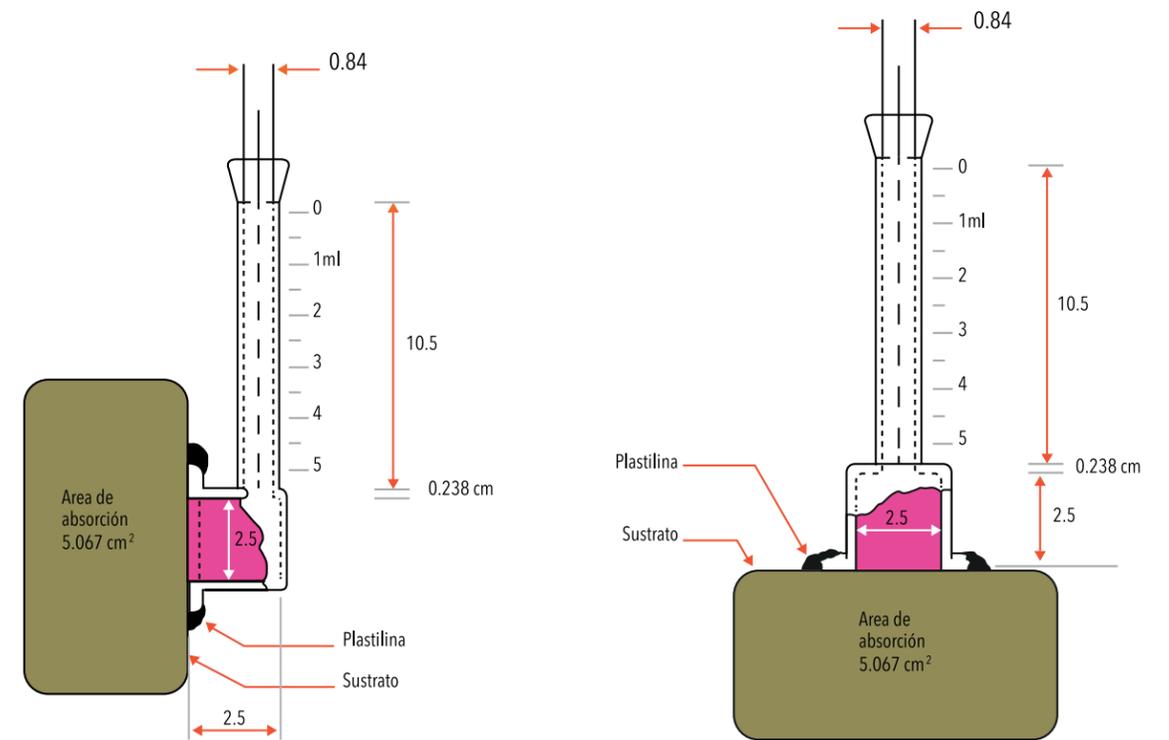


Figura 75. Diagrama tubo Karsten para superficies en posición vertical (izq.) y superficies en posición horizontal (der.)

La prueba de absorción de agua brinda una medida de la susceptibilidad de la superficie a absorber agua en la superficie expuesta, la selección del método de tubo Karsten para el experimento es debida a que a pesar de que fundamentalmente se utiliza como método comparativo, este método a diferencia de otros provee datos que pueden ser posteriormente utilizados en simulaciones numéricas hidrotermales [172].

Además, los datos obtenidos reflejan el estado actual en que se encuentra la superficie a analizar, factor de suma importancia puesto que los materiales de construcción, con el paso del tiempo, presentan capas de polvo, biope-lículas, sales y otras pátinas que modifican su resistencia a la absorción de agua respecto al material original.

En el caso de los adobes como material de construcción además de la absorción del agua, también se desea conocer el perfil de mojado por el contacto con el líquido y registrar el tiempo que tarda en atravesar el flujo de agua el adobe. Respecto a esta propiedad, no hay métodos estandarizados sino que se diseñan los experimentos dependiendo de la situación que se desea emular. Los métodos reportados de perfil de mojado o determina-

ción del flujo de agua son del área de Hidrología donde se estudia el flujo de corrientes de agua contaminadas con fines de control ambiental [173-176].

Las técnicas desarrolladas para estudiar la distribución de agua y su movimiento emplean marcadores en el líquido, estos son frecuentemente tintas con diferentes tamaños de partícula que se escogen dependiendo del tipo de suelo, la duración de la tinta y su toxicidad. El movimiento del agua se registra mediante imágenes con un método de análisis sistemático, con la finalidad de relacionar la intensidad de color con concentración y los patrones de flujo con la porosidad [174,176].

El objetivo de este estudio fue la comprensión de la interacción de adobes modelo con el agua. En el caso de estudio de la Gran Pirámide de Cholula la interacción con el agua es constante, no sólo del medio ambiente sino por las tuberías que la atraviesan así como por el agua estancada en distintas áreas de la Zona Arqueológica. Los resultados obtenidos del análisis se interpretaron considerando la composición y propiedades físicas de los adobes determinados en los capítulos anteriores.

- La granulometría influye significativamente en la estabilidad del adobe así como en su consistencia por la composición determinada de cada fase granulométrica de acuerdo con los resultados de

capítulos anteriores. Para el experimento se utilizaron la mezcla 1 y la mezcla 2 presentadas en el capítulo 5.

- El flujo de agua en los adobes en la Z.A. de Cholula puede ser en diferentes direcciones, dependiendo del origen del líquido. Para el modelo experimental se consideraron las dos geometrías del tubo Karsten: vertical y horizontal.

- El movimiento del agua está influenciado por las condiciones de saturación de los poros [175].

Se consideró que el flujo de agua en la Z. A. de Cholula ocurre en el inicio de la temporada de lluvia cuando los adobes están inicialmente secos y posteriormente durante la temporada de lluvia cuando los adobes están previamente mojados. Entonces, los experimentos se realizaron en dos condiciones iniciales: seca y húmeda.

METODOLOGÍA

El experimento de transporte de agua se diseñó considerando tres variables: la granulometría, geometría del tubo Karsten (dirección de flujo) y humedad inicial de la probeta.

FABRICACIÓN DE PROBETAS

Se trituraron adobes de la Z. A. de Cholula y se tamizaron de acuerdo con la norma ASTM D422 para tener las granulometrías definidas con la misma composición de los adobes originales. El experimento se realizó con probetas puesto que se requería controlar las variables de granulometría y los adobes originales eran muy frágiles para cortarse a un tamaño determinado. Con las fracciones granulométricas se fabricaron pastas modelo a partir de las mezclas 1 y 2 (siendo la mezcla 2 las proporciones originales de los adobes) del capítulo 5, en este caso las mezclas sí consideraron todos los tamaños de grano desde la arena muy gruesa hasta el material fino. No se consideró la mezcla 3 puesto que fue demasiado plástica y no conservaba su forma en

el molde, como se determinó también en las pruebas del capítulo 5.

Las pastas se vaciaron en moldes de madera de dimensiones 12.5 x 12.5 x 2 cm, posteriormente se golpearon con una espátula para evitar espacios vacíos y aire en las probetas (Figura 76b). Se dejaron secar durante 1 mes a temperatura ambiente en interior.

En total se fabricaron 40 probetas considerando las variables definidas para el experimento y además, cada experimento se realizó 5 veces para determinar repetitividad en el fenómeno de transporte de agua (Tabla 26).



Figura 76. Fabricación de los adobes modelo. a) mezcla en molde, b) golpeo con espátula, c) terminado superior, d) adobe terminado.

GRANULOMETRÍA	MEZCLA 1				MEZCLA 2 (Adobe original)			
	Seco		Húmedo		Seco		Húmedo	
Condición	Seco		Húmedo		Seco		Húmedo	
Geometría	Vertical	Horizontal	Vertical	Horizontal	Vertical	Horizontal	Vertical	Horizontal
No. de probetas	5	5	5	5	5	5	5	5

Tabla 26. Número de probetas de acuerdo con las variables definidas en el experimento considerando su repetición.

MONTAJE EXPERIMENTAL

El experimento con el tubo Karsten es dinámico y se esperó observar los patrones de flujo en el adobe, por tanto se diseñó un montaje con cámaras de video con el objetivo de registrar los cambios en las probetas por la absorción de agua.

Se emplearon dos cámaras web lifecam marca Microsoft que tomaron video en tiempo real, una cámara

de iphone y una cámara de ipad en las que se usó la aplicación imotion para tomar fotografías en lapsos de tiempo (TABLA 27) y juntar todos los cuadros y crear una película rápida. El montaje de cada cámara respecto a la posición del tubo Karsten en la probeta y el tiempo de toma de cada cuadro (time lapse) en la aplicación imotion se especifica en la TABLA 27.

	POSICIÓN/TIME LAPSE		POSICIÓN/TIME LAPSE	
	Seco		Húmedo	
	Vertical	Horizontal	Vertical	Horizontal
Cámara web 1	Frente/tiempo real	Superior/tiempo real	Frente/tiempo real	Superior/tiempo real
Cámara web 2	Posterior/tiempo real	Inferior/tiempo real	Posterior/tiempo real	Inferior/tiempo real
Cámara iphone	Lateral derecho/3 s	Lateral derecho/3 s	Lateral derecho/3 s	Lateral derecho/1 s
Cámara ipad	Lateral izquierdo/3 s	Lateral izquierdo/3 s	Lateral izquierdo/3 s	Lateral izquierdo/1 s

Tabla 27. Posición y tiempo de cámaras en experimento.

El tiempo de toma (time lapse) varió dependiendo de la posición y condición inicial de la probeta, puesto que el fenómeno de transporte ocurrió a distintas velocidades y por tanto se requirieron distintos tiempos. También la posición de las cámaras fue determinada por las condiciones del experimento, se definió una

cámara en tiempo real al frente del tubo Karsten para medir los tiempos de absorción del agua y las otras tres cámaras se colocaron con la finalidad de grabar todas las caras de la probeta y poder seguir el frente de mojado. En la Figura 77 se muestra el montaje de las cámaras respecto a la probeta y tubo Karsten.

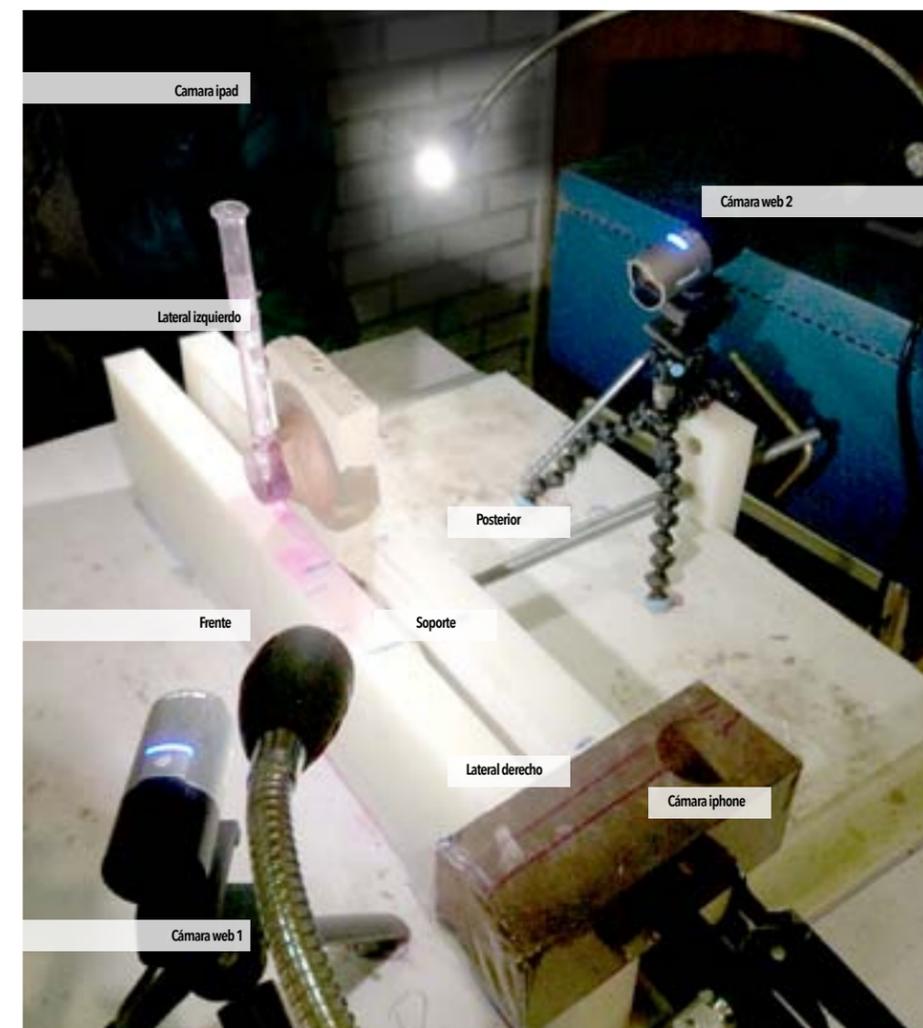


Figura 77. Montaje de los experimentos. Posición vertical.



Continuación Figura 77. Montaje de los experimentos. Posición horizontal.

ANÁLISIS

Se midió el porcentaje de contracción de los adobes modelo después del secado con un vernier. Para el experimento de KT se preparó una disolución de Rodamina B al 5x10⁻⁴ M [177,178] con la finalidad de brindar color al agua e intensificar su tono al entrar en contacto con la probeta.

Previo al montaje de cada adobe en el soporte y después de desmontar cada experimento, se realizó la observación con microscopio USB en todas las caras y se midió la humedad relativa de las superficies superior e inferior con un higrómetro de contacto.

El medidor de humedad portátil es un aparato que mide la humectación de la superficie de un material. El instrumento seleccionado permite que las medidas se realicen de manera no destructiva, tiene dos electrodos en la base que se ponen en contacto con la superficie a medir (Figura 78). Estos electrodos transmiten un señal eléctrica de baja frecuencia de acuerdo con el material preseleccionado en la escala del instrumento y varía la

impedancia eléctrica de la zona porosa dependiendo de la cantidad de agua presente en los poros [167]. En este caso se seleccionó la escala de material de referencia la cual es arbitraria del 0 al 100 (que se escoge para todos los materiales de construcción diferentes de la madera), esta escala se usó con fines comparativos en el material antes y después del experimento.



Figura 78. Medición de humedad en superficie con higrómetro portátil.

Cada probeta se fracturó con un golpe de una pica para poder observar en la parte interna el frente de mojado puesto que en las pruebas en la pieza completa no fue posible registrar los cambios. La metodología general de fabricación y análisis de las probetas se presenta en la Figura 80.

Para la condición en seco después de montar el tubo Karsten sobre la probeta se añadió el volumen requerido de la disolución de Rodamina B (15 mL) y se comenzó el experimento. Para la condición en húmedo después de montar el tubo Karsten, se aplicó agua con un aspersor en la superficie, se realizaron cuatro aplicaciones por lado a una distancia aproximada de 10 cm (Figura 79).

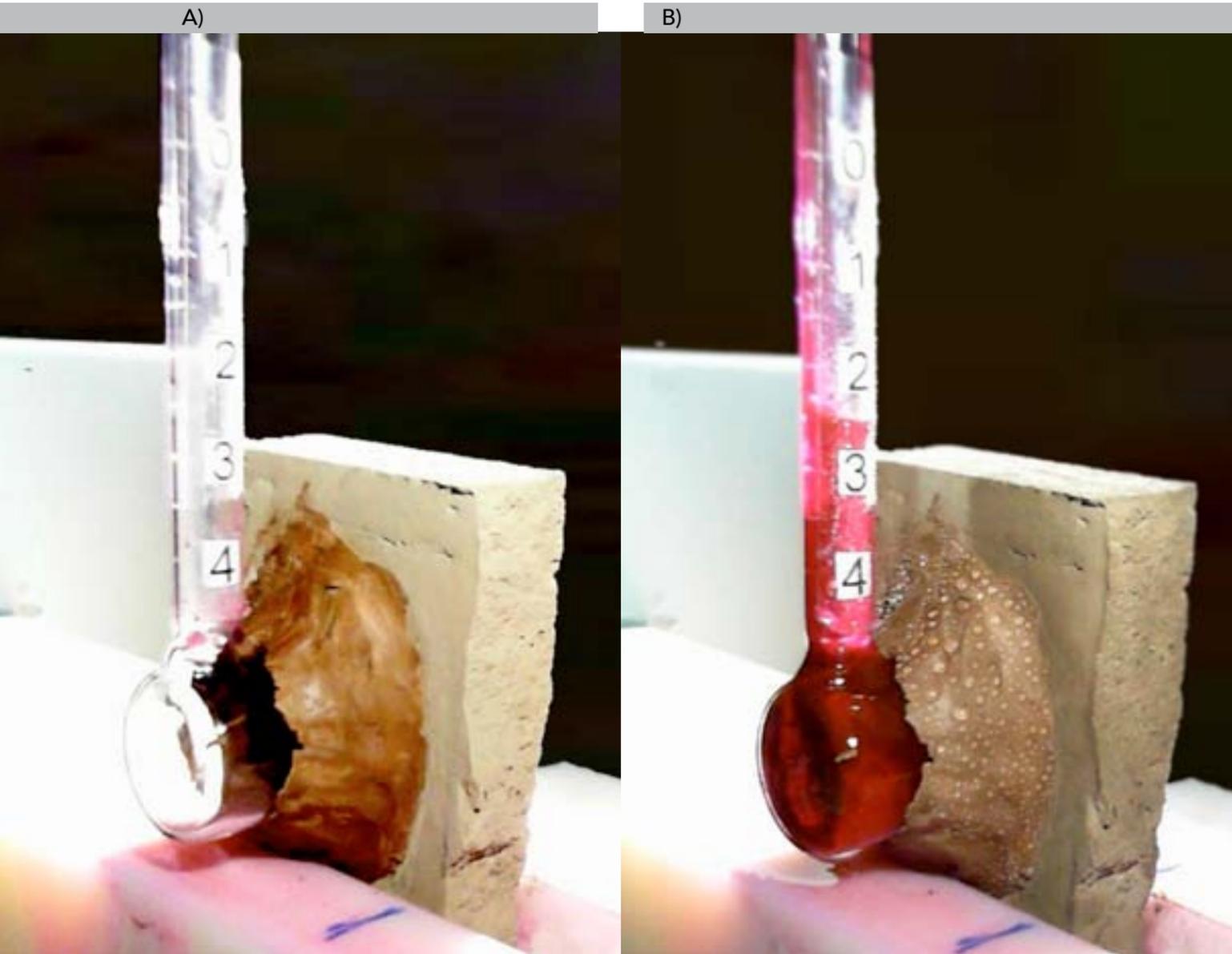


Figura 79. a) tubo Karsten en geometría vertical sin llenar, b) inicio de experimento.

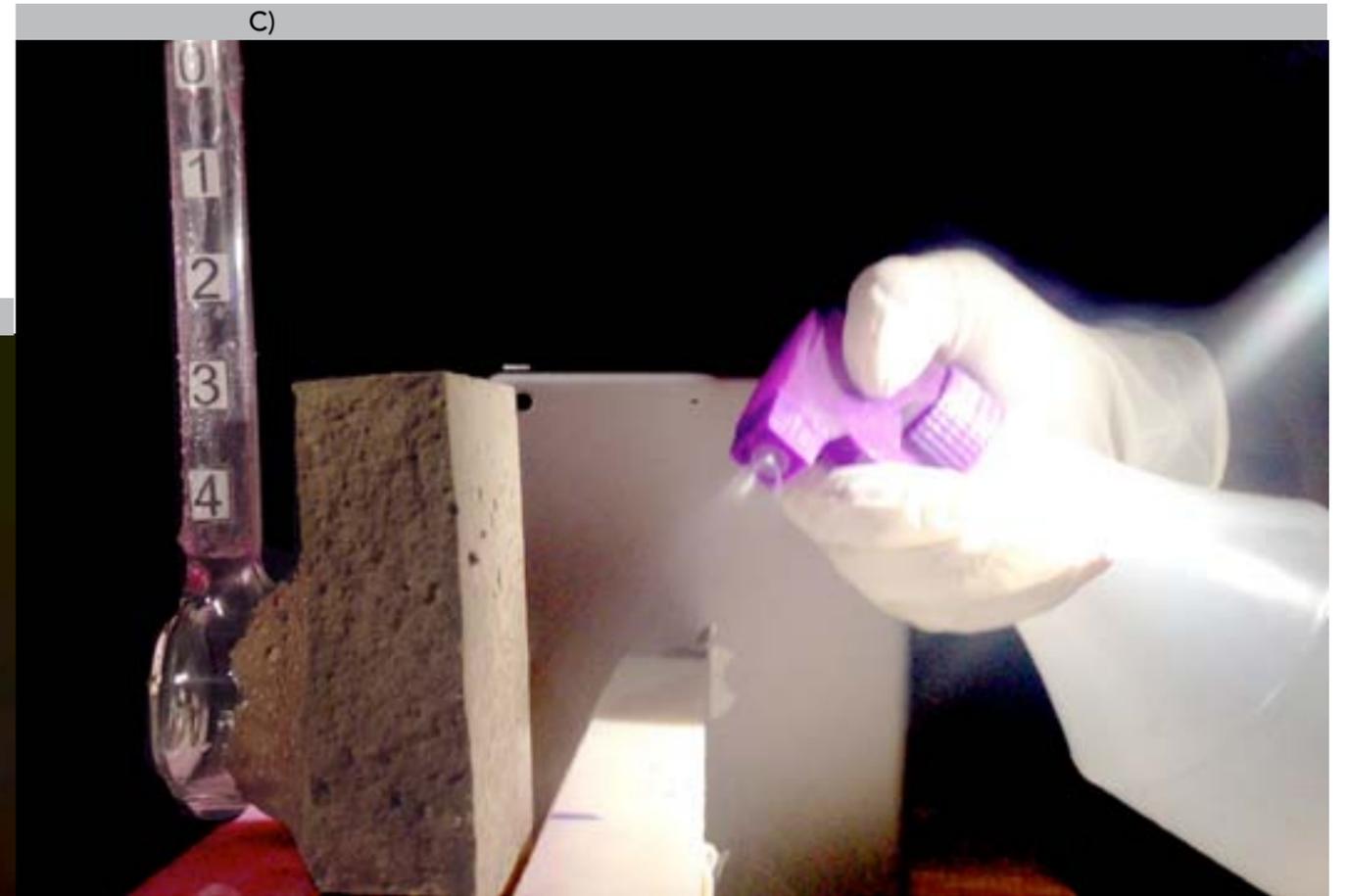


Figura 79. c) preparación de superficie para condición inicial húmeda.

El procesamiento de datos se hizo registrando el tiempo de absorción de los 4 mL del tubo Karsten. Las imágenes de las cámaras se seleccionaron para tener un seguimiento representativo del transporte de agua en cada

probeta, se registró la erosión, distancia del frente de mojado y el tiempo que tardó en observarse la humedad en el extremo opuesto al tubo Karsten.

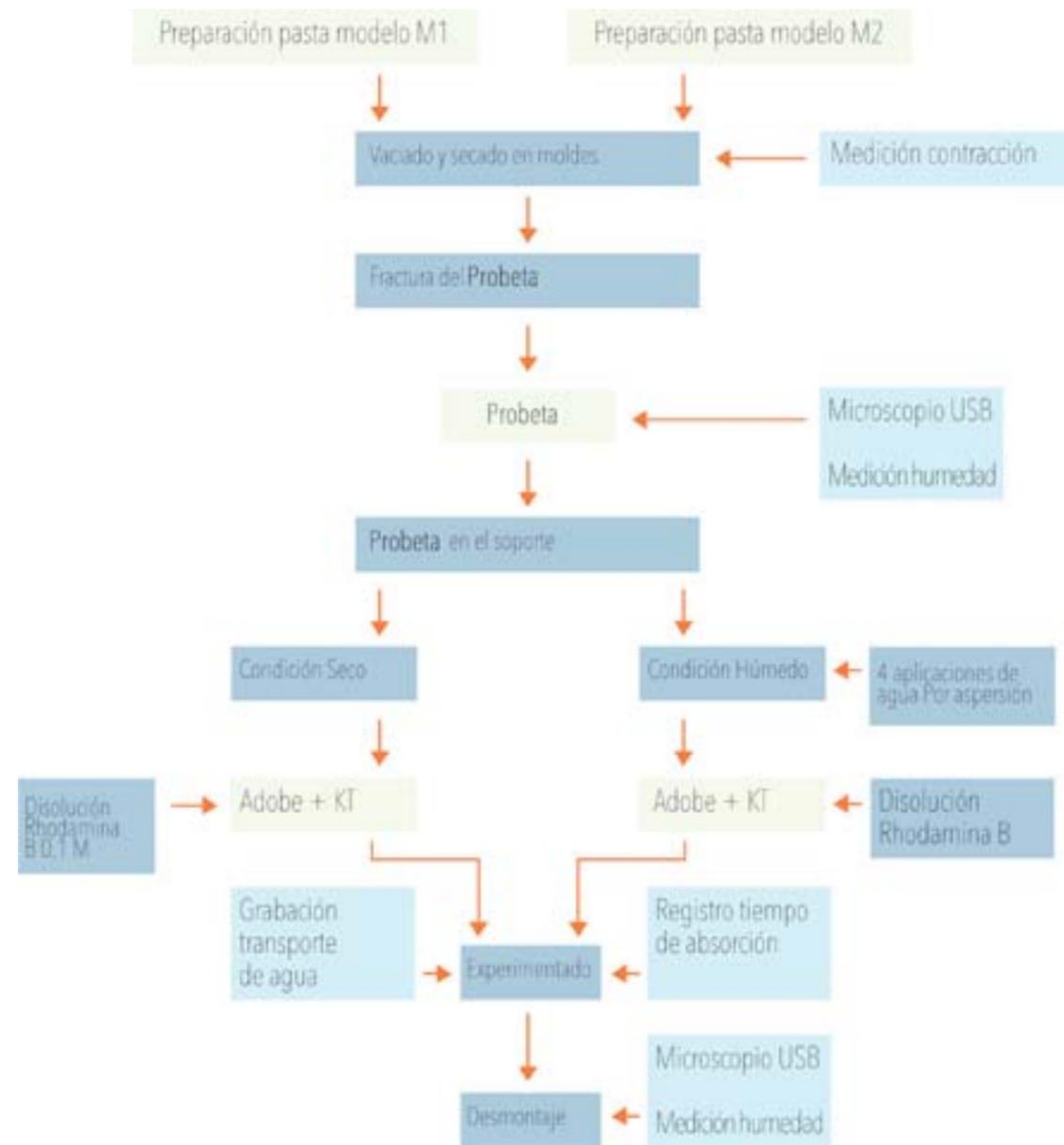


Figura 80. Diagrama de metodología general de análisis.

RESULTADOS

El procesamiento de datos se hizo registrando el tiempo de absorción de los 4 mL del tubo Karsten. Las imágenes de las cámaras se seleccionaron para tener un seguimiento representativo del transporte de agua en cada

probeta, se registró la erosión, distancia del frente de mojado y el tiempo que tardó en observarse la humedad en el extremo opuesto al tubo Karsten.

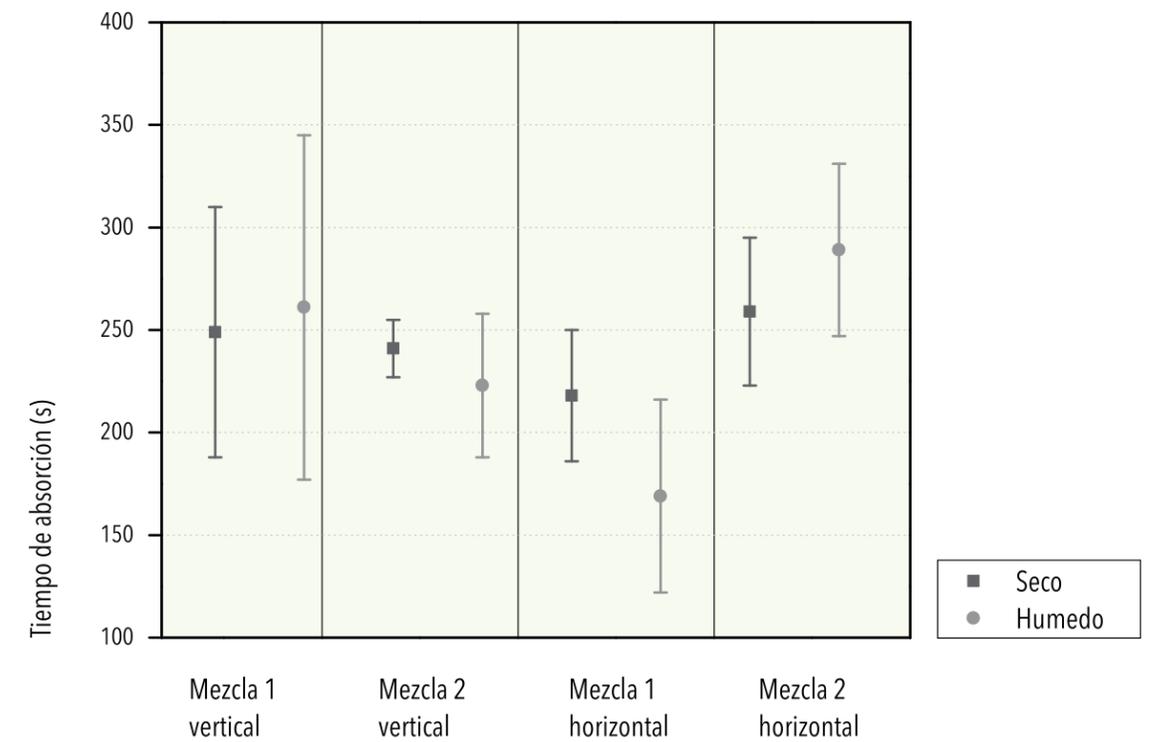


Figura 81. Comparación del método de absorción de tubo Karsten para las probetas.

La condición húmeda cambió la velocidad de absorción para la mezcla 1 disminuyendo el tiempo de absorción y para la mezcla 2 aumentó el tiempo de absorción, con respecto a las condiciones en seco. Sin embargo las velocidades de absorción están en un intervalo de 200 a 300 segundos para todas las variables consideradas.

El porcentaje de contracción de los adobes en ambas mezclas fue de 4% en todas las direcciones, con mayor cantidad de grietas en superficie en la mezcla 1 como se estableció en el capítulo 5. Los cambios principales se observaron debido a la geometría, por tanto los siguientes resultados se presentarán por geometría para ambas mezclas.

GEOMETRÍA TUBO KARSTEN VERTICAL

El tiempo de absorción fue similar para ambas mezclas en las diferentes condiciones iniciales. Las medidas de humedad en superficie cambiaron pocas unidades en el frente después del experimento; los cambios más drásticos en la humedad fueron en la parte posterior indicando que en el momento de tomar las medidas el frente ya estaba secándose. El agua se transmitió hasta la parte

posterior de las probetas y la diferencia en el tiempo que tardó en observarse la mancha de mojado en esta zona fue en promedio de 300 s para todos las probetas excepto para la mezcla 1 en condiciones iniciales húmedo. Los valores finales de humedad posterior fue mayor en las probetas en condiciones iniciales húmedo (Tabla 28).

MEZCLA	Condición inicial	1-BAJO CONTENIDO DE MATERIAL FINO		2-CONTENIDO ORIGINAL DE MATERIAL FINO	
		Seco	Húmedo	Seco	Húmedo
Infiltración del volumen de agua	Coficiente a	0.09±0.06	0.05±0.02	0.02±0.01	0.03±0.01
	Exponente b	0.75±0.12	0.80±0.02	0.97±0.04	0.92±0.05
Distancia de infiltración en el adobe	Coficiente a	0.06±0.07	0.39±0.10	0.003±0.001	0.002±0.004
	Exponente b	1.97±0.2	1.12±0.09	2.83±0.16	3.63±0.19

Tabla 28. Resultados para el experimento en geometría tubo Karsten vertical.

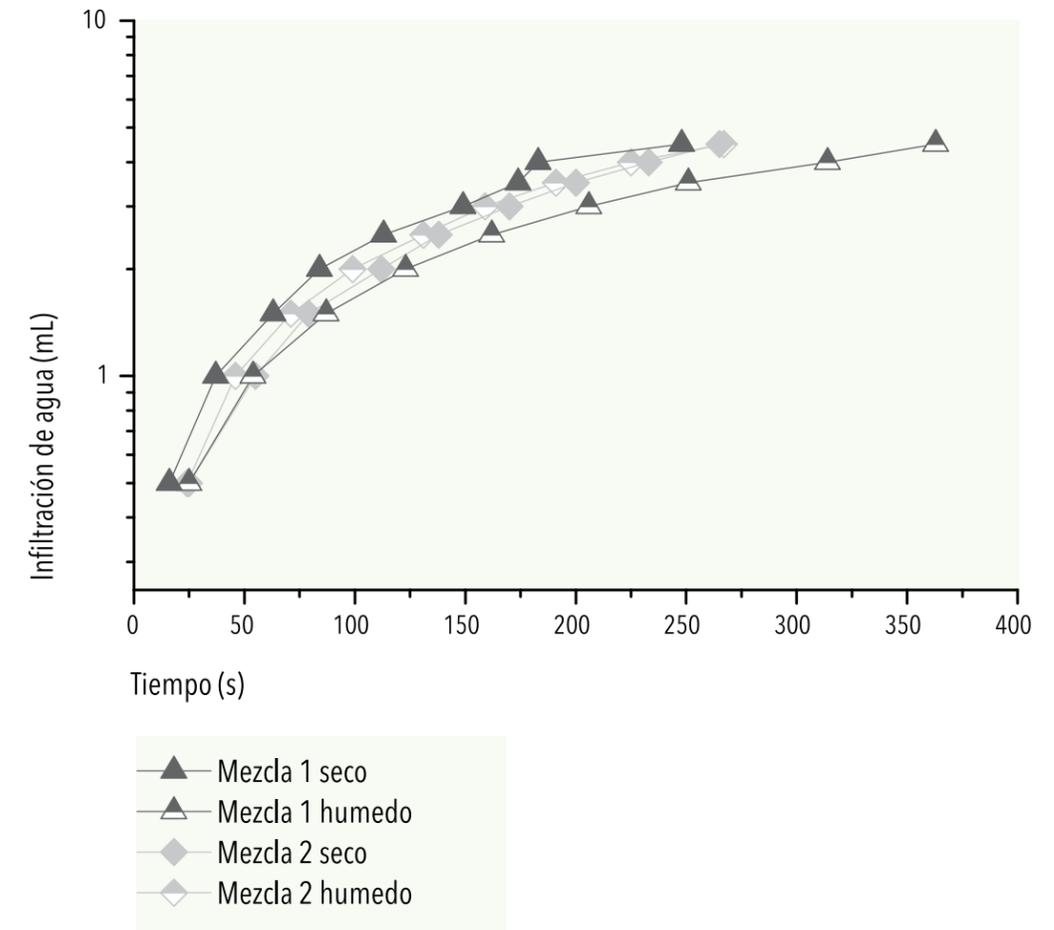


Figura 82. Gráfica de volumen de infiltración en geometría vertical.

En ingeniería se emplea una ecuación empírica para modelar la infiltración de agua en el suelo (ecuación 3). Donde I es la cantidad de agua que se infiltra en el suelo,

t es el tiempo, a y b son parámetros que dependen de las propiedades del suelo [29].

$$I = a t^b$$

(ec.3)

El coeficiente a está relacionado con la velocidad inicial de la infiltración, y por tanto depende de la estructura y de la condición del suelo en el momento en que se aplica el agua. Un valor de a grande (cercano a 1) si el suelo tiene grietas y poros grandes. El exponente b se relaciona con la estabilidad estructural del suelo; un valor pequeño de b (cercano a cero) indica que la estructura del suelo no es estable y la velocidad de infiltración se reduce debido a la destrucción de la estructura. Los sue-

los que son estables tienen exponentes b mayores a 0.6 y pueden aproximarse a 1.0, este parámetro depende además de la geometría del flujo [29].

Los datos de infiltración por volumen de agua de la **Figura 82** y los datos de la distancia de infiltración presentados en la **Figura 83** se ajustaron a esta ecuación empírica y se presentan los valores obtenidos para el coeficiente a y el exponente b en la **Tabla 29**.

