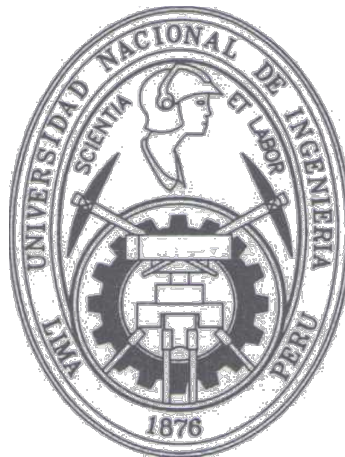


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
PROGRAMA ACADÉMICO ESCUELA DE GRADUADOS



**ESTUDIO DE ARCILLAS PERUANAS POR
ESPECTOMETRÍA MOSSBAUER**

TESIS

PARA OPTAR EL GRADO DE:
MAGISTER EN CIENCIAS MENCIÓN EN FÍSICA

POR

ROBERTO SALAZAR RODRÍGUEZ

LIMA-PERÚ

1982

INDICE DE MATERIAS

INTRODUCCION

CAPITULO 1: EFECTO MOSSBAUER

1.1 TEORIA

1.1.1 INTERACCIONES HIPERFINAS

1.1.2 SUPERPARAMAGNETISMO

1.1.3 FUENTES CONVENCIONALES MOSSBAUER

1.1.4 ESQUEMA DE DECAIMIENTO DEL ^{57}Co

1.2 INSTRUMENTACION Y EVALUACION DE LOS DATOS

1.2.1 ESPECTROMETRO MOSSBAUER A BAJAS TEMPERATURAS

1.2.2 TRANSFERENCIA DE DATOS

1.2.3 EVALUACION DE LA DATA

CAPITULO 2: MINERALOGIA DE LAS ARCILLAS

2.1 ARCILLAS

2.2 MINERALES DE ARCILLA

2.3 OXIDOS DE FIERRO Y OTROS MINERALES

2.4 CALENTAMIENTO DE LOS MINERALES DE ARCILLA

CAPITULO 3: ESPECTROMETRIA MOSSBAUER APLICADA A LA MINERALOGIA DE ARCILLAS

3.1 ESPECTROMETRIA MOSSBAUER EN FILOSILICATOS

3.2 OXIDOS

3.3 ARCILLAS NATURALES COCIDAS Y CERAMICA ANTIGUA

CAPITULO 4: ANALISIS POR ACTIVACION DE NEUTRONES

4.1 TEORIA

4.2 ACTIVACION CON NEUTRONES TERMICOS

4.3 STANDARIZACION

4.4 ESPECTROMETRIA GAMMA Y REPRESENTACION DE LOS DATOS

CAPITULO 5: EXPERIMENTOS

5.1 DESCRIPCION DE LAS MUESTRAS

5.2 ESPECTROMETRIA MOSSBAUER

5.2.1 PREPARACION DE LAS MUESTRAS

5.2.2 EXPERIMENTOS EXPLORATORIOS

5.2.3 COCIMIENTOS SISTEMATICOS EN ATMOSFERA OXIDANTE (O)

5.2.4 COCIMIENTOS SISTEMATICOS DESPUES DE UN TRATAMIENTO REDUCTOR (RO)

5.2.5 COCIMIENTOS SISTEMATICOS DESPUES DE UN TRATAMIENTO OXIDATIVO-REDUCTIVO (ORO)

5.2.6 PROCESAMIENTO DE LOS DATOS

5.3 ANALISIS DE ACTIVACION

5.3.1 PREPARACION DE LAS MUESTRAS

5.3.2 IRRADIACION DE NEUTRONES

5.3.3 ESPECTROSCOPIA GAMMA

5.4 DIFRACCION DE RAYOS X

CAPITULO 6: PRESENTACION Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

6.1 ANALISIS POR ACTIVACION DE NEUTRONES

6.2 DIFRACCION DE RAYOS X

6.3 ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

6.3.1 EXPERIMENTOS EXPLORATORIOS

6.3.2 COCIMIENTOS SISTEMATICOS EN ATMOSFERA OXIDANTE

6.3.3 COCIMIENTOS SISTEMATICOS DESPUES DE UN TRATAMIENTO REDUCTOR

6.3.4 COCIMIENTOS SISTEMATICOS DESPUES DE UN TRATAMIENTO OXIDATIVO-REDUCTIVO

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

INTRODUCCION

El hecho de que las arcillas hayan sido y sean en la actualidad el material más fácil, útil, abundante y barato de obtener, explica la abundante bibliografía sobre este tema. La profusión de estas, sobre la superficie terrestre, permite obtenerla sin ninguna dificultad en cualquier lugar sobre la tierra.

Desde tiempos remotos el hombre ha confeccionado utensilios a base de arcillas y probablemente desde que aprende a usar el fuego. Con la ayuda de éste construye primero utensilios rudimentarios, luego más complejos hasta llegar a construir verdaderas obras de arte. Su conocimiento aunque netamente práctico sobre el cocido de arcillas nos da indicios de su desarrollo tecnológico. La temperatura de cocido y los diferentes tratamientos utilizados son indicativos del grado de desarrollo alcanzado por los pueblos de la antigüedad.

Durante las últimas décadas la espectroscopía Mössbauer (EM) del ^{57}Fe en arcillas (COEY, HELLER-KALLAI) han venido asistiendo a algunos métodos convencionales empleados en la mineralogía de las arcillas, tales como la difracción de rayos X, dilatometría, espectroscopía infraroja y otros (GRIMM, BROWN).

El Fe está presente en la mayoría de las arcillas en cantidades de varios - por ciento, que es suficiente para realizar simples experimentos de transmisión Mössbauer a temperatura ambiente, los cuales dan información sobre el estado de la carga, el estado magnético y la simetría del enlace en donde se encuentra el Fe.

Las arcillas son mezclas muy variadas de los minerales de arcillas, frecuentemente conteniendo óxidos, y donde el Fe puede ocupar diferentes sitios en el mismo mineral dependiendo de la génesis de los minerales.

La espectrometría Mössbauer podría ayudar a caracterizar muestras de arcillas pero no permitiría determinar los minerales de arcillas individuales presentes. Igualmente, esta técnica ha permitido entender, aunque no totalmente, los procesos físicos-químicos que ocurren durante el cocimiento de las arcillas.

Ya los antiguos ceramistas peruanos conocieron el cocimiento de arcillas en atmósferas reductoras, la cual imprime sobre las arcillas cocidas características muy peculiares.

El presente trabajo se orienta justamente al estudio de arcillas peruanas sometidas a tratamientos térmicos en atmósferas oxidantes y reductoras. Y con el objeto de identificar los minerales de arcillas presentes en nuestras muestras, se han hecho estudios paralelos de Difracción de rayos X (DRX).

Todo el estudio presentado aquí, independiente por sí mismo, puede ser considerado como un trabajo de preparación para un estudio de cerámica precolombina peruana. En ese sentido, puede ser entendido como un conocimiento de fondo del comportamiento térmico de las arcillas peruanas. El mismo argumento también estimuló los estudios de análisis por activación de neutrones (AAN) presentado aquí. Emprendidos en orden de establecer los patrones de elementos traza que podrían ser característicos para las arcillas procedentes de diferentes lugares geográficos del Perú. De manera que la EM nos informará sobre la hechura de la cerámica precolombina y el AAN nos permitiría determinar la procedencia por un ordenamiento según el contenido de los elementos traza característicos de cada artefacto.

CAPITULO 1: EFECTO MOSSBAUER

En este capítulo vamos a describir brevemente la teoría del efecto Mossbauer fluorescencia nuclear, forma de las líneas de emisión ó absorción, la fracción de retroceso y el experimento Mossbauer en si.

Igualmente una Tabla describirá las interacciones hiperfinas y los espectros típicos observados cuando estas ocurren. El origen del campo magnético, causante de la interacción magnética es discutida para el caso del Fe. Como una extensión de este último acápite se ha querido introducir el fenómeno del superparamagnetismo, por la naturaleza de su efecto. Diversas fuentes de Fe son tabuladas mediante sus desplazamientos isoméricos con el objeto de comparar nuestra data experimental con la de otros trabajos. La instrumentación es presentado en forma muy breve y en la evaluación de la data se hace una descripción del programa de ajuste. Las referencias han sido colocadas al final del capítulo conservando el orden de los temas tratados.

1.1 Teoría

El fenómeno de absorción-emisión resonante nuclear sin retroceso es conocido como efecto Mossbauer. Es llamado también fluorescencia nuclear, en la que un núcleo en estado excitado (E_{ex}) emite un cuanto de radiación gamma $h\nu$ el cual es absorbido por otro núcleo en estado fundamental (E_f) pasándolo a su estado excitado. Tal como en la fig. (1)

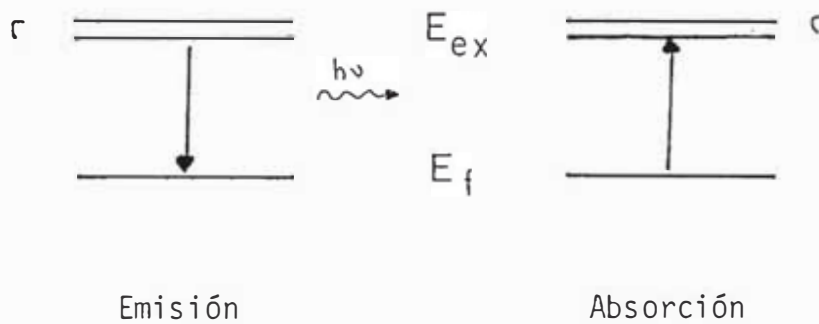


Fig. (1) Fluorescencia Nuclear

donde $h\nu = E_{ex} - E_f$ y Γ es el ancho de la línea del estado excitado, relacionado con su vida media (τ) respectiva por medio de la expresión de Heisenberg $\Gamma \tau \approx h$. Exactamente las líneas tienen una forma lorentziana o forma de Breit-Wigner y la intensidad de radiación emitida con energías entre E y $E + dE$ se describe por :

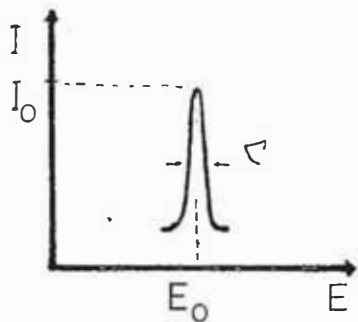


Fig. (2)

$$I(E) = I_0 \frac{\Gamma^2/4}{(E-E_0)^2 + \Gamma^2/4} \quad (1)$$

donde I_0 es la intensidad máxima de la radiación $E_0 = E_{ex} - E_f$

La fluorescencia sólo se puede obtener bajo ciertas condiciones. Para núcleos libres la emisión ó absorción conlleva una pérdida de energía por retroceso (recoile de los núcleos), lo cual hace imposible la resonancia. Esta energía de retroceso es dada por $R = \frac{E_\gamma^2}{Mc^2}$ (E_γ es la energía de rayo gamma, M es la masa del núcleo y c la velocidad de la luz) que en el caso del núcleo de ^{57}Fe es de 0.002 eV (con $E_\gamma = 14.4$ KeV) comparada al ancho de línea del nivel escitado respectivo 4.6×10^{-9} eV es mucho mayor, por lo que el núcleo así considerado no puede resonar.

Afortunadamente para nosotros Mossbauer descubre que un núcleo ubicado dentro de una red cristalina tiene cierta probabilidad de emitir o absorber sin pérdida de energía. Dentro de un sólido cristalino la fracción de procesos sin pérdida de energía de retroceso es :

$$f = \exp \left\{ - \frac{6 R}{k \Theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x dx}{e^x + 1} \right] \right\} ; \Theta_D = \frac{\hbar W_D}{k} \quad (2)$$

es la temperatura de Debye; y W_D es la frecuencia de corte (ver Kittel). Esta fracción es alta a bajas temperaturas y para sólidos con temperaturas de Debye altas. Para rayos gamma de energías bastante bajas, como en el caso del ^{57}Fe . La resonancia es asegurada y el efecto es visible a una temperatura ambiente. En un experimento Mossbauer una fuente de radiación (emisor) se mueve con respecto al absorbente (ver Fig.3) que es la muestra en estudio. La emisión de la radiación es casi isotrópica, con una alta probabilidad en forma de electrones de conversión.

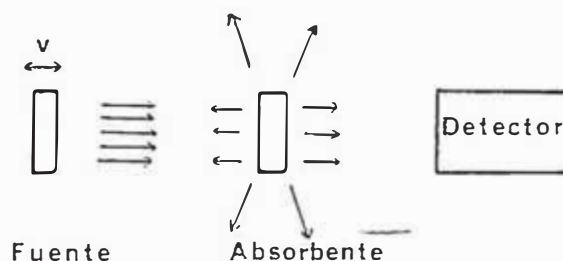


Fig. (3) Experimento Mossbauer

De modo que todos aquellos cuantos gamma que hacen resonancia serán dispersados. Un menor porcentaje sigue un camino directo hacia el detector. Los rayos gamma que no resuenan no sufren ninguna desviación. Las energías de los rayos gamma son cambiadas por el movimiento de la fuente, vía efecto Doppler, esto es : $\Delta E = \frac{v}{c} E_\gamma$ (v es la velocidad de la fuente, con valores entre 0.1-1 mm/s) y $\Delta E \sim 10^{-9}$ eV. Estas pequeñas variaciones en la energía del orden del ancho de línea nos permiten "barrer" energías alrededor del rango de resonancia. Contando el número de rayos gamma detectados se consiguen reproducir las energías de las transiciones nucleares, los anchos de líneas y su distribución lorentziana.

1.1.1 INTERACCIONES HIPERFINAS :

Al interactuar el núcleo con su medio ambiente son desdoblados sus niveles nucleares. El patrón Mossbauer presentará una serie de líneas características del tipo de interacción. El Hamiltoniano de interacción puede ser escrito como :

$$H = H_0 + H_S + H_I \quad (3)$$

donde H_0 es el Hamiltoniano no-perturbado, H_S es la interacción monopolar electrostática que origina al desplazamiento isomérico y H_I es la interacción que describe las interacciones dipolar magnética y cuadrupolar eléctrica. H_I puede ser escrito como :

$$H_I = - \vec{\mu} \cdot \vec{H} + \bar{Q} \cdot \nabla E$$

donde $\vec{\mu}$ es el momento dipolar magnético, \vec{H} es el campo magnético en el núcleo, \bar{Q} es el momento cuadrupolar del núcleo, y ∇E es el tensor gradiente de campo eléctrico.

| | INTERACCION ELECTRICA | | MAGNETICA |
|------------------------------------|-----------------------|-------------|-----------|
| | MONOPOLAR | CUADRUPOLAR | DIPOLAR |
| DIAGRAMA DE LOS NIVELES DE ENERGIA | | | |
| ESPECTROS MOSSBAUER | | | |

Tabla II. Espectros típicos Mossbauer (caso del ^{57}Fe) y sus respectivos niveles de energía.

Un resumen de las propiedades nucleares y electrónicas, y sus efectos sobre las líneas Mossbauer es mostrado en la tablas I y II. El desplazamiento Isomérico total considera a la fuente y absorbente, su expresión final es :

$$\delta = \frac{4\pi}{3} Z e^2 R^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right) \left[|\psi_f(0)|^2 - |\psi_a(0)|^2 \right] \quad (4)$$

Este es medido a partir del centro de simetría del espectro al punto de velocidad cero.

De modo que la información proveniente de δ está directamente relacionado con las nubes electrónicas en el núcleo. La densidad de estos electrones (los más cercanos al núcleo) puede ser modificada por los electrones más externos y por los iones de los átomos vecinos más cercanos. Es interesante mostrar el comportamiento de los electrones en las diferentes configuraciones (Ver Fig. 4). La densidad de los electrones para el Fe^{2+} es menor que la del Fe^{3+} , debido a que el electrón extra en el Fe^{2+} incrementa el apantallamiento de los electrones en el núcleo. De modo que en nuestros experimentos encontramos que :

$$\delta_0 < \delta_{3+} < \delta_{2+} \quad (5)$$

$$|\psi_0^{(0)}|^2 > |\psi_{3+}^{(0)}|^2 > |\psi_{2+}^{(0)}|^2 \quad (6)$$

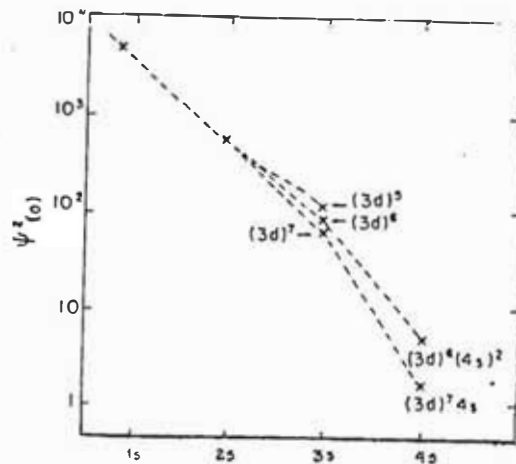


Fig.4 Densidades Electronicas para las Diferentes Configuraciones del FE.

El desdoblamiento cuadrupolar nos informa sobre la simetría existente en los alrededores del núcleo por medio del gradiente del campo eléctrico. A este contribuyen los electrones de valencia y la red cristalina. Podemos escribir:

$$e V_{zz} = q = (1-R) q_{val} + (1 - \Gamma_{\infty}) q_{red} \quad (7)$$

Donde R , Γ_{∞} son los factores de apantallamiento y anti-apantallamiento de Sternheimer. En caso de tener capas cerradas, como en el Fe^{3+} el primer término es nulo.

La expresión del gradiente es $V_{ij} = \sum_k^n e_k (3 x_{ki} x_{kj} - r_k^2 \delta_{ij})$ la suma se extiende sobre todos los iones, para el cálculo de una distribución continua se tiene

$$V_{ij} = \int \rho(x,y,z) (3 x_i x_j - \delta_{ij}) r^{-5} d\tau$$

Las cargas puntuales han sido reemplazadas por $\rho d\tau$

V_{zz} es entonces en coordenadas polares :

$$V_{zz} = \int \rho(r, \theta, \varphi) (3 \cos^2 \theta - 1) r^{-3} dz$$

de modo que para los orbitales "d":

| | dx ² -y ² | dxz | dyz | dx ² -y ² | dz ² |
|---|---------------------------------|------|------|---------------------------------|-----------------|
| $\frac{V_{zz}}{e \langle r^{-3} \rangle}$ | 4/7 | -2/7 | -2/7 | 4/7 | -4/7 |

La existencia de un campo magnético en el núcleo desdobra cada nivel nuclear de Spin I en 2I + 1 subniveles, de tal forma que aparecen varias transiciones, por ejemplo seis para el ⁵⁷Fe. El campo magnético tiene diferentes aportes, uno proveniente de la interacción de contacto de Fermi, el segundo momento angular orbital y el tercer aporte proviene del campo dipolar debido a los espines de los electrones; podemos escribir éstos como :

$$H = \sum_i 2\mu_B \left[\frac{8\pi}{3} \bar{s}_i \delta(r_i) + \frac{\bar{l}_i}{r^3} + \left(\frac{3\bar{r}_i (\bar{s}_i \cdot \bar{r}_i)}{r_i^5} - \frac{\bar{s}_i}{r_i^3} \right) \right] \quad (8)$$

En el Fe³⁺ (S = 5/2, L = 0) la interacción de contacto es de -600 KG. Debido a que posee 5 electrones no-apareados (↑↑↑↑↑). Cada electrón no apareado contribuye con -125 KG. En el Fe²⁺ (S = 2, L = 2) se tienen solo 4 electrones no-apareados (↑↑↑↑). En el Fe metálico el campo magnético hiperfino es de 330 KG. En espectroscopia Mossbauer se tiene abundante información acerca del comportamiento del Fe bajo diversas condiciones. Es muy sensible a los cambios de fases magnéticas, permitiendo obtener las temperaturas críticas respectivas. Por ejemplo en el caso del Fe metálico se observa que todas las líneas se colapsan en una simple línea a medida que es calentada. La temperatura crítica es hallada 1040°K. Esto debido a que el momento magnético

.....

del Fe, dado principalmente por los electrones d, "flipean" muy rápidamente, tal que el campo magnético es promediado a cero en tiempos que son más cortos que la frecuencia de Larmor. Los niveles nucleares no se desdoblaron, pasando el Fe a estado paramagnético.

1.1.2 Superparamagnetismo : Cuando la medida de las partículas de sustancias ferro o antiferromagnéticas es pequeña, el espectro Mössbauer se puede presentar en su estado colapsado, aún a temperaturas más bajas que la temperatura crítica de Néel o Curie. Este fenómeno es debido al superparamagnetismo.

