

Caracterización de muestras policristalinas para fines arqueológicos por cinemática de difracción de rayos X y refinamiento Rietveld

Frank Moya¹, Luis Lizarraga¹,  Elvira Zeballos-Velásquez ^{*1}, Gabriel Prieto², Esteban Asto¹ y Miguel Andía¹

¹Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Lima, Perú

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

Recibido 04 Feb 2024 – Aceptado 30 Mar 2024 – Publicado 24 Abr 2024

Resumen

Muestras geológicas de arcilla del valle de Moche fueron investigadas con el objetivo de continuar elaborando una base de datos de arcillas que se pueda contrastar con la composición mineralógica de muestras arqueológicas. Un estudio de pigmentos blancos de mural, con fines de preservación y puesta en valor, forma parte de esta investigación. En ambos casos, el objetivo fue determinar cualitativa y cuantitativamente la composición mineralógica de los materiales, aplicando difracción de rayos X. Las medidas de difracción fueron analizadas por refinamiento Rietveld para determinar el porcentaje en peso de las fases previamente identificadas. De la identificación, las muestras geológicas de arcilla presentaron fases de cuarzo y diversas arcillas, particularmente la anortita como fase mayoritaria; también se identificó albita. La presencia de estas dos últimas fases podría ser un indicador para determinar la procedencia de materiales utilizados en la elaboración y preparación de los cerámicos arqueológicos. Por otro lado, en todas las muestras de pigmento fueron identificadas fases de cuarzo, arcillas, calcita, yeso y halita; la calcita y el yeso serían los responsables del color en los pigmentos, en tanto que la halita sería un contaminante externo proveniente de la brisa marina.

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

Characterization of polycrystalline samples for archaeological purposes by X-ray diffraction kinematics and Rietveld refinement

Abstract

Geological clay samples from the Moche Valley were investigated with the aim of continuing to develop a clay database that can be contrasted with the mineralogical composition of archaeological samples. A study of white mural pigments is part of this research, for preservation and enhancement purposes. In both cases, the objective was to qualitatively and quantitatively determine the mineralogical composition of the materials, applying X-ray diffraction. The diffraction measurements were analyzed by Rietveld refinement to determine the weight percentage of the previously identified phases. From the identification, the geological clay samples presented phases of quartz and various clays, particularly anorthite as the majority phase; Albita was also identified. The presence of these last two phases could be an indicator to determine the origin of the materials used in the production and preparation of archaeological ceramics. On the other hand, quartz, clay, calcite, gypsum and halite phases were identified in all pigment samples; calcite and gypsum would be responsible for the color in the pigments, while halite would be an external pollutant from the sea breeze.

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

* ezeballosv@unmsm.edu.pe

© Los autores. Este es un artículo de acceso abierto, distribuido bajo los términos de la licencia Creative Commons Atribución 4.0 Internacional (CC BY 4.0) que permite el uso, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre que la obra original sea debidamente citada de su fuente original.



1. Introducción

En este trabajo fueron investigados materiales geológicos de arcilla provenientes del valle de Moche, provincia de Trujillo (departamento de La Libertad) (Figura 1), con el propósito de continuar elaborando un muestrario comparativo de arcillas (base de datos) que se pueda contrastar con la composición mineralógica identificada en muestras arqueológicas; esto posibilita no sólo determinar la composición de los materiales arqueológicos sino inclusive su procedencia, de una manera eficiente y ágil. En el año 2018 fue realizado un estudio en una perspectiva diacrónica, tratando de identificar las fuentes de arcilla de vasijas de cerámica [1]; de esta forma se inició la construcción de una base de datos de arcillas geológicas que luego podrían ser contrastadas con los materiales identificados en las muestras arqueológicas. En ese sentido, esta investigación tiene sus antecedentes en dicho trabajo, el cual ha sido tomado como referencia para el presente estudio.



Figura 1: Valle de Moche, en Trujillo.