MEZCLA	1-BAJO CONTENIDO DE MATERIAL FINO		2-CONTENIDO ORIGINAL DE MATERIAL FINO	
	Seco	Húmedo	Seco	Húmedo
Condición inicial	Seco	Húmedo	Seco	Húmedo
Humedad inicial frente (u.a.)	64±3	54±7	63±3	71±4
Humedad final frente (u.a.)	67±6	61±4	66±3	71±4
Humedad inicial posterior (u.a.)	65±1	66±2	63±5	65±4
Humedad final posterior (u.a.)	72±3	85±6	79±9	86±5
Tiempo de absorción KT (s)	249±61	261±8	241±14	223±35
Tiempo de perfil de mojado posterior (s)	377±48	827±32	309±6	322±8

Tabla 29. Coeficientes de la ecuación de infiltración para geometría Karsten vertical.

Los valores en la **Tabla 29** indican que las probetas no tienen grietas o poros grandes, sin embargo, los coeficientes de la mezcla 1 son un poco mayores que los de la mezcla 2, esto es consistente con la distribución granulométrica de las mezclas. Los valores del exponente b son cercanos o mayores a 1, por tanto indican que el suelo es estable. El valor de b en la mezcla 2 es mayor que en la mezcla 1.

El avance del frente de mojado representado en la **Figura 83** muestra que el avance es constante en la mezcla 2,

mientras que en la mezcla 1 en húmedo en un tiempo corto la velocidad de infiltración disminuye, este comportamiento no ocurre en la condición seca.

Por tanto, se observa que la distribución granulométrica de las probetas es relevante para el transporte de agua dentro de ellas y que la condición inicial de seco o húmedo puede o no ser relevante dependiendo de la granulometría de los adobes.

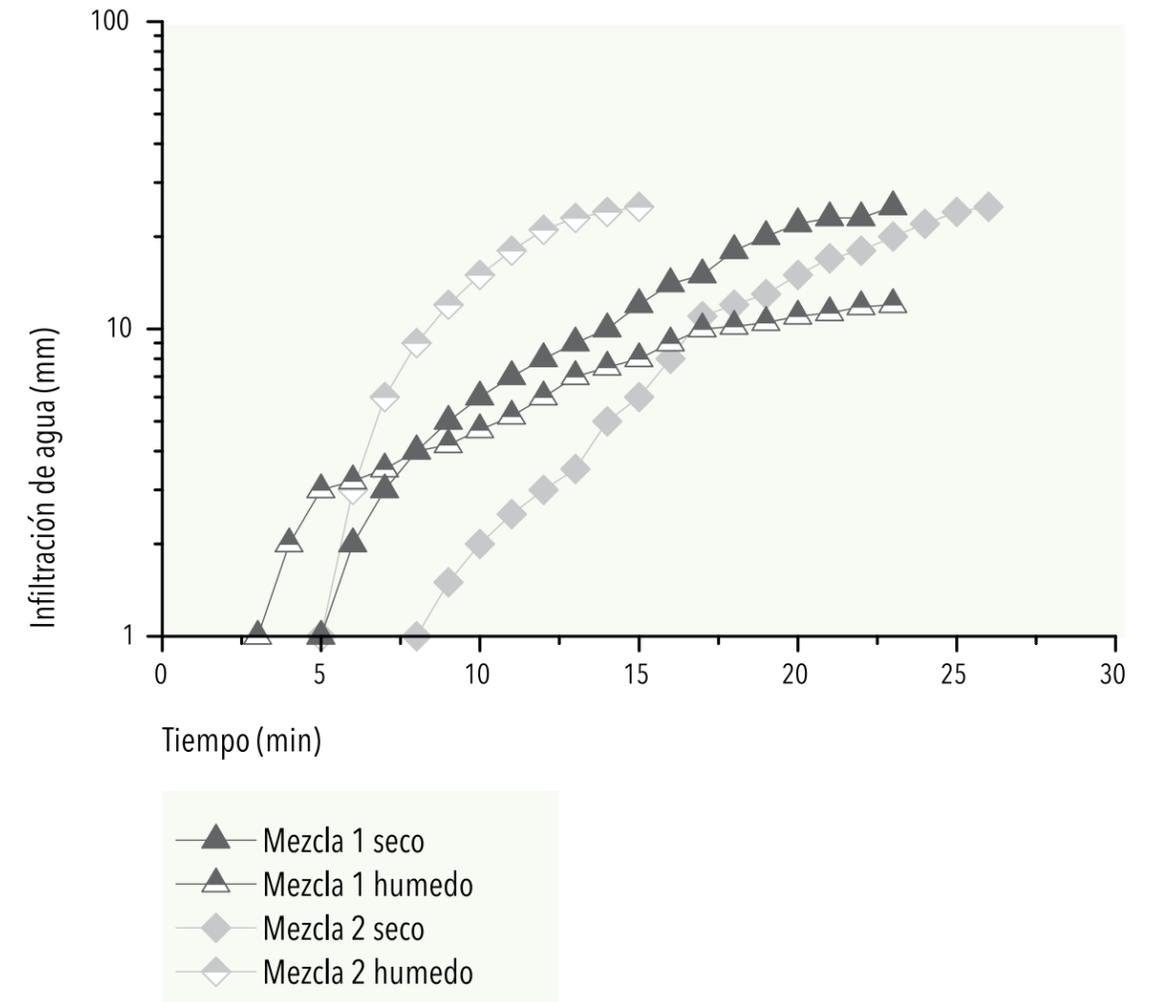


Figura 83. Gráfica de profundidad de infiltración en geometría Karsten vertical.

En la **Figura 84** y **Figura 85** se observa el frente de mojado en ambas caras laterales de la probeta así como en la cara frontal donde está colocado el KT, por la distribución de la tinta se determina que la dirección de las líneas de

flujo van del centro hacia el exterior. En la figura también es posible observar restos de la tierra dentro del tubo debido a la erosión.

En la **Figura 85** se muestra la erosión causada por el contacto con el agua. En la probeta en condición seca fue más agresiva la erosión dejando gran parte en el tubo, sin embargo por el perfil se observa que la erosión es en el inicio del contacto, estabilizándose

posteriormente. La probeta previamente humedecida se observa que la erosión no fue agresiva inicialmente sino que fue lenta y homogénea creando un patrón de erosión circular no profundo.



Figura 84. imágenes finales del experimento donde se observa el frente de mojado, así como la erosión superficial en la zona de contacto con el agua en geometría tubo Karsten vertical. A) experimento en seco, b) experimento en húmedo.



Figura 85. Imágenes finales del experimento donde se observa la erosión superficial en la zona de contacto con el agua en geometría tubo Karsten vertical. A) experimento en seco, b) experimento en húmedo.

En la **Figura 86** se presentan las micrografías de las superficies antes y después del experimento, en ellas es posible observar con mayor detalle el cambio en la superficie por la erosión. En la mezcla 1 en seco se observa que se separan los granos por el agua y se elimi-

nó el material fino que unía los granos destruyendo la estructura; mientras que en el húmedo no se eliminó este material y se fue humectando la superficie gradualmente en capas, causando micro fracturas y micro exfoliaciones.

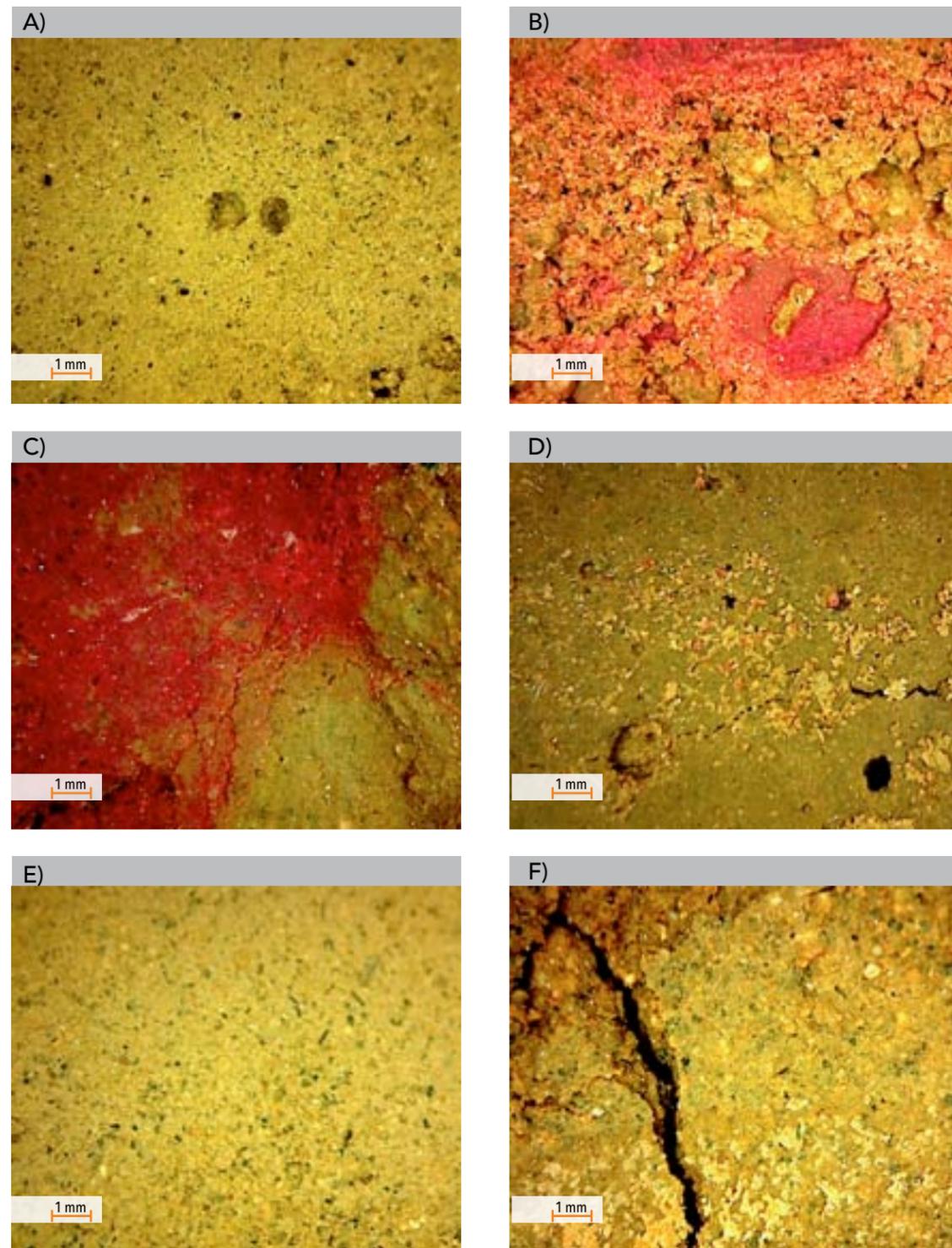
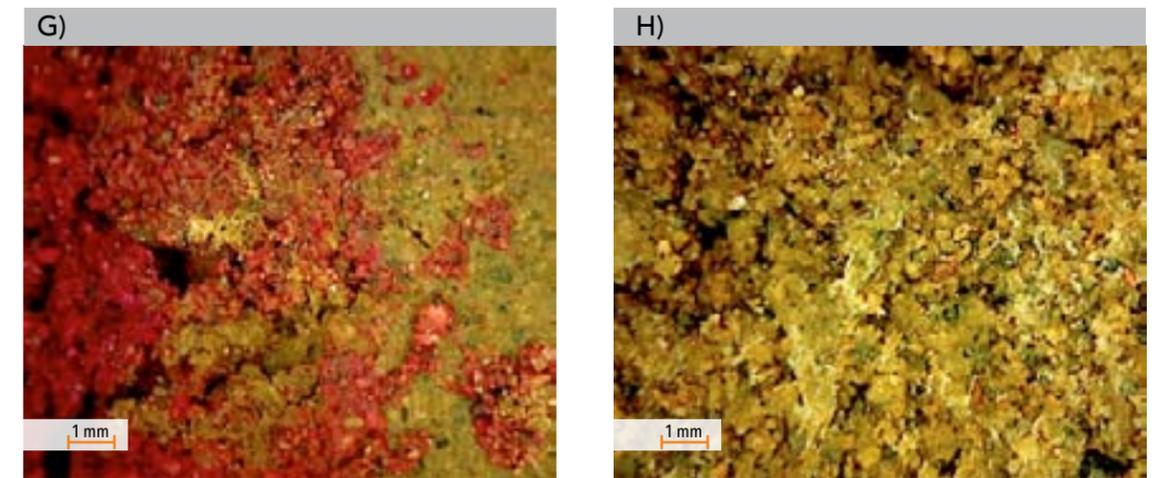


Figura 86. Imágenes de microscopía de la superficie de las probetas en geometría tubo Karsten vertical. Mezcla 1 a) antes de experimento. Después del experimento b) en seco, c y d) en húmedo. Mezcla 2 e) antes de experimento. Después del experimento f) en seco.



Continuación Figura 86. Imágenes de microscopía de la superficie de las probetas en geometría tubo Karsten vertical. Mezcla 1 g y h) en húmedo.

En la mezcla 2 se observó tanto en seco como en húmedo que la eliminación del material fino fue poca en comparación con la mezcla 1 y no se destruyó la estructura del suelo sino que se fue humectando homogéneamente. Se observaron nuevamente micro fracturas y micro exfoliaciones debido a este proceso.

En el anexo B se presentan una secuencia representativa de imágenes de los experimentos en geometría de tubo Karsten vertical donde se puede observar el proceso de erosión que ocurre desde el inicio del experimento así como el transporte de agua en las cuatro caras de la probeta.

GEOMETRÍA TUBO KARSTEN HORIZONTAL

El tiempo de absorción para la mezcla 1 en condición húmedo fue menor que en la condición seca, mientras que en la mezcla 2 en la misma condición fue mayor el tiempo, sin embargo considerando todos los experimentos realizados el cambio en ambas condiciones para la mezcla 2 no es significativo. Las medidas de humedad en superficie cambiaron tanto en la parte superior como en la parte inferior de la probeta. Las medidas de humedad fueron homogéneas en ambas superficies y las

unidades registradas para la parte inferior fueron de 85 en promedio y es más alta que las registradas en la geometría Karsten vertical.

El tiempo de observación del perfil de mojado en la cara inferior fue similar para todos los experimentos, el cambio más significativo fue en la mezcla 1 en húmedo nuevamente (Tabla 30).

MEZCLA	1-BAJO CONTENIDO DE MATERIAL FINO		2-CONTENIDO ORIGINAL DE MATERIAL FINO	
	Seco	Húmedo	Seco	Húmedo
Condición inicial				
Humedad inicial superior (u.a.)	60±8	64±7	70±4	70±8
Humedad final superior (u.a.)	79±8	74±2	76±4	76±7
Humedad inicial inferior (u.a.)	69±4	69±2	68±8	63±8
Humedad final inferior (u.a.)	80±5	85±5	84±5	83±4
Tiempo de absorción KI (s)	218±32	169±47	259±36	289±42
Tiempo de perfil de mojado inferior (s)	333±65	430±71	330±42	380±92

Tabla 30. Resultados para el experimento en geometría tubo Karsten horizontal

Los datos de infiltración por volumen de agua y de la distancia de infiltración presentados en la Figura 87 y Figura 88 se ajustaron a la ecuación 3. Los valores obtenidos para el coeficiente a y el exponente b en la

Tabla 31. Se observa que en la geometría Karsten horizontal fue homogénea la infiltración del agua.

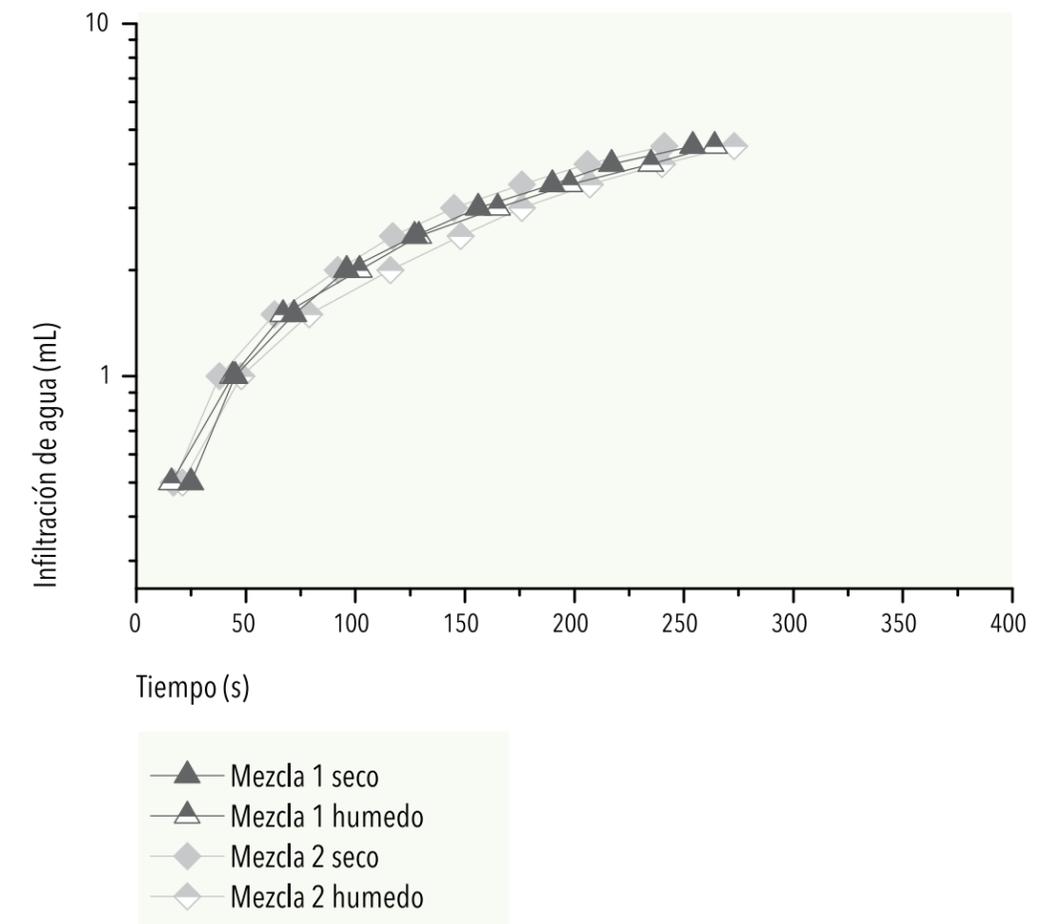


Figura 87. Gráfica de volumen de infiltración en geometría tubo Karsten horizontal.

Los valores de a en la ecuación 3 presentados en la **Tabla 31** indican que las probetas no tienen grietas o poros grandes, sin embargo, los coeficientes de la mezcla 1 son un poco mayores que los de la mezcla 2, esto es consistente con la distribución granulométrica de las mezclas. Los valores del exponente son cercanos o

mayores a 1, por tanto indican que el suelo es estable. El valor de b en condición seca es mayor en la mezcla 1 que en la mezcla 2, mientras que en la condición inicial húmeda es mayor en la mezcla 2. Estos resultados difieren a los observados en la geometría tubo Karsten vertical.

MEZCLA	Condición inicial	1-BAJO CONTENIDO DE MATERIAL FINO		2-CONTENIDO ORIGINAL DE MATERIAL FINO	
		Seco	Húmedo	Seco	Húmedo
Infiltración del volumen de agua	Coficiente a	0.03 ± 0.001	0.06 ± 0.01	0.05 ± 0.02	0.04 ± 0.01
	Exponente b	0.88 ± 0.07	0.82 ± 0.03	0.87 ± 0.03	0.81 ± 0.03
Distancia de infiltración en el adobe	Coficiente a	0.04 ± 0.03	0.006 ± 0.003	0.15 ± 0.09	0.0004 ± 0.0005
	Exponente b	2.04 ± 0.06	2.98 ± 0.09	1.82 ± 0.11	3.75 ± 0.15

Tabla 31. Coeficientes de la ecuación de infiltración para geometría tubo Karsten horizontal.

En esta geometría el avance del frente de mojado varía dependiendo de las condiciones de inicio y de la mezcla. En la **Figura 88** se observa que la mezcla 1 en condición inicial seca tiene un periodo donde no avanza el frente a diferencia de la condición húmeda donde el avance es constante, mientras que en la mezcla 2

el avance es más lento cuando está en condiciones de humedad.

Por tanto, en esta geometría tanto la distribución granulométrica como la condición son relevantes en el transporte de agua.

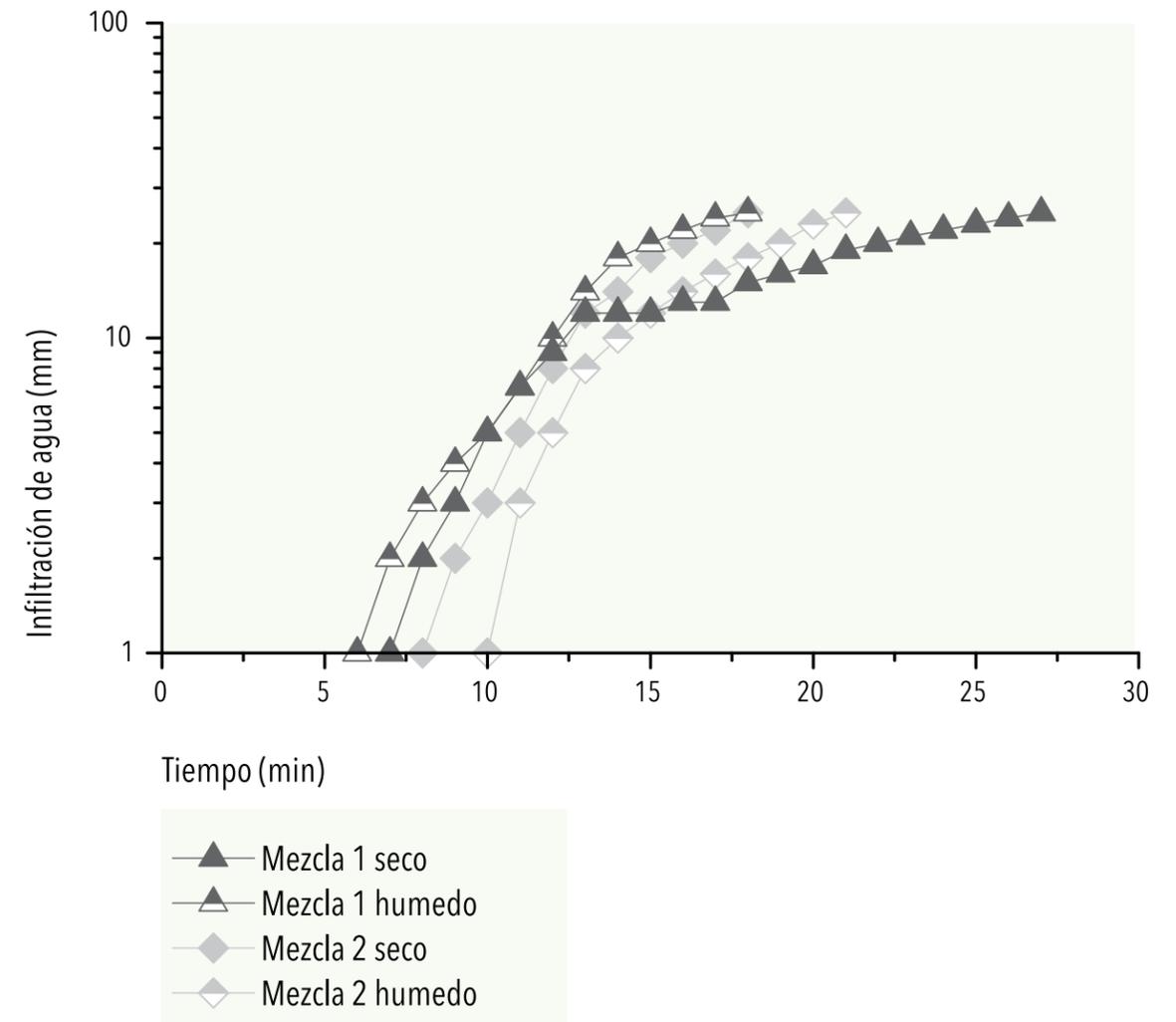


Figura 88. Gráfica de profundidad de infiltración en geometría tubo Karsten horizontal.

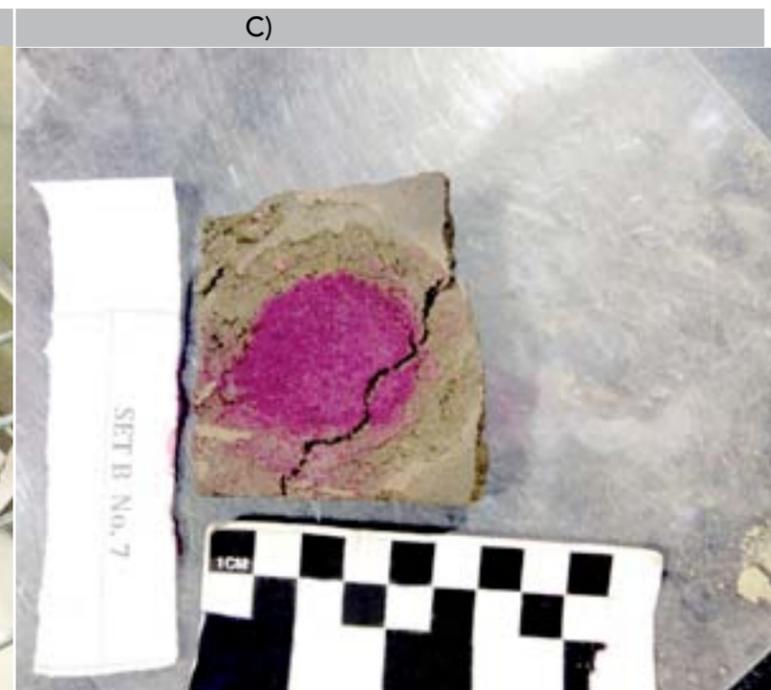
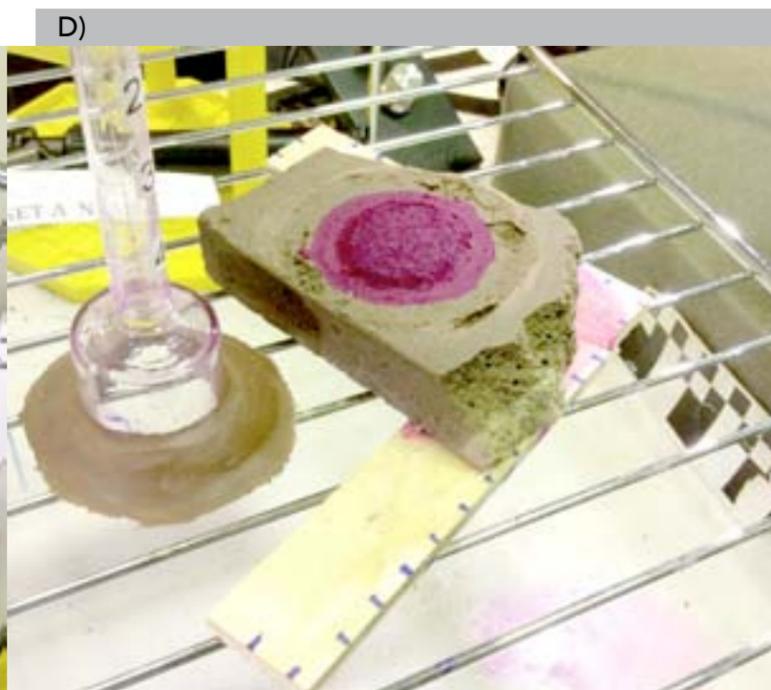
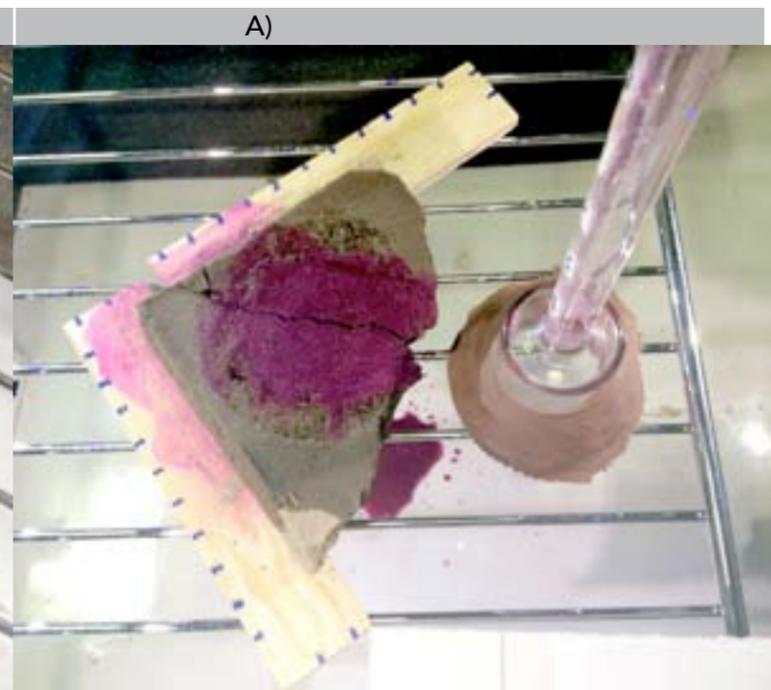
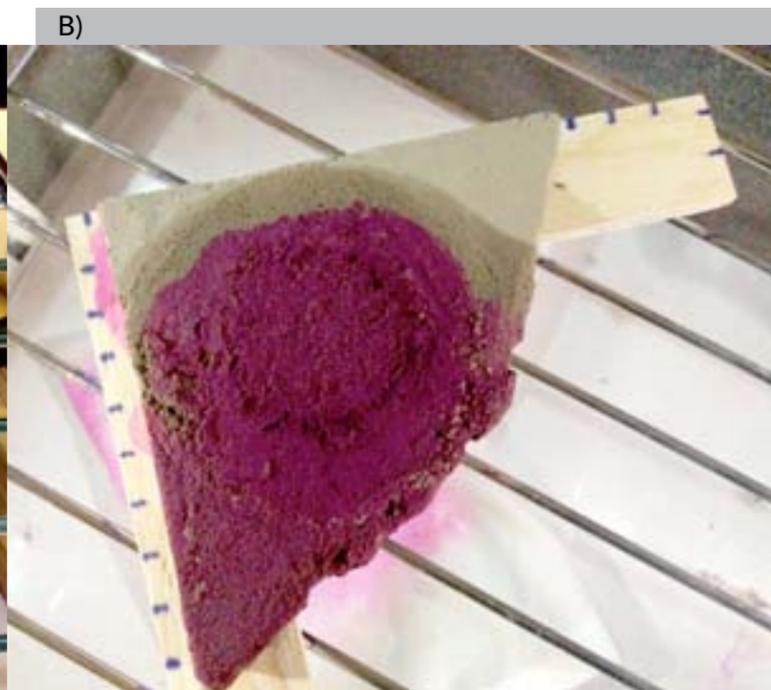
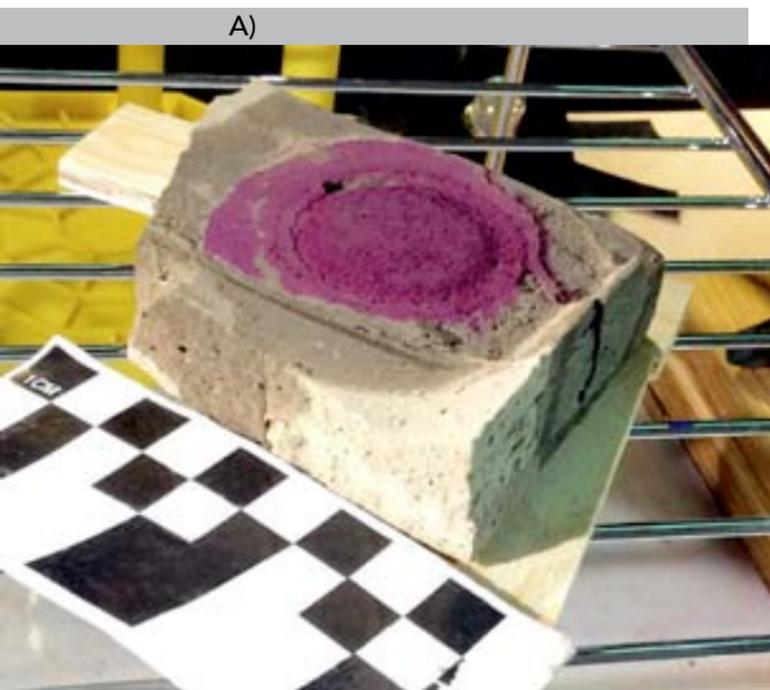


Figura 89. Imágenes finales del experimento donde se observa la erosión superficial en la zona de contacto con el agua en geometría tubo Karsten horizontal. a) y b) experimento en seco, c) y d) experimento en húmedo.

Figura 90. Imágenes finales del experimento donde se observa la erosión superficial en la zona de contacto con el agua en geometría tubo Karsten horizontal. a) y b) experimento en seco, c) y d) experimento en húmedo

En este caso la erosión por el agua fue en círculos concéntricos conforme fue avanzando el frente del agua. La erosión en el caso del material seco fue mayor que en el material húmedo (Figura 89), sin embargo en ambos casos, durante el experimento se formó una fractura a la mitad de la probeta que causó que el agua que quedaba se escurriera, esta fractura ocurre de un extremo a

otro tanto transversalmente como longitudinalmente. Esto se observa en la Figura 90.

El colapso de la probeta por la fractura para la condición seca ocurrió después de un período más largo que en el caso húmedo, siendo en este caso más estable la mezcla 2, con un menor número de colapsos que la mezcla 1.

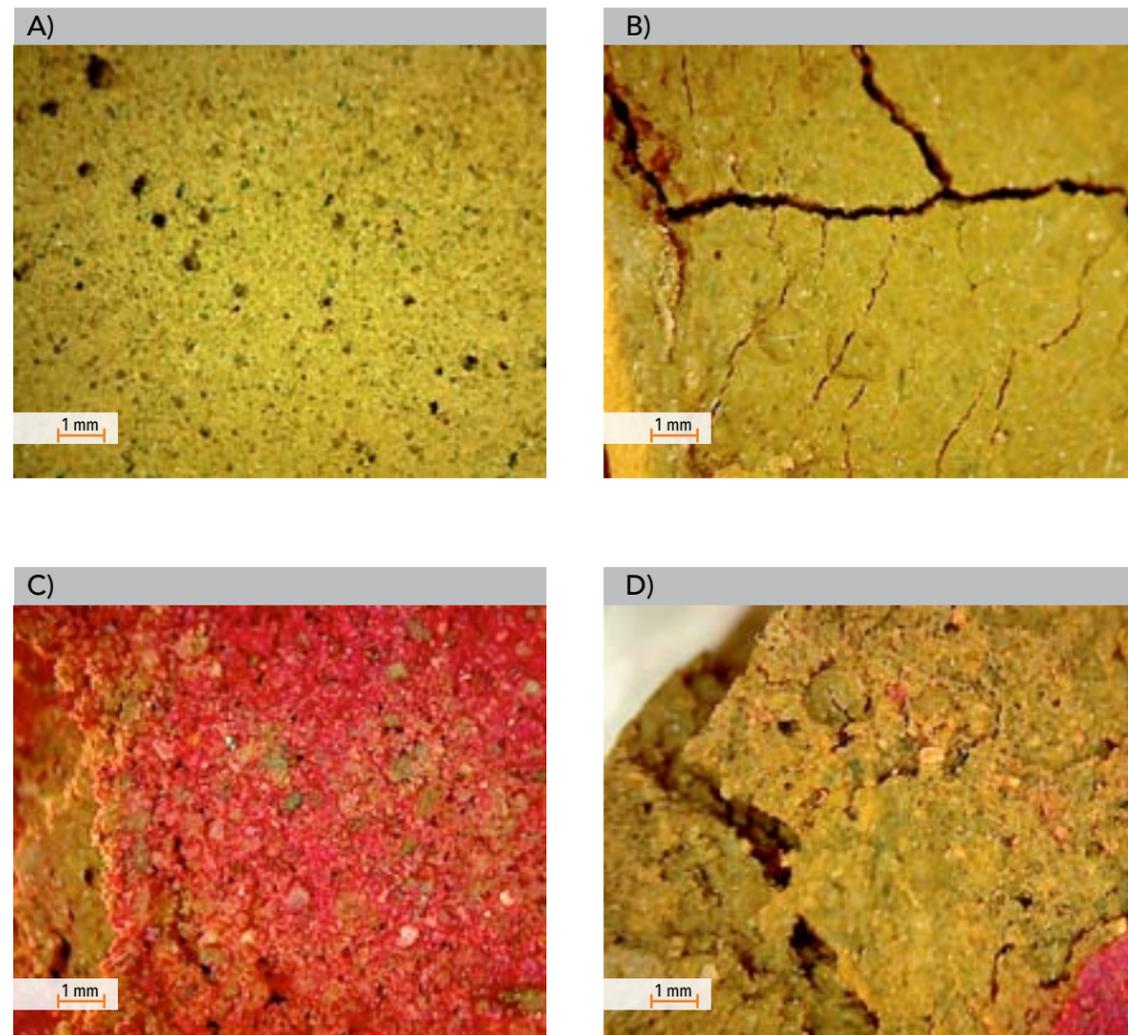


Figura 91. Imágenes de microscopía de la superficie de las probetas de la mezcla 1 en geometría tubo Karsten horizontal. a) antes de experimento. Después del experimento b) y c) en seco, d) en húmedo.