Los óxidos de Fe como la hematita, magnetita y goetita se presentan como superparamagnéticas cuando la medida de sus partículas son menores que 100 Å. NEEL & PANTHENET (1962) explicaron este fenómeno para el caso de los antiferromagnéticos (caso de la hematita) conocido como el superantiferromagnetismo.

El comportamiento superparamagnético es explicado por la relajación rápida de los momentos magnéticos de las partículas finas que consisten, debido a sus pequeños tamaños, de un solo dominio.

El resultado de la teoría de Néel nos dice que si τ es el tiempo de relajación, este está asociado con la temperatura y el volumen de las partículas V por la expresión :

$$\tau = \frac{1}{\alpha f} \exp \left(\frac{KV}{RT} \right) \quad (9)$$

donde K es la constante de anisotropía, R la constante de Boltzmann, α es el número de las diferentes direcciones fáciles entre las cuales el vector magnetización puede "flipear", f es un factor de frecuencia del vector magnetización en un campo coercitivo H_c definido por :

$H_c = C/M_0$ donde M_0 es la magnetización del material. Si $\tau \gg 1/f$ veremos un patrón de 6 líneas en el espectro Mössbauer, como en el caso de un típico material ferromagnético. Para el Fe en un campo de 500 KG. ; $f \sim 4 \times 10^7 \text{ sec}^{-1}$, la condición entonces se cumple si $\tau \gg 2.5 \times 10^{-8} \text{ sec}$. En caso contrario solo veremos el doblete cuadrupolar paramagnético, esto es, su comportamiento superparamagnético. KUNDIG ha estudiado este comportamiento superparamagnético de la hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y McNAB (1968) la magnetita.

En general en una muestra se tienen una distribución de partículas, por lo que aparecerá en el espectro Mössbauer una componente paramagnética y otra componente magnética. Al bajar la temperatura la componente magnética aumentará a costa de la paramagnética. En el trabajo de GANGAS (1973) se dan detalles del cálculo de la constante de anisotropía y el de las distribuciones de la medida de las partículas en una muestra de suelo.

1.1.3 FUENTES CONVENCIONALES MOSSBAUER :

En los primeros tiempos de uso de la espectroscopía Mossbauer se usaron fuentes de matrices de acero inoxidable en las cuales el ^{57}Co se encontraba. Actualmente se tienen las fuentes de ^{57}Co - Cu (en una matriz de cobre), ^{57}Co en Pd, ^{57}Co en Pt, ^{57}Co en Cr y ^{57}Co en Rh. Los desplazamientos isoméricos en mm/seg de las mediciones hechas con diferentes fuentes se presentan a continuación :

| FUENTES | DESPLAZAMIENTO ISOMERICO |
|---|--------------------------|
| $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ | -0.26 |
| Cromo (Cr) | -0.154 |
| SS (acero inoxidable) | -0.09 |
| $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | -0.067 |
| $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | -0.035 |
| Fe | 0. |
| Pd | 0.177 |
| Cu | 0.225 |
| Pt | 0.349 |
| Rh | 0.114 |

Todos los valores en este trabajo son dados con respecto al ^{57}Co en Rh.

1.1.4 ESQUEMA DE DECAIMIENTO DEL COBALTO 57 :

El Cobalto 57 es el isótopo que produce el ^{57}Fe , por captura electrónica "K" y su esquema es el siguiente :

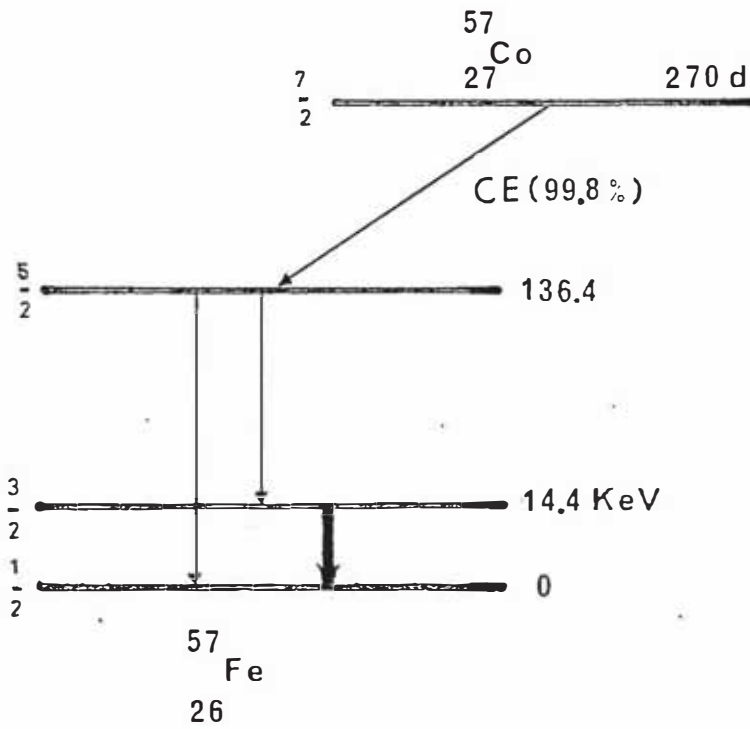


FIG 5

1.2 INSTRUMENTACION Y EVALUACION DE LOS DATOS

Los tres espectrómetros empleados: P, SP, LTP, están dispuestos según una geometría de transmisión. Los primeros "P" y "SP" para espectros tomados a temperatura ambiente y "LTP" a la temperatura de Nitrógeno líquido. Eventualmente se empleó un cuarto espectrómetro para temperaturas de He líquido. -- Prácticamente, todo el proceso de relación de datos es idéntico para los -- tres. El diagrama a continuación muestra las partes principales del espectrómetro (ver fotos). Una amplia información respecto a estos espectrómetros son dadas por KANKELEIT, KALVIUS & HALDER.

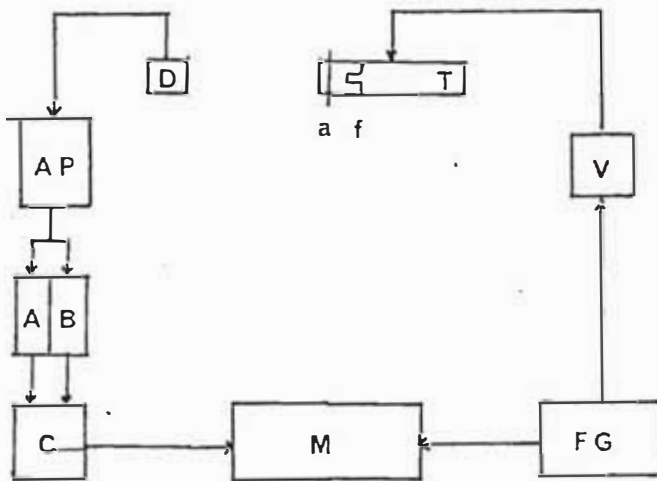


FIG.6:

Espectrómetro
Mossbauer

Hagamos una breve descripción de todo el sistema que puede ser dividido en dos partes conexas. En primer lugar, tenemos al absorbente (a) y la fuente (f), la cual se mueve por medio de transductor electromecánico (T), produciendo el efecto Doppler y de este modo la resonancia deseada.

El generador de funciones (FG) produce la señal de voltaje de la forma deseada, esto es: senoidal. A la vez está sincronizada con la memoria del multicanal. La amplitud de la onda-velocidad es dada por el dispositivo V, en el cual se elige el "ancho" del espectro.

Un circuito (feedback) de realimentación se incluye en FG para asegurar que el transductor convierta las velocidades proporcionalmente a los voltajes de referencia.

La otra parte del espectrómetro está constituido por el detector "D" (contador proporcional de gas kriptón), un preamplificador, el amplificador AP, las ventanas (monocanales A y B, para los picos de 14.4 Kev y 2.1 Kev-pico - escape- respectivamente).

El sumador (C) adiciona los impulsos de A y B para finalmente ser acumulados y graduados en la memoria multicanal (M). El espectro puede ser "seguido" - por medio de un osciloscopio acoplado al multicanal.

El contador proporcional (D) utiliza mayormente Kr, a veces Xe. Este último no produce el pico fuga. Los rayos gamma atrapados por el átomo de Kr, hacen de que éste emita -vía efecto fotoeléctrico- un electrón de las capas interiores atómicas, ionizándolos. Produciendo entonces Rx o fotoelectrones.- El pico fuga es justamente $14.4 - 12.3 \text{ Kev} = 2.1 \text{ Kev}$.

La ventaja de los detectores de Kr respecto a los de Xe es que la sección eficaz para el efecto fotoeléctrico de 14.4 Kev es grande y disminuye rápidamente para energías más altas.

El generador de funciones (diseñado por HALDER & KALVIUS, 1973) posibilita dos formas de la onda de barrido de la velocidad triangular y senoidal. De preferencia se usa la senoidal para evitar problemas de linealidad, ocasionados por los cambios bruscos de aceleración en el caso de la triangular. (ver WAGNER, 1979, pág.61). La onda senoidal es producida por medio de una memoria de lectura solamente (ROM).

Parte importante del sistema son el circuito feedback y el transductor. Este último contiene dos bobinas, una de ellas para producir el movimiento de la fuente y la segunda bobina recoge el voltaje inducido real del transductor. La diferencia entre las señales inducida y referencia nos produce el error - de voltaje. De manera que se posibilita corregir o disminuir ese error.

1.2.1 ESPECTROMETRO MOSSBAUER EN BAJAS TEMPERATURAS

El diseño de estos tipos de espectrómetros pertenece a KANKELEIT (1972) y es como se muestra en la figura 8. Las temperaturas a las que opera mayormente se encuentran entre $4.2^\circ\text{K} - 300^\circ\text{K}$.

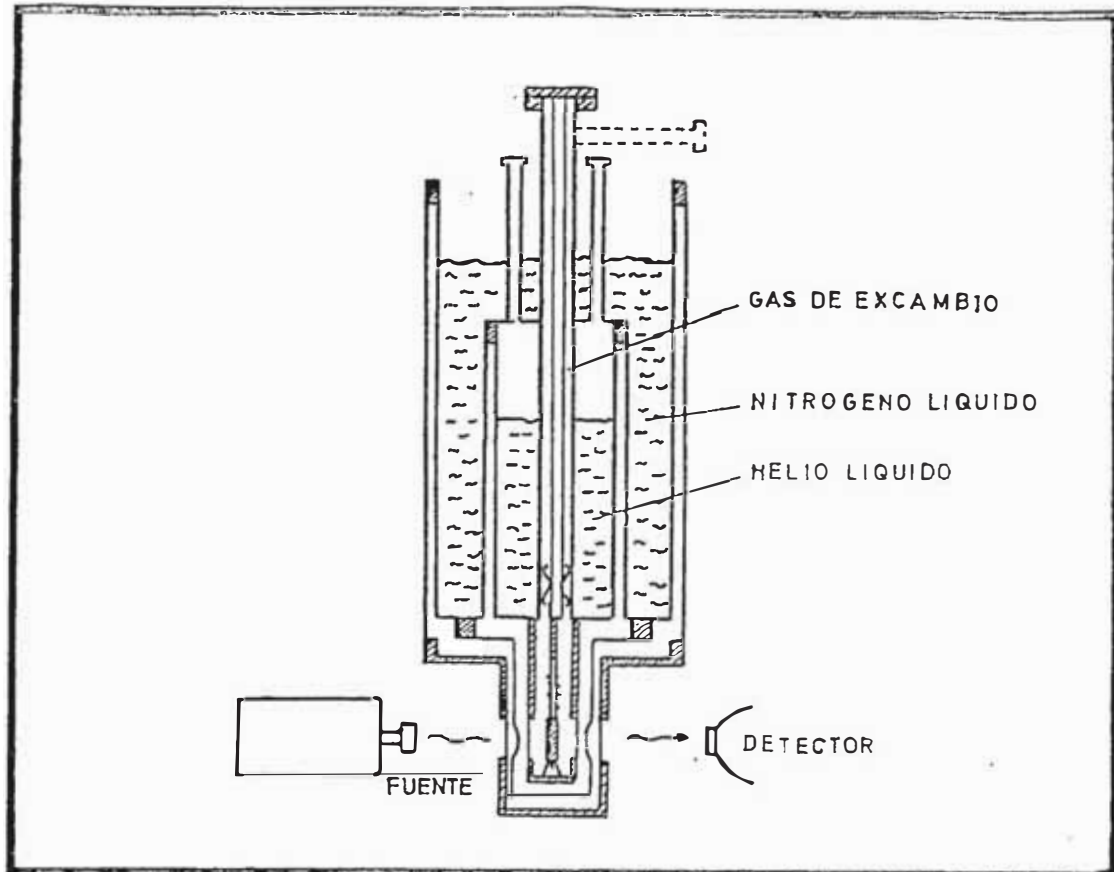


FIG.8

El criostato consta fundamentalmente de dos recipientes, uno interno para Helio y el externo para Nitrógeno. El absorbente es colocado en el extremo de un tubo. La medición de la temperatura se hace por medio de un diodo de silicio. Necesariamente debe hacerse el vacío continuamente por medio de una bomba de ionización (4×10^{-7} torr). Otra bomba de vacío, de difusión, se utiliza antes de la deionización.

1.2.2 TRANSFERENCIA DE DATOS

Los datos son transferidos de la memoria del multicanal (guardados en código binario) a la computadora Heathkit. De aquí son enviados a la PDP 11 y nuevamente transferidos a cinta magnética, previa traducción de lenguaje octal (PDP11) a lenguaje hexadecimal, propio de la computadora IBM 360, en la cual se hacen los ajustes de los espectros. Esta se encuentra en el Instituto Max-Planck de Munich.

En caso de imprevisto en la Heathkit, es posible utilizar cinta de papel.

1.2.3 EVALUACION DE LA DATA

El Programa en Lenguaje FORTRAN ha sido originalmente escrito en el Laboratorio Nacional de Argona por SHENOY; y se trata de un ajuste por mínimos cuadrados con una superposición de líneas Lorentzianas (SHENOY, 1978).

Se trata pues de minimizar χ^2 definido por:

$$\chi^2 = \sum_i (Y_{C_i} - Y_{D_i})^2 / \sigma_i^2$$

donde las Y_{D_i} representan el número de cuentas en el punto dato i , y además tienen una distribución gaussiana alrededor de los verdaderos valores Y_i con una desviación estandar σ_i . Y_{C_i} es función de varios parámetros hiperfinos, veamos en forma general en función de la velocidad Doppler:

$$Y_C(v) = R_0 \left[1 - \frac{U}{U+B} f_s \frac{t_a}{2} \sum_{i=1}^{N_a} W_{a,i} \left\{ 1 + \frac{(E_{a,i} - E_s - E_r (v/c))^2}{\Gamma/2} \right\}^{-1} \right] \dots \dots \dots (11)$$

(con $\Gamma = \Gamma_s + \Gamma_a$ las ondas de línea de la fuente y del absorbente),
donde:

B es la intensidad base de los fotones que son contados sin sufrir transición Mössbauer.

U es el total de rayos γ emitidos por la fuente y registrados por el detector en ausencia de absorción resonante.

f_s es la fracción resonante en la fuente.

$t_a = n \sigma_0 f_a$ es el espesor efectivo del absorbente, siendo el número núcleo resonantes por unidad de área.

σ_0 la sección eficaz nuclear resonante en resonancia.

f_a la fracción resonante en el absorbente.

N_a es el número de líneas en el absorbente, localizados en las energías $E_{a,i}$ con intensidades normalizadas $W_{a,i}$.

E_r es la energía de la línea emitida por la fuente. ($E_r = 14.4$ Kev)

La idea de encontrar los mejores valores de los parámetros $X_m = (X_1, \dots, X_n)$ que describen la forma del espectro. El método de mínimos cuadrados consiste

en obtener los valores X_m que dan un valor mínimo de X^2 . La condición es dada por:

$$\frac{\partial X^2}{\partial X_m} = 2 \sum_{i=1}^N \left(\frac{Y_{C_i} - Y_{D_i}}{\sigma_i} \right) \frac{\partial}{\partial X_m} \left(\frac{Y_{C_i} - Y_{D_i}}{\sigma_i} \right) = 0$$

La solución de este sistema de ecuaciones que determinan los X_m óptimos se hace por medio de iteraciones sucesivas valiéndonos de una computadora.

En la práctica se elige un determinado número de líneas para cada ajuste. Para esto la construcción de la expresión (Cap.2) se hace utilizando la subrutina CALFUN en la que se especifica el número de parámetros a ajustar.

La expresión simplificada de los Y_c son construídos por esta subrutina como sigue:

$$Y_{C_i} = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{A_j}{W_j} \frac{1}{4 \left(\frac{W D_i - V_j}{W_j} \right)^2 + 1} \dots \dots \dots (12)$$

donde:

- N número de canales
- L número de líneas
- A fracción de área de cada línea
- W ancho de línea de cada línea
- X_D posición de cada canal
- V posición de las líneas en mm/s

Tratándose de sextetos, las líneas son construídas así:

$$V(1) = SM1 + H1 (DG - 3DE) + QM1$$

$$V(2) = SM1 + H1 (-DG + 3DE) + QM1$$

para líneas exteriores y

$$V(3) = SM1 + H1 (DG - DE) - QM1$$

$$V(4) = SM1 + H1 (-DG - DE) - QM1 \text{ para líneas medias}$$

$$V(5) = SM1 + H1 (DG + DE) - QM1$$

$$V(6) = SM1 + H1 (-DG - DE) - QM1 \text{ para las líneas interiores.}$$

donde:

SM1 es el desplazamiento isométrico
H1 es el campo magnético
DG = 0.0059424
DE = 0.57113 DG
son las constantes nucleares y
QM1 es el desdoblamiento cuadrupolar

En el caso de dobletes, estos se construyen como:

$$V_{\pm} = SQ1_{\pm} + QQ1$$

REFERENCIAS

- R.L. MOSSBAUER, Z. Physik, 151, 124 (1958)
- LIPKIN, HARRY; Annal of Physics: 9, 332 - 339 (1960)
- JANOT CHRISTIAN; L'effet Mossbauer et ses applications (1972) Ed. Masson & CIE.
- FRAUENFELDER; The Mossbauer effect (W.A. Benjamin, New York, 1962) Chap.3.
- BUNBURY, DAVID; Notas sobre el efecto Mossbauer (1975)
- MAY, L.; An introduction to Mossbauer spectroscopy (1971) Ed. Plenum Press.
- GABRIEL J. R. & RUBY S.L.; Nuclear instruments and method 36 (1965) 23-28
- KUNDIG, W.; Nuclear Inst. and Methods 48 (1967) 219-228, Ed. North Holland Publishing.
- COLLINS, R.L.; J. Chem. Phys. 42, 1072 (1975)
- GIBB, T.; Principles of Mossbauer spectroscopy; Chapman and Hall Ltd.. London (1976).
- NEEL L. & PAUTHENET R., Compt. Rend. 234, 2172 (1952)

KUNDIG W., BOMMEL H. CONSTABARIS G. & LINDQUIST R.H.; Some properties of Supported small α -Fe₂O₃ Particles - Determined with the Mossbauer Effect; Physical Review, Vol.142, 2, 1966.

GANGAS N. H. et al; Clays and clay-minerals, 21, 151-160, 1973.

KANKELEIT, E.; Mossbauer Effect Methodology, Vol. 1; Gruverman Editor (1965).

WAGNER, F.E. & SHENOY G.K.; Mossbauer Isomer Shifts, Ed. North Holland Publishing, 1978

HALDER, N. & KALVIUS G.M; Nuclear Instruments Methods 108, 161 (1973).

CAPITULO 2: MINERALOGIA DE LAS ARCILLAS

El conocimiento de las estructuras de las arcillas es importante para describir el proceso de su cocimiento. Minerales de arcillas y óxidos de Fe, desde el punto de vista mineralógico son necesarios para entender estos procesos. Por ello, se hace hincapié en la génesis de estos minerales, para luego hacer un reconocimiento de los filosilicatos dioctahedrales y octahedrales. Otros minerales, componentes de las arcillas, entre ellos óxidos de Fe, son igualmente descritos.

Las principales fases en el tratamiento térmico de la Montmorillonita, Illita, Clorita, se han remarcado dada su presencia en nuestras arcillas

2.1 ARCILLAS

La mayor parte de las arcillas se forman a partir de rocas ígneas COEY (1975) Estas rocas formadas al interior de la tierra a altas presiones y temperaturas elevadas y dentro de un ambiente reductor, se encuentran en desequilibrio al aflorar hacia la superficie terrestre que posee un ambiente físico-químico diferente; aquí los minerales primigéneos que conforman las rocas ígneas serán fácilmente alterados y erosionados por el intemperismo -lluvia, nieve, viento, etc.-. Este proceso que puede durar millones de años, da origen a nuevos minerales, estables a condiciones ambientales, entre los que se encuentran las arcillas.