Asimismo, en el presente trabajo fueron investigados pigmentos blancos utilizados en la pintura mural del sitio arqueológico Pampa La Cruz (ubicado en la provincia de Trujillo), a fin de contribuir con la preservación y puesta en valor de este patrimonio cultural.

Con estos propósitos generales, ambos grupos de muestras (arcillas y pigmentos) fueron investigados con el objetivo específico de determinar cualitativa y cuantitativamente la composición mineralógica de estos materiales, aplicando la técnica de difracción de rayos X (según la teoría cinemática) [2-5] y métodos analíticos y computacionales. Las medidas de difracción de rayos X fueron analizadas a partir del modelamiento de las intensidades de los picos de difracción experimentales, aplicando el método de Rietveld [6-14], a fin de determinar cuantitativamente los parámetros estructurales y el porcentaje en peso de las fases mineralógicas identificadas previamente.

2. Materiales y métodos.

Respecto a las muestras geológicas de arcilla, se realizó el muestreo con la recolección *in situ* de las muestras (Figura 2), luego de lo cual se procedió a su clasificación y catalogación. Las muestras de pigmento fueron extraídas de fragmentos de mural (Figura 3) del sitio Pampa La Cruz, luego de lo cual fueron clasificadas y catalogadas; los fragmentos fueron recolectados *in situ* por personal del área de conservación del sitio arqueológico.

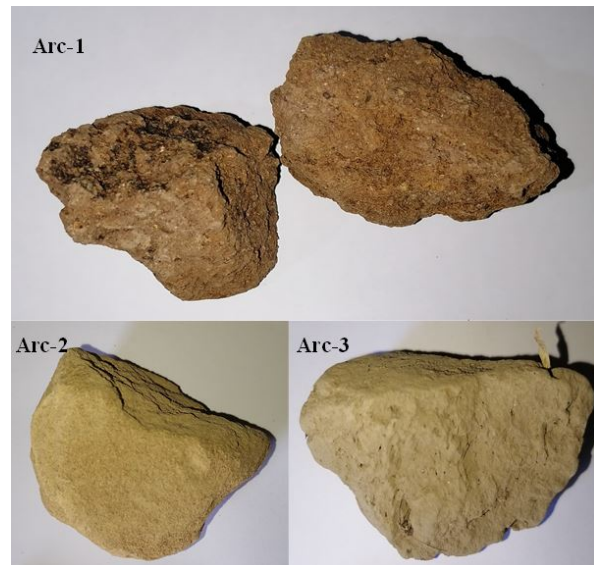


Figura 2: Muestras geológicas de arcilla del valle de Moche: Arc-1, Arc-2, Arc-3.



Figura 3: Pigmento blanco en mural del sitio Pampa La Cruz.

La composición mineralógica de las muestras, tanto arcillas como pigmentos, fue estudiada por la técnica de difracción de rayos X (DRX) para la identificación de las fases cristalográficas, según el método de polvo y la teoría cinemática de difracción. Previamente a las medidas DRX, las muestras fueron pulverizadas y tamizadas para obtener muestras en polvo.

Las medidas DRX de las muestras de arcilla fueron obtenidas con un difractómetro Bruker, modelo D8-Focus, geometría $\theta - 2\theta$ y radiación de Cu (K_α) de $\lambda = 1.5418$ Å; el equipo fue operado con un voltaje de 40 kV y corriente de 40 mA. Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente, en el intervalo de 2.7° a 65° , con paso de 0.02° y 2 s/paso.

Por razones de disponibilidad, las muestras de pigmento fueron medidas con un difractómetro Shimadzu, modelo XRD-7000, geometría $\theta - \theta$ y radiación de Cu (K_α) de $\lambda = 1.5418$ Å, con contador de centelleo; fue utilizado un voltaje de 40 kV e intensidad de corriente de 30 mA. Las medidas fueron realizadas en el intervalo de 2.7° a 65° , con paso de 0.02° y 2 s/paso, a temperatura ambiente.