En la Figura 91 se observan las micro fracturas causadas por el agua y la superficie después del experimento para la mezcla 1 se observa que el material fino no se arrastró y que hay micro exfoliaciones para ambas condiciones iniciales.

En la mezcla 2 (Figura 92), se observan las micro exfoliaciones para la condición seca y además la pérdida de material fino. Mientras que para la condición inicial húmeda se observan micro fracturas y no se observa una pérdida significativa de material fino.

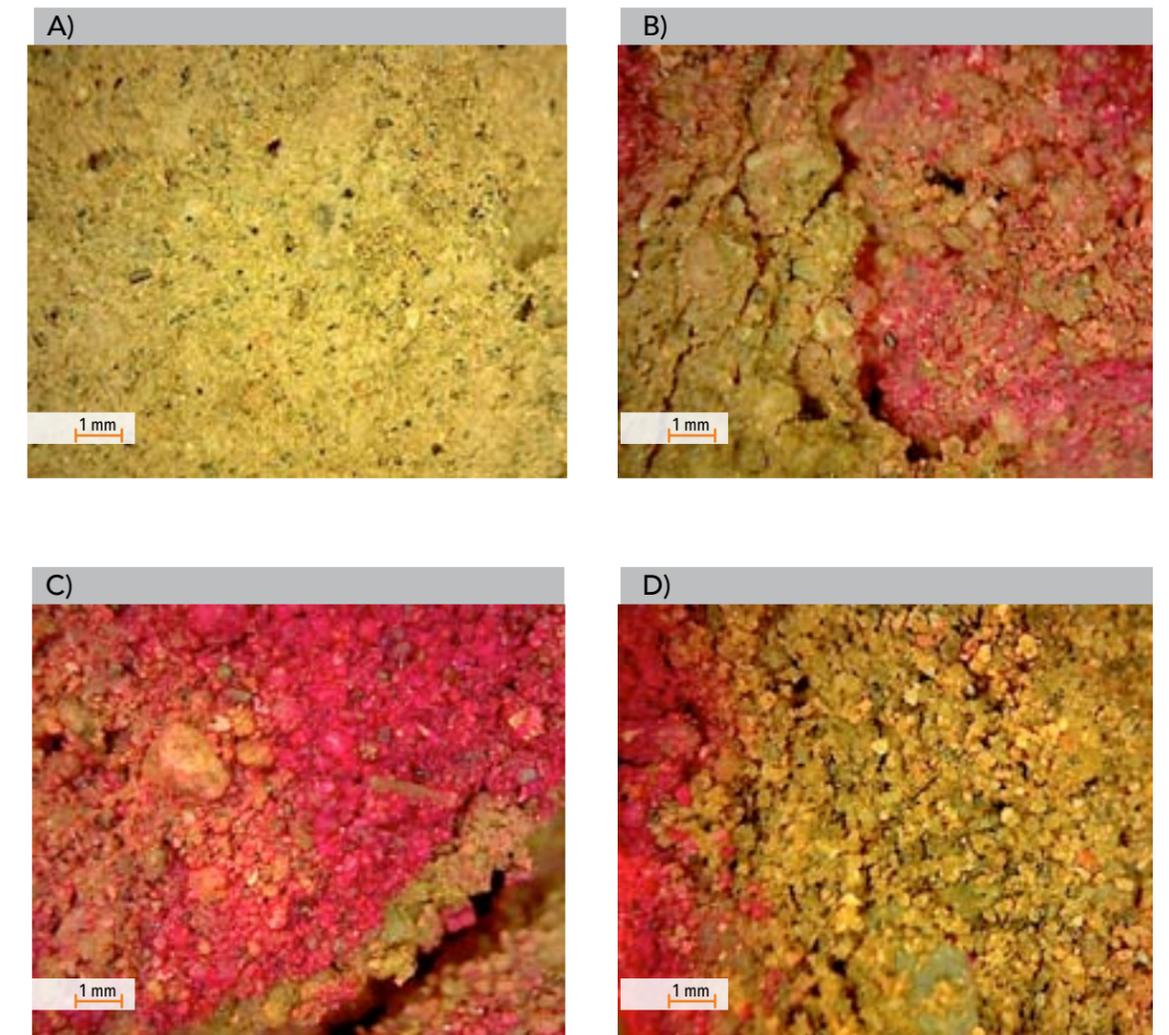
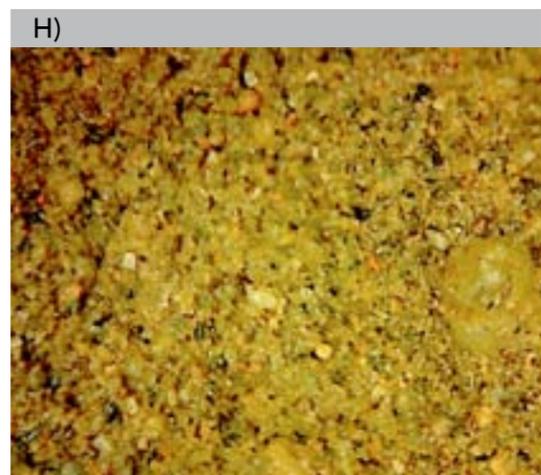
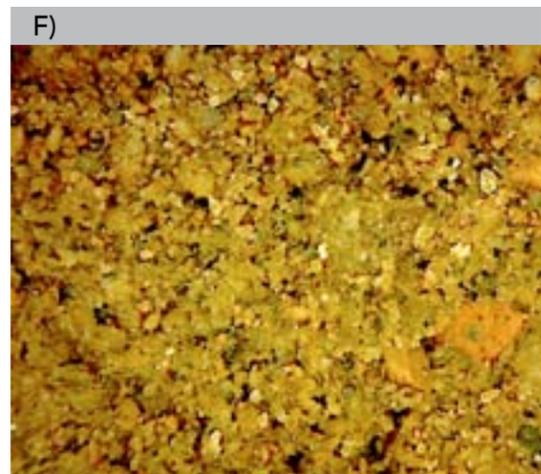
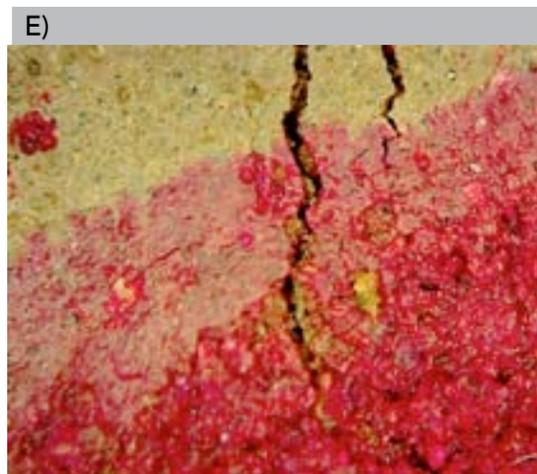


Figura 92. Imágenes de microscopía de la superficie de las probetas de la mezcla 2 en geometría tubo Karsten horizontal. A) antes de experimento. Después del experimento b, c y d) en seco.



Continuación Figura 92. Imágenes de microscopía de la superficie de las probetas de la mezcla 2 en geometría tubo Karsten horizontal. e, f, g y h) en húmedo.

En el anexo A se presenta una secuencia representativa de imágenes de los experimentos en geometría vertical donde se puede observar el proceso de erosión

que ocurre desde el inicio del experimento así como el transporte de agua en las cuatro caras de la probeta.

DISCUSIÓN

En general se observó que de las variables estudiadas la geometría del tubo Karsten (que determina la dirección del flujo) fue la más importante puesto que definió los tiempos de absorción del KT y en la geometría tubo Karsten horizontal generó fracturas completas antes de que se absorbiera toda el agua, mientras que en la geometría tubo Karsten vertical la erosión de la superficie fue significativa pero sin fracturar estructuralmente.

Esto se explica debido a que el suelo seco ejerce una gran presión cuando se está humedeciendo y en la geometría horizontal el peso es fundamental estructuralmente. El proceso de hinchamiento de los suelos se define como el fenómeno que ocurre cuando aumenta el volumen de un sólido y disminuye su cohesión, mientras éste absorbe un líquido sin perder su homogeneidad aparente. Los factores que influyen en el hinchamiento son: el tipo de arcilla, arena superficial, densidad de carga superficial, cationes y aniones asociados a la arcilla, materia orgánica, sesquióxidos y agua entre las capas de arcilla [29].

Sin embargo, este fenómeno puede ser menos drástico en la geometría vertical donde las fuerzas de capilaridad que resultan de la interfase aire-agua, producen una atracción entre partículas que podrían dar una cierta resistencia al hinchamiento. Así en los suelos expandibles las fuerzas repulsivas se adsor-

ción y de intercapas pueden ser más grandes que las fuerzas de capilaridad. Ya que estas fuerzas repulsivas son resultado de ambas adsorción e interacción de la doble capa con el agua, y son balanceadas a cierto nivel por fuerzas de capilaridad, el efecto neto está relacionado como la afinidad del suelo con el agua [29].

Se considera que los suelos arenosos con partículas grandes tendrán espacios porosos grandes y menos poros de tamaño pequeño que un suelo arcilloso constituido de partículas finas, indicando una relación entre el tamaño de poro y el contenido de humedad. Estas dos características están asociadas con dos interfases importantes del suelo [29]:

- Interfase sólido-líquido que ocurre en donde las partículas del suelo y las del agua se ponen en contacto
- Interfase aire-agua que ocurre en donde la disolución del suelo se pone en contacto con el aire del mismo.

Esta relación se observa de manera específica en las medidas de humedad superficial tomadas antes y después del experimento, en las cuales el contenido de humedad en todos los casos fue menor para la mezcla 1 en comparación con la mezcla 2.

LA ESTRUCTURA DEL SUELO Y EROSIÓN DE LOS ADOBES

El término estructura de suelo se refiere morfológicamente a la disposición de las partículas elementales (arena, limo y arcilla) que forman partículas compuestas, separadas de las contiguas y que tienen propiedades diferentes de las de una masa igual de partículas elementales sin agregación [29].

Una propiedad importante de la estructura del suelo es la capacidad que tienen los granos de retener su forma cuando se humedecen y de permitir el paso del agua a través del suelo. A esta propiedad se le llama estabilidad estructural. Los granos de suelo deben tener suficiente estabilidad para que permitan el libre paso del agua y la entrada de aire conforme el agua sale [29].

Los cambios estructurales que ocurren en el suelo tienen lugar con la humectación inicial y pueden manifestarse simultáneamente por un hinchamiento rápido de los vacíos del suelo. La influencia de la humedad en la estructura la pone de manifiesto la proporción de permeabilidad intrínseca al agua, con la permeabilidad al aire. El movimiento del agua ocurre cuando hay diferencias de potencial entre diferentes puntos del sistema [29].

En los experimentos en geometría tubo Karsten vertical se observó erosión superficial desde el inicio del con-

tacto agua-probeta, estabilizándose posteriormente. Si la probeta está previamente humedecida se observó que entonces la erosión no fue agresiva, sino que fue lenta y homogénea creando un patrón de erosión circular no profundo. La estabilidad de los agregados y poros disminuye al mojar el suelo seco rápidamente, puesto que el mojado rápido también causa daño por aire atrapado en el agua que llena los poros externos antes de avanzar hacia adelante y por tanto, esta presión por aire fractura a los suelos [107].

En la geometría tubo Karsten horizontal fue muy notorio cómo las condiciones iniciales de humedad cambiaron la estabilidad de la probeta, provocando mayor erosión en seco que en húmedo. Asimismo, la pérdida de material fino ocurrió en todos los casos de la geometría vertical mientras que en la geometría horizontal se perdió sólo en la condición seca.

El hinchamiento y pérdida de la estructura de las probetas por el agua en ambas geometrías fue inicialmente por micro exfoliaciones que derivaron en micro fracturas y posteriormente como fracturas estructurales en la geometría horizontal. Por tanto, hubo un cambio en la erosión inicial o la manera en la que se hincha el suelo dependiendo de las condiciones iniciales y de la granulometría para ambas configuraciones.

SOBRE LA INFILTRACIÓN Y EL FRENTE DE MOJADO

Está reportado que el agua avanza en el suelo como un frente de humedad. Cuando la humedad llega hasta el suelo seco del frente de mojadura, la conductividad disminuye bruscamente dando la impresión de que el agua se acumula detrás del frente hasta que el suelo tiene alrededor del 80% de saturación después de lo cual se mueve bastante rápido hasta el próximo agregado o grano [29].

Si el suelo dentro del que se está infiltrando el agua estaba inicialmente húmedo, el movimiento del frente de mojadura hacia abajo es más gradual que en suelo seco. El frente de mojadura es muy pronunciado en el suelo seco [29].

En la geometría tubo Karsten vertical, el frente de mojado en la mezcla 1 tardó más tiempo en aparecer en condición inicial de humedad, mientras que en la mezcla 2 fue constante y por tanto indica que el agua se distribuyó en la probeta y continuó fluyendo. En geometría tubo Karsten horizontal, se observaron cambios de velocidad en frente de secado por granulometría y condición inicial, siendo más rápido en la mezcla 1 que en la mezcla 2 y también en condición seco, como se esperaba, debido a que la conductividad de humedad del suelo es función del número y espesor de las películas conductoras, relacionado con el potencial de humedad [29].

En la geometría tubo Karsten horizontal, el tiempo de absorción en la mezcla 1 tuvo un cambio significativo en el cual absorbió más rápido en húmedo que en seco; sin embargo, fue en esta geometría la que tardó más en observarse la mancha en la cara opuesta,

entonces, probablemente el que estén llenos los poros previamente causó que se retrasara el flujo debido a la disminución del potencial de humedad.

La infiltración y la permeabilidad están íntimamente relacionadas con el tamaño de los poros y la estabilidad de las unidades estructurales del suelo. En los suelos que tienen grietas grandes la infiltración puede ser alta inicialmente, sin embargo, la velocidad de infiltración bajará tan pronto como las grietas grandes se llenen, luego el suelo se hincha y la velocidad se puede reducir hasta un valor cercano a cero [29].

Los resultados experimentales de infiltración se ajustaron a la ecuación 3 donde para la geometría tubo Karsten vertical los valores de a muestran que no hay grietas o grandes poros, sin embargo la diferencia entre la mezcla 1 y mezcla 2 en la profundidad de infiltración es significativa, mostrando que hay menos poros en la mezcla 2 y que la condición inicial de seco o húmedo no afecta. Asimismo, en la mezcla 2 los valores de b son mayores que en la mezcla 1 mostrando que tiene una estructura más estable. Nuevamente, no se observó que se afecte por la condición inicial de seco o húmedo.

En la geometría tubo Karsten horizontal los valores de a indican que las probetas no tienen grietas o poros grandes, sin embargo, los coeficientes de la mezcla 1 son un poco mayores que los de la mezcla 2, esto es consistente con la distribución granulométrica de las mezclas. Los valores del exponente b son cercanos o mayores a 1, por tanto indican que el suelo es estable. En este caso específico el valor de b en condición seca

es mayor en la mezcla 1 que en la mezcla 2, mientras que en la condición inicial húmedo es mayor en la mezcla 2. Estos resultados coinciden con lo observado respecto a que la mezcla 2 en condición húmedo es más estable que las otras mezclas. Para este caso sí fue importante la condición inicial de humedad.

Cuando el agua se infiltra en el suelo, se llena el reservorio de humedad hasta rebasarlo en cada intervalo sucesivo de profundidad, por lo tanto la cantidad de agua que entra en un suelo dado, depende de la cantidad de agua que ese suelo puede almacenar y de la velocidad con que el exceso de agua se transmite a través del suelo húmedo, al frente de mojado en contacto con el suelo seco de abajo [29]. Estos reservorios de humedad por profundidades explican el deterioro por capas que se observó en la microscopía óptica y la razón por la cual el deterioro comienza de esta manera.

El movimiento del agua hacia la parte posterior para la mezcla 1 en geometría tubo Karsten vertical tuvo cambios en su tendencia, probablemente por la destrucción temprana de la estructura de la probeta y además, cuando está húmeda se observó que se saturó en un tiempo corto lo que previno su movimiento y por tanto, retrasó la aparición de la mancha en la cara posterior. A partir de los experimentos y la forma en la que aparece el frente de mojado en todas las caras de las probetas (Anexos A y B), se determinó que en geometría tubo

Karsten vertical las líneas de flujo atraviesan transversalmente la probeta desde el centro hacia el exterior y en geometría tubo Karsten horizontal lo hacen de la misma manera pero formando círculos concéntricos. Esto es consistente con los modelos computacionales reportados por Hendricx [8] donde calculan la absorción de agua de un ladrillo belga antiguo con un tubo Karsten en posición vertical, el patrón de flujo parece ser similar, así como los tiempos y profundidad de penetración, sin embargo es difícil comparar los resultados directamente, puesto que en este caso se están observando sólo las caras finales de las probetas, pero coinciden razonablemente con la simulación presentada en la Figura 93.

Por tanto, se observó que en geometría tubo Karsten vertical, la distribución granulométrica de los adobes fue relevante para el transporte de agua dentro de ellos y que la condición inicial de seco o húmedo puede o no ser relevante dependiendo de la granulometría. Si la granulometría cambió por el deterioro siendo más arenosa, el transporte de agua dentro de las probetas será diferencial dependiendo de si la probeta está previamente seca o húmeda. En la geometría tubo Karsten horizontal también es relevante la granulometría puesto que la mezcla 2 no sufrió pérdida de material fino y además, si el adobe estaba previamente húmedo la erosión disminuyó considerablemente y el colapso por fractura ocurrió en un tiempo más largo del experimento.

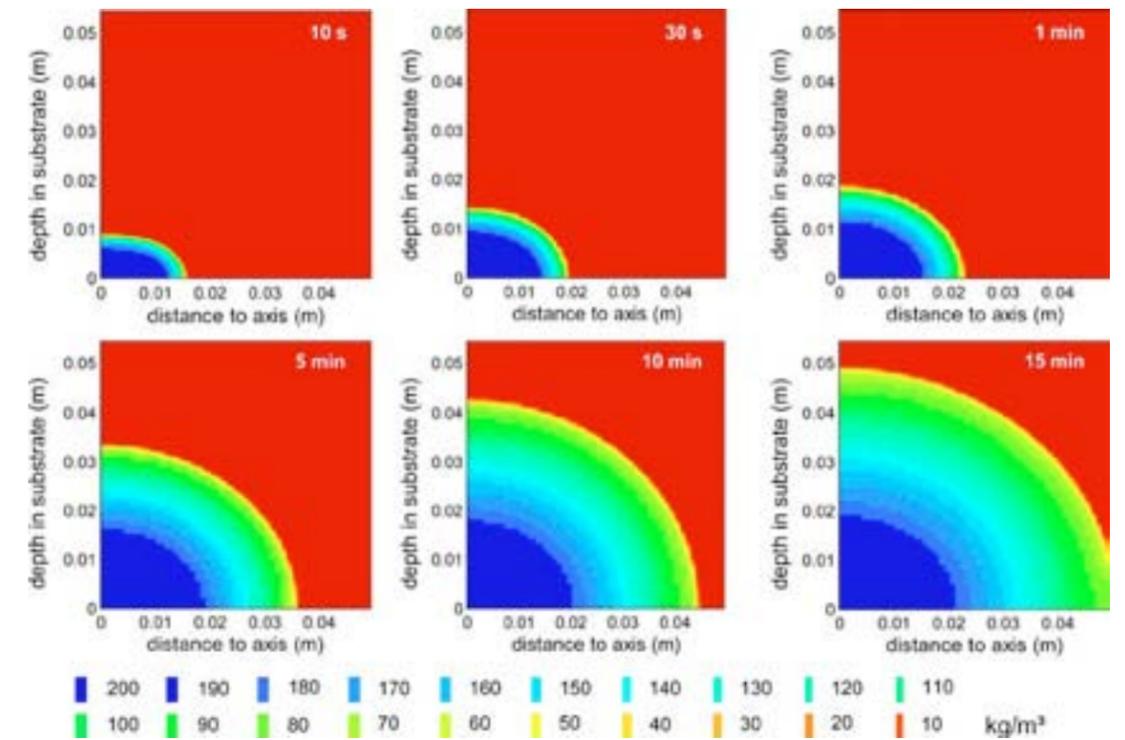


Figura 93. Resultados de la simulación realizada con el software Delphin 5, que permite simulación de transporte de calor y humedad para geometrías con simetría axial. Simulación realizada en un ladrillo belga antiguo con alta porosidad [8].

CONSIDERACIONES EXPERIMENTALES Y RECOMENDACIONES EN MATERIA DE CONSERVACIÓN

La aplicación del tubo Karsten requiere una superficie adecuada y precisión para su colocación, ya que aunque sea una prueba sencilla, la textura de la superficie

es un factor importante a considerar, puesto que si es pulverulento o muy rugoso no se puede pegar la plastilina en el material. En el caso de la posición vertical

para los adobes, si se erosiona demasiado, la pulverulencia causa el despegue del tubo y se escurre el agua antes de terminar el experimento.

En general, la pérdida de material fino no fue tan agresiva para el deterioro de las probetas realizadas con la mezcla original (mezcla 2) puesto que hay mayor cantidad de material fino que agrega las partículas grandes, sin embargo, es necesario evaluar con suficientes ciclos de humedad cuando se alcance el estado crítico de pérdida total de este material y por tanto se pierda la estructura y estabilidad.

La cantidad de agua que se infiltra en un suelo en un intervalo de tiempo es máxima al comenzar la aplicación del agua en el suelo. Después de un tiempo largo la velocidad con que el agua entra en el suelo se acerca a un valor constante conforme la curva se aproxima a una línea recta [2], como se observó en las figuras de resultados para todos los casos. La velocidad de infiltración depende de muchos factores, entre ellos: el espesor de agua empleado, la temperatura del agua y el suelo, la estructura y compactación, textura, contenido de humedad del suelo, estratificación, agregación y actividades microbianas [2].

En este experimento el modelo empírico para la infiltración fue aplicable puesto que fue un "suelo" que permaneció homogéneo durante el proceso de flujo y el contenido de agua fue la única variable del potencial del agua [2]. Sin embargo, las mismas ecuaciones no aplican si se están considerando los factores mencionados arriba, de especial importancia es la temperatura, puesto que hay un cambio en la viscosidad y tensión superficial del agua pura [2].

En el caso de la Gran Pirámide los resultados que se presentaron aquí son una primera aproximación, pero

es necesario construir otros modelos que consideren la estratificación, que en este caso serían las distintas etapas constructivas, además del sistema constructivo completo y no sólo como unidad; y puesto que está recubierta por vegetación se debe plantear en un sistema aire-agua-suelo-raíces. Otro factor que se debe de estudiar, es el cambio en las condiciones de la doble capa difusa por la presencia de sales solubles como se puede atestiguar en el túnel de Bebedores.

La conservación del suelo para fines agrícolas se da por medio de la agregación que disminuya la destrucción y el transporte del material erosionado por medio de agua o del aire y aumenten la condiciones favorables para la infiltración y percolación, de manera que la erosión y los deslaves se mantengan al mínimo [2]. Por tanto se pueden buscar estabilizantes similares a los de esta área para regular la humedad y aereación con la finalidad de mantener la estructura de los adobes.

Se confirmó que es posible modelar los adobes con pastas de distintas granulometrías y así comprender la relación de composición-microestructura-propiedades para este material de construcción. En este estudio a pesar de lo simple del modelo, se logró determinar la importancia de la dirección en la que fluye la humedad como un factor determinante para los colapsos: si el agua llega en dirección horizontal a una superficie en posición vertical entonces habrá erosión pero no colapsos inmediatos; mientras que si el agua llega en dirección vertical a una superficie en posición horizontal, entonces el peso de la tierra mojada causará colapsos antes que erosión.

Finalmente, este conocimiento se puede aplicar para fabricar nuevos adobes con propiedades mejoradas o conservar los ya existentes.

Capítulo 9

CONCLUSIONES

El estudio de los materiales que componen los adobes empleados en la construcción de la pirámide principal del centro ceremonial de la Zona Arqueológica de Cholula fue realizado a partir de una propuesta metodológica completa, que involucra diversas técnicas analíticas para abarcar los aspectos globales y específicos, así como la relevancia de los componentes inorgánicos cristalinos y amorfos. Con base en estos estudios fue posible obtener información sobre su composición que es de gran utilidad para comprender el uso de los materiales, las propiedades, la técnica de manufactura, y su comportamiento. Estos aspectos tienen una notable contribución para la toma de decisiones para la conservación de este importante monumento y las construcciones cercanas de época prehispánica y aún actual, pues la manufactura y uso de adobe está vigente en esta región y en otras regiones del país.

A partir de los análisis realizados se pudo determinar que la población de adobes estudiados tiene una composición mineralógica común: cuarzo, ópalo CT, plagioclasa, piroxeno y anfíbol, así como material amorfo compuesto por alófono, vidrio, ópalo amorfo (proveniente de diatomeas), ferrihidrita y materia orgánica. No se identificaron materiales orgánicos adicionales cuya función pudiera haber sido de aglutinante. En los suelos locales estudiados se identificaron los mismos materiales cristalinos que en los adobes, pero con va-

riaciones en el contenido de material amorfo. Se determinaron tres suelos principales por su similitud con los adobes: 1) el denominado barro cuya composición resultó ser similar a los adobes pero con bajo contenido de material amorfo y sin diatomeas, 2) el tepetate con contenido similar de material amorfo y sin diatomeas y 3) el suelo denominado arena con poco material amorfo y con diatomeas.

A partir de estas variaciones de composición en los suelos, así como los resultados de colorimetría y distribución granulométrica de los adobes, se puede afirmar que los adobes se fabricaron con mezclas de distintos suelos locales. Las diferencias observadas en color y textura de los adobes se deben a la distribución granulométrica de suelos locales de origen volcánico seleccionada pero no a variación en composición.

Los estudios que se efectuaron para evaluar algunas de las propiedades físicas de los adobes indicaron que son estables como material de construcción aunque se consideren deteriorados y no requieren de un estabilizante adicional. Se estableció que la composición de los adobes-en este caso suelos volcánicos- está directamente relacionada con las propiedades físicas medidas. En particular la fracción fina de los adobes que actúa como material cohesivo entre granos.

Se confirmó que los adobes se pueden modelar como una mezcla de materiales de distintas granulometrías, puesto que esta característica es necesaria para la cohesión del material y para sus propiedades. El resultado final está definido por la composición, distribución granulométrica y cantidad de agua que permite el cambio de una pasta más o menos fluida a una pasta seca y finalmente, a la pasta endurecida que caracteriza a los adobes.

Por lo tanto, de acuerdo con el estudio exhaustivo de la fracción fina como determinante de las propiedades de los adobes por su alto contenido de material amorfo (la cuantificación del material amorfo en los adobes fue en promedio 40%wt) y la identificación precisa del alófono en dicha fracción, se puede afirmar que el suelo volcánico de la región de Cholula permite que los adobes se puedan fabricar de manera apropiada debido a su comportamiento plástico similar al de las arcillas de estructura cristalina pero con propiedades geotécnicas notables que permiten hacer un material de construcción duradero.

Se encontró una gran similitud entre los adobes en cuanto a composición y granulometría; implicando que en época prehispánica se desarrolló una tecnología muy precisa para la fabricación de los adobes, que incluía no sólo el conocimiento de las propiedades de los suelos locales (relacionados con su composición) sino también las proporciones exactas en las que debían de ser mezclados de acuerdo a tamaños de grano específicos así como la cantidad de agua necesaria para la mezcla.

Los experimentos realizados para el transporte de agua en las probetas definieron que este fenómeno está determinado primeramente por la dirección del agua de acuerdo a la posición de la probeta y en segundo lugar por la cantidad de agua inicial que contienen. Se determinó que el factor principal de deterioro de los adobes de manera estructural es la dirección en la que fluye la fuente de agua, siendo más susceptibles a la fractura cuando el agua llega completamente per-

pendicular a la probeta (geometría horizontal del tubo Karsten) debido principalmente al peso de la tierra mojada. Las probetas fueron más resistentes si el agua se administraba de manera vertical, sin embargo aun así se erosionaban de forma significativa en la superficie. Con los experimentos anteriores, se estableció que el transporte de agua arrastra el material fino de alto contenido de alófono, cuya función es unir los granos de mayor tamaño, causando micro fracturas y micro exfoliaciones lo cual debilita a los adobes por la pérdida del material cohesivo de la superficie en contacto con el flujo de agua.

La complejidad del objeto de estudio de esta investigación como un material de construcción fabricado con suelo, el cual además es patrimonio cultural prehispánico que debe ser conservado implicó considerar seriamente el estudio de micromuestras, lo que condujo a generar propuestas metodológicas específicas para el estudio de geomateriales pertenecientes al patrimonio cultural, que frecuentemente están restringidos a la mínima o nula toma de muestra así como a análisis no destructivos.

Esta complejidad se observa en la metodología general de la tesis en la cual se consideraron técnicas instrumentales y experimentos de las áreas de ciencia de materiales, ciencias de la tierra, arquitectura y conservación del patrimonio. Sin una metodología multidisciplinaria hubiera sido complicado abordar todas las facetas que tiene el material y que son pertinentes de estudiar para generar una comprensión general de éste.

Además de la metodología general, se desarrolló una metodología específica para identificación de los materiales amorfos presentes en micromuestras. Se consideró pertinente debido a que las metodologías estandarizadas en geología para esta caracterización son análisis destructivos. La metodología propuesta puede además ser aplicada para otros materiales como cerámicas y morteros.

La metodología empleada para la cuantificación de material amorfo con el método RIR-Rietveld com-

binado con PIXE y su comparación con la técnica de resonancia magnética nuclear en estado sólido es novedosa respecto a las dos técnicas empleadas para este fin así como la convergencia de resultados en ambas técnicas lo que permite emplear ambas para dicho fin, pero considerando que son técnicas complementarias.

Este trabajo es una aportación al campo de la cristalografía que puede ser aplicada no sólo a geomateriales del patrimonio cultural sino también al estudio de las fases de hidratación de los cementos así como los aditivos empleados para mejorar sus propiedades que frecuentemente son amorfos. También se puede aplicar al estudio de ladrillos y otros materiales cuyo material amorfo esté constituido mayoritariamente con silicio.

La investigación desarrollada en la tesis tuvo el objetivo de incluir todas las dimensiones del objeto cultural estudiado: el adobe prehispánico. Sin embargo aún se puede y debe profundizar en cada aspecto con la finalidad de aportar mayor información en cada campo de conocimiento.

A partir de los resultados obtenidos se plantean aun diversas interrogantes sobre todo en el área de arqueometría y conservación. En esta investigación se identificó el alófono como un material que aglutina las partículas y brinda propiedades notables al suelo. El alófono como precursor de las arcillas minerales podría ser eliminado con medios químicos para identificar si ya está formada alguna arcilla y de esta manera servir como marcador para identificar los estratos de suelo de los que se está extrayendo el material.

Con los análisis realizados no fue posible definir si el tamaño de grano en los adobes fue obtenido en época prehispánica mezclando suelos con granulometrías definidas o modificando la granulometría de suelos seleccionados, por tanto con fines arqueométricos se podría definir esta tecnología mediante arqueología experimental.

Otra característica de los adobes que no fue posible explicar mediante la ciencia de materiales, fueron los

pequeños fragmentos de carbón que estaban en pequeña proporción pero distribuidos homogéneamente en los adobes, como hipótesis por la forma de los carbonillos, se propone que se usaron suelos que derivado de la actividad humana tenían restos de carbón, pero esto debe ser investigado y sustentado por investigaciones del área de arqueología y etnografía.

También dentro del área de la arqueometría de acuerdo a la metodología empleada para las propiedades físicas, se podría estudiar de manera comparativa por etapas constructivas de la Zona arqueológica para determinar si la tecnología tan precisa identificada en esta investigación para fabricar adobes ya estaba desarrollada cuando se inició la construcción de la Gran Pirámide o si es una tecnología posterior, o si ésta cambió de acuerdo a la temporalidad.

En materia de conservación, es necesario hacer más investigación concerniente al transporte de agua en los adobes considerando las dimensiones de los adobes originales y la manera en que su estabilidad se ve modificada por la presencia de alto contenido de sales que afectan el potencial zeta del suelo y el fenómeno de doble capa difusa. También es pertinente la evaluación de posibles materiales de conservación enfocados a disminuir el proceso de erosión por agua del material fino.

Se debe considerar que en esta investigación se estudiaron los adobes como unidad y no como sistema constructivo. Las propiedades mecánicas y de resistencia estructural en los adobes deben ser consideradas como un sistema constructivo que funciona en conjunto.

Seguramente hay una mayor cantidad de información que descubrir respecto a la tecnología prehispánica además de la fabricación del adobe en sí mismo. Al considerar el sistema constructivo son relevantes las dimensiones de los adobes, así como la forma en la que están acomodados y unidos. Esta información es de suma importancia para la arquitectura de tierra actual por la antigüedad de la Gran Pirámide y al ser arquitectura monumental que hasta esta fecha se ha

mantenido de pie considerando que se encuentra en una zona sísmica y volcánica.

La investigación desarrollada en esta tesis brinda una metodología base la cual se puede adaptar para la caracterización de los materiales empleados en arquitectura no sólo de tierra sino de otros geomateriales como morteros o cemento.

En específico, los resultados obtenidos a partir del desarrollo del método de identificación y cuantificación de material amorfo resalta la importancia de conocer estos materiales para comprender mejor las propiedades de los objetos hechos de suelo; como la metodología está desarrollada para micromuestras es posible aplicarlo en arqueología y conservación en el estudio de cerámicas y de morteros de tierra o cal, o para objetos de materia-

les orgánicos como resinas o hules, que como parte de su proceso de envejecimiento, los polímeros sufren un proceso de cristalización teniendo una mezcla de parte amorfa y cristalina. En el campo de la arquitectura de manera específica, se puede aplicar a la caracterización de cementos.

Los resultados de esta investigación son un precedente en cuanto al conocimiento de los materiales para la arquitectura de tierra actual y prehispánica, puesto que permiten vislumbrar una propuesta de conservación con el uso de materiales locales para la preparación de adobes con propiedades similares a las de los adobes prehispánicos, así como la factibilidad de generar un producto competitivo y sustentable de notables propiedades para la construcción actual en la región.