Las rocas primarias que dan origen a las arcillas están constituídas fundamentalmente por plagioclasas, feldspatos y cuarzo. En el mapa de la Fig.9, se señalan las principales formaciones rocosas que afloran en el Perú. Las rocas ígneas y volcánicas constituyen las rocas primarias antecesoras naturales de las arcillas. Muchas formaciones de rocas sedimentarias están conformadas parcial o totalmente por tales arcillas. El afloramiento de estas rocas es explicado en cierto modo por la tectónica de placas, las cuales empujan a las rocas hacia la superficie (COEY 1975). Estas rocas al ponerse en



FIG. 9

contacto con la atmósfera son degradadas tras sucesivas transformaciones hasta alcanzar nuevamente la estabilidad.

En cierto modo, durante largos períodos de tiempo se desarrolló una clasificación natural entre ellas. Utilizando como transporte los ríos se fueron depositando en lagos, mares y los ríos mismos. Mucho más degradadas y pequeñas en el fondo de los mares. Los grandes movimientos de hielo en los procesos de glaciación en la tierra colaboraron con el lento proceso de sedimentación.

Aún cuando los minerales de arcilla son los componentes principales de las arcillas, éstas vienen acompañadas de sulfuros, carbonatos, cuarzo, feldspatos, sustancias orgánicas, óxidos de Fe, etc. Cada una de ellas contiene diferentes porcentajes de estos componentes, además de los diferentes minerales de arcilla.

Los elementos más abundantes en la tierra son: Fe (35%), O (30%), Si (15%), Mg (13%), Ca (1.1%) y Al (1.1%). En la corteza terrestre, sin embargo, son los elementos menos densos los más abundantes (la densidad promedio de la tierra es de 5.5 gr/cc). Tales elementos son: O (46%), Si (20%), Al (8%), Fe (6%), K (2.3%), Na (2.1%) y Ca (2.4%).

2.2 MINERALES DE ARCILLAS

Los minerales de arcilla; compuestos por los elementos antes mencionados, son los más abundantes sobre la corteza terrestre. Las arcillas pertenecen al gran grupo de los filosilicatos y están compuestas por silicatos laminares microcristalinos, cuyas estructuras básicas son la tetrahedral del SiO_4 y la octahedral $\text{X}(\text{O}, \text{OH})_6$, donde X puede ser un catión tal como Al, Fe ó Mg (ver Fig.10).

Dos tipos de familia son los más importantes. (a) la familia 1:1, en la que se dispone una lámina de estructura tetrahedral, sobre una lámina de estructura octahedral, unidas por los oxígenos en los vértices del tetrahedro.

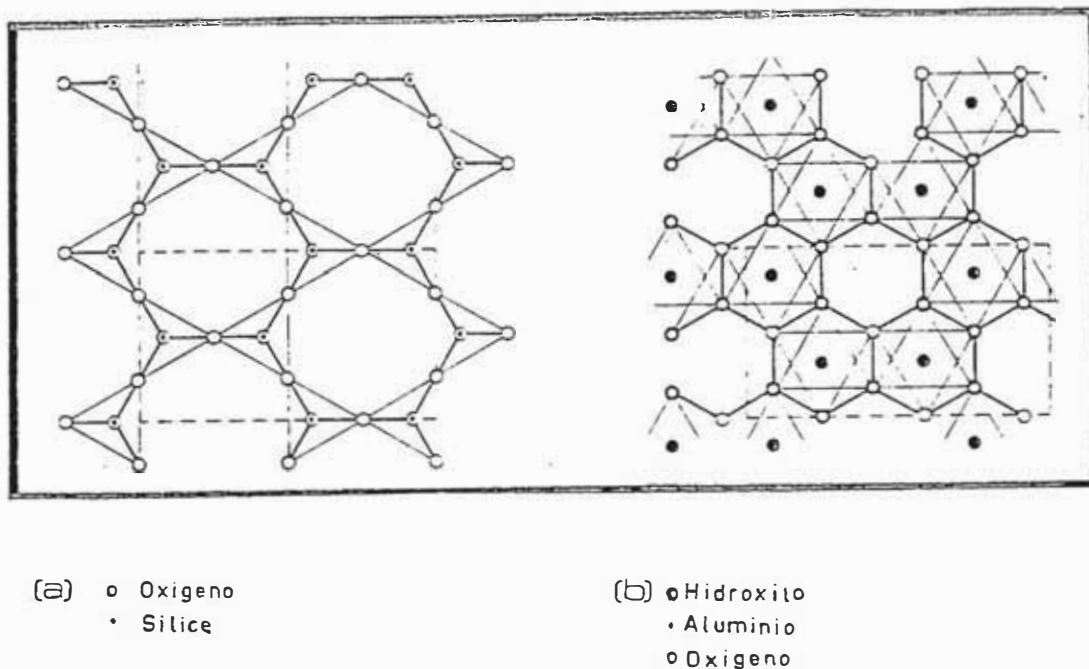


FIG.10: Estructuras (a) Tetrahedral y (b) Octahedral de los Filosilicatos

El típico representante de esta familia es la Kaolinita. (b) la familia 2:1 a la cual pertenecen las smectitas, micas, cloritas y vermiculitas. En este caso se dispone una lámina octahedral entre dos tetrahedrales, tal como en un emparedado.

Algunas de las estructuras ideales son dadas en las Figura de la página siguiente.

Comúnmente se encuentra en la literatura sobre minerales de arcillas las denominaciones "Dioctahedral" para aquellas que en una lámina octahedral contienen mayormente Al^{3+} o cualquier otro catión. De modo que dos de los tres sitios octahedrales son ocupados. Aquellas que contengan Mg^{2+} u otro catión divalente son denominados "Trioctahedrales".

Como se dijo, el mineral representante de la familia 1:1 es la kaolinita de fórmula ideal: $Al_2^3 Si_2^4 O_5^{2-} (OH)_4$. Ideal porque generalmente en los minerales de arcilla los cationes son fácilmente sustituibles. Como se observa en la Fig. 11, es la estructura más sencilla entre estos minerales. La distancia entre los empaquetados laminares es de aproximadamente 7 Å.

Dentro de la familia 2:1 tenemos las micas y a uno de su más importantes derivados: la Illita. En la illita las capas octahedrales contienen únicamente

Al^{3+} , pero en las capas tetrahedrales un cuarto de los SiO_4 es reemplazado por Al^{3+} . Para compensar la carga negativa en exceso, cationes alcalinos, como por ejemplo Potasio, son ubicados en las capas interplanares.

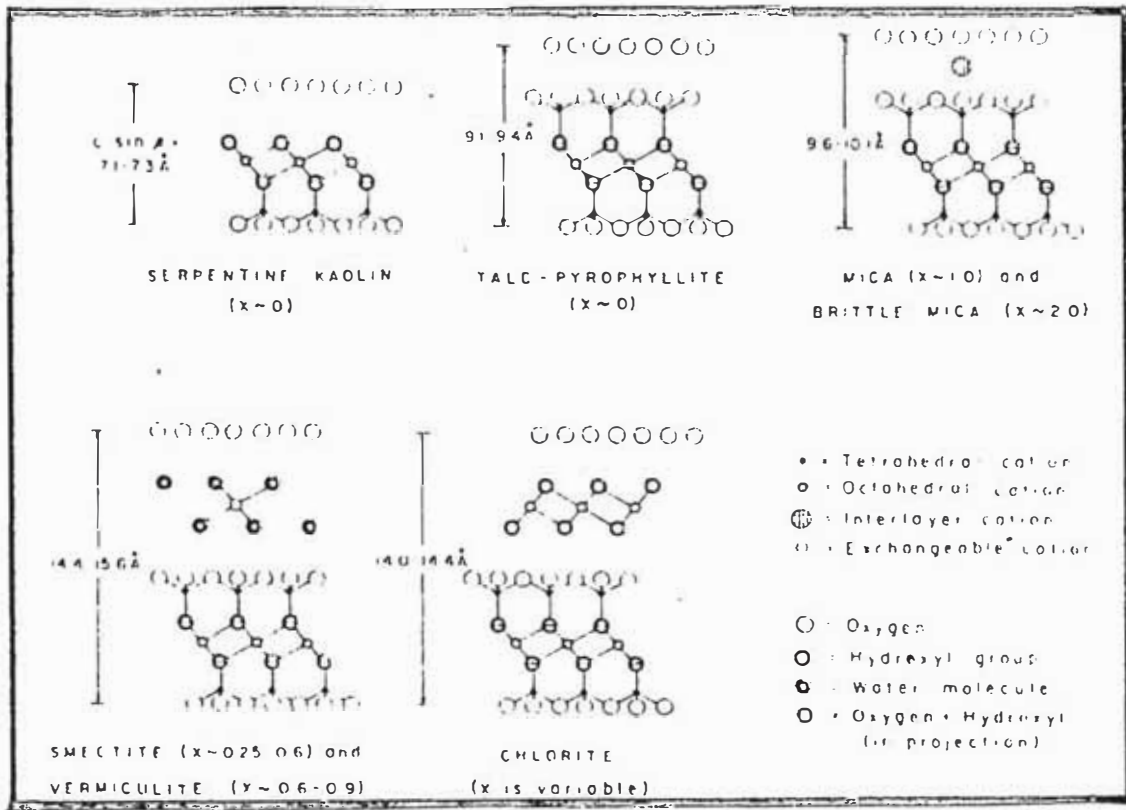


FIG.11: Vista sobre el plano (010) de los mayores grupos de arcillas, X se refiere a un $O_{10}(OH)_2$. (Según BRINDLEY y BROWN, 1980).

Los intersticios interplanares en la Montmorillonita y Vermiculita son ocupados por agua y agua y cationes respectivamente. Mientras que en la clorita los intersticios interplanares son ocupados por una capa de hidróxido de Al o hidróxido de magnesio, llamada también la capa de Brucita.

Un tipo de arcilla puede ser denominada según los compuestos presentes. También puede ser denominada de acuerdo a su tipo estructural o a los porcentajes de cationes en sustitución.

Las propiedades macroscópicas de las arcillas como la plasticidad, textura, granulado, color, dureza, han sido muy empleadas para clasificar las diferentes arcillas. Clasificación que ha dependido mucho del tipo de uso que se les ha dado -artesanía, loza, refractarios, etc.

El Fe es una impureza muy normal en las arcillas y puede ser identificado en ellas por los tonos amarillos, naranjas y rojos con que las tiñe.

Dentro de las estructuras de los filosilicatos se presenta como sustituyente del Al y Mg, mediante sus dos estados de valencia Fe^{2+} y Fe^{3+} en arreglos octahedrales y tetrahedrales. Ocupando los sitios octahedrales, el Fe^{3+} tiene dos diferentes disposiciones; Cis y Trans; esto es, dependiendo de la manera como se ubican los oxígenos y oxidrilos (2O y 4OH ó 2OH y 4O), tal como se muestra en la Fig. 12:

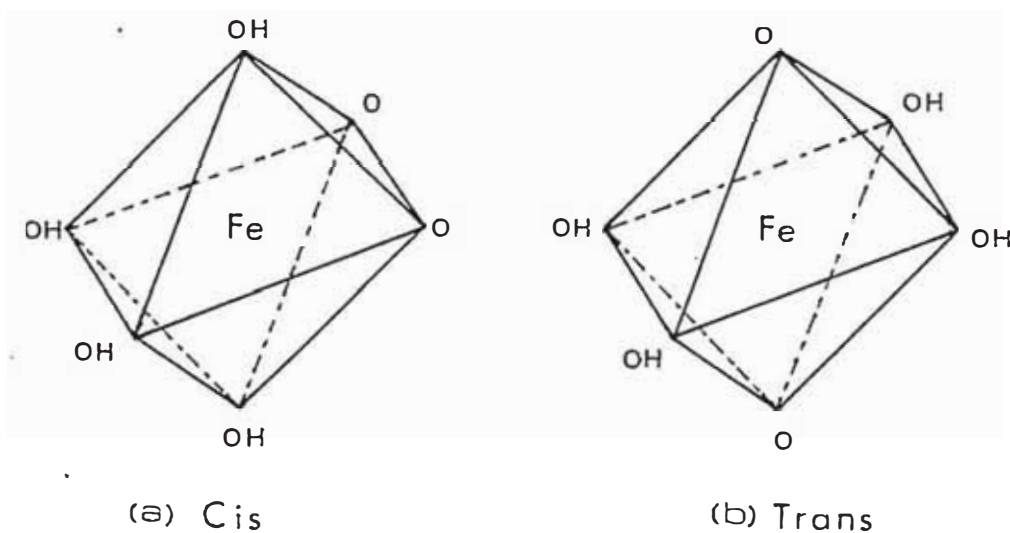


FIG.12: Disposiciones del Fe en los sitios octahedrales.

El Fe^{2+} ocupa preferentemente los sitios tetrahedrales. Además de encontrarse incorporado a las estructuras octahedrales y tetrahedrales, el Fe también puede presentarse como catión de intercambio o como óxidos e hidróxidos de Fe.- Finalmente, puede existir en los bordes de las partículas de las arcillas.

2.3 OXIDOS DE Fe Y OTROS MINERALES

Generalmente, los minerales de arcillas son encontrados combinados con otros minerales y los más comunes son los hidróxidos, oxihidróxidos y óxidos de Fe y Al. Entre los oxihidróxidos tenemos a la Goetita α - $FeOOH$ y la lepidro-

crocita γ -FeOOH isomorfos con la diáspora y bohemita (α -AlOOH y γ -AlOOH). Los principales óxidos anhidridos de Fe son la hematita Fe_2O_3 y la magnetita Fe_3O_4 . Wustita (FeO), no ha sido encontrada en arcillas.

Cuando son calentados los óxidos de Fe, el último producto obtenible es la hematita. La goetita se descompone a 250°C en hematita desordenada. Una hematita bien cristalizada es conseguida a 800°C. De igual manera la magnetita se descompone en hematita a temperaturas entre 600°C - 800°C.

La silica (SiO_2) es otro compuesto que aparece siempre en arcillas. Puede estar presente como cuarzo microcristalino, como tridimita o cristobalita. A menos de 570°C se tiene bajo cuarzo, entre 570-870°C alto cuarzo, entre 870-1470° (alta tridimita) y a más de 1470°C cristobalita.

Otro componente importante son los feldespatos, de medida entre 1-2 μ . Están compuestos por grupos tetrahedrales SiO_4 y AlO_4 unidos con otros grupos tetrahedrales. Existen dos grupos importante: los feldespatos alcalinos - de la serie $KAlSi_3O_8$ - $NaAlSi_3O_8$ y las plagioclasas ($NaAlSi_3O_8$ - $CaAl_2Si_2O_8$).

Entre los carbonatos comunes en arcillas tenemos a la Calcita ($CaCO_3$), Magnesita ($MgCO_3$), Dolomita $CaMg(CO_3)_2$, Siderita ($FeCO_3$). Igualmente pueden ocurrir algunos sulfuros como la pirita FeS_2 y otros. Algunos sulfatos como el yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), que al calentarse se transforma en anhidrita ($CaSO_4$). Los sulfatos ferrosos como la melanterita $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y sus variadas formas deshidratadas también pueden ocurrir.

2.4 CALENTAMIENTO DE LOS MINERALES DE ARCILLAS

Durante el calentamiento de los minerales de arcillas ocurren diversos procesos, tales como la deshidratación, rehidratación, deshidroxiliación, aglomeración y vitrificación. Estos procesos tienen características definidas en cada una de ellas.

La pérdida de agua o deshidratación puede ocurrir en tres formas, dependiendo de su relación con las componentes del mineral y su textura: (a) el agua

en los poros, sobre la superficie y alrededor de los bordes de las partículas discretas de los minerales compuestos de la arcilla (b) en el caso de las vermiculitas y smectitas, el agua interplanar (c) en el caso de las sepiolitas el agua que ocurre dentro de la abertura tubular entre sus estructuras elongadas (ver GRIM 1968). Para la eliminación del agua en (a) solo se requiere un secado a temperatura ambiente, mientras que en (b) y (c) se necesitan energías mayores para su completa remoción.

Sin embargo, en las arcillas naturales, que no son puros minerales de arcillas, la pérdida en peso no es necesariamente debido a la pérdida de agua, podría ser debido a la pérdida de CO_2 de carbonatos y a la pérdida de constituyentes volátiles. El comportamiento de la deshidratación se ve afectada por muchas características específicas de los minerales como la granulometría, cristalinidad y la naturaleza de los iones absorbidos. Por ejemplo, en la kaolinita, SPIEL et al (1945) han encontrado que la deshidratación es fuerte cuando se tiene partículas del orden de $0.05-0.1 \mu$ mientras que la deshidratación es casi nula con partículas de $5-20 \mu$.

En el caso de las smectitas cuando calentamos a temperaturas entre $100-200^\circ\text{C}$, el agua que se pierde es el agua entre las láminas de los silicatos. En la Fig.13 se muestran curvas de deshidratación para diferentes smectitas de diversos lugares. Esta depende de la energía de hidratación de los cationes absorbentes. En los difractogramas de rayos X se observa que el parámetro c de la celda disminuye de 10 \AA a 9.4 \AA .

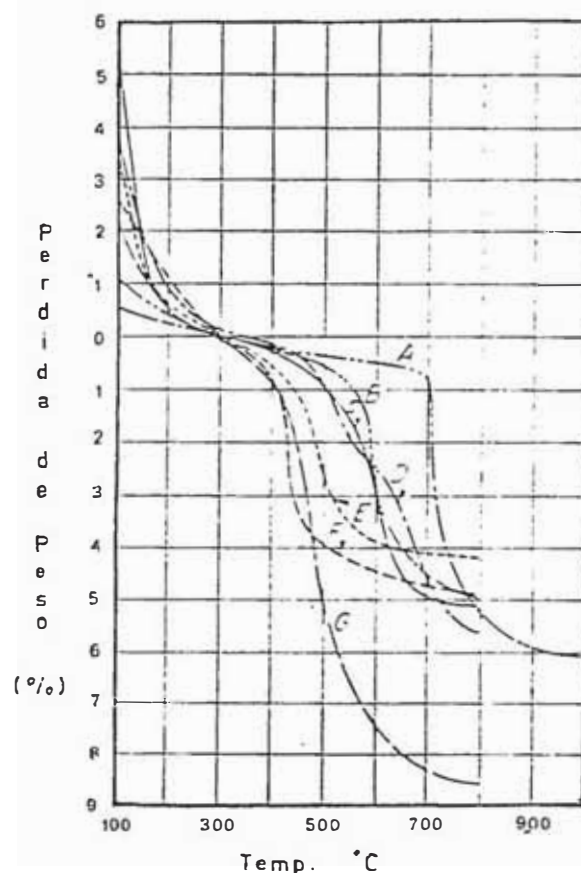


FIG.13: Curvas de deshidratación

- (A) Hectorita
- (B) Montmorillonita de Dakota del Sur
- (C) Mont. de Tatetilla, México
- (D) Mont., Montmorillón, Francia
- (E) Nontronita, Spokane, U. S.
- (F) Nentronita, Carolina del Sur
- (G) Mont. Pontotoe, Mississippi.

(Tomado de ROSS & HENDRICKS, 1945)

La deshidroxilación ocurre entre los 400°C y 700°C y se completa a los 800°C. En este proceso los oxidrilos OH son expulsados de la red cristalina. En la Fig. 13, se observa una nueva pérdida de peso en ese intervalo. Depende -- fuertemente de los cationes de intercambio presentes en la arcilla. Los siguientes cationes de intercambio, en el orden en que se encuentran, producen un anticipo del proceso de deshidroxilación:

Li > K > Na > Mg > Ba > Ca > Sr. (Ver Fig.15).

Se ha reportado que en la Montmorillonita amónica el proceso empieza a los 300°C y es completado a los 400°C.

Las estructuras de las montmorillonitas persisten hasta temperaturas del orden de 800 a 900°C, por supuesto muy distorsionados. En este punto empieza la vitrificación de la montmorillonita. Esta toma en algunos casos la estructura de la espinela. A 1000°C las estructuras típicas son las de espinela, cuarzo, cristobalita y mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). A 1300°C generalmente toman la estructura de la cristobalita. (La cristobalita y la tridimita son modificaciones del SiO_2 , para mayor información ver KRAUS et al (1959)).

La montmorillonita de bajo contenido de Fe en la fase final toma la estructura de la enstatita $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$, mullita o anortita $(\text{Ca}, \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ en adición a la del cuarzo β , dependientes del magnesio presente y la cantidad de cationes intercambiables de Ca.