Para ambos grupos de muestras, la identificación de la composición mineralógica de los materiales fue realizado por métodos analíticos y computacionales, particularmente mediante el programa EVA de Bruker-AXS. A partir de la información de las fichas de identificación PDF (Powder Diffraction File) y datos cristalográficos de la literatura, fueron preparados los modelos estructurales teóricos de las fases identificadas. Estos modelos teóricos fueron refinados por el método de Rietveld en relación a las intensidades de los picos de difracción, comparándolas con las intensidades de difracción experimentales, a fin de obtener los porcentajes en peso de cada una de las fases. Para el refinamiento fue utilizado el programa TOPAS [15, 16], según la función PV-TCHZ (pseudo-Voigt

Thompson-Cox-Hastings) [17] que considera la influencia de los parámetros de la forma de los picos de difracción en los resultados del refinamiento.

3. Resultados y Discusión.

Las medidas DRX de las muestras de arcilla y de pigmento fueron analizadas y evaluadas aplicando métodos analíticos y computacionales; la Tabla 1 presenta los resultados de la identificación de la composición mineralógica de las muestras (fases cristalográficas), incluyendo las fichas de identificación PDF.

A partir de los datos estructurales de estas fases, los cuales son mostrados en la Tabla 2, se procedió a la preparación de los modelos teóricos a ser refinados estructuralmente por el método de Rietveld.

La Figura 4 presenta los difractogramas y los resultados cualitativos del refinamiento correspondientes a las muestras de arcilla Arc-1, Arc-2, Arc-3. En cuanto a los resultados cuantitativos, la Tabla 3 presenta los porcentajes en peso de las fases identificadas y refinadas. Estos porcentajes fueron calculados por refinamiento Rietveld, aplicando el procedimiento descrito en la literatura [15–17].

El refinamiento Rietveld confirmó la presencia de fases de cuarzo y diversas arcillas en estas muestras, como se indica en la Tabla 3. Como puede verse, todas las muestras contienen anortita; la anortita es la más abundante ($>27\%$) después del cuarzo. La albita está presente en porcentajes bien diferentes en las muestras Arc-1 ($<2\%$) y Arc-2 ($>12\%$). La anortita se clasifica como un tectosilicato de feldespatos del grupo plagioclasa, y es uno de los miembros más raros de la serie de las plagioclasas respecto a la variedad de minerales de feldespatos que incluye albita, amazonita, andesina, anortita, oligoclasa, entre otros minerales.

Fases Cristalográficas	PDF N ^o	Muestras de arcillas	Muestras de pigmentos
Anortita	000-70-0287	✓	
Cuarzo	78-2315	✓	✓
Illita	9009665	✓	✓
Caolinita	14-164	✓	
Moscovita	000-80-0742	✓	
Albita	000-89-6424	✓	✓
Clorita	9010165	✓	✓
Calcita	000-47-1743		✓
Ortoclase	000-71-1540		✓
Riebeckita	9004132		✓
Yeso	000-21-0816		✓
Halita	01-071-3741		✓
Andalucita	000-83-1510		✓

Tabla 1: Fases identificadas en las muestras de arcilla y de pigmento, con las fichas de identificación PDF.