REFERENCIAS

- [1] D.R. Askeland, P. Fulay, W. Wright, *Ciencia e Ingeniería de Materiales*, 6ta ed., CENGAGE Learning, México, D.F., 2011.
- [2] M.W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, Institute of Physics Publishing, Bristol, 2003.
- [3] B. Prado, C. Duwig, C. Hidalgo, D. Gómez, H. Yee, C. Prat, et al., Characterization, functioning and classification of two volcanic soil profiles under different land uses in Central Mexico, *Geoderma*. 139 (2007) 300–313.
- [4] R. Horn, H. Taubner, M. Wuttke, T. Baumgartl, Soil physical properties related to soil structure, *Soil Tillage Res.* 30 (1994) 187–216.
- [5] Y. Wan, J. Kwong, H.G. Brandes, R.C. Jones, Influence of Amorphous Clay-Size Materials on Soil Plasticity and Shrink-Swell Behavior, *J. Geotech. Geoenvironmental Eng.* 128 (2002) 1026–1031.
- [6] B.A.J. Mehta, E.J. Hayter, W.R. Parker, R.B. Krone, A.M. Teeter, Cohesive Sediment Transport. I: Process description, *J. Hydraul. Eng.* 115 (1990) 1076–1093.
- [7] F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, Earth construction: Lessons from the past for future eco-efficient construction, *Constr. Build. Mater.* 29 (2012) 512–519.
- [8] P.G. McHenry, Adobe: como construir fácilmente, Trillas, México, D.F., 2008.
- [9] L. Cooke, *Conservation Approaches to Earthen Architecture in Archaeological Contexts*, BAR Intern, Archaeopress, Oxford, 2010.
- [10] 2009-2017 World Heritage Earthen Architecture Programme: Project Document, (2009) 7. <http://unesdoc.unesco.org/images/0021/002170/217022e.pdf> (accesado Mayo 10, 2013).
- [11] What is soil?, *Soil Sci. Soc. Am.* (2013). <https://www.soils.org/about-soils/what-is-soil> (accesado June 11, 2013).
- [12] V.T. Holliday, *Soils in Archaeological Research*, Oxford University Press, New York, 2004.
- [13] What makes soil, soil?, *Soil Sci. Soc. Am.* (2013). <https://www.soils.org/about-soils/what-is-soil/what-makes-soil> (accesado Junio 11, 2013).
- [14] L. Fernando, G. Baca, Pasado y porvenir de la arquitectura de tapia, *Bitácora Arquitect.* 22 (2011) 6–13.
- [15] G. Minke, *Building with Earth. Design and Technology of a Sustainable Architecture*, 3rd ed., Birkhäuser Verlag GmbH, Basel, 2013.
- [16] M. Dastbaz, I. Strange, S. Selkowitz, eds., *Building Sustainable Futures. Design and the Built Environment*, Springer, Cham, 2016.
- [17] UN General Assembly, 60/1. 2005 World Summit Outcome, *a/Res/60/1*. (2005) 1–38. http://data.unaids.org/Topics/UniversalAccess/worldsummitoutcome_resolution_24oct2005_en.pdf.
- [18] Circles of Sustainability The Cities Programme, Glob. Compact Cities Program. (n.d.). <http://web.archive.org/web/20130508005017/>
- [19] A. Ragheb, H. El-Shimy, G. Ragheb, Green Architecture: A Concept of Sustainability, *Procedia - Soc. Behav. Sci.* 216 (2016) 778–787. <http://citiesprogramme.com/aboutus/our-approach/circles-of-sustainability> (accesado Abril 17, 2016).
- [20] M. Mahdavinejad, A. Zia, A.N. Larki, S. Ghanavati, N. Elmi, Dilemma of green and pseudo green architecture based on LEED norms in case of developing countries, *Int. J. Sustain. Built Environ.* 3 (2014) 235–246.
- [21] H. Niroumand, J.A. Barceló Álvarez, M. Saaly, Investigation of earth building and earth architecture according to interest and involvement levels in various countries, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 1390–1397.
- [22] En el Norte de México, *Inst. Nac. Antropol. E. Hist.* (2013). <http://www.inah.gob.mx/especiales/149-en-el-norte-de-mexico> (accesado Junio 19, 2013).
- [23] Instituto Nacional de Estadística y Geografía, Censo de Población y Vivienda (2010). Panorama sociodemográfico de México, México, D.F., 2011.
- [24] Instituto Nacional de Estadística y Geografía, Características de las viviendas, Censos Población Y Vivienda. 1970 a 2010 (2011). http://www.inegi.org.mx/est/contenidos/proyectos/graficas_temas/epobla15.htm?s=est&c=2220_7 (accesado Febrero 17, 2016).
- [25] Illustrated glossary on stone deterioration patterns ICOMOS, ISCS, Champigny, 2008. http://www.icomos.org/publications/monuments_and_sites/15/pdf/Monuments_and_Sites_15_ISCS_Glossary_Stone.pdf.
- [26] INAH, Lineamientos Institucionales Generales en Materia de Conservación del Patrimonio

- Cultural INAH-NIS-0115., México,D.F., 2014. http://www.normateca.inah.gob.mx/documents/2014-12-26_15-32-30.pdf.
- [27] M. Uğuryol, F. Kulakoğlu, A preliminary study for the characterization of Kültepe's adobe soils with the purpose of providing data for conservation and archaeology, *J. Cult. Herit.* 14S (2013) e117–e124.
- [28] J.A. Calabria, W.L. Vasconcelos, A.R. Boccaccini, Microstructure and chemical degradation of adobe and clay bricks, *Ceram. Int.* 35 (2009) 665–671.
- [29] S.A. Gavande, Física de suelos. Principios y aplicaciones., Limusa, México, D.F., 1976.
- [30] R. Coffman, N. Agnew, G. Austin, E. Doehne, Adobe mineralogy: Characterization of adobes from around the world, in: 6th Int. Conf. Conserv. Earthen Archit. Adobe 90 Prepr. Las Cruces New Mex. Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1990: pp. 424–429.
- [31] G. Liberotti, A. Daneels, Adobes en arquitectura monumental: análisis químico-físicos, arqueología y reconstrucción 3D para determinar la técnicas constructivas en los sitios de La Joya (México) y Arslantepe (Turquía), *Bol. La Soc. Geol. Mex.* 64 (2012) 79–89.
- [32] J.E. Gama-Castro, T. Cruz y Cruz, T. Pi-Puig, R. Alcalá-Martínez, H. Cabadas-Báez, C. Jasso-Castañeda, et al., Arquitectura de tierra: El adobe como material de construcción en la época prehispánica, *Bol. La Soc. Geol. Mex.* 64 (2012) 177–188.
- [33] Y. Kita, A. Daneels, A.R. De Vivar, Chemical analysis to identify organic compounds in pre-Columbian monumental earthen architecture, *Online J. Sci. Technol.* 3 (2013) 39–45.
- [34] L.A. Barba Pingarrón, J.L. Córdova Frunz, Materiales y Energía en la arquitectura de Teotihuacán, Instituto de Investigaciones Antropológicas, UNAM, México,D.F., 2010.
- [35] Y. Ramos-Galicia, C. Hidalgo-Moreno, S. Sedov, T. Poetsch, Comales of Tzomantepec and paleosols: a case study, *Rev. Mex. Ciencias Geológicas.* 20 (2003) 263–269.
- [36] Y. Millogo, M. Hajjaji, R. Ouedraogo, Microstructure and physical properties of lime-clayey adobe bricks, *Constr. Build. Mater.* 22 (2008) 2386–2392.
- [37] J. Ninov, I. Donchev, Lime stabilization of clay from the "Mirkovo" deposit: Part I. Kinetics and mechanism of the processes, *J. Therm. Anal. Calorim.* 91 (2008) 487–490.
- [38] C. Galán-Marín, C. Rivera-Gómez, J. Petric, Clay-based composite stabilized with natural polymer and fibre, *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 1462–1468.
- [39] F. Solís, G. Uruñuela, P. Plunket, M. Cruz, D. Rodríguez, Cholula: La Gran Pirámide, CONACULTA-INAH, México,D.F., 2006.
- [40] C. Siebe, J.L. Macía, M. Abrams, J. Obenholzner, La destrucción de cacaxtla y cholula: un suceso en la historia eruptiva del Popocatepetl, *Ciencias.* (1996) 36–45. <http://biblat.unam.mx/pt/revista/ciencias-mexico-d-f/articulo/la-destruccion-de-cacaxtla-y-cholula> (accesado Septiembre 18, 2015).
- [41] P. Plunket, G. Uruñuela, Social and cultural consequences of a late Holocene eruption of Popocatepetl in central Mexico, *Quat. Int.* 151 (2006) 19–28.
- [42] A. Ashwell, Cholula : su herencia es una red de agujeros Parte II, *Elementos.* 55-56 (2004) 3–11.
- [43] P. Plunket, G. Uruñuela, Dating Cholula, Mexico, 2005. <http://www.famsi.org/reports/02042/02042Plunket01.pdf>.
- [44] M. Reyes, Geología general de la región de Cholula, Puebla, in: I. Marquina (Ed.), *Proy. Cholula*, Instituto Nacional de Antropología e Historia, México, D.F., 1970: pp. 9–15.
- [45] C. Siebe, M. Abrams, J.L. Macías, J. Obenholzner, Repeated volcanic disasters in Prehispanic time at Popocatepetl, central Mexico: Past key to the future?, *Geology* 24 (1996) 399–402.
- [46] A. Flores Díaz, Suelos, in: I. Marquina (Ed.), *Proy. Cholula*, Instituto Nacional de Antropología e Historia, México, D.F., 1970: pp. 17–21.
- [47] K. Heine, Paleopedological evidence of human-induced environmental change in the Puebla - Tlaxcala area (Mexico) during the last 3,500 years, *Rev. Mex. Ciencias Geol.* 20 (2003) 235–244.
- [48] A.I. Lagunas Torres, J.G.A. Ponce, Informe Estudio Geotécnico para la rehabilitación estructural de la iglesia de Nuestra Señora de los Remedios, Parroquia de San Pedro Cholula, Puebla, 2002.
- [49] A.E. Romero Butrón, C. Cedillo Ortega, Intervención en el Túnel de la Fachada Norte del Edificio Escalonado de la Gran Pirámide de Cholula, Centro INAH Puebla, Puebla, 2012.
- [50] C.R. Roque, N.A.P. Castellanos, Evaluación de Materiales para Fijación del Sustrato de las Pinturas Murales de la Zona Arqueológica de Cholula, Puebla, in: D. Grimaldi (Ed.), *Proy. Conserv. E Investig. Para Las Pinturas Murales La Z. A. Cholula, Puebla Tempor. Junio-Julio 2012*, CNCPC-INAH, México, D.F., 2012.
- [51] L. Bucio, J.L. Ruvalcaba-Sil, C. Thions, J. Urrutia-Fucugauchi, E. Orozco, Combined PIXE and X-ray diffraction analysis of accretionary lapilli from the Cretaceous / Paleogene boundary El Guayal Section , Tabasco , Mexico, *X-Ray Spectrom.* 45 (2015) 111–116.
- [52] P. Van Espen, K. Janssens, J. Nobels, AXIL-PC, software for the analysis of complex X-ray spectra, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* (1986).
- [53] J. Miranda, de L. O., E.M. Santillana, D.L. Aguilar, Proceeding of the XL National Conference of Physics, Sociedad Mexicana de Física, Monterrey, Mexico, in: *Proceeding XL Natl. Conf. Physics, Soc. Mex. Física*, 1997: p. 27.
- [54] R.B. Von Dreele, A rapidly filled capillary mount for both dry powder and polycrystalline slurry samples, *J. Appl. Crystallogr.* 39 (2006) 124–126.
- [55] A.C. Larson, R.B. Von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)*, 1994.
- [56] B.H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Crystallogr.* 34 (2001) 210–213.
- [57] ASTM International, ASTM D422: Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils, (2007) 1–8.
- [58] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London, 1999.
- [59] ASTM International, ASTM D4318: Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils, (2005) 1–14.
- [60] D. Vandevorde, V. Cnudde, J. Dewanckele, M. Boone, M. de Bouw, V. Meynen, et al., Comparison of non-destructive techniques for analysis of the water absorbing behavior of stone, in: *12th Int. Congr. Deterior. Conserv. Stone*, New

York, 22-26 Oct. 2012, 2014: pp. 1–9.

- [61] G. Uruñuela, P. Plunket, A. Robles, Building the Tlachihualtepetl: The social and ideological foundations of the Great Pyramid of Cholula, Mexico, in: S. Sugiyama, S. Kabata, T. Taniguchi, E. Niwa (Eds.), *Constr., Deconstructing, Reconstruct. Soc. Identity-2,000 Years Monum. Teotihuacan Cholula, Mex.*, Cultural Symbiosis Research Institute, Aichi Prefectural University, Nakagute, 2013: pp. 95–106.
- [62] C.J. Reedy, *Thin-Section Petrography of Stone and Ceramic Cultural Materials*, Archetype Publications, London, 2008.
- [63] W.S. Mackenzie, C. Guilford, *Atlas of Rock Forming Minerals in thin section*, Longman, London, 1980.
- [64] J. Reinhardt, M.M. Raith, P. Raase, *Guide to thin section microscopy*, 2nd ed., Raith, Raase, Reinhardt, Bonn, 2012, http://www.minsocam.org/msa/openaccess_publications/ 2011.
- [65] F. Benyaïch, A. Makhtari, L. Torrisi, G. Foti, PIXE and XRF comparison for applications to sediments analysis, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 132 (1997) 481–488.
- [66] K.G. Malmqvist, Comparison between PIXE and XRF for applications in art and archaeology, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B.* 14 (1986) 86–92.
- [67] J.L. Campbell, J.A. Maxwell, S.M. Andrushenko, S.M. Taylor, B.N. Jones, W. Brown-Bury, A GUPIX-based approach to interpreting the PIXE-plus-XRF spectra from the Mars Exploration Rovers: I. Homogeneous standards, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 269 (2011) 57–68.
- [68] K.J.D. Mackenzie, M.E. Smith, *Multinuclear solid state NMR of Inorganic Materials*, Volume 6, Pergamon Materials Series, Oxford, 2002.
- [69] J. Davidovits, *Geopolymer. Chemistry and Applications*, 3rd ed., Institut Géopolymère, Saint Quentin, 2011.
- [70] T. Hatakeyama, Z. Liu, *Handbook of thermal analysis*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1998.
- [71] J.C. Sanz, R. Gallego, *Diccionario del color*, AKAL, Madrid, 2001.
- [72] S.K. Shevell, ed., *The Science of Color*, 2nd ed., Optical Society of America and Elsevier, Amsterdam, 2003.
- [73] N. Pérez, L. Bucio, E. Lima, C. Cedillo, D. Grimaldi, Unraveling the core of the Gran Piramide from Cholula, Puebla. A compositional and microstructural analysis of the adobe, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1656 (2015).
- [74] A.R. Philpotts, *Petrography of Igneous and Metamorphic Rocks*, Waveland Press, Prospect Heights, (2003) 190.
- [75] R.J. Swope, *An X-ray Diffraction Study of Opals*, The Ohio State University, Columbus, 1983.
- [76] B.Y. Lynne, K.A. Campbell, B.J. James, P.R.J. Browne, J. Moore, Tracking crystallinity in siliceous hot-spring deposits, *Am. J. Sci.* 307 (2007) 612–641.
- [77] J.B. Jones, E.R. Segnit, The nature of opal I. nomenclature and constituent phases, *J. Geol. Soc. Aust.* 18 (1971) 57–68.
- [78] N.R. Herdianita, P.R.L. Browne, K.A. Rodgers, K.A. Campbell, Mineralogical and textural changes accompanying ageing of silica sinter, *Miner. Depos.* 35 (2000) 48–62.
- [79] V.E. Neall, Volcanic soils, in: *Land Use and Land Cover*, *Sci. Encycl. Life Support Syst.*, Eolss Publishers, UNESCO, Oxford, 1992.
- [80] R.A. Dahlgren, M. Saigusa, F.C. Ugolini, The nature, properties and management of volcanic soils, *Adv. Agron.* 82 (2004) 113–182.
- [81] T. Henmi, K. Wada, Morphology and composition of allophane, *Am. Mineral.* 61 (1976) 379–390.
- [82] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and charts.*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Chichester, 2001.
- [83] S. Gunasekaran, G. Anbalagan, S. Pandi, Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure, *J. Raman Spectrosc.* 37 (2006) 892–899.
- [84] D. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, Wiley Interscience Publication, New York, 1974.
- [85] W. Yan, D. Liu, D. Tan, P. Yuan, M. Chen, FTIR spectroscopy study of the structure changes of palygorskite under heating, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 97 (2012) 1052–1057.
- [86] Z. Hernández, G. Almendros, P. Carral, A. Álvarez, H. Knicker, J.P. Pérez-Trujillo, Influence of non-crystalline minerals in the total amount, resilience and molecular composition of the organic matter in volcanic ash soils (Tenerife Island, Spain), *Eur. J. Soil Sci.* 63 (2012) 603–615.
- [87] J. Madejová, FTIR techniques in clay mineral studies, *Vib. Spectrosc.* 31 (2003) 1–10.
- [88] U. Schwertmann, W.R. Fischer, Natural “amorphous” ferric hydroxide, *Geoderma.* 10 (1973) 237–247.
- [89] C.W. Childs, Ferrihydrite: A Review of Structure, Properties, and Occurrence in Relation to Soils, *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 155 (1992) 441–448.
- [90] S. Hiradate, Structural changes of allophane during purification procedures as determined by solid-state ²⁷Al and ²⁹Si NMR, *Clays Clay Miner.* 53 (2005) 653–658.
- [91] K.A. Smith, R.J. Kirkpatrick, E. Oldfield, D.M. Henderson, High-resolution silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of rock-forming silicates., *Am. Mineral.* 68 (1983) 1206–1215.
- [92] C. Levard, E. Doelsch, I. Basile-Doelsch, Z. Abidin, H. Mische, A. Masion, et al., Structure and distribution of allophanes, imogolite and proto-imogolite in volcanic soils, *Geoderma.* 183-184 (2012) 100–108.
- [93] B.H.W.S. De Jong, J. Van Hoek, W.S. Veeman, D.V. Manson, X-ray diffraction and ²⁹Si magic-angle-spinning NMR of opals; incoherent long- and short-range order in opal-CT, *Am. Mineral.* 72 (1987) 1195–1203.
- [94] B.A. Goodman, J.D. Russell, B. Montez, E. Oldfield, R.J. Kirkpatrick, Structural studies of imogolite and allophanes by aluminum-27 and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Phys. Chem. Miner.* 12 (1985) 342–346.
- [95] C.W. Childs, Structural Studies of Silica Springs Allophane, *Clay Miner.* 25 (1990) 329–341.
- [96] J. Dedecek, S. Sklenak, C. Li, B. Wichterlová, V. Gábová, J. Brus, et al., Effect of Al-Si-Al and Al-Si-Si-Al Pairs in the ZSM-5 Zeolite Framework on the ²⁷Al NMR Spectra. A Combined High-Resolution ²⁷Al NMR and DFT / MM Study, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 1447–1458.

- [97] M. Hunger, D. Freude, H. Pfeifer, W. Schwieger, MAS NMR studies of silanol groups in zeolites ZSM-5 synthesized with an ionic template, *Chem. Phys. Lett.* 167 (1990) 21–26.
- [98] R.J. Kirkpatrick, M.A. Carpenter, W.-H. Yang, B. Montez, ^{29}Si magic-angle NMR spectroscopy of low-temperature ordered plagioclase feldspars, *Nature*. 325 (1987) 236–238.
- [99] B.L. Sherriff, J.S. Hartman, Solid-state high resolution ^{29}Si NMR of feldspars: Al-Si disorder and the effect of paramagnetic centres, *Can. Mineral.* 23 (1985) 205–212.
- [100] M. Mägi, E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt, A.R. Grimmer, Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 1518–1522.
- [101] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.R. Grimmer, Structural studies of silicates by solid-state high-resolution ^{29}Si NMR, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4889–4893.
- [102] H. Zhao, K. Hiragushi, Y. Mizota, Phase segregation of non-stoichiometric aluminosilicate gels characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS-NMR, *J. Non. Cryst. Solids*. 311 (2002) 199–206.
- [103] M. Földvári, Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice, Geological Institute of Hungary, Budapest, 2011.
- [104] F.H. Norton, Critical study of the differential thermal method for the identification of the clay minerals, *J. Am. Ceram. Soc.* 22 (1939) 54–64.
- [105] Commission Internationale De L'Éclairage, Technical report Colorimetry, 2004.
- [106] P.J. Lopez, J. Desclés, A.E. Allen, C. Bowler, Prospects in diatom research, *Curr. Opin. Biotechnol.* 16 (2005) 180–186.
- [107] T.J. Marshall, J.W. Holmes, *Soil physics*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1988.
- [108] P. Doat, A. Hays, H. Houben, S. Matuk, F. Vitoix, Construir con tierra. Tomo II, CRAterre y Fondo Rotatorio Editorial, Bogotá, 1990.
- [109] Tecnología de construcción de tierra sin cocer, CONSECAL-Revista Espec. En Espac. Educ. (1982) 1–100.
- [110] Full definition of clay, (n.d.). <http://www.merriam-webster.com/dictionary/clay> (accesado Marzo 6, 2016).
- [111] D. Sarrochi, Análisis textural del depósito de flujo de bloques y ceniza del 17 de julio de 1999 en el volcán de Colima, UNAM, México, D.F. 2006.
- [112] S. Guggenheim, R.T. Martin, Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees, *Clays Clay Miner.* 43 (1995) 255–256.
- [113] A.D. McNaught, A. Wilkinson, eds., IUPAC. Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book"), 2nd ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997. <http://goldbook.iupac.org/R05381.html>.
- [114] R. Moreno, Reología de suspensiones cerámicas, Consejo Superior de Investigaciones Científicas-CSIC, Madrid, 2005.
- [115] W. Markgraf, C.W. Watts, W.R. Whalley, T. Hrkac, R. Horn, Influence of organic matter on rheological properties of soil, *Appl. Clay Sci.* 64 (2012) 25–33.
- [116] A. Aguirre Gómez, Química de los suelos ácidos, templados y tropicales, FES Cuautitlán-UNAM, Cuautitlán Izcalli, 2007.
- [117] W.O. Robinson, The determination of organic matter in soils by means of hydrogen peroxide, *J. Agric. Res.* 34 (1927) 339–356.
- [118] S. Lowell, J. Shields, M. Thomas, M. Thommes, Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density, Springer, New York, 2004.
- [119] E. Paterson, Specific Surface Area and Pore Structure of Allophanic Soil Clays, *Clay Miner.* 12 (1977) 1–9.
- [120] J. Fernandez, Material Architecture. Emergent materials for innovative buildings and ecological construction, Architectural Press, Oxford, 2006.
- [121] W. Emerson, The structure of soil crumbs, *J. Soil Sci.* 10 (1959) 235–244.
- [122] L. Wesley, Behaviour and geotechnical properties of residual soils and allophane clays, *Obras Y Proy. Rev. Ing. Civ.* 6 (2009) 5–10.
- [123] C.S. Ross, P.F. Kerr, Halloysite and allophane, in: *Shorter Contrib. to Gen. Geol.*, United States Department of the Interior Geological Survey, 1934: pp. 135–148.
- [124] S.I. Wada, K. Wada, Density and structure of allophane, *Clay Miner.* 12 (1977) 289–298.
- [125] T. Rennert, K. Eusterhues, S. Hiradate, H. Breitzke, G. Buntkowsky, K.U. Totsche, et al., Characterisation of Andosols from Laacher See tephra by wet-chemical and spectroscopic techniques (FTIR, ^{27}Al , ^{29}Si -NMR), *Chem. Geol.* 363 (2014) 13–21.
- [126] I. Kett, J. Ingham, J. Evans, Identifying an effective binder for the stabilisation of allophanic soils, *Int. J. Pavement Eng.* 11 (2010) 223–236.
- [127] M. Russell, R. Parfitt, G. Claridge, Estimation of the amounts of allophane and other materials in the clay fraction of an Egmont loam profile and other volcanic ash soils, New Zealand, *Aust. J. Soil Res.* 19 (1981) 185–195.
- [128] C. Hidalgo, J.D. Etchevers, A. Martínez-Richa, H. Yee-Madeira, H.A. Calderon, R. Vera-Graziano, et al., Mineralogical characterization of the fine fraction ($2\mu\text{m}$) of degraded volcanic soils and tepetates in Mexico, *Appl. Clay Sci.* 49 (2010) 348–358.
- [129] R.L. Parfitt, R.J. Furkert, T. Henmi, Identification and Structure of Two Types of Allophane from Volcanic Ash Soils and Tephra, *Clays Clay Miner.* 28 (1980) 328–334.
- [130] M.A. Beck, W.P. Robarge, S.W. Buol, Phosphorus retention and release of anions and organic carbon by two Andisols, *Eur. J. Soil Sci.* 50 (1999) 157–164.
- [131] S. Kaufhold, K. Ufer, A. Kaufhold, J.W. Stucki, A.S. Anastácio, R. Jahn, et al., Quantification of allophane from Ecuador, *Clays Clay Miner.* 58 (2010) 707–716.
- [132] J.L. Bishop, E.B. Rampe, D.L. Bish, Z. Abidin, L.L. Baker, N. Matsue, et al., Spectral and hydration properties of allophane and imogolite, *Clays Clay Miner.* 61 (2013) 57–74.
- [133] J.L. Bishop, H.B. Franz, W. Goetz, D.F. Blake, C. Freissinet, H. Steininger, et al., Coordinated analyses of Antarctic sediments as Mars analog materials using reflectance spectroscopy and current flight-like instruments for CheMin, SAM and MOMA, *Icarus*. 224 (2013) 309–325.
- [134] E.B. Rampe, M.D. Kraft, T.G. Sharp, D.C. Golden, D.W. Ming, P.R. Christensen, et al., Detection of Allophane on Mars Through Orbital and In-Situ

- Thermal-Infrared Spectroscopy, in: 42nd Lunar Planet. Sci. Conf. March 7-11, 2011, Contrib. No. 1608, 2011: p. 2145.
- [135] S.N. Sedov, E. Solleiro-Rebolledo, J.E. Gama-Castro, Andosol to Luvisol evolution in Central Mexico: Timing, mechanisms and environmental setting, *Catena*. 54 (2003) 495–513.
- [136] R.L. Parfitt, Allophane in New Zealand - a review, *Aust. J. Soil Res.* 28 (1990) 343–360.
- [137] S. Ramdas, J. Thomas, J. Klinowski, C. Fyfe, J. Hartman, Ordering of aluminium and silicon in synthetic faujasites, *Nature*. 292 (1981) 228–230.
- [138] M. Calabi-Floody, J.S. Bendall, A.A. Jara, M.E. Welland, B.K.G. Theng, C. Rumpel, et al., Nanoclays from an Andisol: Extraction, properties and carbon stabilization, *Geoderma*. 161 (2011) 159–167.
- [139] J.B. Jones, E.R. Segnit, N.M. Nickson, Differential Thermal and X-Ray Analysis of Opal, *Nature*. 198 (1963) 1191.
- [140] A. Kamatani, Physical and chemical characteristics of biogenous silica, *Mar. Biol.* 8 (1971) 89–95.
- [141] S.B. Rice, H. Freund, W.L. Huang, J.A. Clouse, C.M. Isaacs, Application of fourier transform infrared spectroscopy to silica diagenesis: the opal-A to opal-CT transformation, *J. Sediment. Res.* A65 (1995) 639–647.
- [142] E.R. Segnit, T.J. Stevens, J.B. Jones, The role of water in opal, *J. Geol. Soc. Aust.* 12 (1965) 211–226.
- [143] L. Stoch, B. Procyk, P. Stoch, Thermochemistry of vitrified waste incineration ashes crystallization, *J. Therm. Anal. Calorim.* 97 (2009) 197–201.
- [144] N.A. Pérez, L. Bucio, E. Lima, E. Soto, C. Cedillo, Identification of allophane and other semi-crystalline and amorphous phases on pre-Hispanic Mexican adobe earth bricks from Cholula, Mexico, *Microchem. J.* 126 (2016) 349–358.
- [145] A. Gualtieri, Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld-RIR method, *J. Appl. Crystallogr.* 33 (2000) 267–278.
- [146] A.G. de la Torre, M.A. Aranda, Accuracy in Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements, *J. Appl. Crystallogr.* (2003) 1169–1176.
- [147] S. Kemethmüller, A. Roosen, F. Goetz-Neunhoffer, J. Neubauer, Quantitative analysis of crystalline and amorphous phases in glass-ceramic composites like LTCC by the rietveld method, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 2632–2637.
- [148] X. Orhac, C. Fillet, P. Deniard, a. M. Dulac, R. Brec, Determination of the crystallized fractions of a largely amorphous multiphase material by the Rietveld method, *J. Appl. Crystallogr.* 34 (2001) 114–118.
- [149] M. Schreyer, L. Guo, M. Tjahjono, M. Garland, Three approaches to total quantitative phase analysis of organic mixtures using an external standard, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 17–24.
- [150] S. Hillier, Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio method and the importance of sample preparation, *Clay Miner.* 35 (2000) 291–302.
- [151] N.V.Y. Scarlett, I.C. Madsen, L.M.D. Cranswick, T. Lwin, E. Groleau, G. Stephenson, et al., Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Analysis: samples 2, 3, 4, synthetic bauxite, natural granodiorite and pharmaceuticals, *J. Appl. Crystallogr.* 35 (2002) 383–400.
- [152] R.S. Winburn, S.L. Lerach, B.R. Jarabek, M.A. Wisdom, D.G. Grier, G.J. McCarthy, Quantitative XRD analysis of coal combustion by-products by the Rietveld method. Testing with standard mixtures, *Adv. X Ray Anal.* 42 (2000) 387–396.
- [153] A.F. Gualtieri, V. Riva, A. Bresciani, S. Maretta, M. Tamburini, A. Viani, Accuracy in quantitative phase analysis of mixtures with large amorphous contents. The case of stoneware ceramics and bricks, *J. Appl. Crystallogr.* 47 (2014) 835–846.
- [154] R.E. Dinnebier, K. Friese, Modern XRD methods in mineralogy, in: P. Tropper (Ed.), *Introd. to Mineral. Sci. Encycl. Life Support Syst.*, Eolss Publishers, UNESCO, Oxford, 2003.
- [155] J. Kaduk, J. Reid, Typical values of Rietveld instrument profile coefficients, *Powder Diffr.* 26 (2011) 88–93.
- [156] R.B. Von Dreele, GSAS Profile Terms, (n.d.). https://wiki-ext.aps.anl.gov/ug11bm/index.php/GSAS_Profile_Terms (accesado Octubre 3, 2014).
- [157] The Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), (n.d.).
- [158] N. Lobanov, L. Alte da Veiga, Analytic absorption correction factors for cylinders to an accuracy of 0.5%, in: 6th European Powder Diffraction Conference, Abstract P12-16, Aug. 22-25 (1998) 12–16.
- [159] A.N.L. Advance Photon Source, Compute X-ray Absorption, (n.d.). <http://11bm.xray.aps.anl.gov/absorb/absorb.php> (accesado Diciembre 15, 2014).
- [160] R.B. Von Dreele, Applying Capillary Geometry Absorption Correction in GSAS, (n.d.). <http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/absorption.htm> (accesado Septiembre 1, 2014).
- [161] S. Aomine, K. Wada, Differential weathering of volcanic ash and pumice, resulting in formation of hydrated halloysite, *Am. Miner.* 47 (1962) 1024–1048.
- [162] F. Malz, H. Jancke, Validation of quantitative NMR, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 38 (2005) 813–823.
- [163] S. Schramm, E. Oldfield, High-resolution oxygen-17 NMR of solids, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2502–2506.
- [164] C.A. Fyfe, G.C. Gobbi, G.J. Kennedy, Quantitatively reliable silicon-29 magic-angle spinning nuclear magnetic resonance spectra of surfaces and surface-immobilized species at high field using a conventional high-resolution spectrometer, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 277–281.
- [165] S.L. Mestrelab Research, Mnova, (n.d.). <http://mestrelab.com/software/mnova/> (accesado Marzo 9, 2016).
- [166] N.A. Pérez, L. Bucio, X. Bokhimi, E. Lima, E. Soto, Quantification of amorphous phases in the silt fraction of Mexican pre-Hispanic adobe earth bricks Quantification of amorphous phases in the silt fraction of Mexican pre-Hispanic adobe earth bricks, *J. Appl. Crystallogr.* (2016) 561–568.
- [167] R. Duarte, I. Flores-Colen, J. De Brito, In Situ Testing Techniques for Evaluation of Water Penetration in Rendered Facades - the Portable Moisture Meter and Karsten Tube, in: *Int. Conf. Durability Build. Mater. Components*, Porto-Portugal, 12-15 April. XII DBMC, 2011: pp. 1–8.
- [168] K.B. Ren, D.A. Kagi, Upgrading the durability of mud bricks by impregnation, *Build. Environ.* 30 (1995) 433–440.

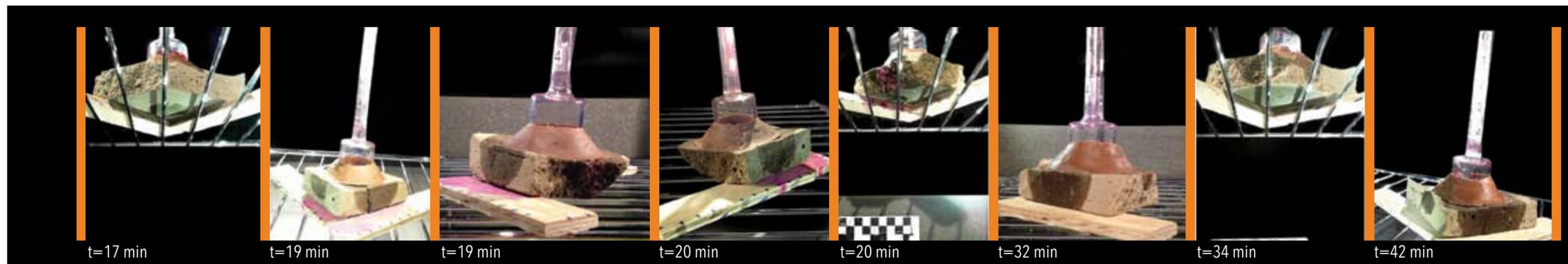
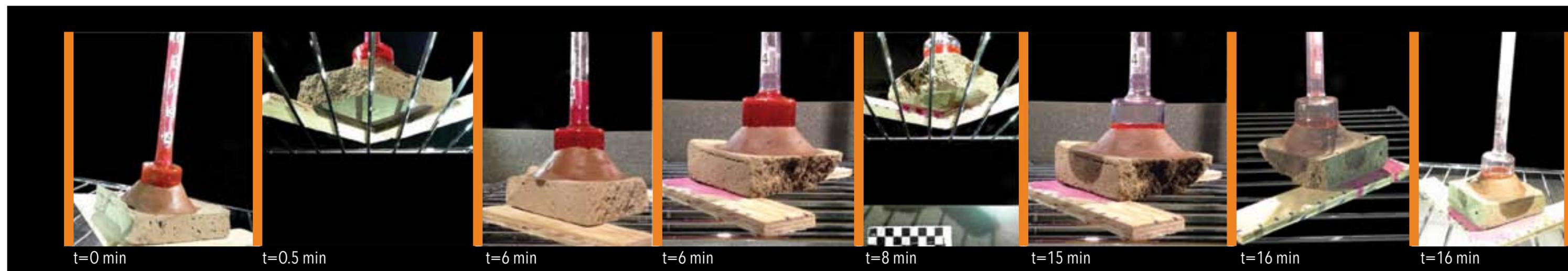
- [169] M. Muskat, *The Flow of Homogeneous Fluids through Porous Media*, McGraw-Hill, New York, 1937.
- [170] D. Hernández, Efecto de la Mojabilidad sobre el flujo a través de un medio poroso, UNAM, México, D.F., 2013.
- [171] D. Vandevorde, V. Cnudde, J. Dewanckele, L. Brabant, M. de Bouw, V. Meynen, et al., Validation of in situ Applicable Measuring Techniques for Analysis of the Water Adsorption by Stone, *Procedia Chem.* 8 (2013) 317–327.
- [172] R. Hendrickx, Using the Karsten tube to estimate water transport parameters of porous building materials, *Mater. Struct.* (2012) 1–12.
- [173] S.E. Allaire, S. Roulier, A.J. Cessna, Quantifying preferential flow in soils: A review of different techniques, *J. Hydrol.* 378 (2009) 179–204.
- [174] S.E. Allaire-Leung, S.C. Gupta, J.F. Moncrief, Water and solute movement in soil as influenced by macropore characteristics - 1. Macropore continuity, *J. Contam. Hydrol.* 41 (2000) 283–301.
- [175] D. Giraldi, M. de'Michieli Vitturi, M. Zaramella, A. Marion, R. Iannelli, Hydrodynamics of vertical subsurface flow constructed wetlands: Tracer tests with rhodamine WT and numerical modeling, *Ecol. Eng.* 35 (2009) 265–273.
- [176] M. Weiler, H. Flühler, Inferring flow types from dye patterns in macroporous soils, *Geoderma.* 120 (2004) 137–153.
- [177] V. Gitis, C. Dlugy, G. Ziskind, S. Sladkevich, O. Lev, Fluorescent dyes-Similar transfer with sensitive detection, *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 482–488.
- [178] I. Forrer, A. Papritz, R. Kasteel, H. Flühler, D. Luca, Quantifying dye tracers in soil profiles by image processing, *Eur. J. Soil Sci.* 51 (2000) 313–322.