La espinela que aparecen a 1000 ó 1100°C se desarrolla a las especies de cristobalita, tendiendo a desaparecer a 1200°C con la excepción de la montmorillonita.

GRIM & KULBICKI (1961) han estudiado los diferentes cambios de fase al calentar montmorillonita a elevadas temperaturas (Ver Fig.14). Ellos demuestran que tales cambios de fase dependen sustancialmente del magnesio y de la cantidad de cationes intercambiables (Ver Fig.15).

La pérdida de peso en muscovita, biotita es del 6% a 800°C. Según ROY (1949) la muscovita comienza a destruirse a 950°C. Los (OH) expulsados son acompañados por una leve distorsión de la red. Se ha comprobado que algunos tipos de Illitas mantienen su estructura hasta los 1000°C.

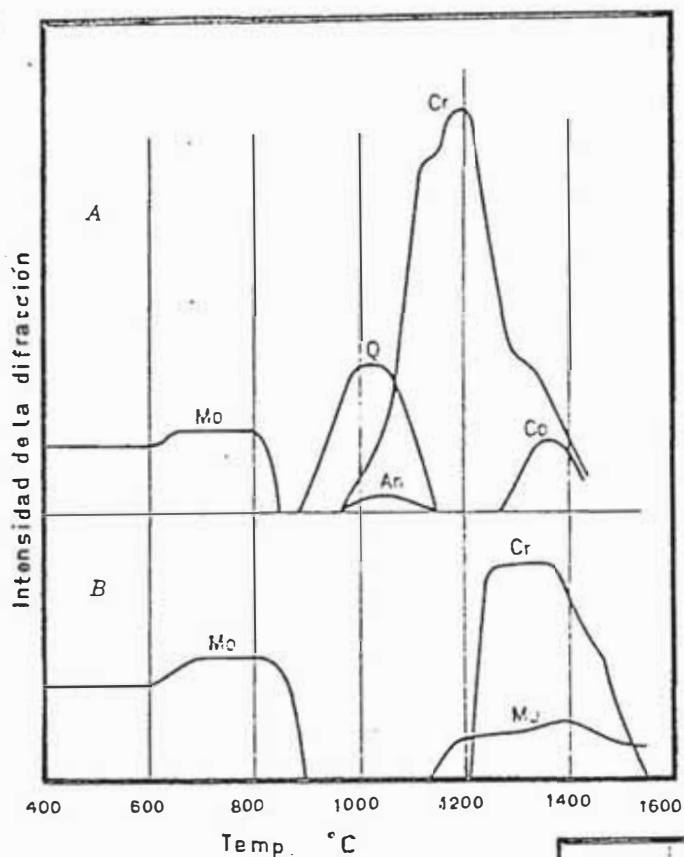


FIG.14:

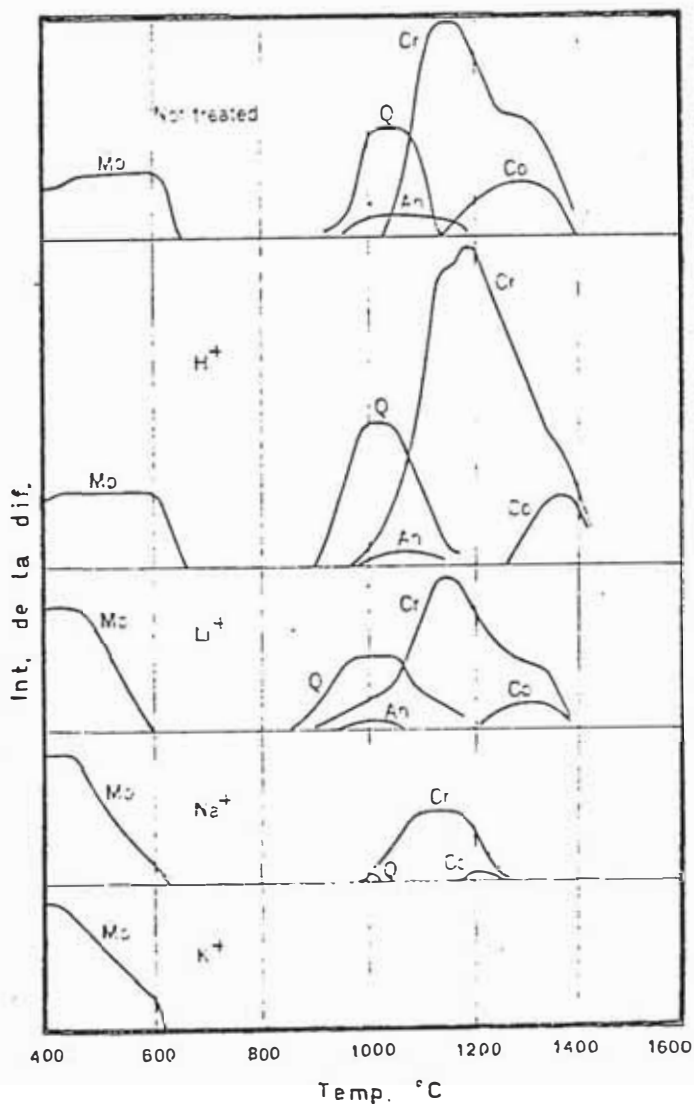
Cambios de fase al calentar montmorillonita a temperaturas elevadas, - mostradas por el patrón de difracción de rayos X (A) Tipo Cheto (B) Tipo Wyoming, Mo Mont. anhidra Q Cuarzo; Cr Cristobalita; An Anortita; Co Cordierita; Mu Mullita.

(Tomado de GRIM & KULBICKI, 1957).

FIG.15:

Cambios de fase de la montmorillonita Tipo Cheto con varios cationes de intercambio a elevadas temperaturas, mostrados por diagramas continuos de difracción de rayos X.

(Según GRIM & KULBICKI, 1961).



La muscovita deviene a 1000°C en γ -Al₂O₃ o espinela (Mg Al₂O₄); a 1200°C se tiene solamente γ -Al₂O₃. El Corindón (α -Al₂O₃) y vidrio son sus últimas fases presentes a 1400°C. En illitas se ha encontrado que aparece espinela en todas ellas a partir de 850°C incrementando su porcentaje y el tamaño de sus partículas hasta los 1200°C. Las láminas octahedrales de la red de illita, conteniendo Al, Mg y Fe conllevan a la fracción de espinela y los alcalinos y sílicos de las láminas tetrahedrales son pasados a vidrio. A 1300°C se encontró solo vidrio y mullita que aparece de 1100°C hasta 1400°C.

Un proceso que ocurre cuando los minerales de arcillas son calentados a baja temperatura es el de la rehidratación o recuperación de agua. En la montmorillonita la rehidratación va a depender muchísimo de los cationes de intercambio. Por ejemplo en la Li-montmorillonita (con alto contenido de Li) la rehidratación se retarda debido a que el Li migra a los sitios octahedrales neutralizando la carga sobre la red.

Muestras calentadas a 800°C de Na-montmorillonita no presentan rehidratación. La Ca-montmorillonita, después de un calentamiento a 600°C recupera cierta agua interplanar, pero siempre menor que la sódica.

GRIM & BRADLEY (1948) mostraron que muestras calentadas de montmorillonita a 600°C por 1 hora recuperaron 1/4 de sus OH de la red en 268 días. Mientras que las muestras calentadas a 800°C en el mismo período de tiempo no las recuperó.

La vermiculita recupera rápidamente agua si no es calentada hasta temperatura de 550°C. Su dehidroxilación empieza gradualmente entre los 500°C a 850°C.

La illita recupera gran parte de su agua perdida después de calentamientos a 800°C. En nueve meses de rehidratación la tercera parte de los OH expulsados fueron recuperados.

REFERENCIAS

- COEY J. M. D.; The Clay Minerals; use of the Mossbauer effect to characterize them and study their transformations, C.N.R.S., Grenoble, (1975).
- BRINDLEY, G. W. & BROWN G., Crystal structures of Clay Minerals and their X-Ray identification, mineralogical society monograph No 5, (1980), London.
- GRIM, R. E.; Clay Mineralogy, 1968 Ed. McGraw Hill, 2nd. Edition.
- SPIEL, S., et al; Differential Thermal Analysis - Its application to Clays - and other Aluminous Minerals, U.S. Bur. Mines, Tech. Paper 664 (1945)
- ROSS, G.S. & S.B. HENDRICKS, Minerals of the Montmorillonite Group, U. S. Geo. Surv. Profess. Paper 205B, pp.23-80 (1945)
- GRIM, R.E. & G. KULBICKI, High Temperature Reaction and classification, Am. Mineralogist, 46: 1329-1369 (1961).
- ROY, R.; Descomposition and Resynthesis of the Micas, J. Am. Cerm. Soc., 32 202-210 (1949).
- KRAUS, E. H. et al; Mineralogy (1959) Ed. McGraw Hill.
- GRIM, R.E. & W.F. BRADLEY; Rehydration and Dehydration of the Clay Minerals, Am. Mineralogist, 33: 50-59 (1948).

CAPITULO 3: ESPECTROMETRIA MOSSBAUER APLICADA A LA MINERALOGIA DE LAS ARCILLAS

Minerales de arcillas y óxidos de Fe son reconocidos fácilmente mediante la espectrometría Mossbauer. Uno y otro compuestos poseen patrones Mossbauer diferenciados. Los minerales de arcillas despliegan solo dobletes, mientras que los óxidos de Fe, sextetos magnéticos, por tanto son posibles, con ciertas limitaciones, de estudiarlos al mismo tiempo.

La E.M. permite determinar los estados de valencia del Fe; normalmente Fe^{3+} ($3d^5$) spin alto (de simetría esférica) y Fe^{2+} ($3d^6$) spin alto. Ambas configuraciones tienen rangos característicos de los valores del desplazamiento isomérico y el desdoblamiento cuadrupolar. En el caso del Fe^{3+} la contribución del gradiente de campo eléctrico proviene de la red, mientras que en el Fe^{2+} predomina la contribución de los electrones de valencia (Ver ec.7). De modo que se cumplen las siguientes relaciones $DC(\text{Fe}^{2+}) > DC(\text{Fe}^{3+})$ y $\delta(\text{Fe}^{2+}) > \delta(\text{Fe}^{3+})$.

La razón de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ es establecido directamente de los espectros Mossbauer. Las diferencias en el desplazamiento isomérico entre uno y otro nos sirve para su reconocimiento y posterior cálculo de sus respectivas áreas. Asumiendo por supuesto que sus fracciones de retroceso sean iguales.

El Fe en las disposiciones Cis y Trans puede ser también distinguido por sus parámetros Mossbauer como por ejemplo en el Fe^{2+} que tiene un mayor valor del desdoblamiento cuadrupolar que el Fe^{3+} . La contribución de la red es o puesta a la de los electrones de valencia, por tanto una mayor distorsión de la red producirá un menor desdoblamiento cuadrupolar.

3.1 ESPECTROMETRIA MOSSBAUER EN FILOSILICATOS

Anteriormente hemos mencionado que el Fe, divalente o trivalente, ocupa posiciones tetrahedrales u octahedrales dentro de la estructura de los filosili-

catos. En principio el Fe coordinación tetrahedral puede ser distinguido del Fe en coordinación octahedral sobre la base de su más pequeño valor del desplazamiento isomérico. (Ver HELLER-KALLAI, ROZENSON, 1981).

Las distorsiones en los sitios octahedrales puede hacerse de dos maneras para la disposición Cis (denominada M2) por medio de los oxidrilos ubicados sobre los cantos del octaedro y para la disposición Trans (denominado M1) por medio de los oxidrilos ubicados en las diagonales. El sitio M1 tendrá una distorsión mayor que la M2. Teóricamente se demuestra (Ver GIBB1976) que para el ión de Fe^{3+} en sitios octahedrales, el desdoblamiento cuadrupolar de los sitios M1 es el doble de los sitios M2. Los resultados obtenidos por HELLER-KALLAI, ROZENSON comprueban la relación 2:1 en las familias dioctahedrales y trioctahedrales. Relación que no es exacta, debido a que depende del contenido de Fe, pero que representa un promedio.

En el caso del Fe^{2+} los sitios M2 tienen un mayor desdoblamiento cuadrupolar que los M1, debido a que estos últimos tienen una mayor distorsión.

La Tabla IV presenta los parámetros Mossbauer de algunos minerales de arcilla y que corresponden a valores promedios de minerales de arcillas puros. Se incluye rangos de valores para los dos sitios del Fe^{2+} y Fe^{3+} , según su contenido de Fe. Al final de la Tabla se presentan igualmente los valores de los parámetros hiperfinos de las 6 arcillas peruanas asignándoles algunos probables sitios para su comparación con los minerales de arcillas puras. Esta asignación de sitios, como veremos en la discusión de los resultados, es bastante complicada. No todos los minerales de arcilla puros han sido estudiados completamente, como es el caso de los tratamientos reductivos-oxidativos, el cual efectuamos en este trabajo.

3.2 OXIDOS

Los óxidos de Fe son fácilmente identificados por el despliegue de seis curvas lorentzianas. Sin embargo, cuando los óxidos se presentan como partículas muy pequeñas ($\approx 100\text{Å}$), en lugar de los sextetos magnéticos aparecerán dobletes, los cuales se confunden con los dobletes paramagnéticos del Fe^{3+}

estructural. La única manera de conocer realmente la razón Fe^{2+}/Fe^{3+} es tomando espectros a bajas temperaturas.

Hematita $\alpha-Fe_2O_3$, magnetita Fe_3O_4 y goetita $\alpha-FeOOH$ pueden estar contenidos en arcillas. En un espectro Mossbauer la única manera de decidir qué hidróxidos u óxidos están presentes es por medio del valor del campo magnético.

A continuación son dadas algunas de las características más importantes de cada uno de ellos.

HEMATITA $\alpha-Fe_2O_3$

Estudiada por EM por primera vez por KITSNER y SUNYAR. Posee la estructura del corindón y simetría $\bar{3}2/m$.

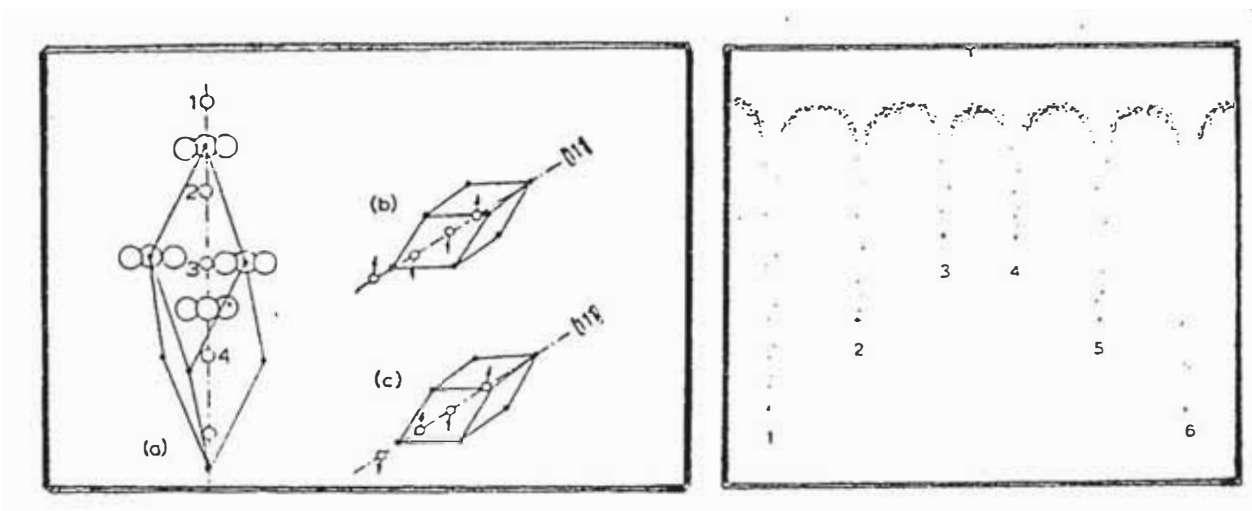


FIG.16: (a) Celdas unitarias de Fe_2O_3 y Cr_2O_3 .

Los círculos mayores representan los iones de oxígeno, los pequeños los férricos.

(b) Estructura antiferromagnética de $\alpha-Fe_2O_3$

(c) Estructura antiferromagnética del Cr_2O_3

FIG.16a: Espectro Mossbauer de la Hematita $\alpha-Fe_2O_3$

A temperaturas $T < T_m$; $T_m \approx 260^\circ\text{K}$ (Temperatura de Morin) tiene comportamiento antiferromagnético. Los espines de los iones férricos se encuentran alineados a lo largo del eje principal (111). A temperaturas $T_m < T < T_n$ donde $T_n \approx 960^\circ\text{K}$ (Temperatura de Néel) adquiere un débil ferromagnetismo (DZIA LOSHINSKY). En este caso los espines hacen un pequeño ángulo con el plano - (111).

Los parámetros Mossbauer característicos a temperatura ambiente son:

$$B \approx 517.6 \text{ KG}$$

$$DC \approx - 0.2 \text{ mm/s}$$

$$DI \approx 0.37 \text{ mm/s (relativo al Fe metálico) (Ver TOBLER \& KUNDIG)}$$

La Temperatura de Néel de un material se define como la máxima temperatura a la cual subsisten sus propiedades magnéticas.

En los espectros Mossbauer tomados a $T < T_m$ se observa un cambio de signo en el DC, de manera que las líneas más energéticas (5 y 6; Ver Fig.16a) sufren un distanciamiento.

En partículas muy pequeñas $\sim 100\text{\AA}$ se observa superparamagnetismo debido a la relajación rápida de los momentos magnéticos de los espines.

VAN DER KRAN ha estudiado este efecto en hematita y goetita. El efecto de la medida de las partículas produce una "bolsa" en los espectros Mossbauer. En él subsisten un doblete y el sexteto deformado (espectro a temperatura ambiente). Un doblete bien resuelto se tendría si la medida de las partículas fuese menor que 70\AA .

MAGNETITA Fe_3O_4

De estructura $4/m\bar{3}2/m$ muestra dos sextetos pertenecientes a diferentes sitios del Fe^{3+} (Ver Fig.19). Temperatura de Curie = 839.5°K (HAGGSTROM, 1973) La temperatura de Verwey marca el paso de la simetría cúbica ($T < T_v$) a orto rómica ($T > T_v$); $T_v \approx 120^\circ\text{K}$.

Los valores de los campos magnéticos para los sitios tetrahedrales (A) es 490 KG. y para los sitios octahedrales no equivalentes (a) y (b) son 464 y 448 KG. respectivamente.

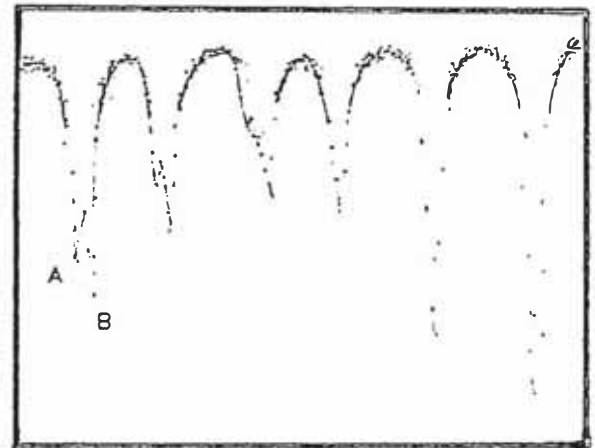
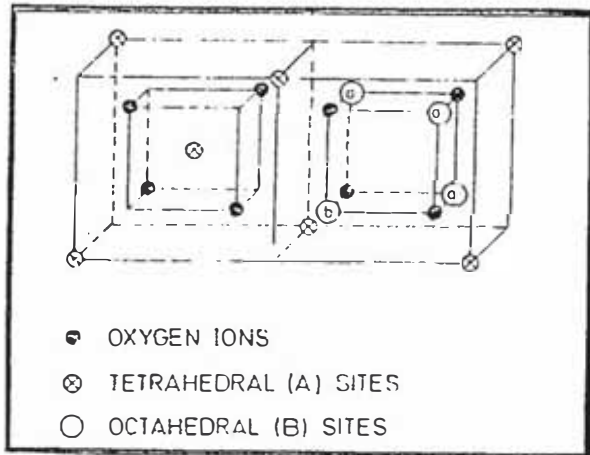


FIG.17: Se muestra dos octantes de la celda cúbica elemental. Cada uno de los octantes es repetido en las esquinas diagonalmente opuestas de la celda cúbica unitaria total. Los dos sitios no equivalentes son mostrados - por (a) y (b).

FIG.17a: Espectro Mossbauer de la magnetita.

GOETITA α -FeOOH.