Fases	Parámetros Estructurales		
	Simetría	Grupo Espacial	Parámetros de la Celda Unitaria
Anortita	triclinica	P-1	a: 8.186 Å b: 12.876 Å c: 14.182 Å $\alpha: 93.30^{\circ}$ $\beta: 115.79^{\circ}$ $\gamma: 91.12^{\circ}$
Cuarzo	hexagonal	P3221	a: 4.912 Å c: 5.403 Å
Illita	monoclinica	C2/c	a: 5.222 Å b: 9.018 Å c: 20.143 Å $\beta: 95.66^{\circ}$
Caolinita	triclinica	C1	a: 5.155 Å b: 8.959 Å c: 7.407 Å $\alpha: 91.68^{\circ}$ $\beta: 104.9^{\circ}$ $\gamma: 89.94^{\circ}$
Moscovita	monoclinica	C2/c	a: 5.191 Å b: 9.006 Å c: 20.068 Å $\beta: 95.77^{\circ}$
Albita	triclinica	C-1	a: 8.141 Å b: 12.795 Å c: 7.145 Å $\alpha: 94.04^{\circ}$ $\beta: 116.56^{\circ}$ $\gamma: 87.98^{\circ}$
Clorita	monoclinica	C2/m	a: 5.304 Å b: 9.190 Å c: 14.200 Å $\beta: 96.9^{\circ}$
Calcita	romboédrica	R-3c	a: 4.989 Å c: 17.061 Å
Ortoclasea	monoclinica	C2/m	a: 8.563 Å b: 12.963 Å c: 7.209 Å
Riebeckita	monoclinica	C2/m	a: 8.563 Å b: 12.963 Å c: 7.209 Å $\beta: 103.68^{\circ}$
Yeso	monoclinica	C2/c	a: 6.286 Å b: 15.213 Å c: 5.678 Å $\beta: 114.1^{\circ}$
Halita	cúbica	Fm-3m	a: 5.640 Å
Andalucita	ortorrómbica	Pnnm	a: 7.797 Å b: 7.903 Å c: 5.557 Å

Tabla 2: Parámetros de la estructura de las fases identificadas.

Los feldespatos plagioclasa forman una cadena entre la albita y la anortita. La albita es el miembro final rico en sodio, mientras que la anortita es el miembro final rico en calcio y la oligoclasa es el usuario intermedio [18].

Respecto a las muestras de pigmento, los difractogramas y los resultados cualitativos del refinamiento Rietveld son presentados en la Figura 5. Los resultados cuantitativos del refinamiento, relativos a los porcentajes en peso de las fases cristalográficas, son presentados en la Tabla 4.

De la Tabla 4 podemos ver que las muestras tienen un alto porcentaje de cuarzo (>30%) y varias fases de arcilla; entre estas últimas, las mayoritarias corresponden a illita (>14%) y albita (>13%). Asimismo, todas las muestras contienen calcita en porcentajes importantes (>15%) y yeso en proporciones menores (<5%); estas fases podrían ser las responsables del color blanco de los pigmentos.

Adicionalmente, fue identificada una fase de halita (sal) en pequeño porcentaje (<4%); la presencia de esta sal podría deberse a contaminación proveniente de la brisa marina, por la cercanía del sitio al mar. Según la literatura [19], la alta salinidad que contiene la brisa marina cumple un importante rol en los cambios de color de los pigmentos; sin embargo, eso se produce cuando se trata de cantidades de sal superiores a la reportada en este trabajo.

Respecto a los pigmentos blancos, un análisis comparativo entre los resultados obtenidos en el presente trabajo y aquellos del sitio Huaca de La Luna (HL) investigados anteriormente [20], presenta diferencias cualitativas y cuantitativas. En los pigmentos de HL fueron identificadas seis fases, en tanto que en los de Pampa La Cruz se identificó diez fases. De este conjunto de fases, solo tres son comunes a ambos grupos: cuarzo, illita y albita; el cuarzo es mucho más abundante en los pigmentos de HL respecto a los de Pampa La Cruz, pero la albita está en mucho menor porcentaje.

Otra importante diferencia es la presencia de yeso en los pigmentos de Pampa La Cruz, fase que no fue encontrada en los pigmentos de HL. A esto se agrega la ausencia de halita en los pigmentos de HL que, como fue explicado más arriba, fue identificada en los pigmentos de Pampa La Cruz como efecto de contaminación externa.