ANEXO A

EXPERIMENTO DE TRANSPORTE DE AGUA POR EL MÉTODO DE TUBO KARSTEN EN GEOMETRÍA HORIZONTAL

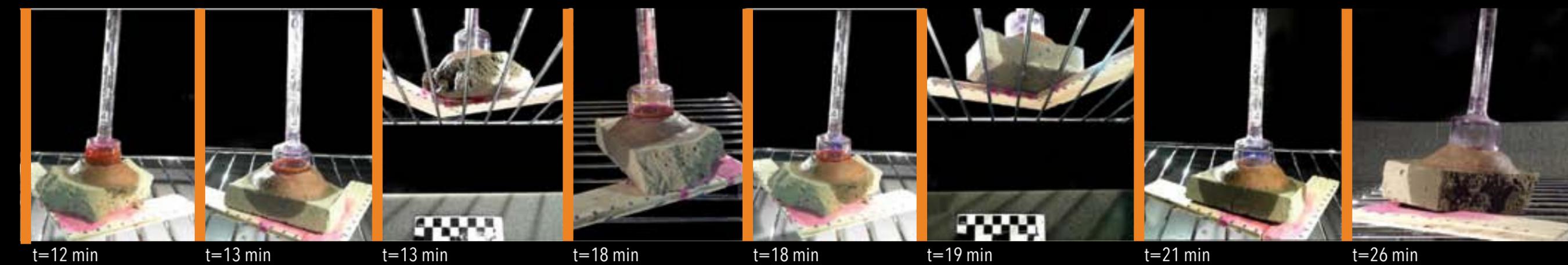
MEZCLA 1

EN CONDICIÓN INICIAL SECO



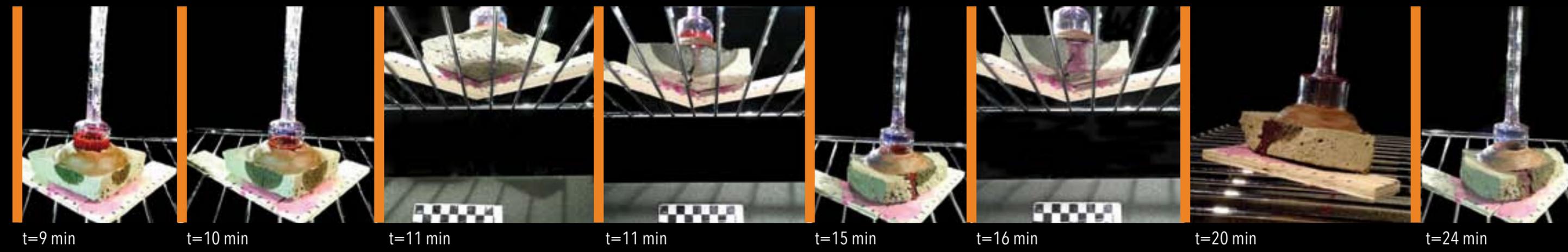
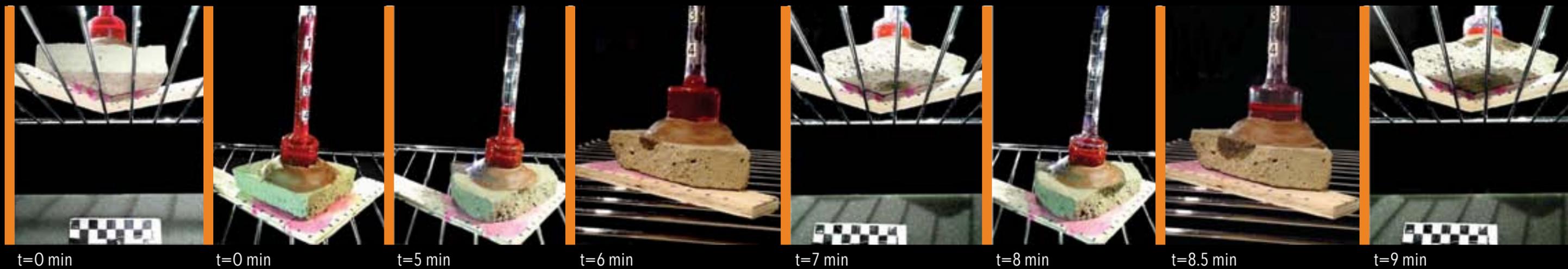
MEZCLA 1

EN CONDICIÓN INICIAL HÚMEDO



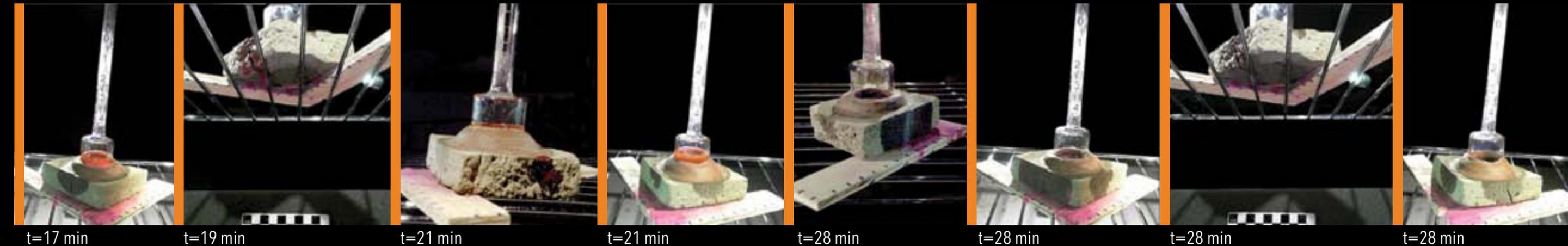
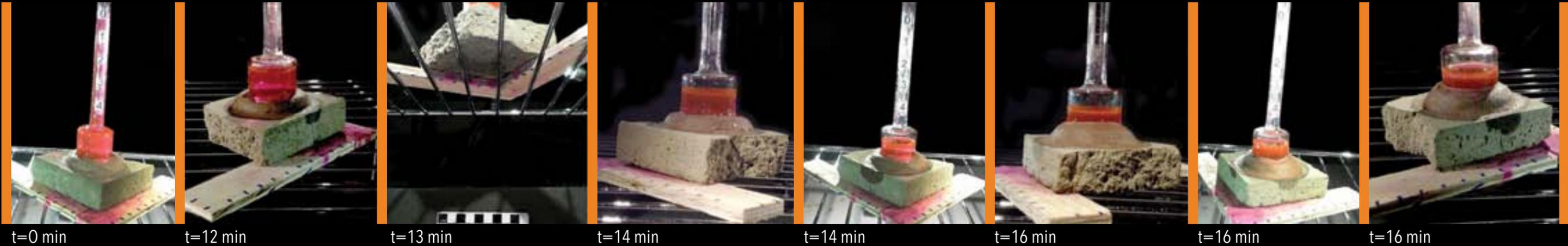
MEZCLA 2

EN CONDICIÓN INICIAL SECO



MEZCLA 2

EN CONDICIÓN INICIAL HÚMEDO

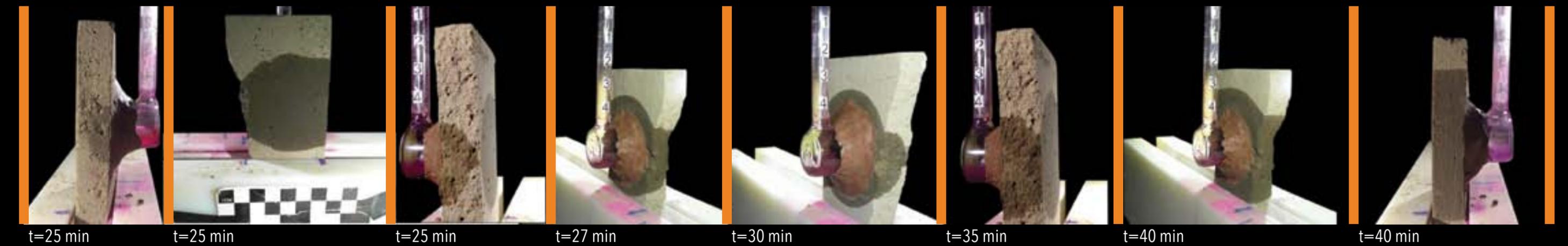
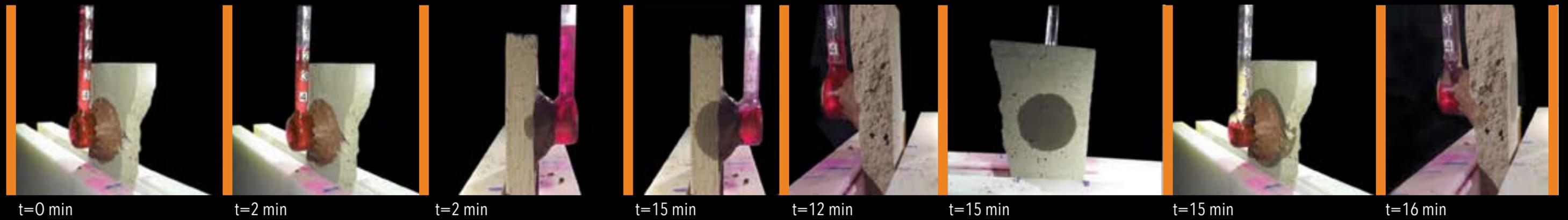


ANEXO B

**EXPERIMENTO DE
TRANSPORTE DE AGUA
POR EL MÉTODO DE TUBO
KARSTEN EN GEOMETRÍA
VERTICAL**

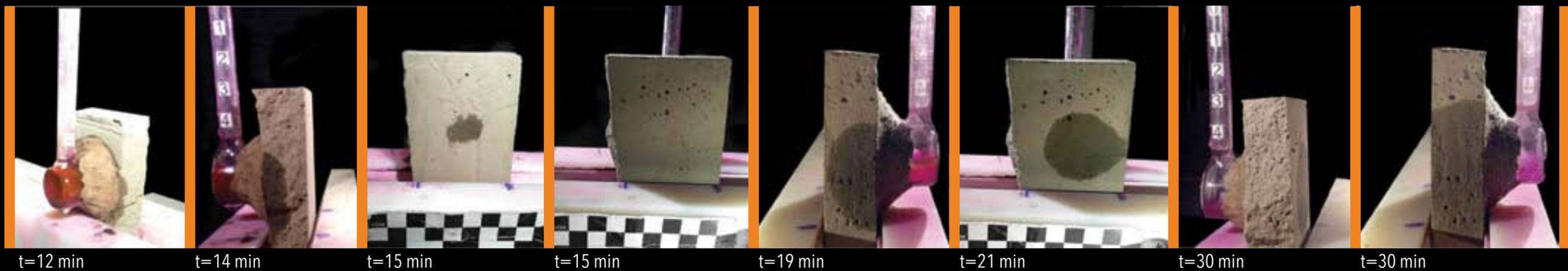
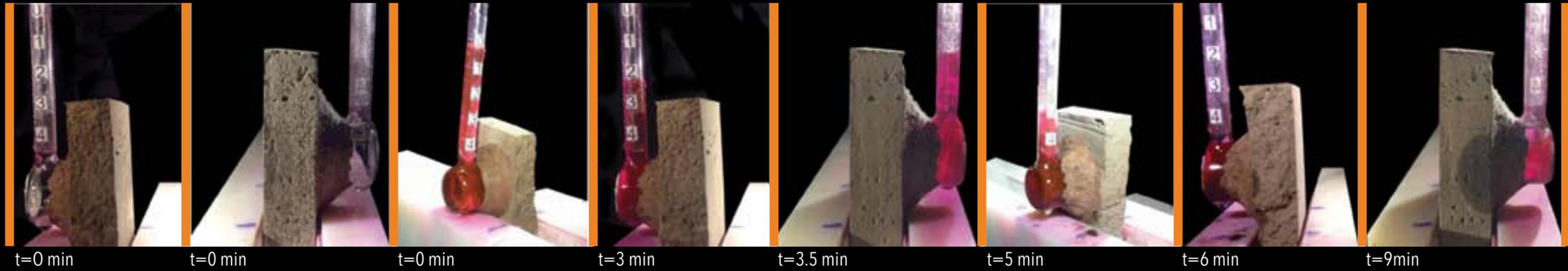
MEZCLA 1

EN CONDICIÓN INICIAL SECO



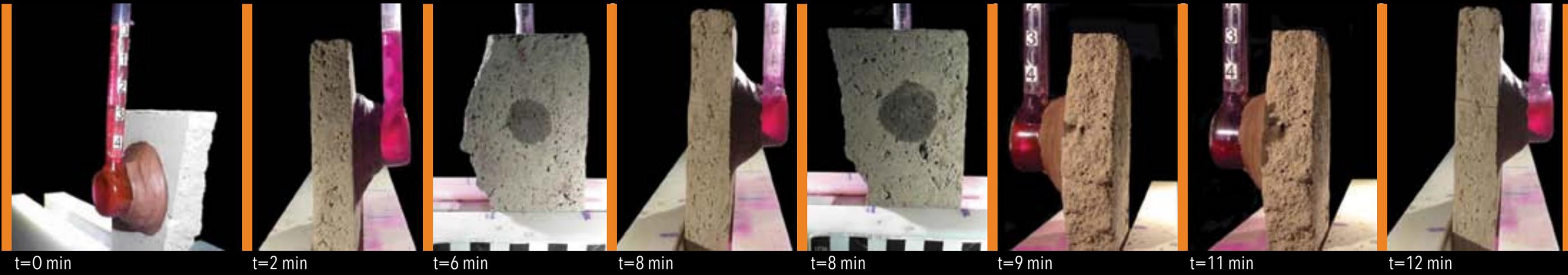
MEZCLA 1

EN CONDICIÓN INICIAL HÚMEDO



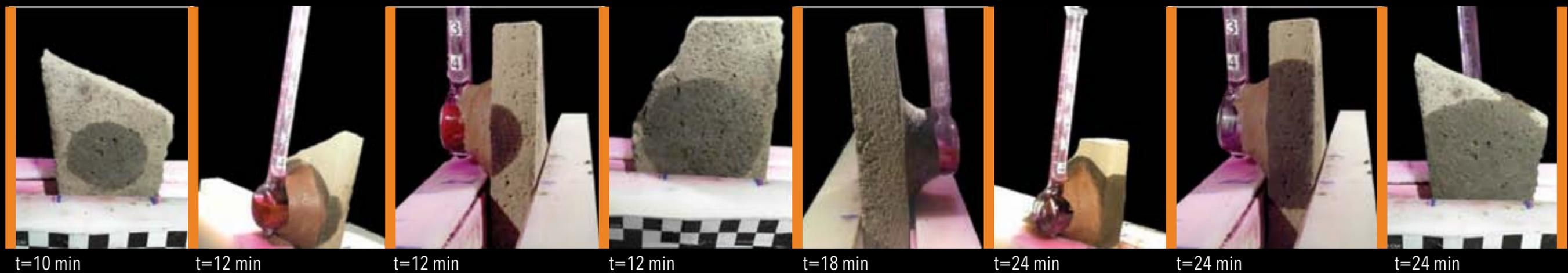
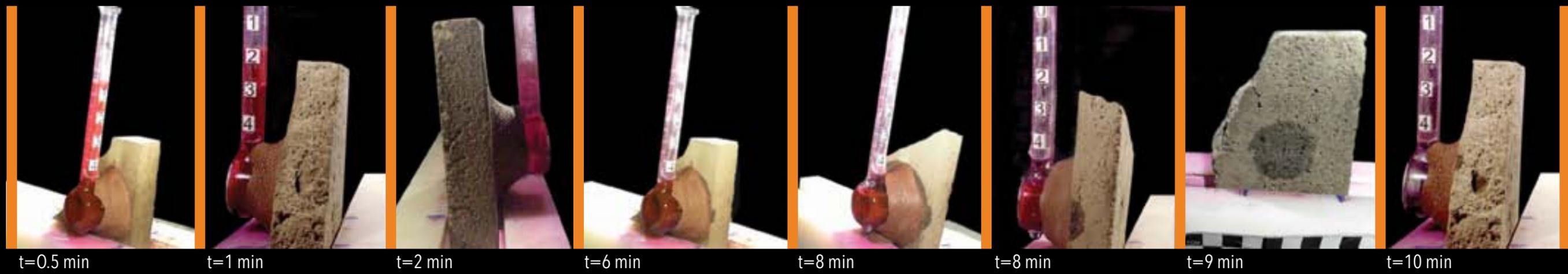
MEZCLA 2

EN CONDICIÓN INICIAL SECO



MEZCLA 2

EN CONDICIÓN INICIAL HÚMEDO



ANEXO C

ARTÍCULOS PUBLICADOS

Unraveling the Core of The *Gran Pirámide* From Cholula, Puebla. A Compositional and Microstructural Analysis of the Adobe

N. A. Pérez¹, L. Bucio¹, E. Lima², C. Cedillo³, D. M. Grimaldi⁴

¹Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, México DF, México

²Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, México

³Zona Arqueológica de Cholula, Centro INAH Puebla, Instituto Nacional de Antropología e Historia, Puebla, México

⁴Área de Conservación Arqueológica, Coordinación Nacional de Conservación del Patrimonio Cultural, Instituto Nacional de Antropología e Historia, México DF, México.

ABSTRACT

The *Gran Pirámide*, a Mexican cultural heritage site, is located at the archaeological site of Cholula, Puebla, Mexico. At the base of its platform this pyramid is the largest in the world. It was built in layers from 800 to 1100 AD by the Cholultecan pre-Hispanic culture. The archaeological site is famous by its great mural paintings that have been well-studied. The pyramid was built with earthen construction, a system of multiple building episodes with layers of adobe. The building material, adobe, has not been well studied. Due to its fragile condition, a more extensive study was conducted to understand the behavior of the building and the mural paintings substrate, in order to propose conservation strategies.

Geological context of the area was the starting point to propose the relevant materials used in its construction. That was a fundamental key for the interpretation of the experimental techniques used that include X-ray Diffraction (XRD), Particle-Induced X-ray Emission (PIXE), ²⁹Si and ²⁷Al Nuclear-Magnetic Resonance with Magic-Angle Spin (NMR-MAS), Thermal Analysis, Optical and Scanning Electron Microscopy (SEM) and colorimetric measurements.

The results obtained from the original adobes have been compared with fresh soils from horizons related with pre-Hispanic activity. The results indicate presence of amorphous materials and neo-mineral formation besides feldspars and opal. The amorphous phases have been identified by NMR-MAS and SEM.

Differences were found in the composition from the adobe used for the joints, mainly in the clay fraction, that can be distinguished by color and that guided to group the information acquired.

These results provide new information on the composition and microstructure of adobes from the *Gran Pirámide* of Cholula. Further studies will involve soil physics methods and erosion tests to complete the task of having a comprehensive knowledge of the earth architecture of the pyramid.

INTRODUCTION

Geological and cultural Setting

Cholula is located in the center of Puebla valley, in the Mexican Transvolcanic Belt to the west of the Sierra Nevada, 2000 m above sea level (Figure 1). The main physiographic characteristics are the mountains that surround and enclose the valley. To the northeast it is bordered by *La Malinche* volcano, to the west by the Sierra Nevada. To the south is the Atoyac River Basin and on the north with the hill of San Lorenzo. In the center are located the hills of Tecajete and Zapotecas, that consists of a type of volcanic cone complex with lava spills at the base.

The annual rainfall at the lower part of the valley is 600-700 mm and has a temperate climate with dry winters and cool summers with the heaviest rains [1].



Figure 1. Location of the archaeological site of Cholula on the Puebla Valley. The marked green region is the Mexican Transvolcanic Belt. Image of the Great Pyramid of Cholula (right).

The most important geological events in the region have been the recurring Plinian eruptions of *Popocatepetl* volcano every 1000 to 3000 years. These eruptions have followed a similar pattern and start with the expulsion of small ash flows. The eruptions reached their maximum with the main Plinian pulse that caused the ash deposition, the emplacement of hot ash flows and finally extensive volcanic mud flows known as lahars. On each occasion, the devastated area was repopulated before the return of another Plinian event. Siebe has established the extent of areas flooded with lahars and regional stratigraphy according to the eruptive sequences and related them to pre-Hispanic activity [2].

Contemporary with Teotihuacan, Cholula is seen as the other major city in central Mexico during the Classic period. However, the reference to Cholula persists in several early sources showing that the *cholultecas* were among the first Mesoamerican people, as well as their centrality in the foundational stories of the highland cultures. The archaeological evidence of human occupation

in the region since 300 BCE has provided further evidence and reinforced this conclusion. In addition, its unique geographic position allowed the city to be the connection point between different routes in ancient Mexico, for it was an obligatory crossing in the route to the Gulf Coast and to Oaxaca; therefore, a convergence of cultures occurred in this area [3, 4].

Tlachihualtépetl is The Great Pyramid's pre-Hispanic name which means the "handmade hill". It is the largest pyramid that was built in Ancient Mexico by the people of Cholula using adobe bricks. This magnificent and imposing ritual building has eight major construction phases that were carried out in such a way that previous stages were hidden each time. The Great Pyramid was mutilated starting in colonial times, when the last construction stage was dismantled to use the stone and building elements for the new catholic buildings.

Currently, the *Tlachihualtépetl* is seen as an artificial hill with some original adobe visible, and on top of which is based and was built the Sanctuary of the Virgen de los Remedios [3].

The main tunnel that tourists now use to visit in the interior layers covers 280 m of more than ten kilometers of tunnels that were required for archaeological exploration (Figure 2). The Great Pyramid in its final construction phase reached 65 m high and 400 m per side at the base as a result of the various building phases, constituting the largest volume of a pyramid in the American continent [3, 5].



Figure 2. The main tunnel of The Great Pyramid used to visit the interior stages of the pyramid (left). Detail of the “Bebedores” mural painting (right).

The Great Pyramid as well as some other minor constructions around it, had facades extensively decorated with mural paintings executed over earthen support. Among the remnants the more important ones are “Chapulines” (Grasshoppers), “Estrellas” (Stars) and “Los Bebedores” (The Drinking Ones), all of them painted in a *secco* technique, using inorganic pigments [6]. “Los Bebedores” is located in Building 3, to the south of the Great Pyramid. Its archaeological exploration that took place at the end of the 1960's uncovered 120 square meters of murals, which nowadays are not open to public visit due to conservation requirements. A tunnel was constructed in order to reach “Los Bebedores” mural without dismantling two other construction stages of the same building. The pyramid was constructed with different types of adobes that can be observed from area to area of the building, with different color, texture and dimensions which suggests that the building material was brought from different locations to the site.

Causes of on site deterioration

The permanence of the adobe construction sites is evident since there are structures that have lasted hundreds of years. However, they are also fragile structures that depend on context and environment. Proper maintenance, repairs and restoration that are compatible with the original buildings are critical for the survival of earthen archaeological sites [7].

In the archaeological site of Cholula, several factors promote the deterioration and decay of the adobes. From the natural context, the site is subjected to frequent earthquakes since it is a seismic zone. Additionally, the adobes are made of soil, and are vulnerable to changes in the humidity not only directly but also from the various changes on the underground water level primarily due to the urban expansion of the city of Cholula.

Different changes in quantity and diffusion velocities of the water going in and out of the adobes generates alterations in the construction system that shows effects, such as fungi on the walls and adobe collapses (Figure 3). Recent studies have shown that the main collapses take place when the rainy season starts, followed by over three months to absorb all the water. When it starts again, the adobe is porous, friable and often collapses although this is not a predictable periodic cycle. Variations in the water content of the adobes underlies the need to understand the role that water plays in the microstructure of the adobes, and therefore, affects its properties and stability. At present, we do not know if the adobes had or not, an additive to enhance the cohesion and strength.

Plants covering the pyramid which have deep roots penetrating into the adobe bricks and walls, and they are a major factor in deterioration. Roots tend to expand or contract with changes in humidity, causing fractures that end in the collapse of the adobes and that leave microfractures and disaggregated material.



Figure 3. Detail of a collapsed earthen left upper wall of one of “Los Bebedores” mural that affects the stability and durability of the mural paintings.

Soluble salts have also affected the adobe. The cement extensively used to consolidate exterior walls as well as more recent construction stages at some buildings has added deleterious sulfates, as happened at Building 1. Broken pipes from the catholic church on the top of the

Great Pyramid has added nitrates [8]. Furthermore, some adobe was grouted or surfaces were treated with synthetic polymers beginning 1930 but mostly during the 1960's and 1970's, changing its original behavior [9]. Many of these polymers act as impermeable surface layers that do not breathe. The lack of stability of the adobe not only threatens wall paintings due to collapse from the upper part of the tunnels, but also because of cracking and delamination of the paintings and deterioration of the fragile support. Diagnosis of the condition of the murals at "Los Bebedores" recorded plenty of voids in the earthen support that have required of immediate intervention to prevent the paint layer collapse [8, 10, 11].

Results of monitoring during the conservation showed that the main deterioration factors exist from the top of the pyramid to the bottom. Therefore, an integral, long-term and comprehensive proposal needs to be made in order to assess correctly the conservation and preservation problems.

Purpose of the research

Our focus is placed on materials analysis, behavior and properties of the adobe, as the constituent material in the archaeological site of Cholula, is a brittle material which affects the stability of the buildings. Knowledge about the composition, their properties and how they interact with their environment is necessary to establish comprehensive strategies for its conservation.

EXPERIMENTAL DETAILS

Sampling

Twelve adobe brick samples were taken from the main tunnel of the interior of the Pyramid in a collapse area, based on a sampling selection that emphasized color and textural differences. Another five samples were taken from "Los Bebedores" tunnels four and six from areas nearby the mural paintings (Figure 3). Three fresh soils samples just offsite from horizons related to pre-Hispanic activity were selected due to their current use in brick manufacture at the Cholula region.

Composition and microstructural characterization

Optical microscopy was first employed to observe the main characteristics of the adobe surfaces and different phases in the soils. The identification of the mineral phases was made through petrographic analysis and X-ray Diffraction (XRD) of powder samples in a Bruker D8 Advance with Cu K α radiation. Measurements were carried out in the 2 θ angular range 6-90 degrees, the results obtained were complemented with chemical compositions analyzed by Particle Induced X-ray Emission (PIXE) spectrometry, using a 3 MeV proton external beam with 1.5 mm diameter beam spot and measurements of 600 s per region on each sample.

To study the local chemical environments and to identify the semi-crystalline and amorphous phases, nuclear magnetic resonance using solid state ^{29}Si and ^{27}Al (MAS-NMR) was used. The MAS-NMR spectra were acquired under magic angle conditions ($\theta = 54.74$ degrees) in a Bruker Advance II 300 spectrometer with a 7.05 T magnetic field. The chemical shift of ^{27}Al was referenced to an aqueous solution of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ as an external standard and for the ^{29}Si nuclei tetramethylsilane (TMS) was used as reference. Simultaneous thermogravimetry (TGA) and

differential thermal analysis (DTA) in a TA SDTQ600 instrument was performed with an air flux to complement the identification of the amorphous phases.

The textural properties determined by petrographic analysis were complimented with observation by Scanning Electron Microscopy (SEM), a JEOL JSM 5600-LV instrument, used in secondary electron mode in low vacuum conditions. Colorimetric measurements were done with an Ocean Optics USB4000 spectrometer with a halogen lamp (360-2500 nm) and were reported on the CIE Lab color space.

DISCUSSION

The thorough crystallographic study of this type of cultural heritage enables the expansion of our knowledge about the details of structure and properties. We identified the role that each mineral contributes on the properties of the adobe by integrating knowledge from mineralogy with that of materials science. Volcanic soils are important due to their unique properties. The presence of amorphous materials gives them distinctive engineering properties such as: low bulk density, high organic matter content, high porosity and high water retention capacity and high Atterberg limits, as the latter are very important for successful use and preservation of dynamic construction material such as adobe [12-15].

The XRD results of the research show that the adobe blocks from the Great Pyramid and the adobes from the mural painting have an amorphous phase and five main crystalline phases shows in Figure 4 as: calcium/sodium aluminosilicate (plagioclase, PLG), quartz (Qz), opal CT (Op CT), pyroxene (Pyx) and amphibole (Amp).

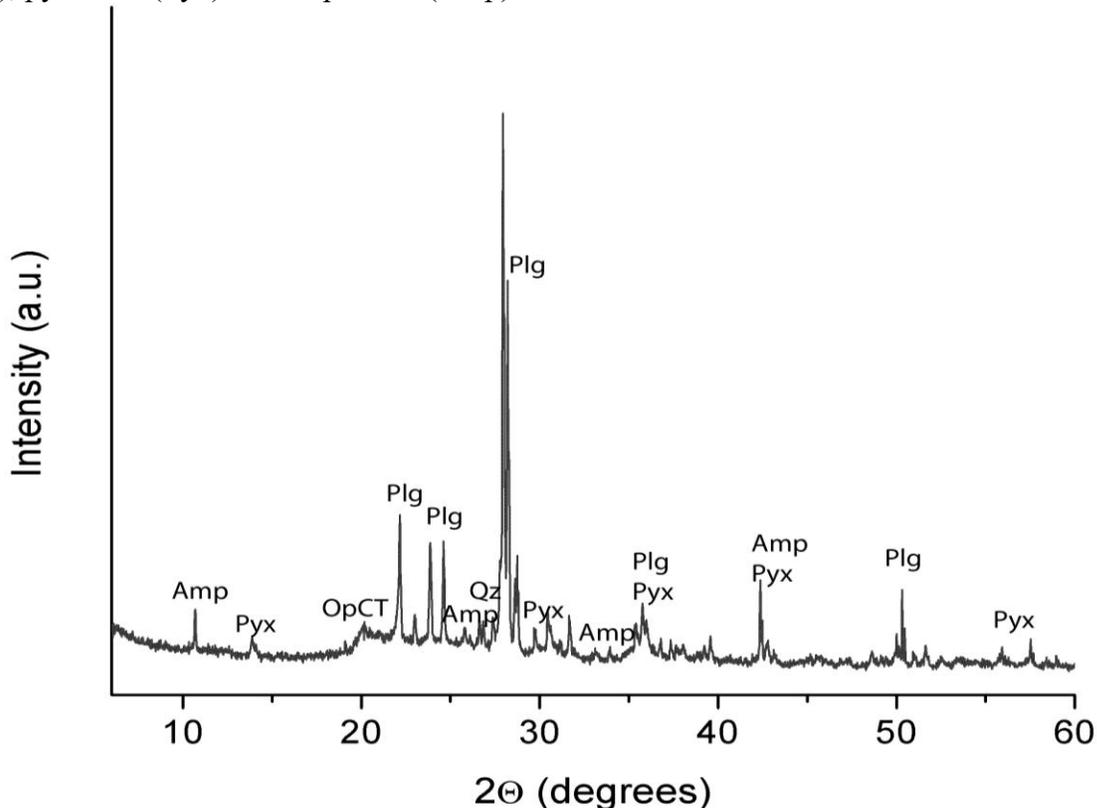


Figure 4. XRD pattern of an adobe block from the main tunnel in the Grand Pyramid, showing plagioclase (Plg), quartz (Qz), opal CT (Op CT), pyroxene (Pyx) and amphibole (Amp).

The results obtained from the original adobes were compared with fresh soils from horizons related to pre-Hispanic activity on which the same mineral phases have been identified. The main difference among the sample groups is the particle size distribution as observed by optical microscopy and petrographic analysis (Figure 5).

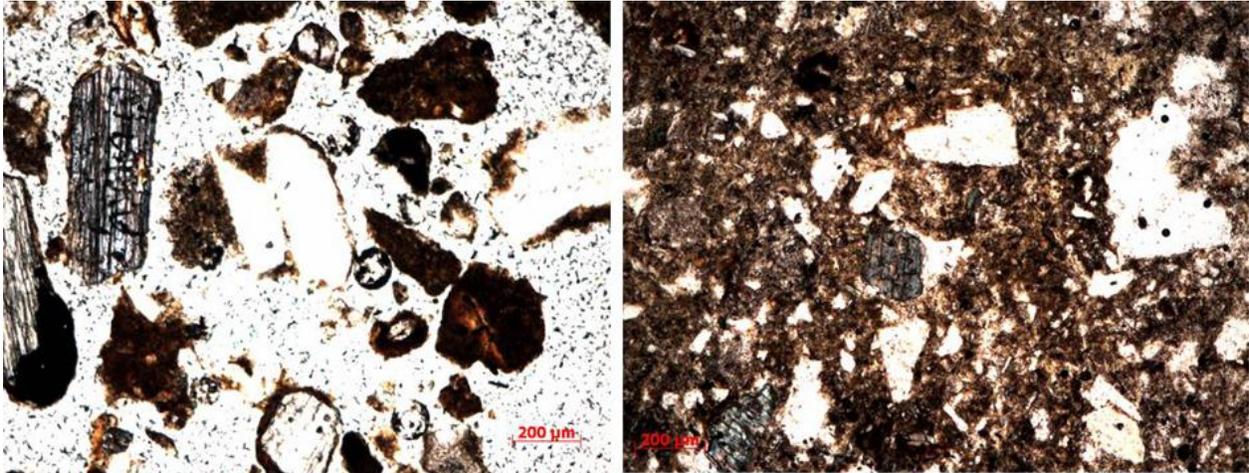


Figure 5. Petrographic images of representative local soil denominated tepetate (left) and adobe block from the main tunnel in the Grand Pyramid (right).

Based on quantitative elemental analysis accordingly to the semi-quantitative analysis of XRD results and observation by optical microscope, the plagioclase, pyroxene, amphibole and quartz phases constitute the larger aggregates forming the sand- and silt-sized phases of the mixture. A mixture of cristobalite and tridymite indicate the presence of opal CT, which together with the amorphous phases, corresponds to the clay-sized particles. The literature on volcanic soils suggests presence of allophane, glass and organic material. Based on these results it was of great interest to determine the amorphous materials since they have a strong influence on plasticity and on the shrink-swell behavior of the soils. Most of these clay-sized materials act to strengthen the contacts between crystalline particles, thus explaining the use of this material that increases plasticity and cohesion by ancient cultures [12, 16].

The MAS-NMR technique was useful to identify the allophane phase of the adobe samples and also in the soils (Table 1). This result was confirmed by the thermal analysis (TGA-DTA) that shows the exothermic peak at 900°C corresponding to allophane [17, 18].

Table 1. ^{29}Si MAS-NMR signals assignment for the adobes and soil samples.

	^{29}Si signal (ppm)	^{27}Al signal (ppm)
Allophane	-85	-4,39,54
Opal CT	-103, -96	54
Quartz	-115	---
Aluminosilicates	-92, -96,-103,-108	-4,54

The color measurements of dry and wet samples confirmed that the macroscopic textural difference in adobes is due to particle size variations and not to composition because the color is very similar in the adobes and soils. The color variation is more evident when the adobes are wet and have a larger dispersion of colors (more than five units in CIE Lab color space). In the dry samples, a difference of three units or less is not noticeable to the naked eye (Figure 6).

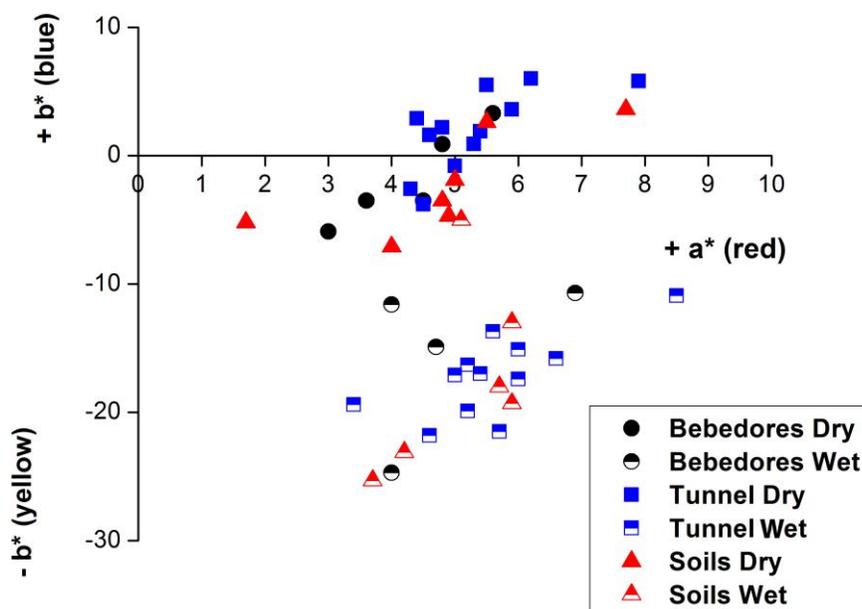


Figure 6. Colorimetric measurements of the dry and wet adobe samples of the main tunnel, mural paintings (“Los Bebedores”) and local soils.