La Goetita es originada por la degradación de los óxidos de Fe, sulfuros, o por precipitación química de soluciones conteniendo Fe. Tiene una estructura ortorrómbica $2/m\ 2/m\ 2/m$, semejante a la diáspora $AlOOH$.

T_N (Temperatura de Neel) es aprox. $393^\circ K$ (VAN DER WOUDE, 1966) para las bien cristalizadas mientras que $T_N > 393^\circ K$ en presencia de sustitutos del Fe y una pobre cristalización. El superparamagnetismo afecta a los espectros, que muestran solo dobletes. E. MURAD (1982) en uno de sus más recientes trabajos caracteriza los espectros de la Goetita a temperatura ambiente y a bajas temperaturas.

Debido a su Temperatura de Néel reducida los espectros presentan una distribución de campos magnéticos.

Debemos remarcar aquí que en las Figuras 16a y 17a, han sido exhibidos espectros de muestras bien cristalizadas, mientras que en arcillas tenemos normalmente muestras pobremente cristalizadas. Los óxidos se ubican entre las láminas de los minerales de arcilla y exhiben distribuciones de campos (MURAD) o superparamagnetismo.

3.3 ARCILLAS NATURALES COCIDAS Y CERAMICA ANTIGUA

Anteriormente hemos expuesto que las arcillas naturales están compuestas por los minerales de arcillas (parte 4.1), cuarzo, feldespatos, etc., adicionalmente a los óxidos, en especial de los de Fe. La Espectroscopía Mossbauer inmediatamente reconoce a los óxidos de Fe y determina su abundancia relativa, respecto a la cantidad de Fe en los filosilicatos. Esta información es mucho más exacta cuando se toman espectros a bajas temperaturas, reconociendo así los porcentajes de óxidos en fase superparamagnética que se encuentran relacionadas directamente con la medida de las partículas.

Los pioneros en el uso de la Espectroscopía Mossbauer en problemas arqueológicos, los científicos griegos COUSINS & DARMAWARDENA (1969), KOSTIKAS & SIMOPOULOS (1974), GANGAS, et al (1976), establecieron ciertas correlaciones entre los parámetros Mossbauer de las capas de los restos de cerámicas antiguas y su procedencia, basados fundamentalmente en la observación de los sextetos magnéticos (campo magnético H, porcentaje, desdoblamiento cuadrupolar, etc.).

Aunque un poco más tarde observaciones sobre las partes internas y externas de los cerámicos han permitido averiguar de alguna manera la tecnología de fabricación del cerámico; esto es, ambientes en los que fueron cocidos, atmósfera circundante, temperatura de crecimiento, etc.

Ya el equipo de DANNON et al (1976), trató de correlacionar el efecto de la medida de las partículas con la edad de los cerámicos antiguos. En otros términos se pensó que existiría un proceso de envejecimiento de las partículas del cerámico, debido a la degradación, reduciendo la granulometría de estas partículas al paso de los años. Esta degradación es producida por el medio

ambiente donde se encontró enterrado el cerámico. Uno de los principales de gradantes sería la humedad. Estos mismos investigadores hicieron pruebas de envejecimiento de arcillas quemadas a 900°C mediante un tratamiento cíclico, reproduciendo las condiciones ambientales en el enterramiento. Los resultados arrojaron una erosión del cerámico, asociado a su mayor porosidad. Sin embargo, no es posible hacer una generalización en la determinación de la edad, por su ambigüedad y ciertamente no es posible generalizarlo.

JANOT & DELCROIX (1974) y CHEVALIER & COEY (1976) han efectuado estudios sobre cocimientos en arcillas para entender los procesos estructurales que ocurren en los cerámicos (dehidroxilación, vitrificación y recristalización).

Son importantes igualmente los resultados de MANIATTIS cuando establece las diferencias en el proceso de cocido entre arcillas griegas calcáreas ($>7\%$ Ca) y no-calcáreas. Concluye que en las arcillas no-calcáreas la formación de hematita es mayor que en las calcáreas y la dimensión de sus partículas aumenta continuamente en las no-calcáreas. Del mismo modo concluye que en arcillas no-calcáreas el desdoblamiento cuadrupolar es mayor a 1100°C. El decrecimiento de la fracción magnética de los óxidos de Fe quemados a 900°C en las arcillas calcáreas fue explicado por la aparición de Ca-Al-silicatos muy estables diluyéndose Fe en ellos. Esta tendencia general al decrecimiento de la fracción magnética en arcillas quemadas a 1100°C puede ser entendido como el resultado del decrecimiento del tamaño de las partículas debido a las reacciones de los óxidos de Fe con los aluminosilicatos, formándose óxidos por sustitución de los aluminios, pobremente cristalizados.

WAGNER et al, han estudiado cerámica antigua y arcillas de las región de Berlín, con la intención de determinar la temperatura de su cocimiento: basándose en el hecho de que una arcilla calentada a una temperatura T_f , alcanza un equilibrio físico-químico. Si este equilibrio del cerámico no es cambiado por el tiempo de enterramiento un recalentamiento de la muestra a temperaturas $T < T_f$, no afectará este equilibrio. Los parámetros Mossbauer exhibirán cambios muy drásticos si la muestra es calentada justamente a T_f .

Sin embargo, la aplicación eficaz de este método dependerá mucho si el nuevo

tratamiento térmico reproduce las condiciones del tratamiento primario. Una posible rehidratación y rehidroxilación aseguraría que las estructuras dentro del cerámico no fueron totalmente destruidas y puede considerarse la probable rehidroxiliación como el límite superior de la temperatura T_f .

RIEDERER et al (1979), sometieron a estudio una serie de restos de cerámicos antiguos que presentaban una serie de zonas multicoloreadas, producidas por el tratamiento térmico. Estos investigadores concluyeron que las temperaturas de fabricación de estos cerámicos se encontraban alrededor de los 750°C. WAGNER et al (1982) han estudiado las capas multicoloreadas de un ladrillo egipcio, concluyendo que el ladrillo fue expuesto a un calentamiento en atmósfera reductora. Probablemente el cuarto al que pertenecía el ladrillo encerraba material combustible el que imprimió características reductoras al medio ambiente. Estos mismos autores establecen una correlación entre una antigua arcilla egipcia (procedente de un recipiente que encierra un vaso antiguo) y una serie de pedazos de cerámico.

Los parámetros Mossbauer (desdoblamiento cuadrupolar y su fracción no-magnética) a una temperatura de cocimiento determinada de la arcilla sirven como indicadores de los parámetros Mossbauer de los cerámicos hechos de la misma arcilla.

REFERENCIAS

INGALLS, Phy. Rev. 133, A787, (1964).

HELLER-KALLAI L. & ROZENSON I.; Dehydroxylation of dioctahedral Phyllosilicates; Clays and Clay Minerals, Vol. 28 No. 5, 355-368, 1980.

HELLER-KALLAI L. & ROZENSON I.; The use of Mossbauer Spectroscopy of Iron in Clay Mineralogy ; Phys. Chem. Minerals 7: 223-238, 1981.

ANNERSTEN, Am. Mineralogist, 59, 143 (1974).

- DZIALOSHINSKY I., A Thermodynamic Theory of "Weak" Ferromagnetism of Antiferromagnetics, J. Phys. Chem. Solids Vol. 4, 241-255, 1958
- TOBLER L., KUNDIG W. & SAVIE; Investigation of the Morin Transition in α -Fe₂O₃ by the Mossbauer Effect; Hyperfine - Interactions 10 (1981), 1017-1022.
- HAGGSTROM L. et al; Magnetic Dipolar and electric quadpolar effects on the Mossbauer spectra of magnetite above the Verwey transition; Hyperfine interaction 5 (1978) 201-214.
- VAN DER KRAAN A.M.; Mossbauer Effect studies of Surface ions of ultrafine - α -Fe₂O₃ particles, Phys. State, Sol (a) 18, 215, 1973.
- VAN DER WOUDE F. & DEKKER A.J.; Mossbauer Effect in α -FeOOH, Phys. State Sol, 13, 181, 1966.
- MURAD E.; The characterization of goethite by Mossbauer Spectroscopy 1982.
- COUSINS, D.R. & DARMAWARDENA, K.G.; Nature 223, (1969), 733.
- KOSTIKAS A. & SIMOPOULOS A.; Mossbauer studies of Ancient Pottery, Journal de Physique C1-107, 35, 1974.
- SIMOPOULOS A., A. KOSTIKAS, I. SIGALAS, GANGAS N.H., MOUKARIKA A., Mossbauer study of transformation induced in clay by firing; Clay and day Minerals, Vol. 23, pp.393 - 399 (1975).
- DANNON J., ENRIQUEZ C.R., MATTIEVICH E., COUTINHO M; Mossbauer study of Aging effects in ancient pottery from the mouth of - the Amazon River; Journal de Physique, Colloque C6.No.12, 37, 1976.
- JANOT CH. & DELCROIX P.; Mossbauer study of ancient french ceramics, Journal de Physique C6, 35, 1974.

- GANGAS N.H., SIGALAS I. & MOUKARIKA A.; Is the history of an ancient pottery ware correlated with its Mossbauer spectrum?, Journal de Physique, C6-867, 37, 1976.
- CHEVALIER R., COEY J.M.D. & BOUCHEZ R.; A study of Iron in fired Clay: Mossbauer effect and magnetic measurements; Journal de Physique C6-851, 37, 1976.
- EISSA N.A., SALLAM H.A. & MORCY M.H.; Estimation of natural radiation dose and of the age of ancient pottery by Mossbauer effect; Journal de Physique, C2-462, 40, 1979.
- EISSA N.A., SALLAM H.A. & NEGM S.M.; Study of Islamic pottery by Mossbauer effect, Journal de Physique, C6-873, 37, 1976.
- MANIATTIS Y., SIMOPOULOS A. & KOSTIKAS; Mossbauer study of the effect of calcium content on Iron oxide transformations in fired clays, Nuclear Research Center Demokritos, Aghia Paraskevi Attikis, Athars, Greece.
- WAGNER U., WAGNER F.E. & RIEDERER J.; Mossbauer study and Firing conditions of ancient ceramics and clay from the region of Berlin.
- RIEDERER J., WAGNER U. & WAGNER F.E.; Mossbauer study and firing conditions of ancient egyptian ceramics with multicolored layers radiochem. Radioanal Letters 40/5/319 - 328 (1979).
- WAGNER U., WAGNER F.E. & RIEDERER J.; Mossbauer firing study of an ancient brick from a coptic house on elephantine (1982).

CAPITULO 4: ANALISIS POR ACTIVACION DE NEUTRONES

Los estudios en arqueología han sido basados fundamentalmente sobre el análisis de estilo de los artefactos arqueológicos, la forma, la fineza de la superficie y su coloración. Sin embargo, han sido insuficientes los esfuerzos para resolver el problema de diferenciación entre fabricación e importación. (Ver DELCROIX, 1973).

La técnica expuesta aquí es basada sobre las características geoquímicas de los materiales de arcillas, características que sirven como huellas digitales para poder diferenciarlas entre sí. La técnica es nueva y mide la composición elemental de la arcilla, capaz de medir un gran número de elementos trazas hasta en partes por millón (ppm) (ver PERLMANN & ASARO, 1963).

Las muestras a estudiar son irradiadas con neutrones "termicos" (neutrones de energía 0.025 eV) creándose muchas especies radiactivas y detectándose el decaimiento de éstas en espectros de energías de rayos gamma. Las intensidades de los picos gamma nos dan información sobre la abundancia de los elementos medidos.

4.1 TEORIA

Si Q es la cantidad de un cierto material--al cual exponemos a un flujo de neutrones térmicos-- y queremos dosar la cantidad de cierto elemento; tal elemento es medido por sus isótopos activables, de abundancia isotópica a . El número de átomos del isótopo antes de la irradiación es dado por:

$$n = 6.022 \times 10^{21} \frac{a}{A} m Q$$

donde A es el peso atómico del elemento.

Si la irradiación neutrónica tiene una duración τ y una intensidad de flujo ϕ , el número de átomos nuevos n_1 de un radionúcleo dado que se desintegra con la constante de decaimiento λ_1 es dada por :

$$dn_1 = -\lambda_1 n_1 d\tau + n \phi \sigma d\tau \quad \text{donde } \sigma \text{ es la sección eficaz de captura neutrónica.}$$

Al final de la irradiación el número de átomos creados es:

$$N_1 = \frac{n \sigma \phi}{\lambda_1} (1 - e^{-\lambda_1 \tau}) \dots \dots \dots (13)$$

En ciertos casos durante el tiempo de irradiación una parte de los átomos n_1 creados dan lugar a la creación de radionúcleos hijos de constante de desintegración λ_2 . La ecuación que representa este hecho es:

$$dn_2 = \lambda_1 n_1 d\tau - \lambda_2 n_2 d\tau$$

el número total de átomos hijos es:

$$N_2 = \frac{n \sigma \phi}{\lambda_2} \left(1 - \frac{\lambda_2 e^{-\lambda_1 \tau} - \lambda_1 e^{-\lambda_2 \tau}}{\lambda_2 - \lambda_1} \right) \dots \dots (14)$$

y los átomos N_1 y N_2 se desintegran mediante los siguientes esquemas:

$$dn_1 = -\lambda_1 n_1 dt \quad ; \quad n_1(t=0) = N_1$$

$$dn_2 = (\lambda_1 n_1 - \lambda_2 n_2) dt \quad ; \quad n_2(t=0) = N_2$$

después de la irradiación tenemos que:

$$n_1(t) = \frac{n \sigma \phi}{\lambda_1} (1 - e^{-\lambda_1 \tau}) e^{-\lambda_1 t}$$

$$n_2(t) = \frac{n \sigma \phi}{\lambda_2 - \lambda_1} \left[\lambda_2 (1 - e^{-\lambda_1 \tau}) e^{-\lambda_1 t} - \lambda_1 (1 - e^{-\lambda_2 \tau}) e^{-\lambda_2 t} \right]$$

Al tomar en cuenta los tiempos Δt en los que se ha efectuado la medida se obtienen los decaimientos ΔN_1 y ΔN_2 :

$$\Delta N_1 = \frac{n \sigma \phi}{\lambda_1} (1 - e^{-\lambda_1 \tau}) e^{-\lambda_1 t} (e^{\lambda_1 \Delta t} - e^{-\lambda_1 \Delta t})$$

$$\Delta N_2 = \frac{n \sigma \phi}{(\lambda_2 - \lambda_1)} \left[\lambda_2 (1 - e^{-\lambda_1 \tau}) e^{-\lambda_1 t} (e^{\lambda_1 \Delta t} - e^{-\lambda_1 \Delta t}) - \lambda_1 (1 - e^{-\lambda_2 \tau}) e^{-\lambda_2 t} (e^{\lambda_2 \Delta t} - e^{-\lambda_2 \Delta t}) \right] \dots \dots \dots (15)$$

Las unidades utilizadas en las mediciones son como sigue:

| | |
|--|--|
| Q en mg. | cantidad del material estudiado |
| A en gramos | masa atómica del elemento medido |
| α en % | abundancia del isótopo |
| σ barn (10^{-24} cm ²) | sección eficaz del isótopo |
| λ (años) ⁻¹ | constante radioactiva ⁽¹⁾ |
| I | intensidad de la transición |
| ΔN | # de desintegraciones de la transición |
| Δt | duración media de la medida |
| $\phi 10^{13}$ n/cm ² /s | intensidad del flujo de neutrones |
| τ años | duración de la irradiación |
| | intervalo entre el fin de la irradiación y la medición |

(1) La constante radioactiva está relacionada con la vida media del núcleo

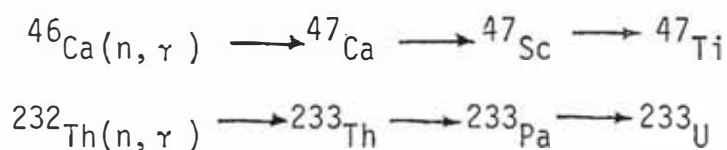
por:
$$T_{1/2} = \frac{0.693}{\lambda}$$

4.2 ACTIVACION CON NEUTRONES TERMICOS

La sección eficaz de una reacción nuclear en función de la energía de los neutrones que la provocan es diferente para núcleos distintos.

Para reacciones del tipo (n, γ) provocadas por neutrones térmicos, los valores de las secciones eficaces son del orden de 0.1 a 10^4 barns (1 barn = 10^{-24} cm²) mientras que las reacciones del tipo (n, p) son producidas por neutrones rápidos o intermedios ($E \sim 10^4$ eV y $E \sim 1-10^{-3}$ eV respectivamente) las cuales son aptas para secciones eficaces del orden del 1 a 10^2 mbarns.

El ^{47}Ca y el ^{233}Th son producidos por reacciones del tipo (n, γ):



| | Concentración | | Energía | T _{1/2} | |
|--------|---------------|-----|---------|------------------|---|
| NA-24 | 2.077 | % | 1368.5 | 15.03 | H |
| MN-56 | 331 | PPM | 846.8 | 2.5785 | H |
| K-42 | 4.591 | % | 1524.6 | 12.36 | H |
| FE-59 | 3.033 | % | 1099.2 | 44.56 | D |
| AG-110 | 0.1 | PPM | 763.9 | 252.2 | D |
| AU-198 | 1.6 | PPM | 411.8 | 2.697 | D |
| BA-131 | 1300 | PPM | 496.2 | 12.0 | D |
| CE-141 | 894 | PPM | 145.4 | 32.55 | D |
| CO-60 | 6.4 | PPM | 1332.4 | 5.27 | Y |
| CR-51 | 12.5 | PPM | 320.1 | 27.7 | D |
| EU-152 | 2.4 | PPM | 1408.0 | 13.2 | Y |
| GD-153 | 15.0 | PPM | 103.2 | 241.6 | D |
| HF-182 | 15.9 | PPM | 482.0 | 42.5 | D |
| LA-140 | 191 | PPM | 1596.5 | 40.27 | H |
| LU-177 | 0.23 | PPM | 208.4 | 6.71 | D |
| CS-134 | 1.0 | PPM | 795.8 | 2.06 | Y |
| RB-86 | 254 | PPM | 1077.0 | 18.82 | D |
| SC-46 | 7.1 | PPM | 889.4 | 83.8 | D |
| SB-124 | 3.1 | PPM | 1691.0 | 60.2 | D |
| SM-153 | 27.1 | PPM | 103.2 | 46.8 | H |
| SR-85 | 233 | PPM | 514.0 | 64.9 | D |
| TA-182 | 1.0 | PPM | 1221.4 | 115.0 | D |
| TB-140 | 1.3 | PPM | 879.4 | 72.1 | D |
| PA-233 | 104 | PPM | 311.9 | 27.0 | D |
| YB-169 | 1.8 | PPM | 198.0 | 32.0 | D |
| ZN-65 | 98 | PPM | 1115.5 | 244.0 | D |
| ZR-95 | 500 | PPM | 756.7 | 64.0 | D |
| NI-147 | 188 | PPM | 531.0 | 11.0 | D |
| CA-47 | 1.443 | % | 159.4 | 5.5 | D |

TABLA V: Relación de elementos de la muestra standard GSP1 con sus respectivas - concentraciones, energías y vidas medias.

4.3 STANDARIZACION

En el análisis de multielementos de una muestra, cada uno de los elementos - activables origina una determinada activación. Para conocer la cantidad del elemento en gramos debemos referirnos entonces a una muestra de referencia - (patrón). Esta referencia contiene cantidades conocidas de ciertos elementos activables, para los cuales además conocemos sus respectivos decaimientos, dados en las publicaciones. (Ver por ejemplo LEDERER & SHIRLEY, 1978).

Nuestra referencia es la GSP1 (Gamma Standard Pottery), especial para análisis de arcillas que contiene la relación de la Tabla V , con sus respectivas energías y vidas medias.

Las líneas γ elegidas son las que pueden ser detectadas con suma facilidad, ya que en la mayoría de los casos éstas se encuentran muy juntas unas de otras.

La otra gran dificultad estriba igualmente en la inhomogenidad de la muestra. Esta debe ser reproducible cuando se toman dos partes de la misma. Es necesario evitar problemas en cuanto a la cantidad de la muestra, las pesadas deben tener la aproximación de ± 0.005 mg.

4.4 ESPECTROSCOPIA GAMMA Y REPRESENTACION DE LOS DATOS

Los rayos gamma emitidos en las múltiples reacciones nucleares son registrados por un detector de centelleo de Ge-Li de alta resolución. Los pulsos son contados y acumulados por un analizador multicanal de 4096 canales.

En la pantalla del multicanal se exhiben las líneas γ a estudiar. En el eje "y" se situan el número de pulsos acumulados en un período determinado y en el eje "x" las energías de los rayos γ en canales o directamente en energías.