4. Conclusiones

Fueron investigados materiales geológicos de arcilla provenientes del valle de Moche, con el objetivo de continuar elaborando un muestrario comparativo de arcillas que se pueda contrastar con la composición mineralógica identificada en muestras arqueológicas; esto posibilita no sólo determinar la composición de los materiales arqueológicos sino inclusive su procedencia, de una manera

eficiente y ágil. Asimismo, fueron investigados pigmentos blancos utilizados en la pintura mural del sitio arqueológico

Pampa La Cruz, a fin de contribuir con la preservación y puesta en valor de estos murales.

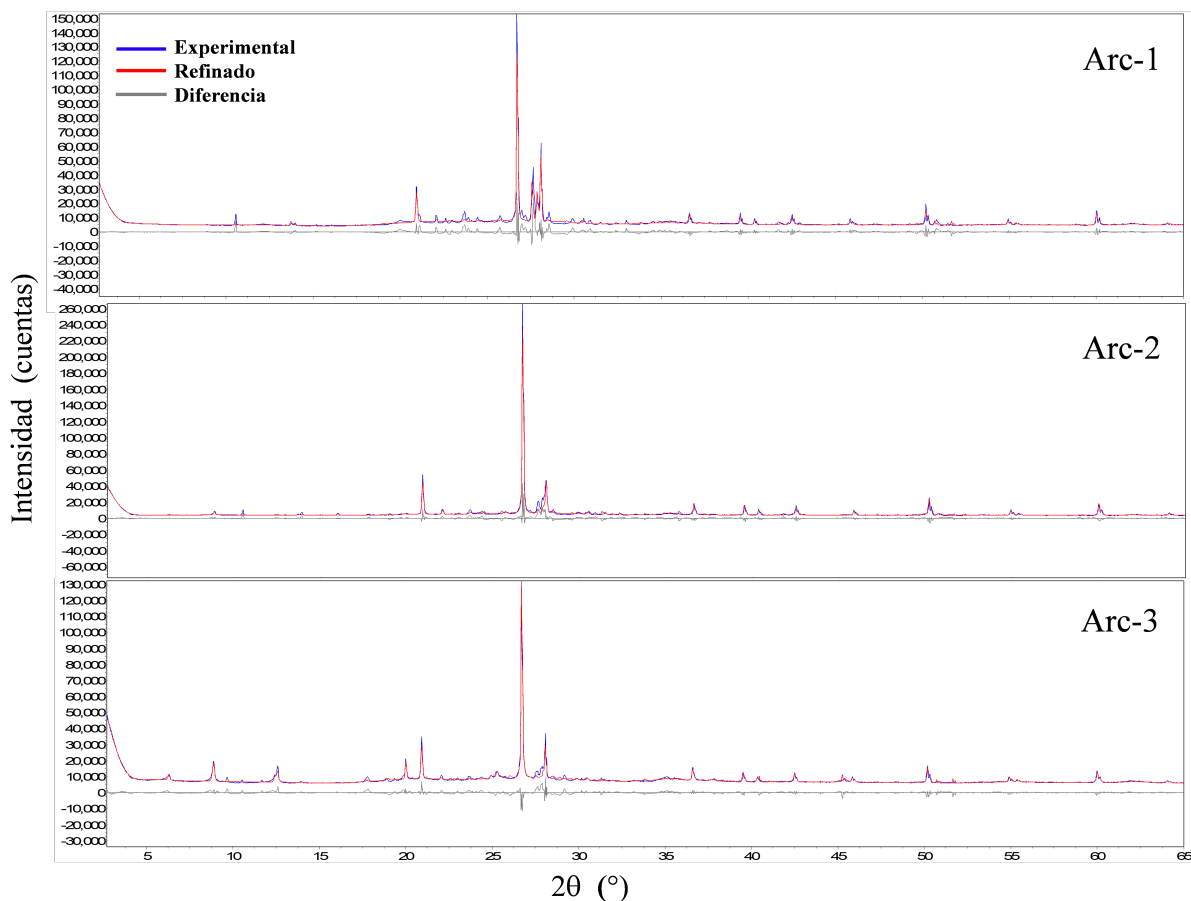


Figura 4: Difractogramas y refinamiento estructural por el método de Rietveld, correspondientes a las muestras de arcilla Arc-1, Arc-2 y Arc-3.