CONCLUSIONS

The relationship between structure and function is fundamental to understanding materials, and, from this knowledge, pathways of how to control and forecast the properties of earth building materials are developed. From this approach we determined that the materials used for the construction of the adobes are from local soils but the noticeable difference in color is due to different proportions of the various soils and selection of particle size for the different adobes according to the construction system. The results indicate presence of amorphous materials and neo-mineral formation besides a major presence of plagioclase and quartz. The amorphous phases have been identified by MAS-NMR and DTA. Therefore cohesive properties of the adobes are due to clay-sized amorphous materials such as glass, allophane and organic matter. The combination of cohesive, plastic materials, such as the regional soils fulfilled the requirements for building the cities with available material that still remain functional today.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Eréndira Martínez, Antonio Morales, Marco Vera, Angel Osornio, Jacqueline Cañetas and Mario Monroy for the technical assistance for this research. To the Laboratorio Central de Microscopia (IFUNAM) for the SEM facility. Thanks to CONACyT for the graduate scholarship and CONACyT project CB-2011/167624.

REFERENCES

1. M. Reyes in *Proyecto Cholula*, edited by I. Marquina (INAH, México, 1970), p. 9-15.
2. C. Siebe, M. Abrams, J.L. Macías, J. Obenholzner, *Geology* 24, 399 (1996).
3. F. Solís, G. Uruñuela, P. Plunket, M. Cruz, D. Rodríguez, *Cholula: La Gran Pirámide* (CONACULTA-INAH, México, 2006).
4. A. Ashwell, *Revista Elementos* 54, 39 (2004).
5. P. Plunket, G. Uruñuela, FAMSÍ Grantee Report, 2005.
6. A. Huerta, Report CNCPC-INAH, 1972.
7. F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, *Constr. Build. Mater.* 29, 512 (2012).
8. D.M. Grimaldi, M. Aguirre, C. Ramirez, Report CNCPC-INAH Informe del Proyecto de Conservación e Investigación de la Pintura Mural de la Zona Arqueológica de Cholula, Puebla, temporada de campo, 2012.
9. D.M. Grimaldi and T. López, Report CNCPC-INAH Resumen de los tratamientos realizados en las pinturas murales de la Zona Arqueológica de Cholula, Puebla (1967-1970), 2006.
10. D. M. Grimaldi, M. Aguirre, C. Ramirez, Report CNCPC-INAH Informe del Proyecto de Conservación e Investigación de la Pintura Mural de la Zona Arqueológica de Cholula, Puebla, temporada de campo, 2010.
11. D. M. Grimaldi, J. Porter, C. Ramirez, Report CNCPC-INAH Informe del Proyecto de Conservación e Investigación de la Pintura Mural de la Zona Arqueológica de Cholula, Puebla, temporadas de campo, 2011.
12. R. Horn, H. Taubner, M. Wuttke, T. Baumgartl, *Soil & Tillage Research* 30, 187 (1994).

13. Y. Wan, J. Kwong, H. G. Brandes, R. C. Jones, J. Geotech. Geoenviron. 128, 1026 (2002).
14. B. Prado, C. Duwiga, C. Hidalgo, D. Gómez, H. Yee, C. Prat, M. Esteves, J.D. Etchevers, Geoderma 139, 300 (2007).
15. A. J. Mehta, E. J. Hayter, W. R. Parker, R. B. Krone, A. M. Teeter, Journal of Hydraulic Engineering 115, 1076 (1989).
16. Y. Wan, J. Kwong, Eng. Geol. 65, 293 (2002).
17. B.A. Goodman, J.D. Russell, B. Montez, E. Oldfield and R.J. Kirkpatrick, Phys Chem Minerals 12, 342 (1985).
18. A. F. Plante, J. M. Fernández, and J. Leifeld, Geoderma 153, 1 (2009).



Identification of allophane and other semi-crystalline and amorphous phases on pre-Hispanic Mexican adobe earth bricks from Cholula, Mexico[☆]



Nora A. Pérez^{a,*,1}, Lauro Bucio^a, Enrique Lima^b, Enrique Soto^c, Carlos Cedillo^d

^a Laboratorio de Cristalofísica y Materiales Naturales, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de la investigación Científica SN Ciudad Universitaria, Distrito Federal, 04510, Mexico

^b Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior SN Ciudad Universitaria, Distrito Federal, 04510, Mexico

^c Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, Distrito Federal, 07730, Mexico

^d Centro INAH Puebla, Instituto Nacional de Antropología e Historia, Centro Cívico 5 de Mayo, Av. Ejército de Oriente SN Col. de Los Fuertes, Puebla, Puebla 72270, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 August 2015

Received in revised form 21 December 2015

Accepted 25 December 2015

Available online 31 December 2015

Keywords:

Allophane

Earth bricks

Amorphous phases

Opal

FE-SEM

²⁹Si MAS-NMR

ABSTRACT

A critical step in designing conservation strategies for earth architecture is the adequate identification of all mineral constituents into a given piece. Of particular importance is the accurate identification of amorphous components, which is normally achieved by well-proved and standardized procedures. However, a lot of difficulties often appear mainly by the severe restrictions imposed when samples involved with cultural heritage are concerned. This allows us to follow a methodology for identifying with accuracy allophane and other amorphous materials as components in micro-samples of archeological adobe earth bricks from Cholula, which is described here. These short-range-order components are relevant because of the properties that they give to the adobe earth bricks as structural material. A set of multi-spectroscopic analysis including both long-range (XRD) and short-range order techniques (FTIR and ²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR); as well as thermal analyses (TGA-DSC); combined with optical microscopy and electron microscopy (SEM and FE-SEM); allowed us to the identification of not only allophane but also other semi-crystalline and amorphous phases like opal-CT, diatoms and volcanic glass.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Adobe earth bricks are manufactured with the most accessible materials: soil and water. Persistence of the adobes appears to be controlled by composition – particularly the clay mineralogy – and particle-size distribution according to relevant facts identified by architects, conservators and scientists [1]. Properties such as plasticity and shrink-swell behavior are severely influenced by the presence of amorphous phases and are of extremely importance if the analysis of the adobe earth brick is focused as a structural material.

Structural earth bricks were used in Central Mexico by the pre-Hispanic culture of Cholula (Cholultecas) to build one of the largest basing pyramids in the world known as La Gran Pirámide (The Great Pyramid) preserved at the archeological site of Cholula. This magnificent structure, currently perceived as a small hill (Fig. 1) was built

from 30 to 450 CE in eight consecutive construction stages, each one bigger than the earlier [2]. Fig. 2 shows an external detailed view of the pyramid where the construction system beneath the vegetation is evinced; different local groups delivered the adobe earth bricks as a tribute to build the pyramid.

In the specific case of the adobe earth bricks from Cholula, the identification of amorphous or semi-crystalline components such as allophane, opal-CT, diatoms, and volcanic glass, among others is a very important task for a complete analysis of its properties. However, it is important to take into account the difficulties when researchers need to sample materials related with cultural heritage; they must to keep in mind the necessity of performing analytical methods of analysis designed for small quantity or small-sized samples (micro-samples). In this work we describe our experience when applying a methodology for accurately identifying allophane and other amorphous materials in archeological adobe earth bricks analyzed in the form of micro-samples. The methodology is based on the application of spectroscopic analyses and microscopy techniques that are in agreement with the cultural heritage standards for analysis.

With the aim of a general characterization, in a previous research [3] seventeen adobes from the pyramid and three local soils were studied in bulk through several techniques. It was concluded that the adobes

[☆] Selected papers presented at TECHNART 2015 Conference, Catania (Italy), April 27–30, 2015.

* Corresponding author.

E-mail addresses: norari.perez@gmail.com (N.A. Pérez), bucio@fisica.unam.mx (L. Bucio), lima@iim.unam.mx (E. Lima), esotoca@conacyt.mx (E. Soto), e-he-catl@live.com.mx (C. Cedillo).

¹ Present address.



Fig. 1. a) The Great Pyramid from Cholula as it can be appreciated arriving at the archeological site.

analyzed were similar compositionally differing in grain size distribution. The identification of allophane and other amorphous materials is listed in Table 1 and was relevant for the adobe brick properties. From this general study three representative samples were selected for the present research.

Natural allophane is difficult to identify due to its amorphous structure. It is mainly present in the clay fraction of the soil and therefore cannot be detected in a petrographic analysis. The chemical composition is extremely variable having the empirical formula $m\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [4–6]. Due to the presence of Si and Al in other mineral phases, the elemental analysis performed by X-ray fluorescence (XRF) or other X-ray based techniques is not conclusive. Consequently, the allophane component challenges the standard mineralogical instrumental techniques.

Soil provenance and properties—such as volcanic parent material—, very high water contents, high liquid and plastic limits, and irreversible air drying changes; are considered among the important factors for the regular identification of allophane in soil samples. If the soil conveys these criteria, chemical destructive methods are then used to identify the allophane content and its quantification by promoting a reaction with NaF, HCl, NaOH, oxalate extraction or P adsorption [7–12]. This identification, although standardized, is not precise—for instance oxalate may dissolve allophane incompletely—, so that allophane quantifications using non-destructive techniques such as ^{29}Si Nuclear Magnetic Resonance (NMR) are recommended as an alternative and require small quantity of sample.

Techniques such as atomic absorption spectrometry or spectrophotochemical detection are employed in the soils extractions to quantify Si and Al [7,13,14]. In recent years allophane was identified in the surface of Mars, providing new information of in-situ spectroscopic techniques [14–16].

The poorly crystalline components of soils are often neglected in mineralogical studies, despite their relevance on soil properties. Studies on allophanic andosols with widespread techniques are limited, especially in archeological case studies [7,17–21]. In the present study we describe the application of a methodology for identifying allophane

and other amorphous materials accurately in small-sized samples (micro-samples) of archeological adobe earth bricks.

2. Material and methods

2.1. Sample selection and preparation

Two representative adobe earth bricks were selected from the main tunnel of the interior of The Great Pyramid, corresponding to the structure 4 of the construction [2,22]. The bricks were selected in accordance to a previous study on which six crystalline phases were identified through XRD: plagioclase, quartz, pyroxene, hornblende, cristobalite and tridymite, the later phases were used to model the opal-CT phase [3]. It was concluded that the adobes were manufactured from the local soils but had different colors according to the particle size distribution used for its manufacture.

First, a portable Zarbeco USB microscope was employed on site to observe the adobe earth brick surface. The samples taken were of 4 mg (the samples filled a 2.0 mL Eppendorf tube) and were sieved to obtain the silt fraction (particle size $<74\ \mu\text{m}$), since the amorphous phases occur mainly in the clay fraction (particle size $<2\ \mu\text{m}$) of the soil. The sieved samples weighted approximately 1 mg each and will be named Adobe 1 and Adobe 2. The original adobes were compared with a fresh soil sample just offsite from horizons related to pre-Hispanic activity in Cholula, the soil is called Tepetate [23] and was sieved with the same procedure, this sample is denominated Tepetate soil. The general examination of these samples is shown in Fig. 3.

2.2. Spectroscopic characterization

The sieved samples were first measured in XRD to confirm the presence of the amorphous materials. The instrument was a Bruker D8 Advance Diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation in Bragg–Brentano configuration, 2θ angular range of $5\text{--}90^\circ$ and the mineral phases were identified comparing with the ICDD database. Afterwards, the samples

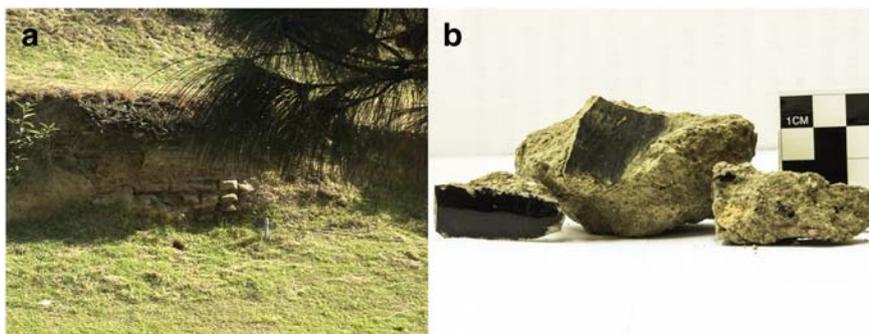


Fig. 2. a) Detail of the earth brick construction system of the pyramid. b) Small fragment of an adobe earth brick which shows obsidian and ceramics as filling materials.

Table 1
Summary of the identification results of amorphous phases in a previous general study of the adobes [3].

Location	Sample	XRD	²⁹ Si NMR-MAS	DSC	SEM
Main pyramid tunnel	9 Bulk adobes	Opal CT, amorphous background	Not measured	Allophane	Diatoms
	2 Bulk adobes	Opal CT, amorphous background	Not measured	Not present	Diatoms
	1 Bulk adobe	Opal CT, amorphous background	Allophane	Allophane	Diatoms
"Bebedores" tunnel	4 Bulk adobes	Opal CT, amorphous background	Not measured	Allophane	Diatoms
	1 Bulk adobe	Opal CT, amorphous background	Allophane	Allophane	Diatoms
Local soils	Mud	Opal CT, amorphous background	Allophane	Allophane	Not observed
	Sand	Opal CT, amorphous background	Not present	Not present	Diatoms
	Tepetate	Opal CT, amorphous background	Allophane	Allophane	Not observed

were measured in a Bruker FTIR ALPHA spectrometer in Attenuated Total Reflectance (ATR) mode with a diamond crystal; the measurement range was 400–4000 cm⁻¹ with 4 cm⁻¹ resolution and 24 averaging scans.

Analyses based on ²⁷Al and ²⁹Si Magic Angle Spinning-Nuclear Magnetic Resonance (MAS-NMR) give valuable information on the molecular environment of these atoms, which allows for a differentiation of octahedral and tetrahedral Al and a variety of Si containing phases such as allophane, volcanic glass and opaline silica, which cannot be unambiguously detected by XRD and FTIR spectroscopy. MAS-NMR spectra were acquired under magic angle conditions (54.74°), in a Bruker Avance II 300 spectrometer with a 7.05 T magnetic field. For the ²⁷Al, a pulse program of $\pi/2$ with duration of 2 s at a Larmor frequency of 78.172 MHz, a spin frequency of 10 kHz and recycle delays of 0.5 s. The chemical shift of ²⁷Al was referenced to an aqueous solution of Al(NO₃)₃ as an external standard. The ²⁹Si spectra were acquired at a resonance frequency of 59.595 MHz with a high power decoupling pulse program (HPDEC), the spin frequency was 5 kHz and tetramethylsilane (TMS) was used as reference. The recycle delays were 90 s. The spectra resolution obtained was sufficient for accurate deconvolution of the spectra using the software MestReNova. The spectra were carefully inspected and Gaussian peaks were assigned for the possible Q_n(mAl) species [24].

At this point, each sieved sample was divided in three parts: two of 50 µg (Part A and Part B) and another of 900 µg (Part C). Part A of each sample was characterized by simultaneous Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC), since it is a destructive technique. The analysis were carried out on a TA SDTQ600 instrument with dried air flux from 25 °C to 1200 °C at 10 °C/min heating rate. The combination of the thermal analyses determined the phase transformations induced by temperature that helped identify the allophane [25].

2.3. Microscopy techniques

Different microscopic techniques were employed in order to examine at different amplifications the various polycrystalline aggregates. The silt fraction was observed under an optical Primotech Carl Zeiss microscope.

The Part B of each sample were taken and introduced in a Scanning Electron Microscope (SEM) JEOL JSM 5600-LV in 20 kV and WD = 21 mm in backscattered electron mode. The images gave information of the micromorphology of the large mineral phases.

Since the allophane was expected to be in the clay fraction, the Part C of each sample was used to form a soil suspension in water and

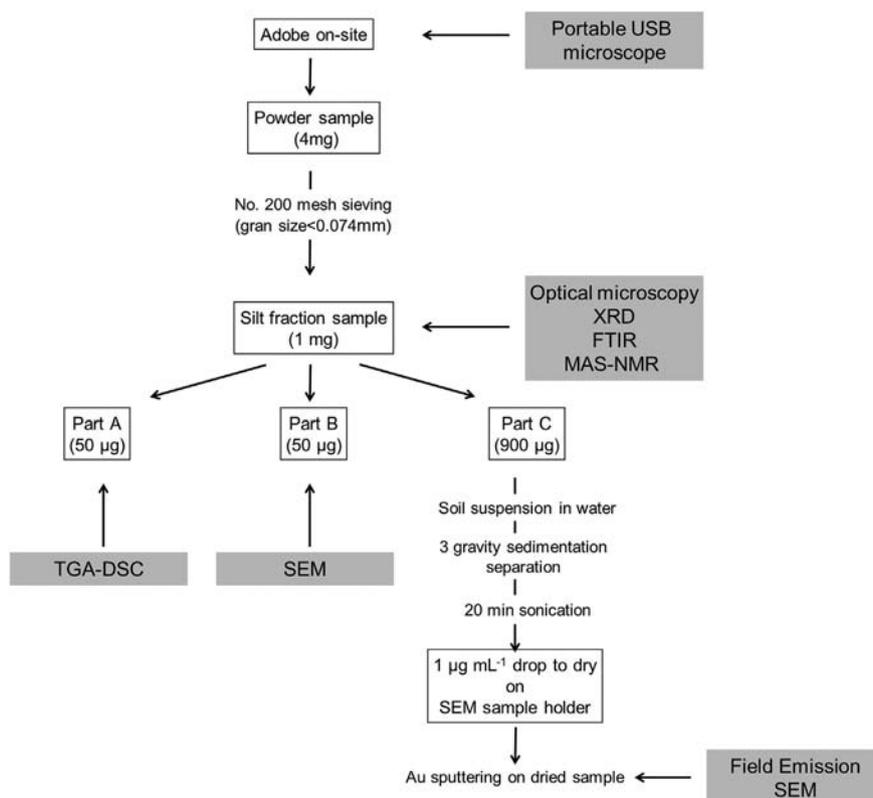


Fig. 3. Diagram of the general analysis for the adobe samples.

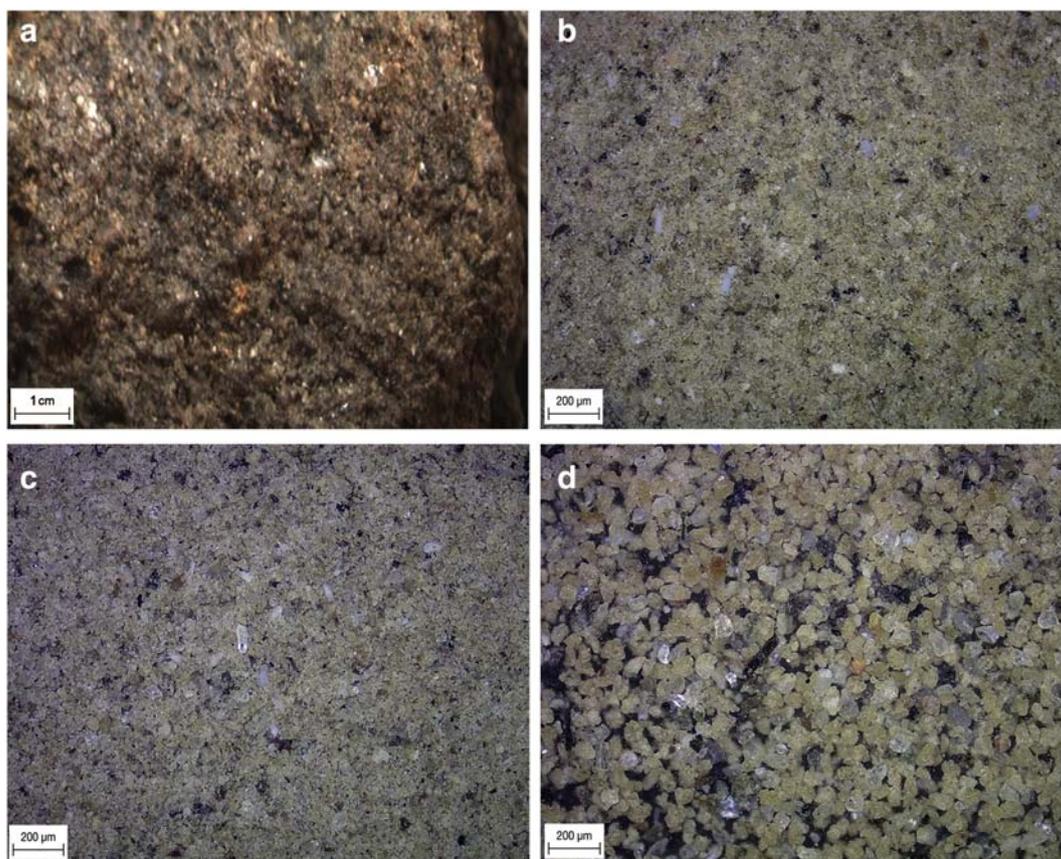


Fig. 4. Optical microscopy images. a) Surface of Adobe 1 taken on-site with portable microscope. b) Image sieved sample of Adobe 1. c) Image sieved sample of Adobe 2. d) Image sieved sample of Tepetate soil.

subjected to three sedimentation separation processes under gravity, taking aliquots of water until at the third separation the water was clean at the eye. The first sedimentation process lasted 2 h, the second 3 h and the final sedimentation lasted 1 h. The water was then sonicated for 20 min in order to separate the possible particle agglomerations. A drop of the clay suspension ($1 \mu\text{g mL}^{-1}$) was then deposited in a SEM sample holder and allowed to dry at room temperature for particle deposition; afterwards the particles were sputtered with gold to avoid charge issues. A High Resolution JSM-7800F Schottky Field Emission-Scanning Electron Microscope (FE-SEM) was used in order to observe the allophane nanophase.

3. Results

3.1. Microscopy techniques

The initial observation of the adobes surface on-site with the USB microscope showed a very small particle size with larger bright grains, probably quartz. No organic materials such as grass or straws were observed. The surface showed agglomerates of small grains with its roughness associated to the loss of cohesion of the particles.

After the sieving process, the size of the grain aggregates in the adobe samples were of approximately $30 \mu\text{m}$ with no recognizable grains due to its small size, except for a few pyroxene and quartz grains which passed the sieve and are noticed due its size, approximately $80 \mu\text{m}$. In the Tepetate soil sample, all the grains were distinguishable and measured $50\text{--}70 \mu\text{m}$ and in its composition there were more quartz grains and a few pyroxene grains of $90 \mu\text{m}$ that passed the sieve, no smaller size aggregates were observed (Fig. 4).

Diatoms were identified in the original adobe samples. Diatoms are a deposit of the amorphous silica shells of planktonic organisms which

accumulate and may be lithified [26]. It can be present in soil horizons related to water deposits. In the Adobe 1 sample, different structures were observed with fragments size of around $10 \mu\text{m}$. In contrast, in the Adobe 2 sample there was a concurrent tubular formed diatom that measured $100 \mu\text{m}$, among other different shell structures (Fig. 5). There was no presence of the diatoms in the Tepetate soil sample.

The SEM images of the adobes and soil showed that there was a binding material between particles that cannot be resolved with the usual magnification. Since allophane was the suspect for the gel-like material observed; a Field Emission-SEM was employed in order to detect the soil nanoparticles. Fig. 6 shows the surface of the deposited particles after three gravity sedimentation processes, the clay size particles are still merged to each other, and as magnification is higher, the resolution is increased showing that the binder is formed of globular agglomerates of spherical particles with outer diameters of approximately 5 nm , which corresponds to allophane [7,14,6,27,28]. These aggregates were observed on both Adobe samples and in the Tepetate soil.

3.2. Spectroscopic characterization

The XRD results show the presence of minerals from volcanic soils. All the samples present similar mineralogical phases and are slightly different due to the relative abundance of each phase. The main minerals are plagioclase and orthopyroxene, with quartz and amphibole as minor phases (Fig. 7). The identified crystalline phases were:

- Plagioclase $\text{Na}_{0.499}\text{Ca}_{0.491}(\text{Al}_{1.488}\text{Si}_{2.506}\text{O}_8)$ (ICSD 66127): feldspar of intermediate composition with three main reflections at 3.20 , 3.75 and 2.52 \AA .
- Quartz low SiO_2 (ICSD 100341): identified by the reflections at 3.34 , 4.25 and 1.81 \AA .

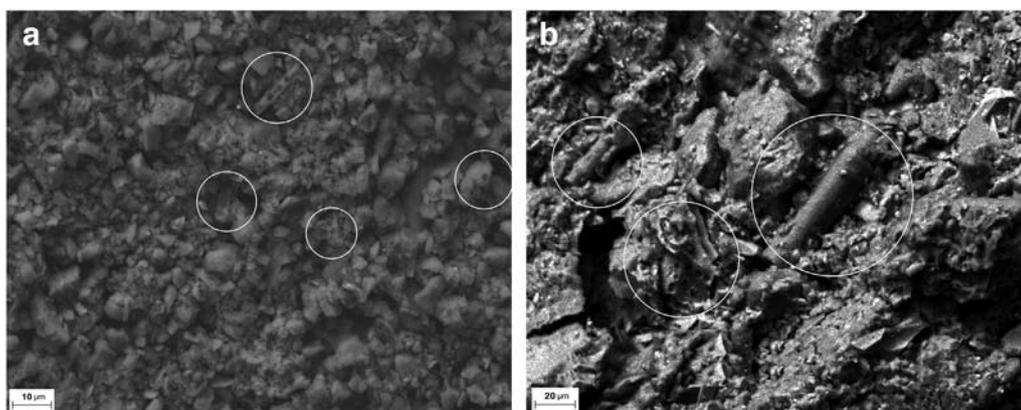


Fig. 5. SEM images. a) Image sieved sample of Adobe 1. b) Image sieved sample of Adobe 2. In circles are marked some of the shell structures from the diatoms.

- Orthopyroxene ($\text{Fe}_{0.818} \text{Mg}_{0.156} \text{Ca}_{0.01} \text{Mn}_{0.016}$) ($\text{Fe}_{0.149} \text{Mg}_{0.767} \text{Al}_{0.084}$) ($(\text{Si}_{1.848} \text{Al}_{0.152}) \text{O}_6$) (ICSD 159938): Mg–Fe pyroxene with an orthorhombic structure with reflections at 6.38, 2.12 and 2.48 Å.
- Magnesian hornblende ($\text{Na}_{0.31} \text{K}_{0.01}$) ($\text{Ca}_{0.83} \text{Na}_{0.09} \text{Fe}_{0.08}$)₂ ($\text{Mg}_{3.47} \text{Fe}_{1.19} \text{Al}_{0.28} \text{Ti}_{0.06}$) ($\text{Si}_{7.28} \text{Al}_{0.72}$) $\text{O}_{22} \text{F}_{0.2} (\text{OH})_{1.8}$ (ICSD 76840): amphibole with reflections at 8.43, 3.39 and 2.94 Å.

The semi-crystalline phase of opal was identified by its characteristic peak profile [29]. According to the sedimentary classification of the opals, it can be considered that the opal present is of type CT, due to the presence of the reflections at $d = 4.0, 4.05$ and 2.5 Å for the Adobe 1 and Adobe 2 samples and at $d = 4.05, 4.1$ and 2.5 Å for the Tepetate soil [30,31]. The difference in interplanar distance between the adobes and the soil may be due to different ordering of the Si tetrahedra. The

XRD pattern of opal-CT was modeled in the diffraction pattern with the cristobalite and tridymite crystalline phases.

- Cristobalite low SiO_2 (ICSD 9327): identified with d_{101} at 4.04 Å, d_{200} at 2.48 Å and d_{102} at 2.84 Å.
- Tridymite SiO_2 (ICSD 153471): identified with d_{31-1} at 4.32 Å, d_{311} at 3.82 Å and d_{31-5} at 2.97 Å.

The peaks broadening on the diffraction patterns are caused by the effects of small particle size and non-crystalline silica. The background may also have different contributions from the samples. According to the geological context, the contributors can be the opal phase, the amorphous SiO_2 phase from volcanic glass and weathering of the volcanic ashes such as allophane.

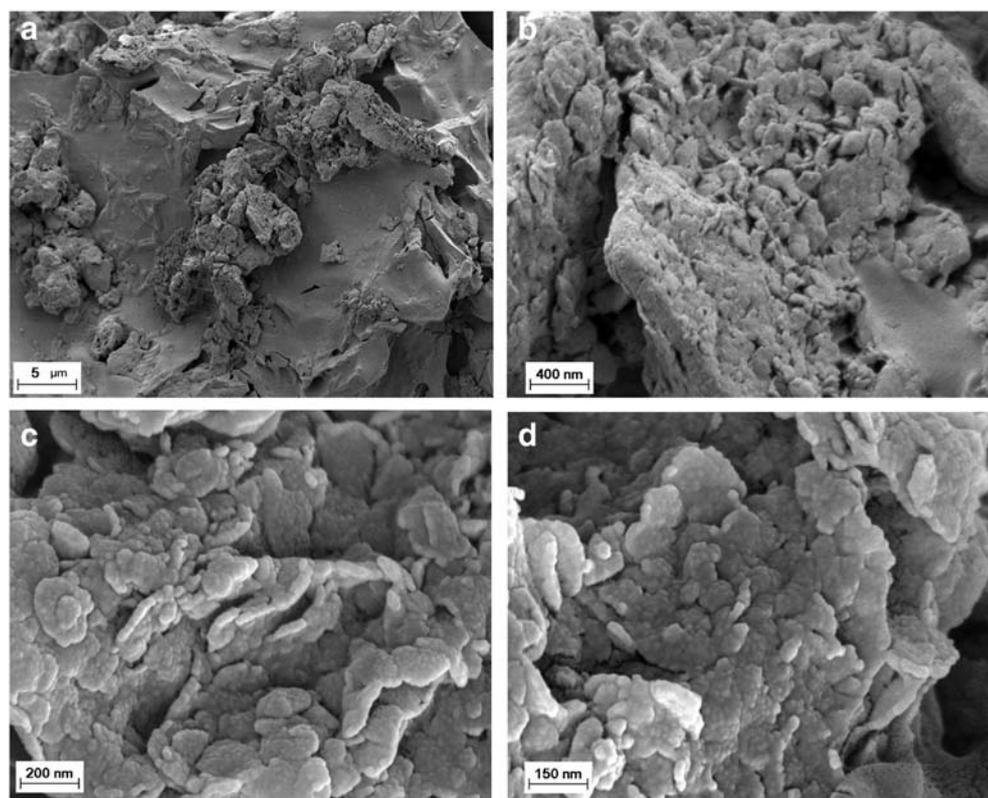


Fig. 6. FE-SEM images of Adobe 1 sample a) 3000× magnification of the deposited particles. b) 35000× magnification of the same area. c) 80000× magnification and d) 90000× magnification show allophane spherical nanoparticles.

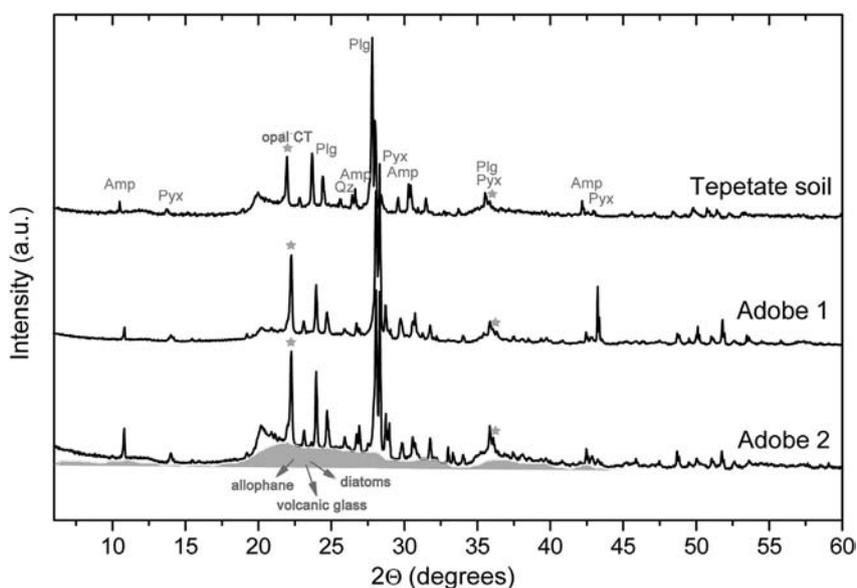


Fig. 7. X ray diffraction patterns of the samples. Crystalline phases: plagioclase (Plg), amphibole (Amp), pyroxene (Pyx), quartz (Qz). Opal-CT phase is marked with gray stars at $d = 4.05$ and 2.5 Å. At the bottom, the diffractogram background is highlighted in gray with the amorphous materials present.

In order to identify the presence of allophane in the samples FTIR and MAS-NMR were employed. The presence of short range ordered minerals broadens absorption bands in FTIR spectra, which hamper phase identification [7]. The FTIR results were consistent with allophane, the strong Si–O–Si ν_a band in 1038 and 906 cm^{-1} together with the 524 and 418 cm^{-1} Si–O–Al out-of-plane bending [9,11,14,28]. The weak bands at 1485 cm^{-1} corresponds to $\text{O}_3\text{–Si–OH}$, the H_2O bending is at 1640 and 688 cm^{-1} shoulder is to OH out-of-plane bending [14]. The weak broad band at 3621 cm^{-1} corresponds to OH ν_s (Fig. 8).

The bands at 465 cm^{-1} identifies the Si–O δ of opal-CT [32,33]. The doublet at 791 and 740 cm^{-1} is indicated as Si–O–Si ν_s , which can be assigned both to the opal-CT, quartz and allophane [7,33]. During the sieving process the sand fraction from the sample is removed, which typically contains quartz grains, promoting a relative enrichment of the allophane and opal phases. Therefore, in this case we will consider that the main contribution of these FTIR bands is from allophane and opal.

The bands at 1640 , 688 and 500 cm^{-1} , previously assigned to the allophane, contain also contributions of the disordered structure of

the opaline silica from the diatoms [14,34,35], the band at 688 cm^{-1} is present only at the original adobes.

The bands at 1105 and 1002 cm^{-1} correspond to the $\text{TO}_4 \nu_a$ of the plagioclase, where (T = Si or Al). The assigned bands coincide with previous studies on allophane, opal and diatoms, but it must be considered that all the phases contain the same functional groups and hence the differentiation is subtle. Each band can have contributions from different minerals, which is why the sieving of the sample is fundamental to the analysis in order to promote a relative enrichment of the amorphous phase.

In the NMR spectra the several signals are due to the complexity and variety of silica environments, since all crystalline and amorphous phases contain Si in their composition. The environments were assigned according to the reported chemical shifts for natural minerals and therefore, slight variations on the chemical shifts [36] can be expected. Chemical shifts variation in amorphous silica species point towards an important feature in NMR spectroscopy.

In aluminosilicates, silicon sites are usually denoted $\text{Q}_n(\text{mAl})$, where n (ranging from 0 to 4) stands for the number of directly linked silicon

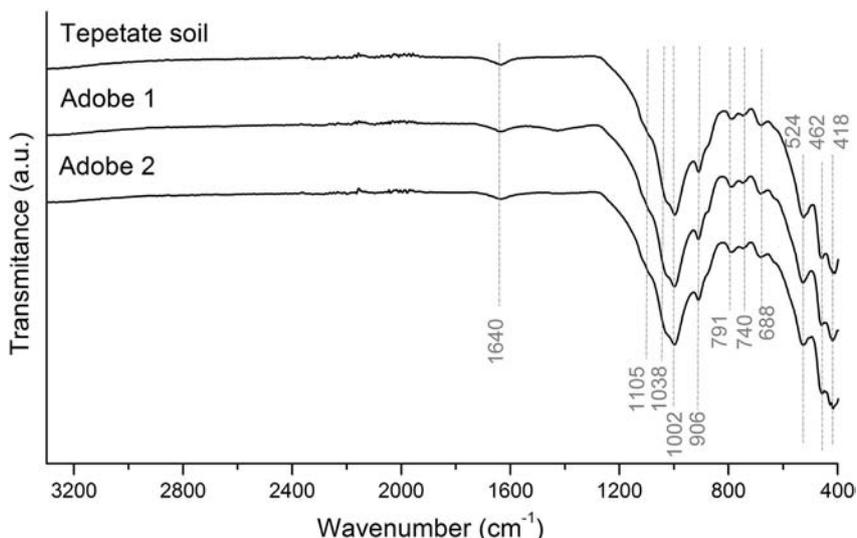


Fig. 8. FTIR spectra of the samples.