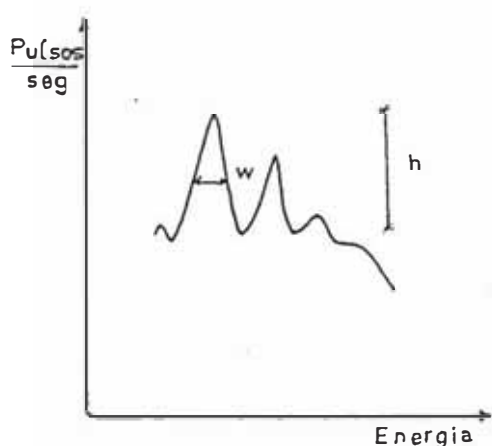


Fig. 18

El espectrómetro de la TU (Munich) está directamente acoplado a un microprocesador, el cual debe calibrarse con la muestra standard GSP1. Todos los valores de las energías de la muestra standard son introducidos en el microprocesador como una biblioteca de energías. Es capaz de calcular las áreas bajo las curvas γ las cuales son ajustadas bajo el supuesto de que su forma es gaussiana; una línea gamma típica es montada sobre una línea de base y comúnmente solapadas con otras líneas.

Las intensidades de las líneas son dadas por :

$$I(E) = h e^{-(E-E_0)^2/2W^2} - (a E + b)$$

en función de la intensidad máxima (h) y el ancho W.

En la Fig.23 se presenta el espectro de la muestra standard GSP1 y como puede verse existe un ruido de fondo característico. Todas las líneas que son usadas como biblioteca han sido señaladas y son precisamente aquellas que no presentan solapamientos con otras líneas de la misma muestra standard.

La relación entre las actividades de la muestra standard (A_s) y la muestra a estudiar (A) con la cantidad de la muestra standard es entonces:

$$\frac{A_s}{m_s} = \frac{A}{m} \dots\dots\dots (17)$$

El gran problema se suscita en la determinación de la línea de base y se complica aún más cuando las líneas se encuentran solapadas, sin embargo, algunos programas de ajuste últimamente incluidos contemplan este asunto.

Las cantidades "m" de cada muestra son graficadas en histogramas (ver Fig.24) de modo que cada muestra exhibirá un perfil distinto de barras.

Para el análisis de los resultados se ha implementado un programa que agrupa en "Clusters" a todas aquellas muestras de composición elemental "parecida":

La mayoría de los elementos de la Tabla V son dados en partes por millón (ppm) y el Na, K, Fe y Ca en porcentajes; esta elección es conveniente para el análisis de arcillas.

Un problema crítico surge en el análisis por activación. El primero de ellos es inhomogenidad del flujo de neutrones entre el lugar de la muestra standard y la prueba en estudio. En el caso de ser sometidas a flujos diferentes los resultados serán falsos. En el valor del flujo se asume una incertidumbre del 5%.

REFERENCIAS

DELCROIX, G.R.; Definition d'une ceramique archeologique, Thesis Doc., Univ. de Nancy, 1973.

PERLMANN I. & ASARO; Pottery Analisis by Neutron activity, Archeometry 11, 1969.

LEDERER C.M. & SHIRLEY V.; Tables of Isotopes, Univ. de California, 1978

MARMIER P. & SHELDON E.; Physics of Nuclei and Particles, Vol.2, p.811, Acad. Press, New York, 1970.

CAPITULO 5: EXPERIMENTOS

5.1 DESCRIPCION DE LAS MUESTRAS

Relación de las arcillas estudiadas por Espectometría Mossbauer:

| | | |
|-------------------|-------------------------|-------------------|
| Puca Ventana | proveniente del Caserío | Macashca - Huaraz |
| Moya Ayacucho | proveniente de | Ayacucho |
| Antayccacca | proveniente de | Ayacucho |
| Río Wulsaquito | proveniente de | Puno |
| Buena Pucará | proveniente de | Puno |
| Col cas Cajabamba | proveniente de | Cajamarca |



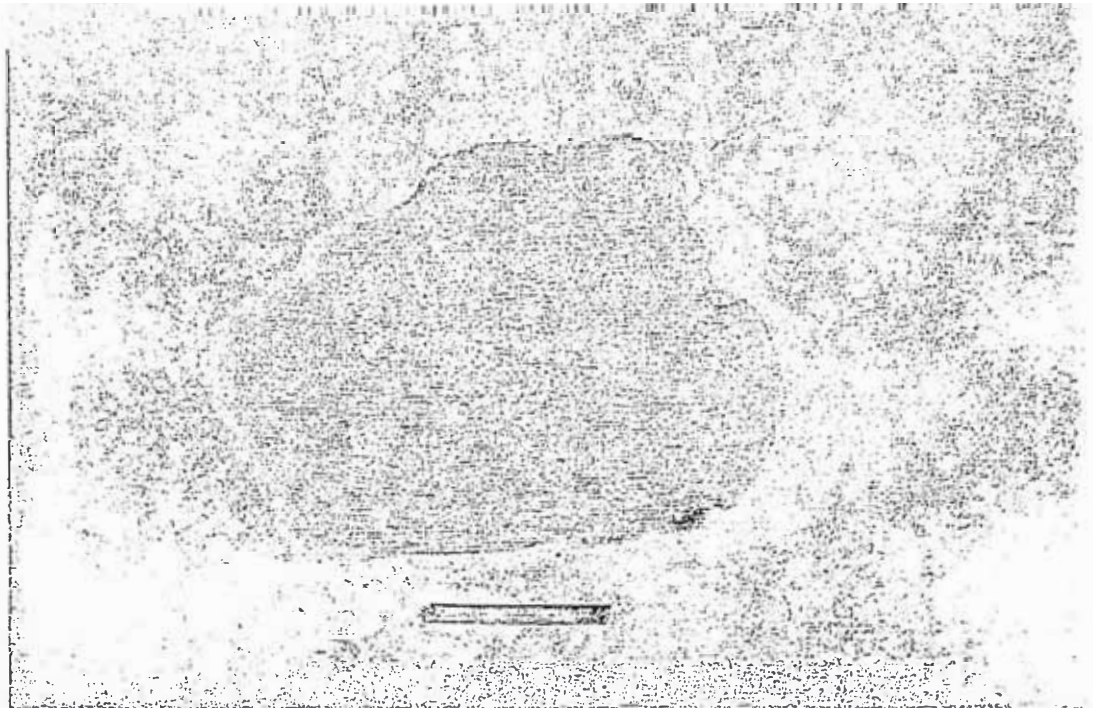
Las muestras fueron proveídas por la Empresa Peruana de Promoción Artesanal (EPPA-PERU) y las mediciones Mossbauer han sido hechas en la Universidad Técnica de Munich Instituto E-15. Las fotografías de cada una de ellas se muestran en la Fig.20 y su ubicación en un mapa del Perú. (Fig. 19). Estas fueron seleccionadas por su u ubicación geográfica a lo largo de todo el Perú

5.2 ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

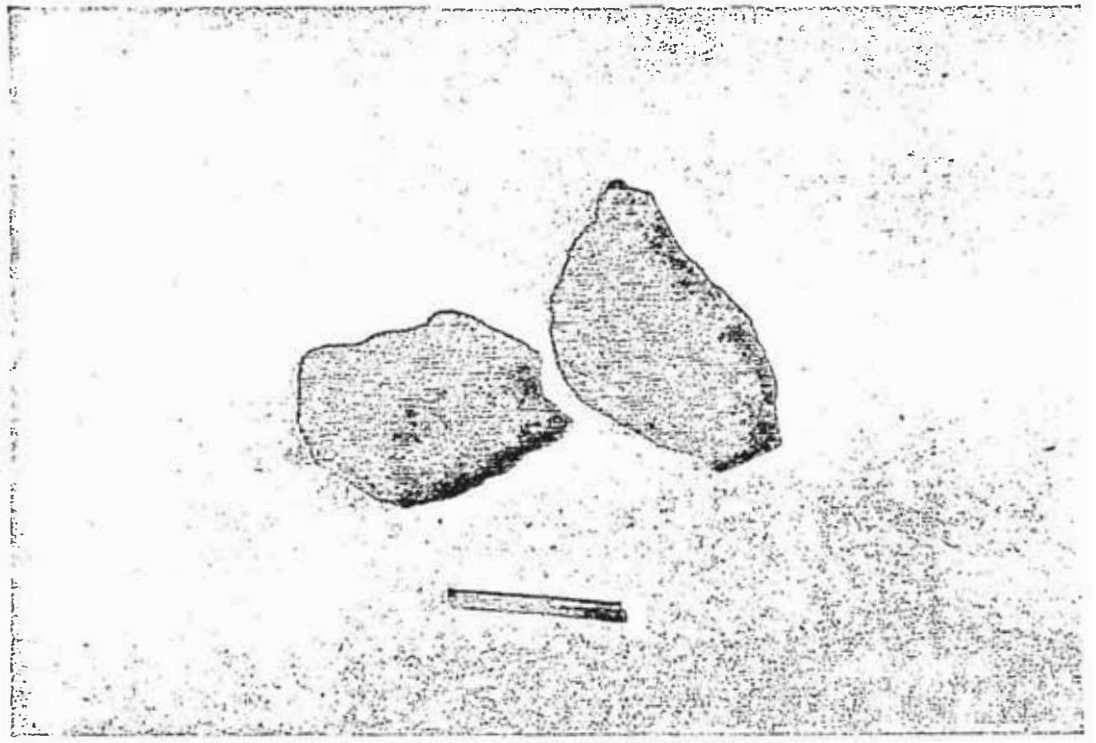
5.2.1 PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Por medio de un taladro de diamante los bloques de arcilla fueron desmenuzados en pequeños trozos, luego molidos en un mortero de Agata. El proceso re quiere del cuidado de no contaminar las muestras, sobre todo de elementos que contengan Fe. En el caso de ser destinadas al análisis por activación - cualquier contaminación deberá ser evitada.

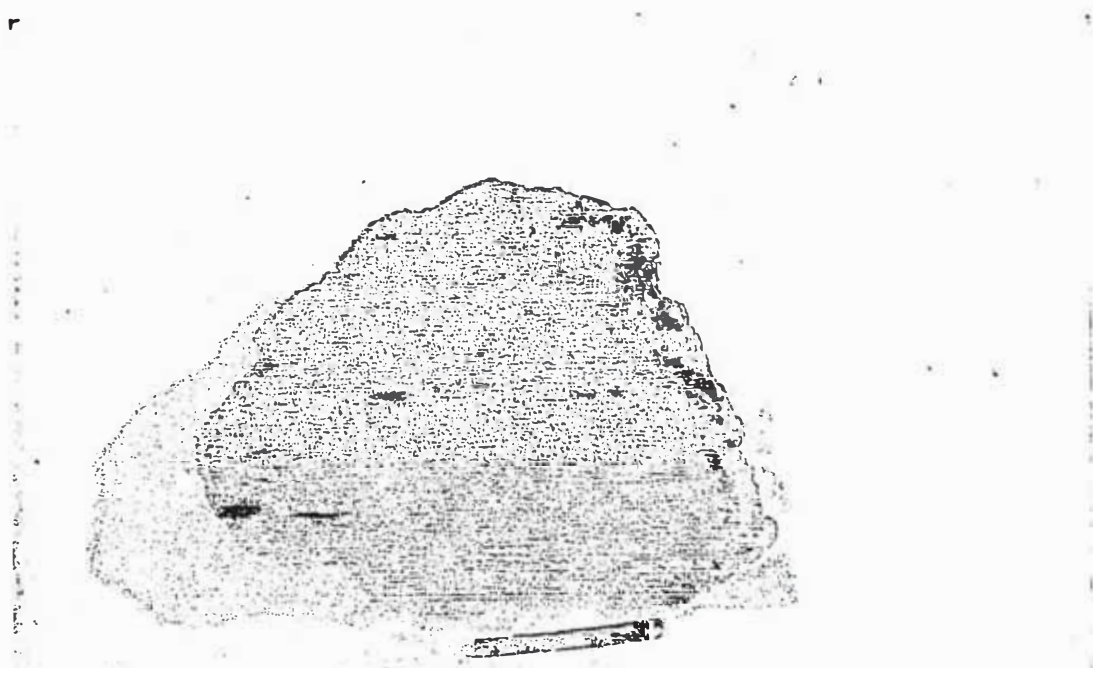
R I O
W U L S A
Q U I T O



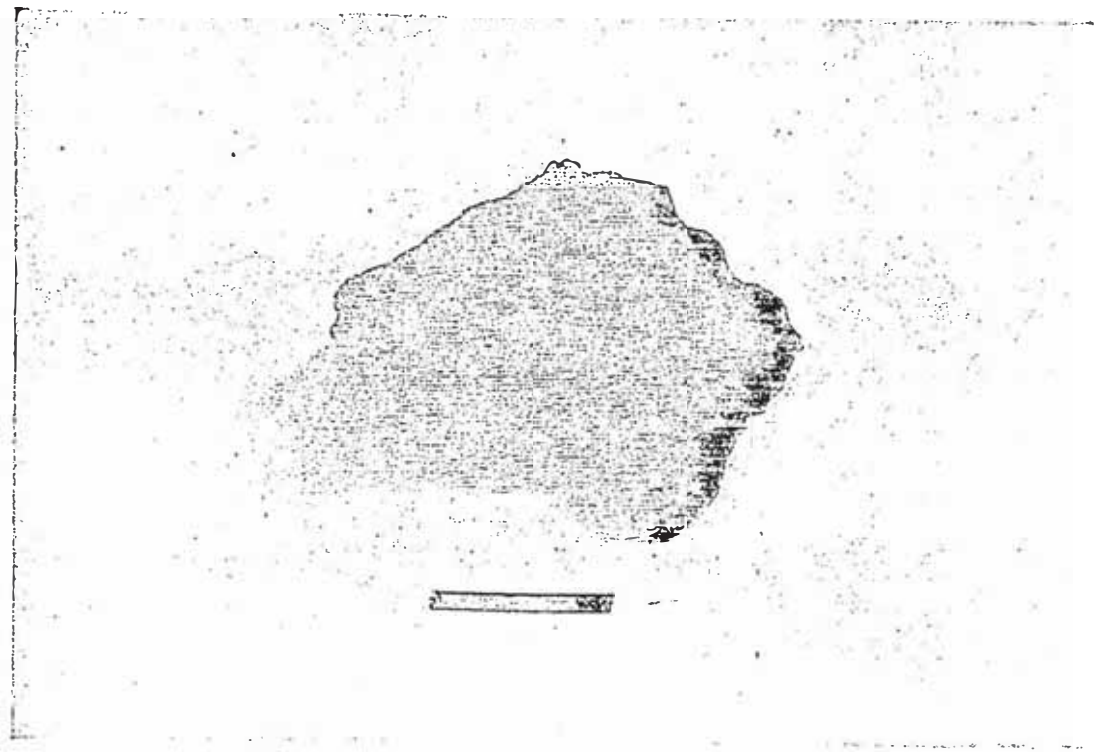
P U C A
V E N T A N A



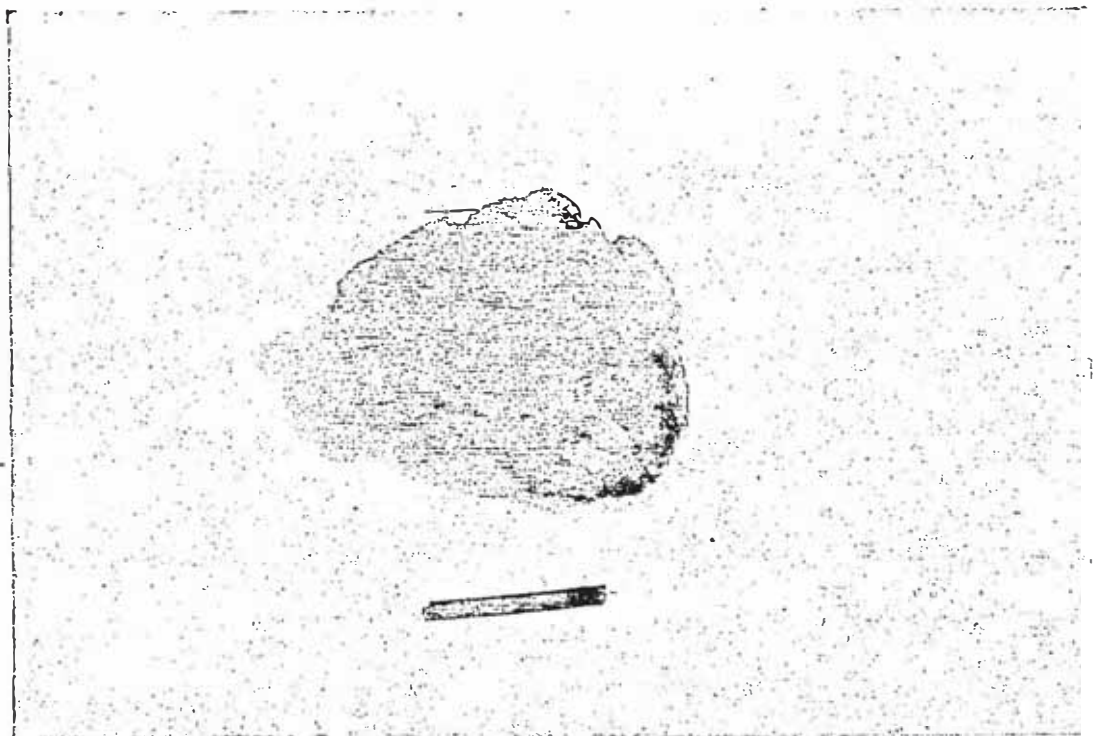
M O Y A
A Y A C U C H O



F I G
2 0



ANTAYCCACCA



BUENA PUCARA

El polvo obtenido es depositado en un recipiente de diámetro 1.8cm, con 180 mg de muestra, (70.7 mg/cm²) para aquellas que fueron medidas a temperatura ambiente (300°K) , 80mg para las medidas a la temperatura de Nitrógeno líquido (77°K) y 100 mg para las medidas a He-líquido (4.2°K).

5.2.2 EXPERIMENTOS EXPLORATORIOS

De acuerdo a argumentos geográficos fueron seleccionadas las 6 arcillas para su estudio y de acuerdo a los siguientes tratamientos, que se suponen simulan condiciones cambiantes de los cocimientos:

- (1) No tratada
- (2) Reducidas con carbón por 3h a 800°C
- (3) En aire por 24h a 800°C
- (4) En aire por 48h a 800°C
- (5) Reducidos con carbón por 3h a 800°C y luego por 24h a 800°C en aire
- (6) En aire por 48h a 1100°C
- (7) En aire por 48h a 1100°C y luego por 3h a 800°C reducidas con carbón.

Se ha tenido especial cuidado con las condiciones donde se desarrolla el tratamiento térmico de las 6 arcillas, tratando de reproducir condiciones homologas en el tratamiento térmico de la cerámica antigua, efectuadas en dos tipos de atmósfera: oxidante y reductora.

Los pedazos de cerámicas así lo comprueban. Las diferentes capas muestran tratamientos térmicos a diferentes atmósferas. Probablemente en el caso más simple: primero oxidadas y luego reducidas, para dar la coloración negra característica de tratamientos reductores (Chavín, Mochica).

Un tratamiento oxidante es conseguido si el calentamiento se produce en aire. La manera cómo se obtiene una atmósfera reductora es simplemente encerrando la muestra dentro de un crisol conteniendo carbón, tal como se muestra en la

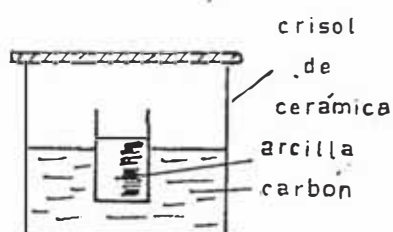


FIG. 21

Fig.21. Variaciones de + 10°C han sido aceptadas como razonable en la temperatura de los hornos. La temperatura -- máxima de cocido fue de 1300°C, temperatura a la cual se tiene una completa re cristalización.

Estos experimentos exploratorios han servido para obtener los tiempos mínimos necesarios de ocurrencia del equilibrio físico-químico. Este equilibrio se entiende cuando en todo el bloque de material se tiene la misma temperatura y los procesos físico-químicos han alcanzado a todo el material.

Tratamientos oxidativos, reductivos y combinados muestran perfiles Mossbauer muy diferentes, como veremos más adelante en la discusión.

Las arcillas de Antayccacca y Buena Pucará se eligieron para estudiarlas en detalle y mediante cocimientos en serie. La primera por su alto contenido de minerales de arcilla y la segunda por su alto contenido de óxidos de Fe.