Muestras	Porcentaje en peso de Fases (%)						
	Anortita	Cuarzo	Illta	Caolinita	Moscovita	Albita	Clorita
Arc-1	27.59	70.66				1.75	
Arc-2	15.36	61.93			10.07	12.64	
Arc-3	15.00	58.69	6.68	4.30	7.64		7.69

Tabla 3: Porcentaje en peso de las fases identificadas en las muestras de arcilla, determinado por el método de Rietveld.

En todas las muestras geológicas de arcilla fueron identificadas fases de cuarzo y diversas arcillas, entre estas últimas mayoritariamente anortita. En dos de las muestras, junto a la anortita también se identificó albita en porcentajes bien diferentes de una muestra a otra; la presencia de anortita y albita podrían ser consecuencia de la formación de la cadena de feldespatos plagioclasa

en estos materiales. En tal sentido, estos resultados podrían ser un importante indicador para el estudio de la procedencia de la materia prima utilizada en la elaboración y preparación de los cerámicos arqueológicos. Por ello, estos resultados están siendo incorporados a la base de datos de arcillas, cuya construcción fue iniciada en trabajos anteriores referenciados en el presente estudio.

Respecto al análisis de los resultados de los pigmentos blancos, todas las muestras presentaron un alto porcentaje de cuarzo y fases de arcilla en proporciones menores. Entre las fases idénticas se encontró calita (en importante porcentaje) y yeso, fases que podrían ser responsables del color de los pigmentos. Otra de las fases identificadas fue la halita, aunque en pequeña proporción; la presencia de esta fase en los pigmentos podría

deberse a la contaminación con el medio, por efecto de la brisa marina que deposita la sal en la suuperficie del mural, provocando su degradación con el tiempo. Un análisis comparativo de estos resultados con los obtenidos en la investigación de materiales de otras regiones, contribuye al entendimiento de la cadena operativa involucrada en los procesos de pinturas murales arqueológicas.