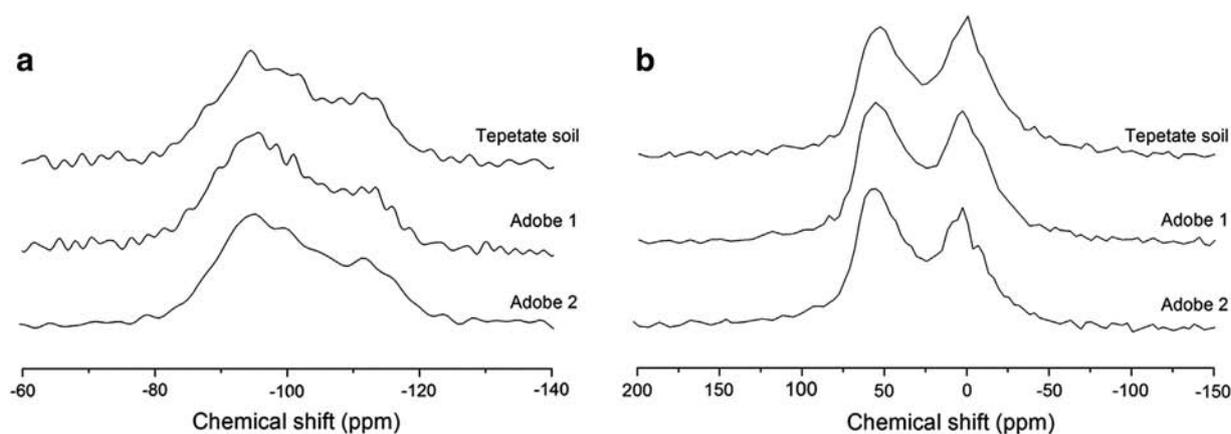


Fig. 9. a) ^{29}Si NMR-MAS spectra. The chemical shifts assigned are presented in Table 2. b) ^{27}Al NMR-MAS spectra.

tetrahedrons and m is the number of Al in the first covalence sphere of silicon [36]. The NMR-MAS spectra are presented in Fig. 9a and the signals assignment after the deconvolution process are shown in Table 2. The signal at -79 ppm is characteristic of allophane, corresponding to a Q_0 unit (isolated mono-group) [28,4,37]. The signals from -81 to -96 ppm correspond to polymerized silicon species and signals from -98 to -116 indicate that all silicon atoms are coordinated to four oxygens in a 3D array of corner-sharing tetrahedron [38]. The general spectral features indicate an Al-rich allophane [4,28,37].

Most of the signals detected belong to the plagioclase. Since the feldspar framework is sensitive to small amounts of Al/Si disorder; the substitution mechanism of Si for Al in the solid solution from pure anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) towards albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) and in this case, the structural variation in the intermediate composition feldspar. Twelve signals have been determined for plagioclase minerals, at low fields at -81 to -89 ppm correspond to Si located in a calcium zone, while the signals from -92 to -113 ppm correspond to Si in sodium areas [39,40].

The pyroxene and amphibole chemical shifts are towards low fields indicating that one or more silicon atoms are being replaced by aluminum in the external coordination sphere. The characteristic Q_2 units corresponding to the inosilicates are on the signal around -92 ppm [33,41], but the signals of the Q_4 (mAl) units can also be part of the pyroxene and amphibole structure, since the samples are a mineral mixture.

The silanol units correspond to the terminal groups of most of the minerals present including the allophane and opal. The signal at -108 ppm assigned to quartz was detected in Adobe 1 and Tepetate soil samples only, while the opal-CT signal at -111 ppm was present

in all three samples [37,38,43]. It is important to notice that the -113 ppm signal can also be assigned to the tridymite phase which was identified in XRD to model the opal phase. The signals at -89 and -98 ppm were also assigned to amorphous silicon such as volcanic glass [38].

The ^{27}Al NMR spectra consisted of a relatively low chemical shift signal (-3 to 1 ppm), this chemical shift is in the range of octahedral Al in allophane-type products [19,36,44]. In the case of Adobe 2 and Tepetate soil samples a pentahedral Al signal between 35 and 37 ppm was detected [36,45]. The main contribution in the spectra was the signal between 52 and 56 ppm, indicating Al in a tetrahedral environment (Fig. 9b).

The results of the thermal analysis are shown in Table 3. Water molecules in amorphous phases are bounded by different energies and therefore, TGA curves have loss of weight over a wide range of temperatures with poorly defined features. The weight loss in the samples is due to elimination of water molecules and hydroxyl groups, mainly from the adsorption of amorphous phases. The surface of amorphous silica or allophane can have water bounded on the defect sites on the surface, and the process of dehydration is continuous through the temperature range [46].

The plagioclase and pyroxene phases do not have thermal events in the 20 – 1200 °C range. The amphibole goes through a dehydration process at 300 °C and a dihydroxylation process in a range of 400 – 800 °C [46].

The broad endothermic peak at approximately 150 °C corresponds to water adsorbed on the minerals including allophane and opal-CT. Diatoms have sharp endotherms at 120 and 210 °C which were not

Table 2

^{29}Si MAS-NMR signal assignments from the deconvolution of the spectra in Fig. 9a.

Adobe 1	Adobe 2	Tepetate soil	Signal assignment	Adobe 1	Adobe 2	Tepetate soil	Signal assignment
Chemical shifts (ppm)	Chemical shifts (ppm)	Chemical shifts (ppm)		Chemical shifts (ppm)	Chemical shifts (ppm)	Chemical shifts (ppm)	
-78.9	-78.8	-79.2	Allophane Q_0 unit [28,4,37]	-96.5			Plagioclase sodium zones [40], pyroxene and amphibole [36]
-81.1		-82.5	Plagioclase calcium zones [39,40], pyroxene and amphibole [36]	-101.2 , -103.5	-101.7 , -103.5	-101.9	Q_4 plagioclase [40], silanol units [42]
-84.9	-84.0	-84.8	Plagioclase calcium zones [39,40], pyroxene and amphibole [36]	-105.4	-106.0	-105.4	Q_4 plagioclase [40]
-89.3	-89.5	-87.9	Amorphous silica [38], plagioclase calcium zones [39,40]	-108.6		-108.2	Quartz [37,38,43]
-92.7	-93.2	-91.4	Q_2 pyroxene and amphibole [41], plagioclase sodium zones [39,40]	-111.2	-111.7	-111.3	Opal and amorphous silica [38]
-94.7	-94.8	-94.7	Plagioclase sodium zones [40], pyroxene and amphibole [36]	-113.4		-113.8	Q_4 plagioclase [40], opal [38]
-98.6	-99.3	-98.6	Amorphous silica [38]				

Table 3
Thermal analysis of the adobe and soil samples.

Sample	Thermogravimetric analysis			Differential thermal analysis		
	Temperature (°C)	Weight loss (%)	Process assignment	Temperature (°C)	Exothermic/endothermic	Process assignment
Adobe 1	25–235	3.8	Evaporation adsorbed water	164	Endothermic (broad)	Evaporation adsorbed water
	235–572	4.0	Evaporation of structural water and dihydroxylation	449	Endothermic (sharp)	Evaporation of structural water
Adobe 2	25–253	3.3	Evaporation adsorbed water	869	Exothermic (sharp)	Crystallization temperature of allophane
	253–552	3.7	Evaporation of structural water and dihydroxylation	148	Endothermic (broad)	Evaporation adsorbed water
Tepetate soil	25–191	1.0	Evaporation adsorbed water	444	Endothermic (sharp)	Evaporation of structural water
	191–574	2.3	Evaporation of structural water and dihydroxylation	873	Exothermic (sharp)	Crystallization temperature of allophane
				170	Endothermic (broad)	Evaporation adsorbed water
				421	Endothermic (broad)	Evaporation of structural water
				591	Endothermic (broad)	α - β quartz inversion
				868	Exothermic (sharp)	Crystallization temperature of allophane
				1088	Exothermic (sharp)	Mullite formation

possible to define due to the contributions of the other phases that led to a broadening of the signal from the dehydration process. The dihydroxylation process of the latter phases occurs at 440 °C [29,32,46–49].

The Tepetate soil sample showed at 591 °C an endothermic peak which corresponds to the α - β inversion of quartz [25,32,46]. The exothermic peak present in all samples at approximately 868 °C is attributed to the temperature of crystallization of allophane towards a spinel-type structure [46,48]. The small sharp exothermic peak at 1088 °C present only in the Tepetate soil sample can be attributed to the formation of mullite in kaolinite-type structures.

4. Discussion and significance of amorphous materials in adobe earth bricks composition

The observation by means of the portable microscope on-site indicated the absence of grass or straws or other common additives for earth architecture. A usual feature found in adobe earth bricks is the presence of other materials that compensate soil properties.

Analysis by optical microscopy showed that Adobe 1 and Adobe 2 have very homogeneous and similar particle size in comparison with Tepetate soil, which has different grains and particle size. All samples have the same mineralogical composition that is in concordance with similar color and form of the grains.

The mineral identification by XRD was determinant to establish the presence of clay minerals, which are one of the principal components of workable soil. In this case, no clay minerals were identified. Due to the known composition and properties of volcanic soils, i.e. an amorphous gel-like material that promotes high natural water content and void ratios, all of which indicate that andosols might be a good construction earth material, allophane was suspected to be present.

Allophane was identified by its characteristic -78 ppm in its ^{29}Si MAS-NMR spectrum. Samples of Adobe 2 and Tepetate soil also had a pentahedral Al signal indicating a disordered structure. The DSC analysis confirmed the presence of allophane. In the DSC analysis it was possible to observe all the polymorphic transformations of the kaolinite-type structure attributed to allophane, which may indicate a larger quantity of allophane in the soil.

In the FTIR spectra there are no bands in the range between 3400 and 1200 cm^{-1} that indicate the presence of an organic binder, thus suggesting that allophane nanoparticles are the binding agent in the adobes. The identification of allophane was confirmed by the observation of nanoparticles in the FE-SEM images; the allophane was observed at low magnifications as an amorphous gel-like material that provided cohesion to larger particles. After mechanical separation and

observation at higher magnifications it was possible to discern the conglomeration of 5 nm spherules.

Semi-crystalline phase of opal CT phase was identified by XRD and subsequently corroborated by FTIR and MAS-NMR. Opal goes from an amorphous to poorly crystallized variety of silica that also contains water ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$); the variety of opal-CT shows a type of stacking of disordered cristobalite and tridymite which is why it is mostly modeled in that way in XRD patterns. However, it is reported by De Jong et al. that opal-CT is not comprised of a mixture of cristobalite and tridymite micro-crystallites but instead exhibits a long-range ordering of close packed oxygen atoms, which allows its identification by XRD maintaining a short-range ordering in Si. This feature was identified in the ^{29}Si MAS-NMR spectra, where local Si environments that are between those encountered in tridymite and amorphous silica were detected [38]. The signal of tridymite in the NMR spectra for the Adobe 1 and Tepetate soil samples may be an indication of a more abundant tridymite Si environment in those samples.

The observation of diatoms in the SEM images of both adobe samples indicates the presence of opal-A, that may be precipitated by marine organisms as skeletal material like this case, or it may precipitate from silica-saturated solutions formed as a result of water interaction with silica-rich rocks such as volcanic ash. This genetic association explains why opal-CT occurs in deposits formed by the alteration of volcanic ash. Diatoms are formed by this type of opaline silica, but since diatoms and volcanic glass have spectral features similar to those of amorphous silica, their observation in the electron microscope was determinant for its identification [34].

In opal a distinction is made between molecular water and silanol groups in the structure. Both molecular water and silanol group water are divided into type A (isolated molecules and hydroxyl groups trapped in the structure) and type B (strongly hydrogen-bonded accumulations of water molecules or hydroxyls either within the structure or on external and internal surfaces). Much of the water in opaline silica is molecular, with the majority of any silanols present being type B [31]. This feature explains the similar weight loss percentage of type B water and the adsorbed water in the TGA analysis.

The standard laboratory techniques for detection of allophane consider the interaction not only of allophanic products but also the organo-aluminum complexes that have active aluminum which can react with NaF or sorb P. However for example for the NaF test the reaction can be positive with acid clayey soils that are rich in aluminum-interlayered clay minerals or free carbonates, therefore it is necessary to test pH and carbonates by HCl first. Both tests are designed to be employed in the field but require enough sample to visually observe effervescence or a color change, and afterwards the sample is destroyed or contaminated which prevents carrying further analysis on the sample.

The proposed multi spectroscopic analysis combined with the microscopy techniques allowed identifying not only the allophane but also other semi-crystalline and amorphous phases besides the general mineral identification. Thus this methodological approach is suitable for other soil related cultural heritage materials since it satisfies the cultural heritage sample quantity standards.

5. Conclusions

In general, spectral features among the samples were similar but not identical. Allophane, opal-CT and volcanic glass were precisely identified on all samples with the methodology proposed; diatoms were identified exclusively in the adobe samples.

The Adobe 1 and Tepetate soil samples have similar silicon chemical environments indicating that probably this type of soil horizon was employed for the earth brick manufacture, while the presence of diatoms only in the adobes but not in the Tepetate soil suggests a contribution from soils from other horizons related to water deposits. This characteristic indicates that the materials selection by the Cholultecas pre-Hispanic culture was not made randomly, but in fact there was knowledge of the soil properties that was employed in order to obtain good quality adobe earth bricks.

The combination of analytical techniques allowed the identification of different amorphous phases; it should be considered that a large variety of techniques were required due to the complexity of a natural sample with a mineral mixture. Preparation of the micro-samples was very important, also optical microscopy techniques should not be overlooked in the case of cultural heritage materials, since it is the first microscopic look of the object of study that can be done on-site and provides key information about the technological transformation of the raw material.

Acknowledgments

Authors acknowledge A. Morales from LAREC laboratory at IF-UNAM for the assistance during the XRD measurements, M. Vera from the Nuclear Magnetic Resonance Laboratorio, UAM—Unidad Iztapalapa for performing the NMR experiments, M. Monroy and J. Cañetas for the technical work in the scanning electron microscopes at the LCM laboratory at IF-UNAM and E. Casanova for revising the manuscript. Authors thank CODICE Laboratory at CNCPC-INAH for providing the optical microscopy instrumentation through CONACYT INFRA 2014-22845 Project. This research has been supported by CONACYT CB-2011/167624. We acknowledge the financial support from graduate program in Materials Science (PCEIM-UNAM and PAEP-UNAM). E. Soto acknowledges “Cátedras CONACYT” for the financial support. N. A. Pérez acknowledges CONACYT for the PhD grant.

References

- [1] R. Coffman, N. Agnew, G. Austin, E. Doehne, Adobe mineralogy: characterization of adobes from around the world, 6th Int. Conf. Conserv. Earthen Archit. Adobe 90 Prepr. Las Cruces New Mex. USA 1990, pp. 424–429.
- [2] P. Plunket, G. Uruñuela, Dating Cholula, Mexico, <http://www.famsi.org/reports/02042/02042Plunket01.pdf> 2005.
- [3] N. Perez, L. Bucio, E. Lima, C. Cedillo, D. Grimaldi, Unraveling the core of the gran piramide from Cholula, Puebla. A compositional and microstructural analysis of the adobe, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2015 (1656).
- [4] S. Hiradate, Structural changes of allophane during purification procedures as determined by solid-state ^{27}Al and ^{29}Si NMR, Clay Clay Miner. 53 (2005) 653–658.
- [5] C.S. Ross, P.F. Kerr, Halloysite and allophane, Shorter Contrib. to Gen. Geol., United States Department of the Interior Geological Survey 1934, pp. 135–148.
- [6] S.I. Wada, K. Wada, Density and structure of allophane, Clay Miner. 12 (1977) 289–298.
- [7] T. Rennert, K. Eusterhues, S. Hiradate, H. Breitzke, G. Buntkowsky, K.U. Totsche, et al., Characterisation of Andosols from Laacher See tephra by wet-chemical and spectroscopic techniques (FTIR, ^{27}Al -, ^{29}Si -NMR), Chem. Geol. 363 (2014) 13–21.
- [8] I. Kett, J. Ingham, J. Evans, Identifying an effective binder for the stabilisation of allophanic soils, Int. J. Pavement Eng. 11 (2010) 223–236.
- [9] M. Russell, R. Parfitt, G. Claridge, Estimation of the amounts of allophane and other materials in the clay fraction of an Egmont loam profile and other volcanic ash soils, New Zealand, Aust. J. Soil Res. 19 (1981) 185–195.
- [10] C. Hidalgo, J.D. Etchevers, A. Martínez-Richa, H. Yee-Madeira, H.A. Calderon, R. Vera-Graziano, et al., Mineralogical characterization of the fine fraction (<2 μm) of degraded volcanic soils and tepetates in Mexico, Appl. Clay Sci. 49 (2010) 348–358.
- [11] R.L. Parfitt, R.J. Furkert, T. Henmi, Identification and structure of two types of allophane from volcanic ash soils and tephra, Clay Clay Miner. 28 (1980) 328–334.
- [12] M.A. Beck, W.P. Robarge, S.W. Buol, Phosphorus retention and release of anions and organic carbon by two Andisols, Eur. J. Soil Sci. 50 (1999) 157–164.
- [13] S. Kaufhold, K. Ufer, A. Kaufhold, J.W. Stucki, A.S. Anastácio, R. Jahn, et al., Quantification of allophane from Ecuador, Clay Clay Miner. 58 (2010) 707–716.
- [14] J.L. Bishop, E.B. Rampe, D.L. Bish, Z. Abidin, L.L. Baker, N. Matsue, et al., Spectral and hydration properties of allophane and imogolite, Clay Clay Miner. 61 (2013) 57–74.
- [15] J.L. Bishop, H.B. Franz, W. Goetz, D.F. Blake, C. Freissinet, H. Steininger, et al., Coordinated analyses of Antarctic sediments as Mars analog materials using reflectance spectroscopy and current flight-like instruments for CheMin, SAM and MOMA, Icarus 224 (2013) 309–325.
- [16] E.B. Rampe, M.D. Kraft, T.G. Sharp, D.C. Golden, D.W. Ming, P.R. Christensen, et al., Detection of allophane on Mars through orbital and in-situ thermal-infrared spectroscopy, 42nd Lunar Planet. Sci. Conf. March 7–11, 2011, Contrib. No. 1608 2011, p. 2145.
- [17] S.N. Sedov, E. Solleiro-Rebolledo, J.E. Gama-Castro, Andosol to Luvisol evolution in Central Mexico: timing, mechanisms and environmental setting, Catena 54 (2003) 495–513.
- [18] R.L. Parfitt, Allophane in New Zealand — a review, Aust. J. Soil Res. 28 (1990) 343–360.
- [19] C.W. Childs, Structural studies of silica springs allophane, Clay Miner. 25 (1990) 329–341.
- [20] M. Uğuryol, F. Kulakoğlu, A preliminary study for the characterization of Kültepe's adobe soils with the purpose of providing data for conservation and archaeology, J. Cult. Herit. 14S (2013) e117–e124.
- [21] J.E. Gama-Castro, T. Cruz y Cruz, T. Pi-Puig, R. Alcalá-Martínez, H. Cabadas-Báez, C. Jasso-Castañeda, et al., Arquitectura de tierra: El adobe como material de construcción en la época prehispánica, Bol. Soc. Geol. Mex. 64 (2012) 177–188.
- [22] F. Solís, G. Uruñuela, P. Plunket, M. Cruz, D. Rodríguez, Cholula: La Gran Pirámide, CONACULTA-INAH, México, 2006.
- [23] S. Rodríguez-Tapia, M.D.C. Gutiérrez, C. Hidalgo, C.A. Ortiz, Intemperismo en tepetates y en cenizas volcánicas y su influencia en la formación de andisoles, Terra 17 (1999) 97–108.
- [24] S. Ramdas, J. Thomas, J. Klinowski, C. Fyfe, J. Hartman, Ordering of aluminium and silicon in synthetic faujasites, Nature 292 (1981) 228–230.
- [25] T. Hatakeyama, Z. Liu, Handbook of Thermal Analysis, John Wiley & Sons Ltd., England, 1998.
- [26] R.J. Swope, An X-ray Diffraction Study of Opals, The Ohio State University, 1983.
- [27] M. Calabi-Floody, J.S. Bendall, A.A. Jara, M.E. Welland, B.K.G. Theng, C. Rumpel, et al., Nanoclays from an Andisol: extraction, properties and carbon stabilization, Geoderma 161 (2011) 159–167.
- [28] C. Levard, E. Doelsch, I. Basile-Doelsch, Z. Abidin, H. Mische, A. Masion, et al., Structure and distribution of allophanes, imogolite and proto-imogolite in volcanic soils, Geoderma 183–184 (2012) 100–108.
- [29] B.Y. Lynne, K.A. Campbell, B.J. James, P.R.J. Browne, J. Moore, Tracking crystallinity in siliceous hot-spring deposits, Am. J. Sci. 307 (2007) 612–641.
- [30] J.B. Jones, E.R. Segnit, The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases, J. Geol. Soc. Aust. 18 (1971) 57–68.
- [31] N.R. Herdianita, P.R.L. Browne, K.A. Rodgers, K.A. Campbell, Mineralogical and textural changes accompanying ageing of silica sinter, Mineral. Deposita 35 (2000) 48–62.
- [32] J.B. Jones, E.R. Segnit, N.M. Nickson, Differential thermal and X-ray analysis of opal, Nature 198 (1963) 1191.
- [33] B. Prado, C. Duwig, C. Hidalgo, D. Gómez, H. Yee, C. Prat, et al., Characterization, functioning and classification of two volcanic soil profiles under different land uses in Central Mexico, Geoderma 139 (2007) 300–313.
- [34] A. Kamatani, Physical and chemical characteristics of biogenous silica, Mar. Biol. 8 (1971) 89–95.
- [35] S.B. Rice, F. Freund, W.L. Huang, J.A. Clouse, C.M. Isaacs, Application of fourier transform infrared spectroscopy to silica diagenesis: the opal-A to opal-CT transformation, J. Sediment. Res. A65 (1995) 639–647.
- [36] K.J.D. Mackenzie, M.E. Smith, Multinuclear solid state NMR of inorganic materials, Pergamon Materials Series, Volume 6, Pergamon, The Netherlands, 2002.
- [37] K.A. Smith, R.J. Kirkpatrick, E. Oldfield, D.M. Henderson, High-resolution silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of rock-forming silicates, Am. Mineral. 68 (1983) 1206–1215.
- [38] B.H.W.S. De Jong, J. Van Hoek, W.S. Veeman, D.V. Manson, X-ray diffraction and ^{29}Si magic-angle-spinning NMR of opals; incoherent long- and short-range order in opal-CT, Am. Mineral. 72 (1987) 1195–1203.
- [39] B.L. Sherriff, J.S. Hartman, Solid-state high resolution ^{29}Si NMR of feldspars: Al-Si disorder and the effect of paramagnetic centres, Can. Mineral. 23 (1985) 205–212.
- [40] R.J. Kirkpatrick, M.A. Carpenter, W.-H. Yang, B. Montez, ^{29}Si magic-angle NMR spectroscopy of low-temperature ordered plagioclase feldspars, Nature 325 (1987) 236–238.
- [41] M. Mägi, E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt, A.R. Grimmer, Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates, J. Phys. Chem. 88 (1984) 1518–1522.
- [42] J. Dedecek, S. Sklenak, C. Li, B. Wichterlová, V. Gábová, J. Brus, et al., Effect of Al-Si-Al and Al-Si-Si-Al pairs in the ZSM-5 zeolite framework on the ^{27}Al NMR spectra. A

- combined high-resolution ^{27}Al NMR and DFT/MM study, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 1447–1458.
- [43] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.R. Grimmer, Structural studies of silicates by solid-state high-resolution ^{29}Si NMR, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4889–4893.
- [44] B.A. Goodman, J.D. Russell, B. Montez, E. Oldfield, R.J. Kirkpatrick, Structural studies of imogolite and allophanes by aluminum- 27 and silicon- 29 nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Phys. Chem. Miner.* 12 (1985) 342–346.
- [45] H. Zhao, K. Hiragushi, Y. Mizota, Phase segregation of non-stoichiometric aluminosilicate gels characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS-NMR, *J. Non-Cryst. Solids* 311 (2002) 199–206.
- [46] M. Földvári, *Handbook of Thermogravimetric System of Minerals and Its Use in Geological Practice*, Geological Institute of Hungary, Budapest, 2011.
- [47] E.R. Segnit, T.J. Stevens, J.B. Jones, The role of water in opal, *J. Geol. Soc. Aust.* 12 (1965) 211–226.
- [48] F.H. Norton, Critical study of the differential thermal method for the identification of the clay minerals, *J. Am. Ceram. Soc.* 22 (1939) 54–64.
- [49] L. Stoch, B. Procyk, P. Stoch, Thermochemistry of vitrified waste incineration ashes crystallization, *J. Therm. Anal. Calorim.* 97 (2009) 197–201.

Quantification of amorphous phases in the silt fraction of Mexican pre-Hispanic adobe earth bricks

Nora A. Pérez, Lauro Bucio, Xim Bokhimi, Enrique Lima and Enrique Soto

J. Appl. Cryst. (2016). **49**, 561–568



IUCr Journals

CRYSTALLOGRAPHY JOURNALS ONLINE

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site or institutional repository provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases other than as specified above is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

For further information see <http://journals.iucr.org/services/authorrights.html>

Quantification of amorphous phases in the silt fraction of Mexican pre-Hispanic adobe earth bricks

Nora A. Pérez,^{a*} Lauro Bucio,^a Xim Bokhimi,^a Enrique Lima^b and Enrique Soto^c

^aInstituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de la Investigación Científica s/n Ciudad Universitaria, Coyoacán, México, DF 04150, Mexico, ^bInstituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n Ciudad Universitaria, Coyoacán, México, DF 04510, Mexico, and ^cInstituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, México, DF 07730, Mexico. *Correspondence e-mail: norari.perez@gmail.com

Received 8 September 2015

Accepted 16 February 2016

Edited by J. M. García-Ruiz, Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, Granada, Spain

Keywords: amorphous phases; quantitative phase analysis; Rietveld refinement; soil; minerals.

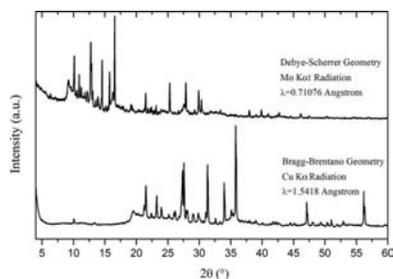
This study is focused on quantifying the amorphous phases in soil-related material samples by quantitative phase analysis (QPA) with a carefully designed methodological strategy in the X-ray diffraction sample measurement and in the refinement procedure. The configuration applied was Debye–Scherrer geometry with Mo $K\alpha$ radiation which, together with meticulous instrumental profile modelling using an LaB₆ standard, allowed the refinement of a minimum of sample-related parameters. This method was applied to two micro-samples of adobe earth bricks from The Great Pyramid of Cholula, Mexico, and one local soil micro-sample containing several amorphous and semi-crystalline phases such as allophane, volcanic glass and opal. The results obtained by the QPA method, complemented by elemental particle induced X ray emission (PIXE) spectrometry analysis, were compared with a silicon chemical environment analysis by ²⁹Si MAS-NMR. An average amorphous content of 40 wt% was calculated with the QPA/PIXE results, which is in agreement within 10% with the NMR experiments. Consequently, the methodology proposed could be of interest for further studies of cultural heritage geomaterials, which usually contain amorphous phases in their composition and allow only micro-sampling.

1. Introduction

Quantitative phase analysis (QPA) of polycrystalline materials using X-ray powder diffraction can be performed using the Rietveld method, for determination of both crystalline and amorphous phases when they are mixed (Gualtieri, 2000). This method derives the amorphous content from the small over-estimation of an internal crystalline standard in a Rietveld refinement of a mixture (De la Torre *et al.*, 2001; Gualtieri, 2000; Walenta & Füllmann, 2004).

QPA has been used to determine the amorphous phase fraction in Portland cements (De la Torre *et al.*, 2001; Kemethmüller *et al.*, 2006), glass materials (Orlhac *et al.*, 2001), organic mixtures (Schreyer *et al.*, 2011), sandstone (Hillier, 2000), pharmaceuticals (Scarlett *et al.*, 2002), coal combustion products (Winburn *et al.*, 2000), stoneware tiles and fired bricks (Gualtieri *et al.*, 2014). The results indicate that for many applications it is very important to determine the amorphous content.

The adobe (earth brick) is a construction material that is part of the past and present of Mexican culture. It has proven since pre-Hispanic times to have the mechanical strength to endure to the present. The Mexican pre-Hispanic culture called *Cholultecas* built constructions with adobes made from the local volcanic soils as early as the second century AD, as



© 2016 International Union of Crystallography

dated by the initial building phase of their main building, the Great Pyramid (Plunket & Uruñuela, 2005). The endurance of this construction as well as the good properties of adobes is attributed to the amorphous phases identified in a previous research, such as allophane, opal, diatoms and volcanic glass (Pérez *et al.*, 2016).

Most of the research in the area of archaeological adobe characterization has been focused on the influence of crystalline clay minerals (Adorni *et al.*, 2013; Coffman *et al.*, 1990; Spengler *et al.*, 2012; Uğuryol & Kulakoğlu, 2013). Although an amorphous phase has been noticed in adobes, it is often neglected owing to the difficulties involved in its characterization, mainly because of the sample size allowed in cultural heritage materials. Nonetheless, it is important to quantify the amorphous phase owing to its influence on the plasticity and shrink–swell behaviour of adobe earth bricks. Therefore, the precise identification of crystalline phases and quantification of the amorphous content in this material is required, especially measurements and modelling at very low angles where the amorphous contribution is higher.

The purpose of this research is to present a strategy for applying the QPA method to soil-related micro-samples which frequently contain amorphous phases, semi-crystalline materials with low-angle reflections and crystalline materials that have low-symmetry structures. In this particular case we applied this strategy to two pre-Hispanic adobe earth bricks from the Great Pyramid of Cholula and a local soil, because of the aforementioned influence of the silt fraction amorphous materials on the adobe properties.

2. Experimental

Two adobe earth brick samples were taken from the main tunnel internally crossing the Great Pyramid from the archaeological site of Cholula, in a collapsed area. On the basis of a previous study, six crystalline phases were identified by comparing with the ICDD database (International Centre for Diffraction Data; <http://www.icdd.com/products/pdf4.htm>): plagioclase, quartz, pyroxene, hornblende, cristobalite and tridymite. The latter two phases were used to model the opal-CT phase (Pérez *et al.*, 2015). It was determined that the silt phase had the larger amount of amorphous material, and therefore, these two samples were sieved according to the standard method ASTM-D422 and the silt fraction (grain size < 74 μm) was separated (ASTM, 2007). The original adobes were compared with a fresh soil sample obtained just off-site from a region related to pre-Hispanic activity, which was selected because of its current use in brick manufacture in the Cholula region. The soil was sieved with the same procedure. The samples are labelled A1 = adobe 1, A2 = adobe 2 and S = soil.

For the X-ray data collection the mixtures were prepared by adding 10 wt% of ZnO (SRM 674b) following the procedure of Gualtieri (2000). Mixing 10 wt% allows us to calculate the most accurate amorphous content in the sample, and the ZnO standard was selected because there is no other phase that contains Zn, and therefore it is a marker for both the X-ray

Table 1

GSAS function 3 instrument profile parameters obtained by the refinement of LaB₆ for the laboratory setting.

Wavelength (\AA)	Mo $K\alpha$ 0.7093 \AA
2θ range	4–60
Polarization fraction	0.9
GU	90.93
GV	0
GW	3.875
LX	1.079
LY	0
S/L	0.0171
H/L	0.0174
Peak cutoff	1×10^{-4}

diffraction (XRD) and the chemical analysis. The standard was added to each sample and each mixture was homogenized in a small rotor mixer.

2.1. X-ray diffraction analysis

The X-ray powder diffraction pattern was recorded at room temperature with a Bruker X-ray diffractometer (model D8 Discover) in the Debye–Scherrer geometry, having a Johansson monochromator in the primary beam and an Si-strip one-dimensional detector. Mo $K\alpha_1$ radiation (0.7093 \AA) was used, with the X-ray tube operating at 45 kV and 45 mA.

Transmission (Debye–Scherrer) mode was preferred because this allows the minimization of the grain size and preferred orientation effects. Other advantages were the use of monochromatic radiation in a laboratory instrument, which eliminates the profile effects due to the $K\alpha_2$ and $K\beta$ radiation.

A Kapton capillary tube was filled in accordance with the method of Von Dreele (2006) and mounted on the rotating axis of the equipment. The geometric setup was the following: an antiscattering slit of 6 mm, sample spinning at 5 r min^{-1} , start angle (2θ) of 4° and end angle (2θ) of 60° with a step size of 0.02, time per step 17 s. The strategy for the data collection was chosen to achieve the best compromise between intensity and resolution.

The GSAS and EXPGUI software packages (Larson & Von Dreele, 1994; Toby, 2001) were employed for the Rietveld analysis; amorphous content was calculated following the method described by Gualtieri (2000). First an instrument parameter file (Table 1) was created by measuring an LaB₆ standard, setting the same experimental conditions in order to determine the profile parameters of the instrument (Kaduk & Reid, 2011).

The starting structure models were taken from the ICSD database (Inorganic Crystal Structure Database; <http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/>). An absorption correction for cylindrical samples was applied (Lobanov & Veiga, 1998) in accordance with the composition of the sample ($\mu = 49.4 \text{ cm}^{-1}$), with an estimated 0.6 packing fraction (Advance Photon Source, 2013) as implemented in GSAS. The displacement parameter U_{iso} was set to 0.025 for all atoms. The background was fitted graphically using a Chebyshev function with 22 terms.

The peak profiles were modelled using a pseudo-Voigt Fingert, Cox and Jephcoat asymmetry with the instrumental

profile parameters as shown in Table 1. The following parameters were refined: phase fractions, lattice constants, Lorentzian crystallite size broadening and Lorentzian strain broadening when necessary.

The strategy for refinement was as follows: first the peak positions were adjusted with a zero correction; afterwards the scale factors were refined. The background was fitted graphically using a Chebyshev function between 110 fixed points.

As a result of the low symmetry of the phases there are many overlapping reflections and it is very easy to diverge from the original structure models, hence the importance of the instrument profile parameters in order to constrain the refinement parameters to the minimum and secure physically meaningful values. After convergence, lattice parameters, crystallite size and strain broadening were refined.

2.2. Elemental analysis by PIXE

Chemical analyses that require a small amount of sample and are nondestructive were performed in order to compare and complement the results of the QPA method for determining the amorphous content. The elemental composition was determined by particle induced X-ray emission spectrometry (PIXE). This technique was selected because of its high sensitivity for light elements: Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn and Fe (Benyaïch *et al.*, 1997; Malmqvist, 1986; Campbell *et al.*, 2011).

The powdered sample was pressed into a small pellet and then irradiated in a Pelletron NEC accelerator with a 3 MeV proton external beam with a 1.5 mm diameter beam spot, taking measurements of 600 s per sample for good statistics. X-rays from light elements were detected by an Si-PIN Amptek detector (150 eV resolution for the Mn $K\alpha$ line) with a 1.5 mm diameter Ta collimator and a helium jet to improve detection of low-energy X-rays. Heavier elements were detected simultaneously using a Canberra LEGe detector with an aluminium filter of 60 μm thickness (Bucio *et al.*, 2015).

The X-ray peak areas in the PIXE spectra were obtained by the *AXIL* code (Van Espen *et al.*, 1986). The efficiency of the X-ray detection system was measured using the NIST SRM-2704 and SRM-2711 standard reference materials; the *PIXEINT* code for thick target analysis (Miranda *et al.*, 1997) was used to calculate the concentrations for each element in the samples, taking into consideration the detector efficiency.

The elemental composition was calculated according to the phase formula and its weight fraction obtained by the Rietveld results. This QPA elemental composition was compared with the PIXE elemental composition, determining the elemental differences as a result of the amorphous phase.

2.3. Silicon chemical environment analysis by ^{29}Si MAS-NMR

Nuclear magnetic resonance (NMR) magic angle spinning (MAS) spectroscopy is a powerful technique capable of providing information about the structure of materials in the solid state. It is useful for probing the atomic environments of the most disordered as well as the most ordered single-crystal systems, and therefore it is ideal for studying natural minerals

which can exist in a variety of structural states and heterogeneities (Mackenzie & Smith, 2002).