5.2.3 COCIMIENTOS SISTEMATICOS EN ATMOSFERA OXIDANTE (O)

Los cocimientos sistemáticos han sido efectuados en las arcillas Antayccacca y Buena Pucará y consiste en calentamientos por 48 horas cada 50°C de una misma muestra. El equilibrio físico-químico en cada temperatura está asegurado por este lapso de tiempo y cada paso permite seguir continuamente la evolución de los espectros.

Para cada tratamiento se prepararon 3 gr de arcilla. Acompañada a la serie del tratamiento anterior, se ha tomado en cada paso una nueva muestra de arcilla. De manera análoga, se implementa la serie de control de peso, para el análisis termogravimétrico de las muestras.

5.2.4 COCIMIENTOS SISTEMATICOS DESPUES DE UN TRATAMIENTO REDUCTOR (RO)

Se trata de un recocimiento en atmósfera oxidante. El cocimiento previo es dado por 3h en atmósfera reductora a 800°C. Este tiempo es suficiente para una reducción completa, tal como lo describen los experimentos exploratorios.

Esta reducción previa (a 800°C) nos daría en cierto modo una simulación de los cerámicos antiguos reducidos. Como en el caso solo-oxidativo, aquí se tienen igualmente calentamientos oxidativos para una sola prueba a una temperatura dada. El control de peso es llevada con otra serie de muestras.

5.2.5 COCIMIENTOS SISTEMATICOS DESPUES DE UN TRATAMIENTO OXIDATIVO-REDUCTIVO

La oxidación previa se ha efectuado a 1100°C, la reducción a 800°C por 3h. - Esta serie ha sido implementada por el hecho de que los espectros Mossbauer oxidados y luego reducidos presentan complicados perfiles, de hasta 5 dobletes paramagnéticos, muy similares al espectro de una cerámica proveniente del Departamento de Ancash. De ahí en conocer la evolución de esos dobletes paramagnéticos de la temperatura y poder así correlacionar con los cerámicos.

5.2.6 PROCESAMIENTO DE LOS DATOS

Como hemos visto en el Capítulo 2, en el fijado de los espectros se asume que las líneas son lorentzianas, aún cuando en la mayoría de los espectros se observa cierta asimetría, sobre todo en la parte magnética. En estos casos se ha ajustado con un solo sexteto o dos, sin embargo un ajuste más exacto podría haberse hecho considerando una distribución de sextetos magnéticos (caso de hematita pobremente cristalizada).

En los espectros de muchas especies paramagnéticas el ajuste se hace difícil, dado que en determinada temperatura la asignación de dobletes no es inmediato; para esto es necesario hacer las debidas simulaciones y a la vez tomar en cuenta los parámetros a temperaturas donde el espectro se hace más simple. El rango de temperaturas donde hay mayor dificultad se da entre 400-600°C, donde ocurren los cambios estructurales de las arcillas. En el programa Mosfit se puede usar un recurso útil, en el caso de tener una gran dificultad de parámetros a ajustar (2 sextetos y 4 dobletes dan aproximadamente 26 parámetros) pequeños cambios en la subrutina CALFUN puedan hacer constantes algunos de ellos, para así encontrar los mejores valores y en forma cíclica tomar como constantes otros parámetros. Los anchos de línea varían entre 0.4 y 0.6 mm/seg. dependiendo de la temperatura.

5.3 ANALISIS DE ACTIVACION

5.3.1 PREPARACION DE LAS MUESTRAS

En cada medición son empleados alrededor de 80 mg, teniendo cuidado de no contaminar la muestra, sobre todo en el proceso de trituración y medición del peso. Por este motivo se ha utilizado como herramienta un mortero de ágata. Se trató de obtener una buena homogeneidad cerniendo las muestras cuidadosamente. El peso es controlado en una micro-balanza de incertidumbre ± 0.005 mg. Necesariamente se hace un calentamiento por 48h a 800°C a las muestras con el objeto de deshidratarlas y así poder asegurar la reproducibilidad del peso. La muestra es colocada dentro de una ampolla de cuarzo y expuestas al flujo de neutrones del reactor de investigación de Munich, juntas a la muestra standard. Para la irradiación se colocan las ampollas en una celda de plomo. La homogeneidad de las muestras es muy crítica, debido a que la determinación de los elementos trazas se hace por comparación de las actividades relativas entre la muestra en estudio y la muestra standard. De modo que uno tiene que asegurar que un conjunto de muestras experimentan el mismo flujo de neutrones con la aproximación más alta que se pueda obtener; en nuestro caso es entre 2 y 5%.

5.3.2 IRRADIACION DE NEUTRONES

Las muestras son preparadas para dos tiempos de irradiación. Una irradiación de 2 minutos, para lo cual es necesario un enfriamiento mínimo de 2 horas y evitar así la actividad muy alta de los elementos más activos. Se produce una actividad muy alta en los isótopos de vida muy corta, como por ejemplo en el ^{28}Al ($T_{1/2} = 2.3$ m) el cual dejaremos "morir" durante el tiempo de espera, entre el fin de la irradiación y el comienzo de la medida. Después de la medición el mismo conjunto de muestras es irradiada por 16h para inducir a los isótopos de vida larga, los cuales son medidos después de un tiempo de enfriamiento de 12 días.

5.3.3 ESPECTROSCOPIA GAMMA

Luego del enfriamiento se hacen las mediciones mediante el espectrómetro de rayos γ (véase Fig.22). Han sido determinados 21 elementos y las mediciones

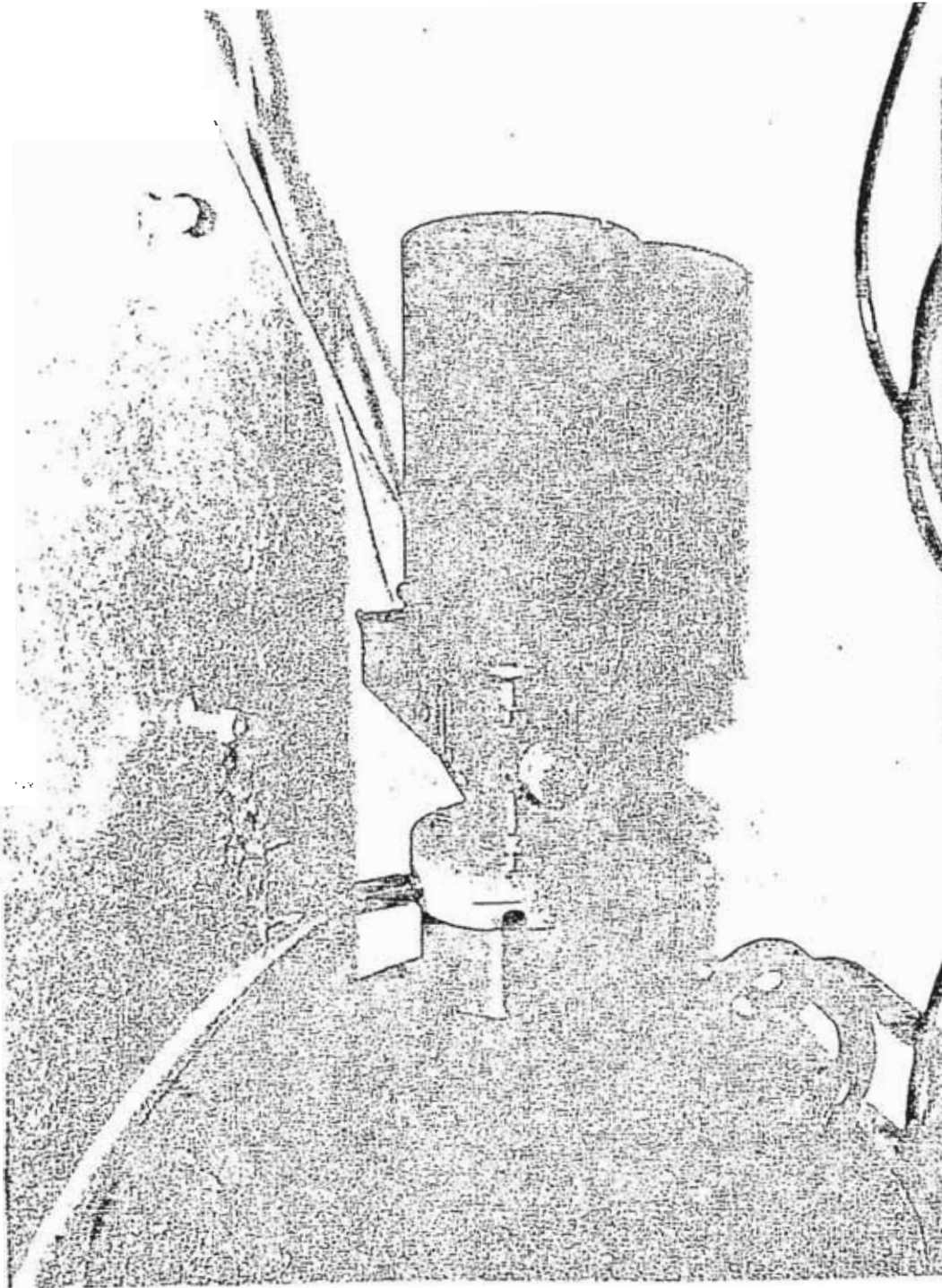


FIG.22: Disposición del equipo de Espectrometría Gamma. Obsérvese el plexiglas, dentro del cual está colocada la muestra. El detector en la parte central, el preamplificador en la parte posterior y el Dewar de Nitrógeno líquido, debajo.

fueron hechas con un diodo de Ge-Li de 60 cm³. Nuevamente se tomó bastante cuidado en reproducir la orientación de las muestras hacia el detector. Los errores de conteo causado por las diferencias en la geometría muestra-detector fueron mantenidos debajo del 2%. Los errores estadísticos de la razón de conteo, debajo del 1%; pero pueden ser tan altos como el 10% para los isótopos que son dificultosos de activar y medir o están presentes en muy bajas concentraciones.

El tiempo de enfriamiento y el tiempo que dura la medición se toman en cuenta para la obtención de activación (véase ec.15). Muy importante es considerar el tiempo de "operación" del multicanal, esto es hay un tiempo en el que el dispositivo no acumula pulsos, hasta el momento en que el próximo pulso sea almacenado. El número de pulsos detectados es dado por la fórmula de corrección:

$$n = \frac{N}{1 + N\tau}$$

donde N es el número real de pulsos/seg y τ el tiempo muerto en μ seg.

El tiempo de medición es clasificado de acuerdo a los elementos activables, como sigue:

| Tiempo de Medida | Elementos a medir |
|---|---|
| (a) Muestras con 2' de irradiación (medidos 2h después de la irradiación) | 1000 seg. Na, Mn, K |
| (b) Muestras con 16h de irradiación (medidos 12 d. después de la irradiación) | 7000 seg. Ca, Lu, Ba, Nd, Rb, La, Ce, Yb, Th, Hf, Cs, Tb, Sc, Fe, Ta, Co, Eu, Sb. |

En las Figuras 23a, 23b, se señalan las líneas de los elementos correspondientes a cada tiempo de irradiación para la muestra standard. Como puede verse el elemento ²⁴Na ha desaparecido completamente en (b) dado que su vida media de 15.03 h. Aunque el ¹⁴⁰La puede medirse en (a) y (b), pero fue medido después de 12 d. en (b).

5.4 DIFRACCION DE RAYOS X

Casi en su totalidad, la estructura de los minerales de arcilla han sido establecidos por medio de la difracción de Rayos X (Ver BRINDLEY & BROWN, 1980).

Cuando se hace incidir una radiación de longitud de onda (entre 1\AA y 100\AA) sobre un cristal, un patrón de energías es observado. Este patrón es gobernado por la Ley de Bragg: $2d \sin \theta = n\lambda$; donde θ es el ángulo entre la radiación incidente y los diversos planos cristalinos, d es la distancia entre planos, λ es la longitud de onda de la radiación incidente y n es el orden de la difracción. La distancia d depende de los índices de Miller, (hkl) asociados a la dirección de los planos hkl .

En arcillas el método comúnmente usado es el de polvo policristalino conteniendo partículas del orden de 0.1 a 10μ . Toda la información al respecto se encuentran tabuladas en función del ángulo 2θ , la distancia $d(hkl)$ y las intensidades.

Las muestras fueron diluídas en agua destilada, para luego separar las partículas mayores de 2μ (grava, arenisca, etc.) por el método de sedimentación gravimétrica. La separación fue lenta y duró 2 semanas. Las muestras han sido expuestas a una radiación de 1.54\AA proveniente de un tubo de Cu funcionando a 30KV y 20mA . El equipo de rayos X empleado (TUR-M62) pertenece al Instituto Geológico Minero y Metalúrgico (INGEMMET).

CAPITULO 6: PRESENTACION Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

6.1 ANALISIS POR ACTIVACION DE NEUTRONES

El espectro γ de las arcillas Buena Pucará se da en las Figs.24a, 24b, para los dos tiempos de irradiación. Como se puede observar, existen diferencias de intensidades con la muestra standard. Las líneas en ambas muestras pueden ser identificadas en base a la posición de las líneas, dadas en energías, usando las Tablas de datos nucleares.

Las líneas γ características de cada uno de los 21 elementos trazas (ver Tabla VII, en 5.1) fueron escogidas, después que no hubieren interferencias de otras líneas γ pertenecientes a otros isótopos presentes. La determinación cualitativa de los elementos trazas fue hecha asignando todas las líneas γ de los respectivos isótopos que tienen intensidades medibles.

Las intensidades relativas de las líneas γ de cada isótopo son igualmente tabuladas en las Tablas de datos nucleares. La eficiencia de conteo del detector de Ge-Li fue determinada usando el bien establecido decaimiento del ^{152}Eu (YOSHIZAWA et al, 1980) y tomado en cuenta durante la identificación del isótopo.

Las concentraciones de los elementos trazas dadas en la Tabla XVIII en el Apéndice, son calculadas comparando las áreas bajo las líneas γ prominentes en las muestras de arcillas estudiadas y la standard. Los valores dados son valores absolutos y los errores dados, contienen los errores experimentales y los errores dados por FLANAGAN (1976) para las concentraciones de los elementos trazas de GSP1.

Los elementos ^{140}La , ^{24}Na , ^{42}K y ^{46}Sc en nuestra arcilla tienen intensidades mayores que en la standard. El Fe es notorio en Buena Pucará, casi 3 veces en intensidad que en la standard. En general, el perfil espectral entre las dos muestras es parecido dado que en la muestra standard los elementos se encuentran en porcentajes muy tpicos en arcillas.

Los perfiles de los porcentajes se muestran en las Figuras 25a, 25b y 25c para las 6 arcillas. En estos histogramas podemos ver en forma directa el "espectro" de composición de cada una de ellas, siempre referidas a la standard.

Los histogramas son muy diferentes entre sí para arcillas diferentes y en el caso de las mismas arcillas <1> y <2> (duplicados exactos), los perfiles se reproducen.

En el caso de Puca Ventana se han analizado 2 lotes, mostrando cierta diferencia entre ellos. Sin embargo, entre los porcentajes de los elementos mayores Na, K, Ca y Fe, la diferencia es del 5% con una incidencia mayor en el Ca del 10%. En Antayccacca, la diferencia es notoria entre la arcillas procesada y la natural. Es alarmante en el caso del Na que aumentó considerablemente y el Fe disminuyó.

A continuación vamos a tabular las concentraciones de Fe y Ca; las cuales son de importancia durante el cocimiento de las arcillas en la región de altas temperaturas.

| A R C I L L A | | | Ca % | Fe % |
|------------------|---|----------------|------|------|
| BUENA PUCARA | 1 | | 0.81 | 10.7 |
| BUENA PUCARA | 2 | | 0.56 | 10.7 |
| RIO WULSAQUITO | 1 | | 0.53 | 4.82 |
| RIO WULSAQUITO | 2 | | 0.50 | 4.53 |
| ANTAYCCACCA | 1 | (Primer lote) | 0.87 | 4.62 |
| ANTAYCCACCA | 2 | | 0.81 | 4.53 |
| ANTAYCCACCA | 1 | (Segundo lote) | 0.84 | 5.75 |
| ANTAYCCACCA | 2 | | 0.83 | 5.98 |
| ANTAYCCACCA | 1 | | 0.5 | 3.16 |
| PROCESADA | 2 | | 0.54 | 3.24 |
| MOYA AYACUCHO | 1 | | 0.52 | 5.03 |
| MOYA AYACUCHO | 2 | | 0.53 | 4.72 |
| COLCAS CAJABAMBA | 1 | | 0.55 | 2.08 |
| COLCAS CAJABAMBA | 2 | | 0.53 | 3.15 |
| PUCA VENTANA | 1 | (Primer lote) | 1.01 | 4.00 |
| PUCA VENTANA | 2 | | 0.99 | 4.03 |
| PUCA VENTANA | 1 | (Segundo lote) | 0.99 | 4.82 |
| PUCA VENTANA | 2 | | 0.76 | 4.79 |

TABLA VI

De la Tabla anterior observamos claramente la reproducibilidad de las muestras pertenecientes al mismo lote. Entre dos lotes diferentes las diferencias son notorias. La arcilla procesada ha perdido parte de su contenido inicial de Fe. En la mayoría de los casos el error está por debajo del 5%, - en las muestras paralelas.

Se ha mostrado entonces que esta técnica es muy útil para la caracterización de las arcillas y del mismo modo será empleada para investigar la procedencia de un gran número de cerámicos obtenidos por excavaciones arqueológicas. Después de la determinación de los elementos trazas, se analizarán por medio de sus agrupamientos (clusters). Esta técnica asegura la reproducibilidad de las muestras y ha dado una satisfactoria diferenciación entre nuestras 6 arcillas. Resultado que es alentador para su aplicación en los artefactos - arqueológicos.

El contenido de Fe es suficiente en unos cuantos por ciento para que las arcillas puedan ser estudiadas por E.M. y el contenido de Ca es importante en los procesos térmicos sobre todo a altas temperaturas. MANIATTIS et al, ha distinguido entre arcillas calcáreas ($>7\%$) y las no-calcáreas y las 6 arcillas pueden ser consideradas, según esta clasificación, como no-calcáreas.

En pocas palabras, el conocimiento del contenido de Fe y Ca ayudan sobremedida en la interpretación de los datos provenientes de la E.M.

6.2 DIFRACCION DE RAYOS X

Los resultados para cada una de las arcillas se resumen en la siguiente Tabla

| | PUCA | VENTANA | RIO WULSAQUITO | BUENA PUCARA |
|--|---|----------|---|---|
| Contenido de Mineral de Arcilla y componentes. | 43.8% | | 85% | 77% |
| | Muscovita, Kaolinita, Clorita, Montmorillonita. | | Muscovita, Kaolinita Clorita, Montmorillonita. | Montmorillonita Illita, Vermiculita, Kaolinita Clorita. |
| | MOYA | AYACUCHO | ANTAYCCACCA | COLCAS CAJABAMBA |
| | 90% | | 81% | 55.3% |
| | Montmorillonita, Kaolinita-Clorita, Illita. | | Illita, Vermiculita-Muscovita, Montmorillonita. | Muscovita Montmorillonita Clorita |

TABLA VII

Una comparación de los parámetros Mossbauer de los experimentos exploratorios (ver índices, Tablas Xa, b, c, d, e, f) con los de HELLER-KALLAI-ROZENSON (Tabla IV) nos inclinamos a pensar que trata de Muscovita como componente principal en la arcilla Puca Ventana. Los sitios probables son M2 (Fe^{3+}) y M2 (Fe^{2+}). En la región de dehidroxilación (oxidación) se comprueba que se trata de muscovita. La no existencia de los parámetros Mossbauer en ambientes reductores no nos permite compararlos con las muestras. (A corto plazo esperamos conocer un poco más acerca de la muscovita en tratamientos térmicos-reductores).

En la arcilla Rio Wulsaquito es probable que los sitios M2 (Fe^{3+}) y el sitio M2 (Fe^{2+}) de desdoblamiento cuadrupolar 0.68 y 2.27 mm/s pertenezcan a la muscovita.

Nítidamente sobresale el sitio M2 en la región de dehidroxilación. Los valores de los desdoblamientos cuadrupolares de los 5 dobletes son muy diferentes a los obtenidos en Puca Ventana, que contienen igualmente muscovita. Al parecer la reducción es muy sensible a la composición química de los minerales de arcilla.

En Moya Ayacucho el sitio M2 (Fe^{3+}) es ubicado perteneciente a la montmorillonita. Nuevamente la reducción es compleja y difícil de interpretar, los valores encontrados por HELLER-KALLAI pertenecientes a Clorita (en ambiente reductor) son próximos a los obtenidos en este trabajo.