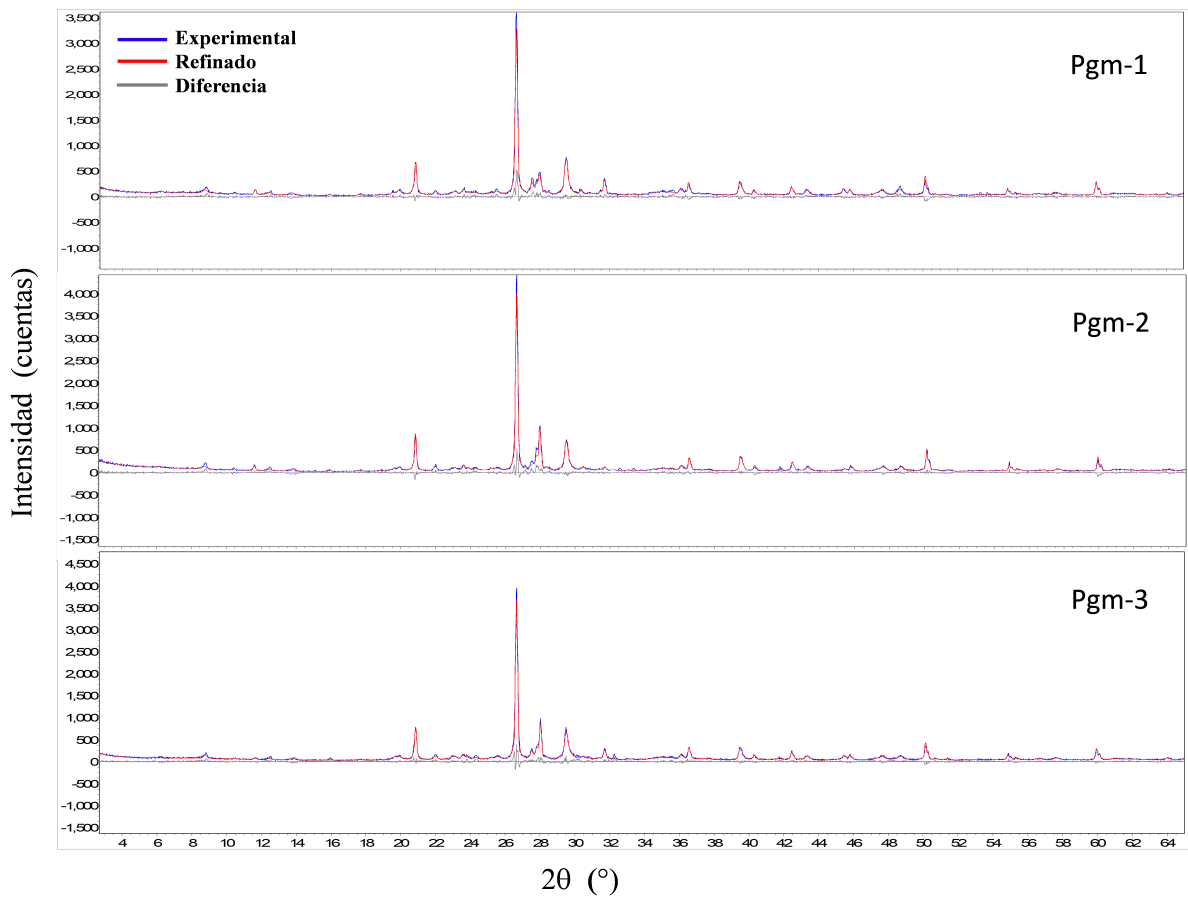


Figura 5: Difractogramas y refinamiento estructural por el método de Rietveld correspondiente a las muestras de pigmento Pgm-1, Pgm-2 y Pgm-3.

Porcentaje en peso de Fases (%)										
Muestras	Cuarzo	Calcita	Illta	Yeso	Halita	Clorita	Orto-clasa	Riebeckita	Andalucita	Albita
Pgm-1	36.58	16.82	20.48	2.11	3.18	4.17	1.18	0.62	1.10	13.76
Pgm-2	30.15	15.71	20.02	4.07	0.28	5.98	2.91	2.56	2.41	15.91
Pgm-3	36.89	16.98	14.98	1.15	2.25	4.35	3.64	0.63	2.30	17.56

Tabla 4: Porcentaje en peso de las fases identificadas en las muestras de pigmento, determinado por el método de Rietveld.

Un aspecto importante de la metodología empleada en el presente trabajo está referido a la aplicación del método de Rietveld, esencial para la determinación cuantitativa de la composición mineralógica de los materiales, información decisiva en estudios arqueológicos. En perspectiva, consideramos que la información obtenida en esta investigación abre nuevas posibilidades para profundizar el estudio y la evaluación de los factores que afectan las estructuras de barro, frisos y pinturas murales en los sitios arqueológicos de la costa norte peruana, posibili-

tando el desarrollo de nuevas y mejores técnicas en la prevención y conservación del patrimonio arqueológico.

Agradecimientos

Esta investigación fue financiada por la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (Resolución Rectoral N^o 006081-2023-R/UNMSM del 12 de mayo del 2023. Código de proyecto B23130811).