From previous analyses (Pérez *et al.*, 2015) we consider that the amorphous phase is composed only of aluminosilicate compounds, allowing us to employ NMR to compare the fraction of amorphous silicon obtained by the ^{29}Si MAS-NMR signal with the proportions obtained by XRD.

The spectra were acquired under magic angle conditions (54.74°), in a Bruker Avance II 300 spectrometer with a 7.05 T magnetic field. The ^{29}Si spectra were acquired at a resonance frequency of 59.595 MHz with a high-power decoupling pulse program (HPDEC). The spin frequency was 5 kHz and tetramethylsilane was used as reference. The recycle delays were 90 s.

In contrast to crystalline compounds such as zeolites where silicon NMR peaks are well resolved and narrow, in glassy and amorphous materials often there is a lack of spectral resolution for ^{29}Si NMR signals, and several reports have set out a deconvolution procedure to separate and quantify $Q^n(m\text{Al})$ species. [In NMR of aluminosilicates, silicon sites are usually denoted $Q^n(m\text{Al})$, where n stands for the number of directly linked silicon tetrahedrons and m is the number of Al atoms in the first covalence sphere of Si (Mackenzie & Smith, 2002).] Previous work (Lee & Stebbins, 1999) has involved the successful deconvolution of broad unresolved ^{29}Si NMR of aluminosilicates using a Gaussian peak for each of the five possible $Q^4(m\text{Al})$ species (Ramdas *et al.*, 1981).

The spectral resolution obtained is sufficient for accurate deconvolution of the spectra, which enables the determination of the relative amounts of the different silicon nuclei present in the system. The deconvolution process was carried out through an extremely cautious manual spectrum inspection and manual integration of the curves. We did not use the automatic correction of the software. Since there is not a unique profile for the line shape, it is necessary to carefully determine the signal areas of interests as well as width and height. The spectra were analysed and deconvoluted using the software *MestReNova* (<http://mestrelab.com/software/mnova/nmr/>).

3. Results and discussion

The followed procedure of refining the LaB_6 standard had advantages for the background and profile modelling. The analyses of adobe and soil samples were challenging owing to the large number of phases with low-symmetry structures, and the presence of semi-crystalline and amorphous phases which required a constrained and precise refinement method from very low angles in the diffraction pattern.

At the beginning of the experiment, the Bragg–Brentano geometry with Cu $K\alpha$ radiation was employed, but it was very difficult to model the instrumental parameters and absorption effects because the standard did not allow the correct modelling of the entire experimental pattern. Hence the Debye–Scherrer geometry with monochromatic Mo $K\alpha_1$ radiation was considered, obtaining good modelling results for both the instrumental parameters and the sample refined

Table 2
Identification of crystalline phases.

Phase name	Chemical formula	Space group	ICDD/ICSD
Cristobalite low	SiO ₂	<i>P4</i> ₁ <i>2</i> ₁ <i>2</i> , No. 92	04-005-4875/9327
Magnesian hornblende	(Na _{0.31} K _{0.01})(Ca _{0.83} Na _{0.09} Fe _{0.08}) ₂ (Mg _{3.47} Fe _{1.19} Al _{0.28} Ti _{0.06})(Si _{7.28} Al _{0.72})O ₂₂ F _{0.2} (OH) _{1.8}	<i>C12</i> / <i>m1</i> , No. 12	01-089-7282/76840
Orthopyroxene	(Fe _{0.818} Mg _{0.156} Ca _{0.01} Mn _{0.016})(Fe _{0.149} Mg _{0.767} Al _{0.084})[(Si _{1.848} Al _{0.152})O ₆]	<i>Pbca</i> , No. 61	04-017-1513/159938
Andesine	Na _{0.499} Ca _{0.491} (Al _{1.488} Si _{2.506} O ₈)	<i>C1</i> , No. 2	01-079-1148/66127
Quartz low	SiO ₂	<i>P3</i> ₂ <i>1</i> , No. 154	01-086-1560/100341
Tridymite	SiO ₂	<i>A1a1</i> , No. 9	04-012-1133/153471
NIST SRM 674b	ZnO	<i>P6</i> ₃ <i>mc</i> , No. 186	01-076-0704/65119

parameters by using the cylindrical absorption correction implemented in *GSAS* (Fig. 1).

During the refinement procedure the instrument parameter file was essential for a good modelling of the sample. It restricted the refinement parameters to those related to physical models for microstructure and allowed a better fitting of the different crystal phenomena occurring in natural mixed minerals which are unique to each soil. After selecting the XRD experimental configuration, the procedure as described in §2 was performed.

The identification of the minerals was performed according to the geological context as established in previous regional studies as well as in the PIXE elemental analysis (Siebe *et al.*, 1996; Armienta *et al.*, 2002; Pérez *et al.*, 2016), with the three samples exhibiting similar composition (Table 2).

The backgrounds of the diffraction patterns of the adobes had a similar form, while the soil had a different background. In all samples the low-angle range 4–20° 2θ was determinant since it was the fingerprint region, not only because of the presence of semi-crystalline minerals, such as opal-CT and the amorphous materials (allophane and volcanic glass), but also for the main reflections of the minerals in those angles (Fig. 2).

The main background was in the low-angle range of 4–20° 2θ. The 20–60° 2θ range was mostly flat. The background was modelled several times with different numbers of points in order to get the best fitting.

The background was composed of different curves modelled with the Chebyshev function with 22 coefficients, in

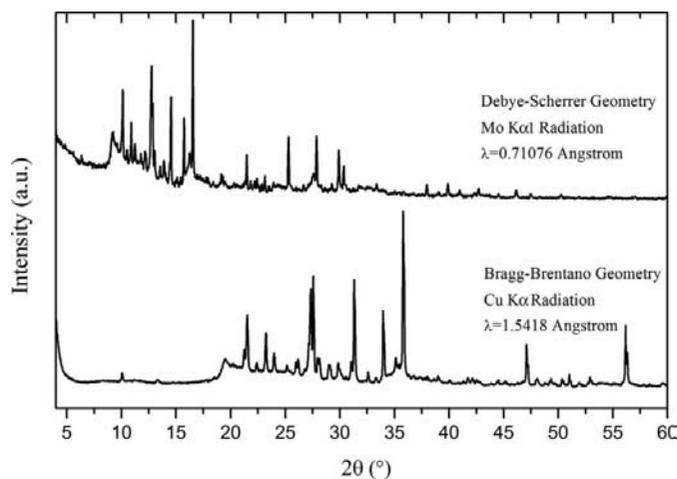


Figure 1
Experimental patterns of Al measured in reflection and transmission modes with different X-ray wavelengths.

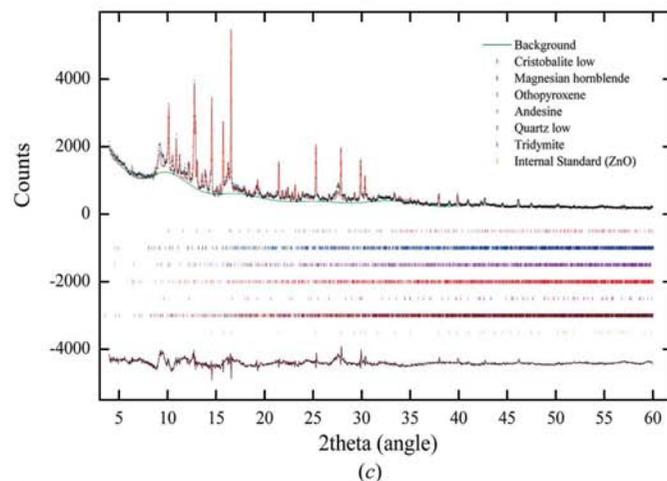
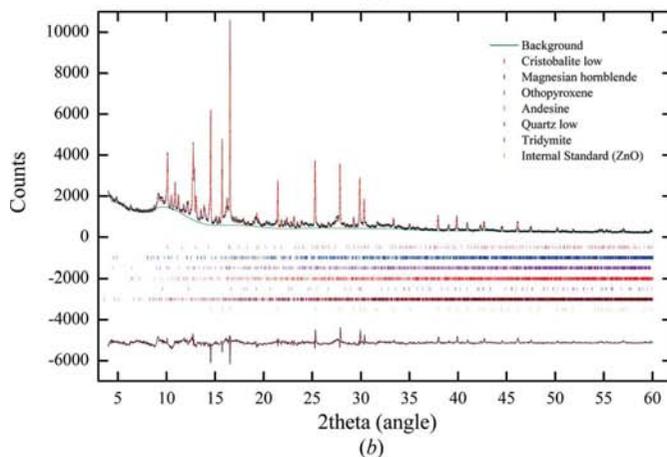
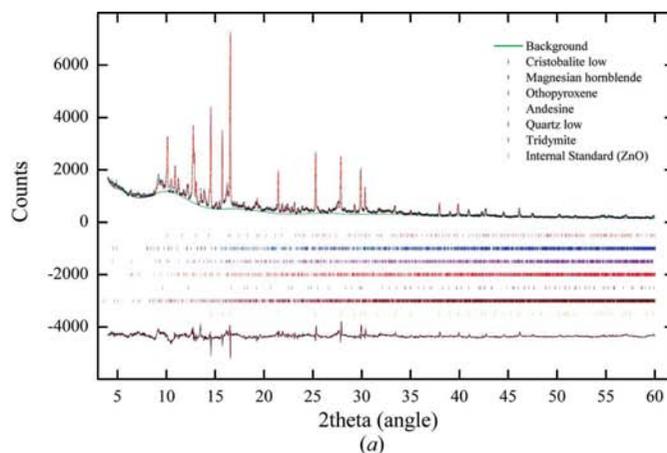


Figure 2
Refined patterns of the samples. Experimental data (crosses), calculated (continuous line) and difference curves (bottom line): (a) adobe 1; (b) adobe 2; (c) soil.

Table 3

Number of refined parameters for each sample.

Parameters are presented in the order they were refined (from left to right) considering *GSAS* profile function 3.

Sample	No. of phases	Scale	No. of cell parameters ⁽¹⁾	LX	LY	Total
A1	7	7	15	2 ^(2,3)	1 ⁽²⁾	32
A2	7	7	16	3 ^(3,4,5)	0	33
S	7	7	15	3 ^(3,4,5)	0	32

Notes: (1) Cell parameters for ZnO were fixed. (2) Refined only for hornblende. (3) Refined only for tridymite. (4) Refined only for cristobalite. (5) Refined only for orthopyroxene.

order to obtain the closest model according to each sample; the background was fixed during the refinement procedure.

The instrument parameter file was created in order to refine only the sample profile parameters, restricting the number of refined parameters to a minimum because of the high correlation of parameters in some phases. In the instrument parameters file the Gaussian and Lorentzian components were defined (*GU* and *GW*), as well as the asymmetry of the peaks (*S/L* and *H/L*). These initial parameters allowed us to focus the refinement procedure only on sample-related parameters (Table 3), and the profile fitting was performed with special care owing to the overlapping of the reflections and various peak widths.

The sample preparation which included sieving the soil to obtain the silt fraction promoted a relative enrichment of the orthopyroxene and hornblende phases, the crystallite size of which is variable. Other phases such as andesine and quartz are mainly present in the sand fraction and their profile parameters did not need to be included in the refinement, indicating that they have similar profile parameters to the LaB_6 standard and that they are not subject to microstructural effects.

Afterwards, the lattice parameters of all the mineral phases were refined, except for the internal standard. The lattice constant refinement indicated that the minerals had reasonably similar parameters to the ICDD structures (Table 4).

The opal-CT was modelled as two different crystalline phases: cristobalite and tridymite. We selected the ICDD structures that represented low-temperature phases and had a supercell, since this facilitated the modelling of the combined structure. The crystallite size of these phases was refined because of its variability.

The Lorentzian crystallite size was also refined for orthopyroxene and the magnesian hornblende phase. For the other mineral phases only the lattice parameters were refined. The results of the Rietveld refinement are presented in Table 5. The uncertainties associated with the Rietveld refinements as calculated by *GSAS* are indicated in parentheses.

The calculation of the amorphous phase considers that the Rietveld refinement method overestimates the amount of internal standard, according to the equation

$$X_a = \frac{1}{1 - X_{s,w}} \left(1 - \frac{X_{s,w}}{X_{s,c}} \right), \quad (1)$$

Table 4

Comparison between refined lattice parameters of identified minerals and reported ICDD structures.

Phase name	Lattice constant (Å, °)	Sample						
		Refined			Difference			
		ICDD A1	A2	S	A1	A2	S	
Cristobalite low	<i>a</i> =	4.978	4.999	4.989	4.992	$\Delta a =$ 0.021	0.011	0.014
	<i>c</i> =	6.948	6.959	6.950	6.953	$\Delta c =$ 0.011	0.002	0.005
Magnesian hornblende	<i>a</i> =	9.857	9.819	9.837	9.825	$\Delta a =$ -0.037	-0.019	-0.031
	<i>b</i> =	18.112	18.078	19.086	18.077	$\Delta b =$ -0.033	0.974	-0.034
	<i>c</i> =	5.309	5.296	5.295	5.302	$\Delta c =$ -0.012	-0.013	-0.006
	β =	104.81	104.82	104.89	104.85	$\Delta\beta =$ 0.01	0.08	0.04
Orthopyroxene	<i>a</i> =	18.280	18.321	18.183	18.304	$\Delta a =$ 0.040	-0.096	0.024
	<i>b</i> =	8.860	8.905	8.921	8.943	$\Delta b =$ 0.045	0.061	0.083
	<i>c</i> =	5.216	5.298	5.220	5.213	$\Delta c =$ 0.082	0.004	-0.002
Andesine	<i>a</i> =	8.179	8.173	8.174	8.174	$\Delta a =$ -0.007	-0.005	-0.004
	<i>b</i> =	12.880	12.887	12.885	12.884	$\Delta b =$ 0.007	0.005	0.004
	<i>c</i> =	7.112	7.116	7.114	7.113	$\Delta c =$ 0.004	0.001	0.001
	α =	93.44	93.50	93.46	93.45	$\Delta\alpha =$ 0.06	0.02	0.01
	β =	116.21	116.23	116.22	116.21	$\Delta\beta =$ 0.02	0.01	0.00
	γ =	90.23	90.21	90.22	90.22	$\Delta\gamma =$ -0.02	-0.01	0.01
Quartz low	<i>a</i> =	4.916	4.924	4.922	4.922	$\Delta a =$ 0.008	0.006	0.002
	<i>c</i> =	5.405	5.400	5.401	5.403	$\Delta c =$ -0.005	-0.004	0.002
Tridymite	<i>a</i> =	25.878	25.810	25.778	26.818	$\Delta a =$ -0.068	-0.100	0.941
	<i>b</i> =	5.001	5.172	5.154	5.090	$\Delta b =$ 0.171	0.153	0.089
	<i>c</i> =	18.526	18.393	18.405	18.547	$\Delta c =$ -0.133	-0.121	0.021
	β =	117.69	117.69	117.25	117.69	$\Delta\beta =$ 0.00	-0.44	0.00

Table 5

Results of the Rietveld quantitative phase analysis.

Phase name	Sample		
	A1 (wt%)	A2 (wt%)	S (wt%)
Cristobalite low	2.8 (2)	2.5 (2)	2.5 (4)
Magnesian hornblende	5.2 (7)	4.7 (3)	3.6 (4)
Orthopyroxene	19.7 (9)	28.2 (5)	16.4 (8)
Andesine	42.4 (4)	38.5 (3)	46.6 (4)
Quartz low	1.9 (2)	1.7 (1)	2.0 (2)
Tridymite	13.0 (6)	9.2 (5)	18.0 (6)
NIST SRM 674b	15.1 (1)	15.0 (8)	10.9 (2)
R_{wp}	0.102	0.088	0.105
R_p	0.079	0.067	0.084
χ^2	5.913	5.705	6.738

Table 6

Calculation of the amorphous phase content using the direct results of QPA.

Phase name	Sample		
	A1 (wt%)	A2 (wt%)	S (wt%)
Cristobalite low	2.1	1.9	2.5
Magnesian hornblende	3.8	3.5	3.7
Orthopyroxene	14.6	20.9	16.4
Andesine	31.3	28.5	47.4
Quartz low	1.4	1.3	2.0
Tridymite	9.6	6.8	18.3
Amorphous	37.3	37.0	0.1

Table 7
Elemental analysis by PIXE.

	Element	A1 (wt%)	A2 (wt%)	S (wt%)
Major	Si	31.7 (15)	27.1 (14)	33.8 (17)
	Al	11.8 (6)	10.9 (5)	13.7 (7)
	O	41.7 (21)	46.7 (23)	40.1 (20)
	Zn	8.52 (43)	9.53 (48)	6.20 (31)
Minor	Mg	0.670 (67)	0.716 (72)	0.649 (65)
	K	0.469 (47)	0.432 (43)	0.593 (59)
	Ca	1.41 (14)	0.887 (89)	1.11 (11)
	Fe	3.43 (34)	3.52 (35)	3.66 (37)
	P	0.113 (11)	0.054 (5)	0.074 (7)
	Trace	S	0.026 (3)	0.013 (1)
Ti		0.023 (2)	0.024 (2)	0.028 (3)
Cr		0.004 (1)	0.004 (1)	0.005 (1)
Mn		0.068 (7)	0.054 (5)	0.059 (6)
Cu		0.025 (3)	0.023 (2)	0.015 (2)
Rb		0.004 (1)	0.007 (1)	0.009 (1)
Zr		0.049 (5)	0.056 (6)	0.064 (6)

where X_a is the amorphous fraction, $X_{s,w}$ is the weighted internal standard fraction and $X_{s,c}$ is the refined fraction of the internal standard. Thus, it is important that the amount of standard is correctly measured. The results of the QPA method (Table 6) indicate around 30 wt% of amorphous phase in the adobe samples.

The ZnO content was found to be low for the soil sample (10.9%) after QPA analysis. Therefore the calculated amorphous phase content was zero, since there was no over-estimation of the internal standard as mentioned above. We considered then the possibility of loss of ZnO at the time of the preparation of the samples mixed with the standard. To verify this hypothesis, we measured the Zn content in the ZnO mixed samples by PIXE (Table 7), where the limit of detection for zinc is 10 p.p.m. The uncertainties associated with the PIXE technique that were considered were the ionization cross section, the detector efficiency, the X-ray attenuation mass factor and the stopping power cross section.

The values for the elemental analysis of Zn in the mixed samples were found to be systematically lower than in the 10% weighted samples. The loss of the standard was considered to exist in all the samples as a consequence of the packing of the rotor employed in the mixing process, the loss being severe in the soil sample. This issue has been addressed with a correction of the values of $X_{s,w}$ in equation (1). The amorphous fraction X_a was corrected by taking into account the elemental analysis for Zn by PIXE. The results are presented in Table 8.

After the correction the large quantity of amorphous material is similar in all samples. The new amorphous content value is congruent with the interpretation of the XRD data; a segregation of the standard during the preparation was confirmed, which affected the calculation of amorphous content with the direct results. In order to carefully compare these results with the PIXE data in Table 9, elemental weight percentages were calculated from the Rietveld analysis, considering the chemical formula given by the ICDD.

The differences in the major elements, Si, Al and O, in the elemental analysis are accounted for by the amorphous phase,

Table 8
Calculation of the content of amorphous phase applying the PIXE elemental analysis correction.

Phase name	Sample		
	A1 (wt%)	A2 (wt%)	S (wt%)
Cristobalite low	1.7	1.8	1.5
Magnesian hornblende	3.2	3.3	2.2
Orthopyroxene	12.2	19.8	9.9
Andesine	26.2	27.0	28.2
Quartz low	1.1	1.2	1.2
Tridymite	8.1	6.5	10.9
Amorphous	47.4	40.3	46.1

Table 9
Comparison of the QPA analysis of the crystalline phases with the PIXE elemental analysis.

Element	Sample								
	A1			A2			S		
	XRD (wt%)	PIXE (wt%)	Diff. (wt%)	XRD (wt%)	PIXE (wt%)	Diff. (wt%)	XRD (wt%)	PIXE (wt%)	Diff. (wt%)
Si	14.0	35.2	21.2	15.3	30.6	15.3	14.9	36.4	21.5
Al	3.6	13.2	9.6	3.9	12.3	8.4	3.7	14.8	11.1
O	22.9	44.6	21.6	25.7	50.6	24.9	23.8	41.9	18.2
Fe	0.56	3.8	3.3	0.75	3.9	3.2	0.43	4.0	3.5
Mg	1.5	0.75	0.7	2.1	0.81	1.3	1.1	0.70	0.40
K	0.0016	0.52	0.5	0.0016	0.49	0.5	0.0011	0.64	0.6
Ca	1.6	1.6	0.0	1.7	1.0	0.7	1.7	1.2	0.5
Ti	0.0096	0.02	0.02	0.0096	0.02	0.02	0.0066	0.03	0.02
Mn	0.05	0.06	0.01	0.08	0.06	0.02	0.03	0.06	0.02

Notes: XRD wt% accounts only for elements present in crystalline phases. PIXE wt% accounts for elements present in both crystalline and amorphous phases. Difference (Diff.) wt% accounts for elements present in amorphous phases.

and this can be used to calculate a chemical formula. The difficulty still lies in the lack of a formula estimate for the allophane (Wesley, 2009; Ross & Kerr, 1934) and the fact that the amorphous material is still a mixture of volcanic glass, allophane and the opal phase. The difference in Fe can be accounted for by the presence of low-crystalline ferrihydrite, which can also influence soil properties analogously to allophane and is considered a common component of volcanic ash soils (Childs, 1992; Schwertmann & Fischer, 1973).

The different signals of the MAS-NMR results (Fig. 3 and Table 10) expose several silicon chemical environments owing to the mixture of minerals from the samples.

NMR is considered a quantitative spectroscopic technique because the intensity of the resonance line is directly proportional to the number of resonant nuclei (Malz & Jancke, 2005). We used the intensities of the amorphous signals (allophane, opal, silanol) in relation to the intensities of the crystalline signals to determine the fraction of amorphous material (Table 11). The variations in the mean chemical shift of different Q species are potentially the largest source of error associated with quantitative NMR, though this error can be diminished by calculating ratios of the signal intensities (de Jong *et al.*, 1987).

It is reported that the sources of error in the calculation of intensities are diminished if instead of signal integration a line

shape fit is performed. We also take into account the fact that the uncertainty of the technique for different spectrometers at various magnetic fields and for different probes is 1.5% for ^1H NMR (Malz & Jancke, 2005). The estimated error is 10% of the relative peak intensities according to Fyfe *et al.* (1985).

The quantification of the amorphous content obtained by QPA/PIXE and MAS-NMR (Table 11) is in agreement within 10%. The discrepancies can be attributed to the presence of the iron-based amorphous material that is not accounted for in the NMR technique. It has to be considered that the QPA method and PIXE analysis are complementary (as seen in the first column of Table 11). NMR gave good results with the

Table 10
Chemical shifts δ (p.p.m.) obtained from the deconvolution of ^{29}Si MAS-NMR spectra.

^{29}Si chemical shifts (p.p.m.)	Signal assignment
-78	Allophane (Goodman <i>et al.</i> , 1985; Childs, 1990)
-81, -84, -89	Plagioclase, pyroxene and amphibole (Mackenzie & Smith, 2002; Kirkpatrick <i>et al.</i> , 1987)
-92, -94, -96, -98	Pyroxene and amphibole (Mackenzie & Smith, 2002; Kirkpatrick <i>et al.</i> , 1987)
-101, -103	Silanol (Dědeček <i>et al.</i> , 2009; Hunger <i>et al.</i> , 1990)
-105	Plagioclase (Mackenzie & Smith, 2002; Kirkpatrick <i>et al.</i> , 1987)
-108	Quartz (Mackenzie & Smith, 2002; de Jong <i>et al.</i> , 1987)
-111, -113	Opal-CT (de Jong <i>et al.</i> , 1987)
-115	Plagioclase (Mackenzie & Smith, 2002; Kirkpatrick <i>et al.</i> , 1987)

Table 11
Comparison of quantification of amorphous fraction between the QPA/PIXE results and the ^{29}Si MAS-NMR technique.

	QPA/PIXE	^{29}Si MAS-NMR
A1	0.47 (4)	0.39 (4)
A2	0.40 (4)	0.35 (4)
S	0.46 (4)	0.39 (4)

advantages of small samples and simple sample preparation, besides a rather quick and easy analysis with the modern software packages for processing and evaluating data, with no need for a standard. But, as reported by Malz & Jancke (2005) in quantitative NMR round robin tests, it is extremely important that the instrument operator performs an accurate procedure in order to obtain good spectra and therefore reliable results.

Variations caused by segregation of the standard during the preparation can be corrected by taking into account the elemental analysis; therefore this is a useful tool to consider in this method of quantification of amorphous phases. From these results, we consider that the standard selection should be made from a composition point of view that will allow differentiating the standard from the sample in an elemental analysis. Regarding the difference in X-ray absorption coefficients from the sample and the standard, different diffraction configurations can be considered that include appropriate absorption modelling, such as the Debye–Scherrer geometry used in this case. Finally, in the sample preparation mixing process the particle size of both materials should also be considered.

4. Conclusions

The measurement and refinement methodology proposed in this work was pivotal in enabling the quantification of the amorphous fraction, owing to the complexity of the natural samples composed of a mixture of crystalline, semi-crystalline and amorphous materials. The instrumental profile parameters were accurately determined as a result of the diffraction instrument geometry selected.

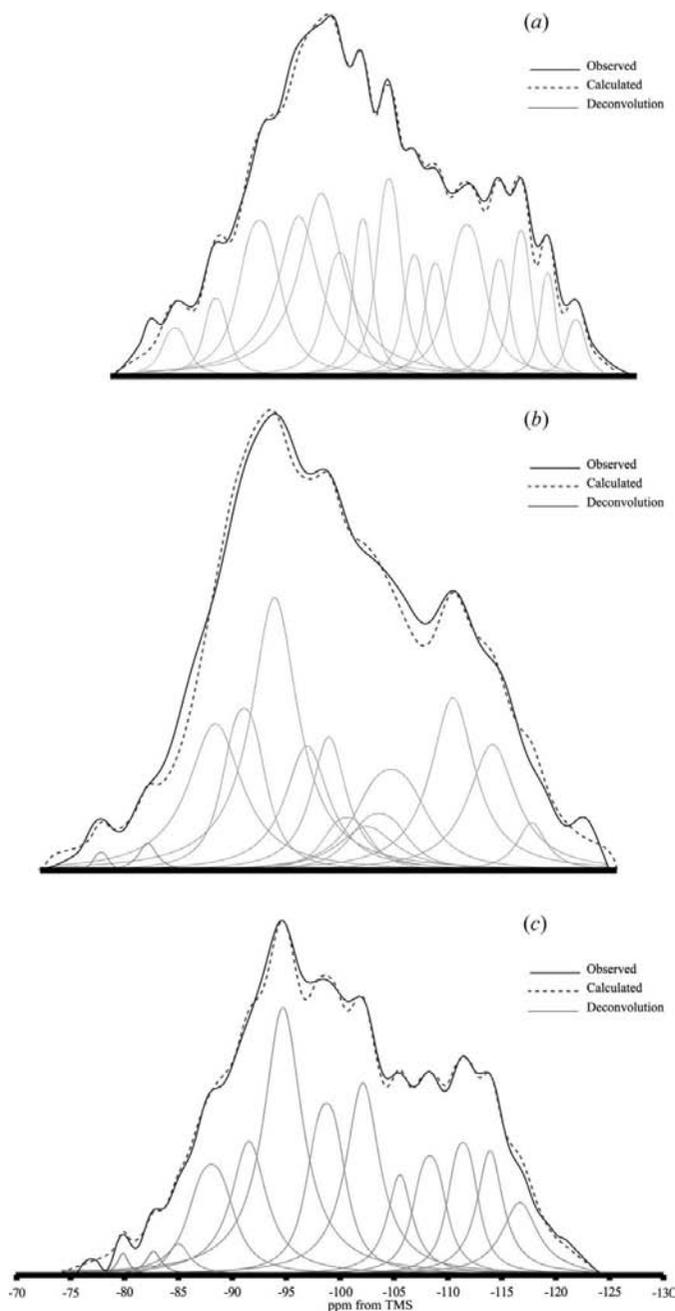


Figure 3
 ^{29}Si MAS-NMR spectra with the deconvolution signal assignments presented in Table 10: (a) adobe 1; (b) adobe 2; (c) soil.

The crystalline phases had low-symmetry structures with many overlapping reflections. Therefore, a good knowledge of the instrument profile parameters is of particular importance in order to allow the refinement of only the minimum number of parameters and physically related values. An accurate elemental analysis is recommended in order to complement the information obtained by the QPA method, since the former can unveil compositional differences for the amorphous materials, as shown in this case.

From this study we conclude that the selection of the standard material for QPA should consider composition, available X-ray diffraction geometries and absorption modelling. Finally, regarding the sample mixing process, the particle size of both sample and standard should be similar in order to avoid standard segregation, although this can be corrected with elemental analysis using equation (1).

Acknowledgements

The authors would like to thank Arq. C. Cedillo from Centro INAH Puebla for providing the adobes and soil for the study. The authors acknowledge A. Morales from LAREC laboratory at IF-UNAM for assistance during the XRD measurements, M. Vera from the Nuclear Magnetic Resonance Laboratory, UAM-Unidad Iztapalapa, for performing the NMR experiments, K. López and F. Jaimes for their assistance during the PIXE measurements at the Pelletron accelerator of IF-UNAM, and A. Martínez for revising the manuscript. This research has been partially supported by CONACYT grant 131944 MOVIL II, PAPIIT UNAM contract IN402813 ANDREAH I and CONACYT CB-211/167624. We acknowledge financial support from the graduate program in Materials Science (PCeIM-UNAM). ES acknowledges ‘Cátedras CONACYT’ for financial support. NAP acknowledges CONACYT for a PhD grant.

References

Adorni, E., Coisson, E. & Ferretti, D. (2013). *Constr. Build. Mater.* **40**, 1–9.

Advance Photon Source (2013). *Compute X-ray Absorption*, <http://11bm.xray.aps.anl.gov/absorb/absorb.php>.

Armienta, M. A., De la Cruz-Reyna, S., Morton, O., Cruz, O. & Cenicerros, N. (2002). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **113**, 61–80.

ASTM (2007). *D422 Standard Test Method for Particle Size Analysis of Soils*. West Conshohocken: ASTM International.

Benyaich, F., Makhtari, A., Torrisi, L. & Foti, G. (1997). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **132**, 481–488.

Bucio, L., Ruvalcaba-Sil, J. L., Thions, C., Urrutia-Fucugauchi, J. & Orozco, E. (2015). *X-ray Spectrom.* **45**, 11–116.

Campbell, J. L., Maxwell, J. A., Andrushenko, S. M., Taylor, S. M., Jones, B. N. & Brown-Bury, W. (2011). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **269**, 57–68.

Childs, C. W. (1990). *Clay Miner.* **25**, 329–341.

Childs, C. W. (1992). *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **155**, 441–448.

Coffman, R., Agnew, N., Austin, G. & Doehne, E. (1990). *6th International Conference on the Conservation of Earthen Architecture, Adobe 90 Preprints*, pp. 424–429. Los Angeles: Getty Conservation Institute.

Dědeček, J., Sklenak, S., Li, C., Gao, F., Brus, J., Zhu, Q. & Tatsumi, T. (2009). *J. Phys. Chem. C*, **113**, 14454–14466.

De La Torre, A. G., Bruque, S. & Aranda, M. A. G. (2001). *J. Appl. Cryst.* **34**, 196–202.

Fyfe, C., Gobbi, G. & Kennedy, G. (1985). *J. Phys. Chem.* **89**, 277–281.

Goodman, B., Russell, J., Montez, B., Oldfield, E. & Kirkpatrick, R. J. (1985). *Phys. Chem. Miner.* **12**, 342–346.

Gualtieri, A. F. (2000). *J. Appl. Cryst.* **33**, 267–278.

Gualtieri, A. F., Riva, V., Bresciani, A., Maretto, S., Tamburini, M. & Viani, A. (2014). *J. Appl. Cryst.* **47**, 835–846.

Hillier, S. (2000). *Clay Miner.* **35**, 291–302.

Hunger, M., Freude, D., Pfeifer, H. & Schwieger, W. (1990). *Chem. Phys. Lett.* **167**, 21–26.

Jong, B. H. S. de, van Hoek, J., Veeman, W. S. & Manson, D. V. (1987). *Am. Mineral.* **72**, 1195–1203.

Kaduk, J. A. & Reid, J. (2011). *Powder Diffr.* **26**, 88–93.

Kemethmüller, S., Roosen, A., Goetz-Neunhoffer, F. & Neubauer, J. (2006). *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 2632–2637.

Kirkpatrick, R. J., Carpenter, M. A., Yang, W. H. & Montez, B. (1987). *Nature*, **325**, 236–238.

Larson, A. C. & Von Dreele, R. B. (1994). Report LAUR 86–748. Los Alamos National Laboratory, New Mexico, USA.

Lee, S. K. & Stebbins, J. F. (1999). *Am. Mineral.* **84**, 937–945.

Lobanov, N. N. & Alte da Veiga, L. (1998). Abstracts, 6th European Powder Diffraction Conference, pp. 12–16.

Mackenzie, K. J. D. & Smith, M. E. (2002). *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*, 1st ed. Oxford: Pergamon.

Malmqvist, K. G. (1986). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **14**, 86–92.

Malz, F. & Jancke, H. (2005). *J. Pharm. Biomed. Anal.* **38**, 813–823.

Miranda, J., de Lucio, O., Santillana, E. M. & Aguilar, D. L. (1997). *Proceedings of the XL National Conference of Physics, Sociedad Mexicana de Física, Monterrey, Mexico*, p. 27. Monterrey: Sociedad Mexicana de Física.

Orlhac, X., Fillet, C., Deniard, P., Dulac, A. M. & Brec, R. (2001). *J. Appl. Cryst.* **34**, 114–118.

Pérez, N., Bucio, L., Lima, E., Cedillo, G. & Grimaldi, D. (2015). *Symposium PP – Materials Issues in Art and Archaeology X*, Materials Research Society Proceedings Vol. 1656. Materials Research Society.

Pérez, N. A., Bucio, L., Lima, E., Soto, E. & Cedillo, C. (2016). *Microchem. J.* **126**, 349–358.

Plunket, P. & Uruñuela, G. (2005). *Dating Cholula, México*, <http://www.famsi.org/reports/02042/section04.htm>.

Ramdas, S., Thomas, J. M., Klinowski, J., Fyfe, C. A. & Hartman, J. S. (1981). *Nature*, **292**, 228–230.

Ross, C. S. & Kerr, P. F. (1934). *Shorter Contrib. Gen. Geol.* Professional Paper 185-G, 135–148.

Scarlett, N. V. Y., Madsen, I. C., Cranswick, L. M. D., Lwin, T., Groleau, E., Stephenson, G., Aylmore, M. & Agron-Olshina, N. (2002). *J. Appl. Cryst.* **35**, 383–400.

Schreyer, M., Guo, L., Tjahjono, M. & Garland, M. (2011). *J. Appl. Cryst.* **44**, 17–24.

Schwertmann, U. & Fischer, W. R. (1973). *Geoderma*, **10**, 237–247.

Siebe, C., Abrams, M., Luis Macías, J. & Obenholzer, J. (1996). *Geol.* **24**, 399–402.

Spengler, G., Jiménez-Millán, J., Campos-Suñol, M. J. & Do-Campo, M. (2012). *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, **16**, 8–9.

Toby, B. H. (2001). *J. Appl. Cryst.* **34**, 210–213.

Uğuryol, M. & Kulakoğlu, F. (2013). *J. Cult. Herit.* **14**, e117–e124.

Van Espen, P., Janssens, K. & Nobels, J. (1986). *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1**, 109–114.

Von Dreele, R. B. (2006). *J. Appl. Cryst.* **39**, 124–126.

Walenta, G. & Füllmann, T. (2004). *Powder Diffr.* **19**, 40–44.

Wesley, L. (2009). *Obras Proyectos*, **6**, 5–10.

Winburn, R. S., Lerach, S. L., Jarabek, B. R., Wisdom, M. A., Grier, D. G. & McCarthy, G. J. (2000). *Adv. X-ray Anal.* **42**, 387–396.