Referencias

- [1] E. Zeballos-Velásquez, G. Prieto, L. Arrelucea, M. Mejía, M. Andia, F. Moya. *Pampa La Cruz: un estudio diacrónico de sus vasijas de cerámica y fuentes de materia prima mediante técnicas de rayos X*. Revista Matéria, 27, 2 (2022).
- [2] E. Mittemeijer, P. Scardi (Eds.). *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*. Springer Series in Materials Science. ISBN 978-3-642-07352-6 ISBN 978-3-662-06723-9 (eBook). © Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2004).
- [3] M. Moore, R. Reynolds Jr. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2nd. Ed. Oxford University Press, Oxford 378. (1997).
- [4] H. Klug, L. Alexander. *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. John Wiley & Sons USA. (1974).
- [5] L. Azaroff. *Elements of X-ray crystallography*, 1a. ed. McGraw-Hill. (1958).
- [6] S. Mandal, A. Pramanick, S. Chakraborty, P. Dey. *Phase determination of ZrB₂-B₄C ceramic composite material using XRD and Rietveld refinement analysis*. Materials Today: Proceedings, 33, 5664-5666 (2020).
- [7] K. Sabri, A. Rais, K. Taibi, M. Moreau, B. Oudane, A. Addou. *Structural Rietveld refinement and vibrational study of MgCr_xFe_{2-x}O₄ spinel ferrites*. Physica B: Condensed Matter, 501, 38-44 (2016).
- [8] T. Santini. *Application of the Rietveld refinement method for quantification of mineral concentrations in bauxite residues (alumina refining tailings)*. International Journal of Mineral Processing, 139, 1-10 (2015).
- [9] H. Rietveld. *The Rietveld method*. Physica Scripta, 89, 9, 098002 (2014).
- [10] E. Zeballos-Velásquez, P. Melero, A. Trujillo, M. Mejía, M. Ceroni. *Estudio estructural de arcillas de Chulucanas por difracción de rayos-X y método de Rietveld*. Revista Matéria. 19, 2, 159-170 (2014).
- [11] E. Zeballos-Velásquez, P. Melero, M. Miñano, A. Trujillo, M. Mejía. *Estudio de la estabilidad térmica de arcillas de Chulucanas preparadas artesanalmente por Difracción de rayos-X y refinamiento Rietveld*. Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón. 12, 1, 2067-2080 (2014).
- [12] E. Zeballos-Velásquez, M. Miñano, P. Melero, E. Tello, A. Trujillo, M. Mejía. *Caracterización de arcillas de Nazca por difracción de rayos X y refinamiento estructural por el Método de Rietveld*. Internet Electronic Journal. Nanociencia et Moletrónica, 11, 1, 2001-2018 (2013).
- [13] E. Zeballos-Velásquez, A. Trujillo, M. Mejía, M. Ceroni, P. Melero, E. Tello. *Evaluación de la estabilidad térmica de arcillas de Chulucanas por Difracción de Rayos-X y Método de Rietveld*. Internet Electronic Journal Nanociencia et Moletrónica 10, 2, 1899-1914 (2012).
- [14] G. Will. *Powder diffraction: The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data*. Springer Science & Business Media. (2006).
- [15] TOPAS User's Manual, BRUKER AXS GmbH, Karlsruhe, West Germany. http://topas.dur.ac.uk/topaswiki/doku.php?id=manual_part_1 (2005).
- [16] DIFFRACplus, TOPAS/TOPAS R/TOPAS P., Technical Reference, BRUKER AXS GmbH, Karlsruhe, West Germany (2005).
- [17] P. Thompson, D. Cox, J. Hastings. *Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃*. Journal of Applied Crystallography, 20, 2, 79-83 (1987).

- [18] Anorthite mineral. <https://www.britannica.com/science/anorthite>. Con acceso el 27 de abril de 2024.
- [19] J. Jimenez, A. Espriu-Gascona, J. Bastos-Arrieta, J. Pabla. *Effect of NaCl on the fabrication of the Egyptian blue pigment*, Journal of Archaeological Science: Reports 14:174-180 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2017.05.055>.
- [20] E. Zeballos-Velásquez, V. Wright, A. Wuatanave, P. Melero. *Análisis arqueométrico de pigmentos de murales de la Huaca de la Luna por difracción de rayos-X y refinamiento Rietveld*, En: Tiahuanaco 1903 - La Paz 2013: 110 años de colaboraciones arqueológicas franco-americanas, La Paz, Bolivia (2013).