Para Colcas Cajabamba se tienen los sitios M2 para el Fe^{2+} y Fe^{3+} de la montmorillonita. La muscovita no es visible. Al parecer la clorita es mejor sentida en la reducción. Los correspondientes desdoblamientos cuadrupolares de ésta 1.96 y 2.46 mm/s se encuentran bien ubicadas en el rango de las cloritas para la reducción.

En Antayccacca tenemos probablemente al sitio M2 (Fe^{3+}) de la illita. Para esta arcilla es además bastante dificultosa la asignación de sitios; no se tienen referencias Mossbauer de illitas dehidroxiliadas en ambientes oxidantes y reductoras.

El sitio M2 (Fe^{3+}) de la montmorillonita en Buena Pucará podría ser asignado a la beidellita, en acuerdo al alto contenido de Fe de esta arcilla.

Es necesario hacer notar que, a pesar que nuestras arcillas contienen varios minerales de arcillas, según los difractogramas de rayos X; solo observamos un solo doblete del Fe^{3+} y en otros casos, otro de Fe^{2+} , originando con ello una ambiguedad en la asignación de sitios.

Esta ambiguedad ocurre igualmente en los tratamientos reductores, los cuales provocan diferentes sitios para el Fe^{2+} : dos dobletes en Antayccacca y cuatro en Buena Pucará.

Como se ha dicho anteriormente, no se tiene información sobre esta clase de tratamientos, siendo por ello prioritario hacer las mediciones Mossbauer de los minerales de arcillas puros, con las mismas condiciones habidas en las arcillas naturales.

6.3 ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

6.3.1 EXPERIMENTOS EXPLORATORIOS

Veamos en primer lugar las características de los espectros Mossbauer para las 6 arcillas estudiadas.

PUCA VENTANA - TABLA Xb (Apéndice) FIG.27

Su espectro RT presenta dos especies paramagnéticas, el primer doblete asignado al ión Fe^{3+} (Q01) con un valor de aprox. 0.64 mm/s, el segundo asignado al ión de Fe^{2+} (002) con un valor 2.6 mm/s. La fracción $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ es 0.47 a temperatura ambiente. El espectro a 120K nos da una razón 0.51, implicando una disminución del porcentaje de Fe^{3+} paramagnético. Disminución que es explicada por la aparición de un sexteto magnético. Delatando la presencia de partículas muy pequeñas de óxidos de Fe, las que a temperatura ambiente se muestran como superparamagnéticas. (Véase Cap.2). El bajo valor del sexteto magnético 460.5 KG. pertenece a hematita pobremente cristalizada.

Sometida al ambiente reductor aparecen 4 especies paramagnéticas, tres de ellas pertenecientes al Fe^{2+} , identificadas por los valores de sus desplazamientos isoméricos y desdoblamientos cuadrupolares. El cocimiento por 3h a 800°C no revela un mayor cambio que del cocimiento a la misma temperatura por 1.5h, (indicando que la reducción fue completa después de 1.5h). El valor de QQ1 disminuyó ligeramente a 0.56 mm/seg. Así mismo parte de la fracción de QQ1 (FQ1) de la muestra sin calentar, pasa a alimentar las componentes ferrosas. Los espectros de las muestras cocidas en atmósfera oxidante, son fácilmente reconocidas por el sexteto magnético que presentan. El campo magnético de 494KG aumenta a 499 KG cuando el tiempo de cocimiento se aumenta de 24h a 48h para una temperatura de 800°C . Estos valores corresponden a hematita pobremente cristalizada $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (GREENWOOD). Los valores de los anchos de líneas de los sextetos 0.65 mm/seg nos hace suponer en la existencia de una distribución de campos magnéticos, fundamentalmente originados por la distribución de tamanos de las partículas en la arcilla.

A 1200°C por 24h, FQ1 disminuye pasando a incrementar el sexteto magnético, a la vez que el valor de QQ1 disminuye ligeramente. Lo mismo sucede para un calentamiento a 1100°C por 48h; donde QQ1 tiene el valor aproximado de 0.83, mientras que el campo magnético es $\approx 499\text{KG}$.

La muestra reducida-oxidada presenta dos especies magnéticas de intensidades 504KG y 410KG correspondiendo el mayor campo a hematita. El valor de QQ1 se encuentra en el orden de las muestras solo oxidadas. Las muestras oxidadas (48h a 1100°C) y luego reducidas (a 800°C por 3h) presentan espectros realmente complicados. Se le reconocen tres especies paramagnéticas.

En el Gráfico de QQ1 vs FQ1 (Fig.35) se observan los agrupamientos que corresponde a cada uno de los tratamientos térmicos.

MOYA AYACUCHO TABLA Xe (Apéndice) FIG.28

No exhibe cambio alguno entre los espectros de la arcilla natural a 300°K y 120°K .

Para esta arcilla se ha tenido especial cuidado en la reducción, tomando

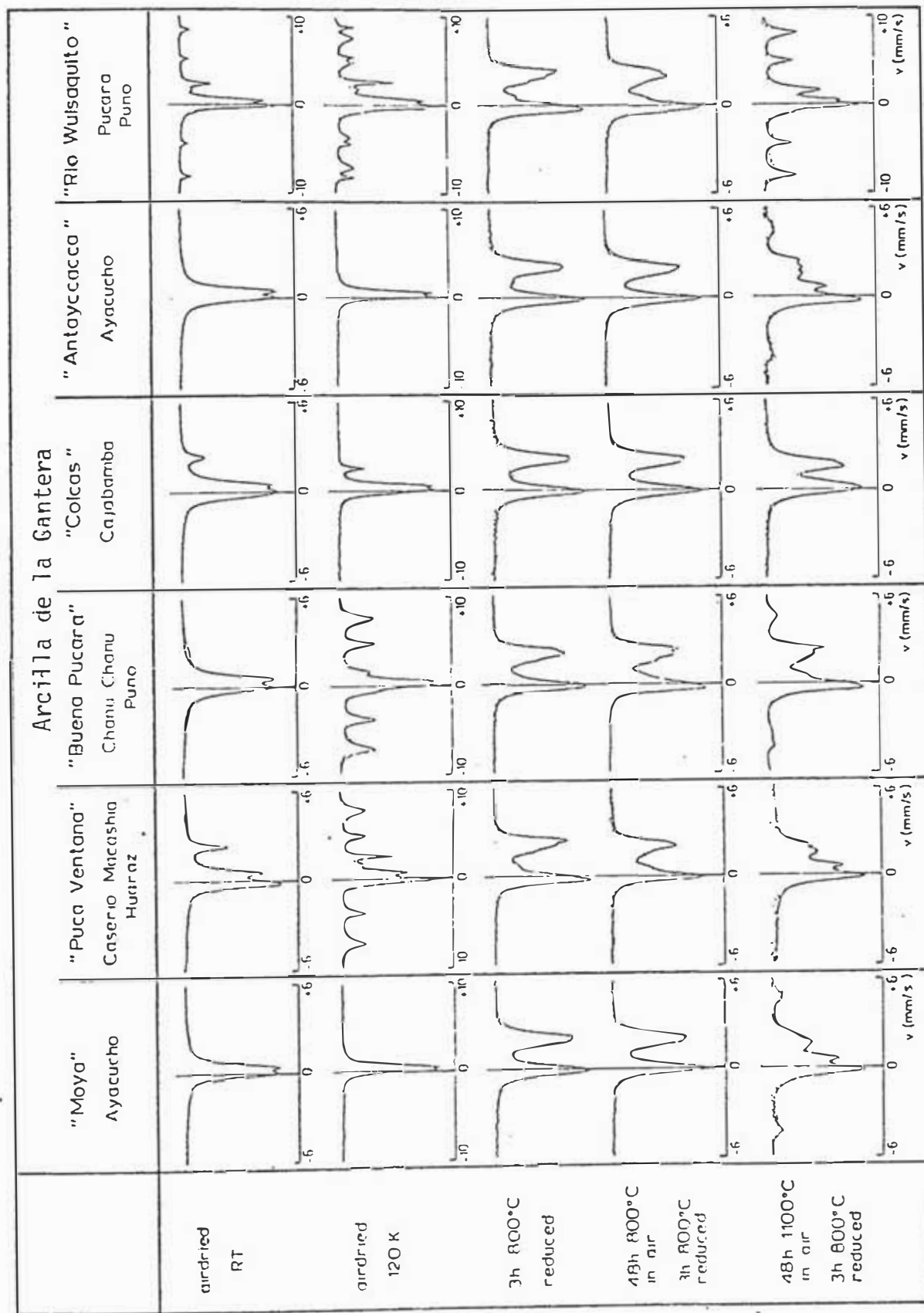


FIG 26

Arcilla de la Cantera "Puca Ventana" - Caserio Macashica, Huaraz

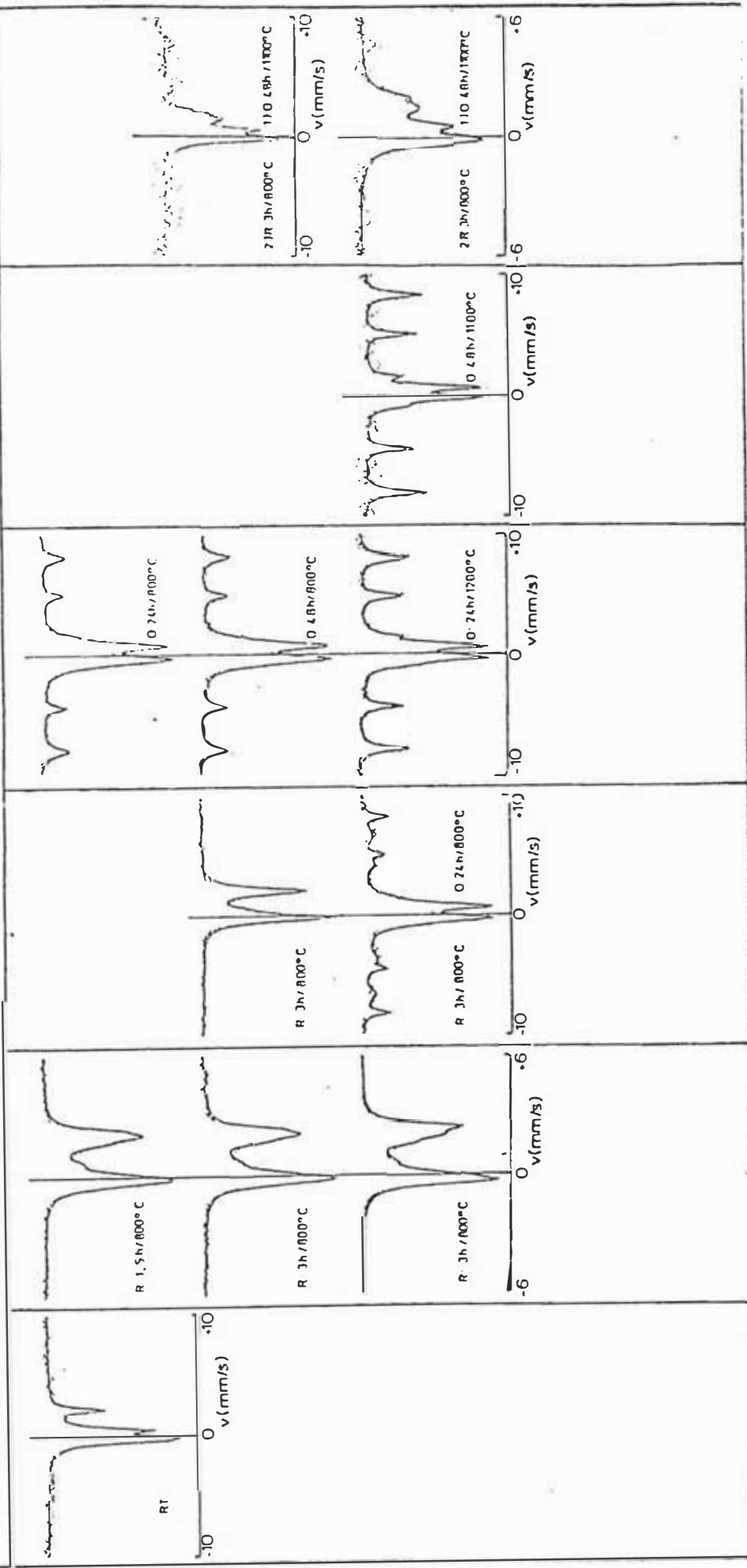


FIG 27: R.../...°C Muestra cocida en ambiente reductor a una temperatura dada en un tiempo dado.
 0.../...°C Muestra cocida en ambiente oxidante a una temperatura dada en un tiempo dado.

espectros cocidos a 600, 700 y 800°C, región en la que se producen distorsiones en la estructura de los filosilicatos (Ver Cap.4). Para esta última temperatura se tienen espectros en 15', 30' y 45'. Se les ha asignado dos sitios para el ión de Fe^{2+} de valores 2.02 y 2.18 mm/s. Los perfiles Mossbauer son muy parecidos. La diferencia es visible entre los espectros 3h/600°C y 45'/700°C, el primero de ellos contiene un 90% de Fe^{3+} y que desaparece en el segundo. Implicando una transformación brusca entre 600-700°C.

La oxidación por 24h y 48h a 800°C no presenta cambio, indicando que ninguna transformación se agrega para un mayor tiempo de cocimiento, de manera que el equilibrio es alcanzado solo en 24h. En cambio, el espectro 24h/1200°C incrementa en casi ocho veces la fracción magnética de los espectros anteriores. Esto es, a esta temperatura (1200°C) se tiene un proceso muy acelerado de formación de hematita, aunque pobremente cristalizada a juzgar por el valor del campo: 485KG. Una oxidación-reducción (OR-48h/1100°C; 1.5h/800°C) produce espectros complicados de 4 dobletes cuadrupolar y un sexteto magnético. Mientras que una oxidación 48h 800°C y reducción 3h 800°C reproducen exactamente los parámetros de la muestra solo reducida.

RIO WULSAQUITO - TABLA Xa (Apéndice) FIG.29

A temperatura ambiente es notorio el sexteto, probablemente hematita sumada a dos dobletes paramagnéticos QQ1 ~ 0.68 y QQ2 ~ 2.3 mm/s para el ión férrico y ferrosos respectivamente. A 120°K aparecen dos sextetos, uno de ellos es hematita con un campo magnético de 522KG. Y que explica el decrecimiento de la razón $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ al bajar la temperatura.

En la Fig.34 se observa la variación de QQ1 sobre una recta horizontal. Interesante efecto se produce cuando el tiempo de cocido es mayor: la fracción magnética disminuye. Este efecto puede ser atribuido a la formación de spinela, durante el proceso de vitrificación. Los Fe de la hematita pasan a formar parte de las estructuras de los nuevos silicatos (ver GRIM, 1968). El mayor contenido de K en esta arcilla explicaría el temprano inicio del proceso de vitrificación. Los espectros reducidos se han ajustado con 5 dobletes dos de ellos pertenecientes al Fe^{3+} de valores 1.11 y 1.84 mm/s para los DC cuadrupolares. La R-0 (3h/24h 800°C) muestra una distribución de sextetos -

magnéticos, de componente principal 501 KG (hematita) y un valor para QQ1 igual al de la muestra solo oxidada. Del mismo modo el espectro O-R (48h/1100°C; 1.5h/800°C) contiene distribuciones de campos magnéticos, aunque no está totalmente reducida.

La oxidación (48h 800°C)-Reducción (3h 800°C) retoma los 5 dobletes. Aquellos asignados al Fe^{3+} toman ahora los valores 1 y 1.74 mm/s (el primero aumentó en más de dos veces su valor y el segundo en 2.5).

COLCAS CAJABAMBA - TABLA Xc (Apéndice) FIG.30

De perfil Mossbauer muy parecido a Puca Ventana. A temperatura ambiente la fracción $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ es 0.22. Al parecer no contiene óxidos de Fe, ya que no exhibe sextetos a 120°K. En las muestras oxidadas una cocción por 24h a 1200°K mostrará un sexteto (489 KG) y su DC es de 0.96 mm/s. A 800°C el cocimiento da un DC ~1.28 mm/s sin mostrar el sexteto característico de estas temperaturas.

La sola reducción produce dos sitios para el Fe^{2+} 1.83 y 2.46 mm/s de igual DI. La oxidación-reducción (48h 1100°C/3h 800°C) se ha ajustado con 3 dobletes, dos de ellos ferrosos con desdoblamientos 1.37 y 2.06 mm/s y de desplazamientos isoméricos 0.73 y 0.79 mm/s respectivamente. Al igual que la sola reducción los parámetros hiperfinos para 48h 800°C/3h 800°C son 1.7 y 2.3 mm/s correspondientes al DC. Los porcentajes nos hacen ver una pequeña "migración" de Fe del primer doblete al segundo doblete.

ANTAYCCACCA - TABLA Xd (Apéndice) FIG.31

A temperatura ambiente exhibe solo un doblete férrico. Este es conservado a 120°K acompañado de un sexteto magnético y se agranda a 4.2°K. De la Tabla Xe establecemos que un 65% del Fe, pertenecen al Fe estructural y un 35% a los óxidos de hierro en fase superparamagnética.

Los espectros reducidos muestran dos dobletes ferrosos (1.55 y 2.25). Notar que la fracción magnética entre los espectros oxidados 24h/800°C y 24h/1200°C es casi 4:1; mientras que en el espectro 48h/1100°C decae el valor de QQ1, - indicando que se están formando nuevas fases en la estructura de los filosilicatos. Como la fracción magnética no cambia, implicaría que no hay des-

trucción de los óxidos. Sin embargo, el valor más pequeño del campo magnético del espectro 24h/1200°C evidencia el comienzo de la disolución de los óxidos de Fe en la matriz de los silicatos de spinel o mullita.

Observar que los parámetros hiperfinos para el espectro R-0 (3h/800°C; 24h/800°C) son los mismos del espectro 24h/800°C. Esto es, el tratamiento reductor no ha dejado huella en el espectro R-0, de modo que la estructura del filosilicato no ha sido danada.

La O-R (48h/1100°C; 1.5h/800°C) ha sido ajustado con solo un sexteto magnético a pesar de que se tiene una distribución de campos magnéticos con un máximo de 4 dobletes, uno de ellos identificado como férrico QQ1 0.93, el segundo doblete QQ2 1.1 difícilmente asignable, por el pequeño valor de su desplazamiento isomérico, los otros dos valores 2.23, 2.42 asignados al ión ferroso. En la reducción por 3h desaparecen los sextetos.

La O-R (48h 800°C/3h 800°C) ha sido ajustada con dos dobletes ferrosos, con parámetros hiperfinos muy cercanos a los de la muestra solo reducida (3h 800°C). Obsérvese que en la O-R, el segundo doblete ha crecido a costa del primero de la muestra solo reducida, probablemente ocasionado por el tratamiento oxidativo primero.

Otro punto interesante de resaltar es que entre las muestras O-R (48h 1100°C/1.5h 800°C) la presencia de una componente férrica y una ferrosa de gran desdoblamiento cuadrupolar en la primera y los dos sitios ferrosos QQ2 y QQ3 en las dos.

BUENA PUCARA TABLA X_f (Apéndice) FIGs.32-33

Esta muestra exhibe un alto porcentaje de óxidos de Fe, en forma superparamagnética. La Fig.33 permite apreciar el crecimiento de los sextetos a bajas temperaturas. De la Tabla X_f se desprende que solo un 31% del doblete a 300°K corresponde al Fe estructural.

El tratamiento reductor produce 4 dobletes, cuyos desdoblamientos cuadrupolares están comprendidos entre 0.38 y 2.74. Y todos los parámetros hiperfinos de los espectros 1-8 caen dentro de una región de valores aceptable, dado

que el interés de esta serie de experimentos fue el de reproducir las condiciones de cocimiento. Hay que admitir que el ajuste es azaroso, como en el caso del experimento 5 donde los valores de QQ2 y QQ3 no fueron bien resueltos por el ajuste. Nótese que los experimentos 7 y 8 (R 20h 800°C) tienen valores de QQ1 menores que todos los anteriores, aunque sus fracciones FQ1 no cambiaron.

Los datos del experimento 9 (R 3h 800/0 24h 800°C) son cercanos a los del experimento 10, oxidación (0 24h 800°C). Igualmente al del experimento 48h en 800°C y 24h al de 48h en 1100°C exhiben solo un ligero decrecimiento de QQ1, que deviene más pronunciado después de 48h en 1100°C que indica el salto a la vitrificación. Esto es, el Fe en fase óxido empieza a difundirse y formando parte de la matriz de vidrio.

Si uno compara muestras que han sido primero oxidadas en 800° o en 1100° y luego reducidas 0 48h 800/R 3h 800 y 0 48h 1100/R 3h 800, con una muestra que fue solamente reducida por 3h en 800°, se tiene que 0 48h 800/R 3h 800 muestra la formación de similares especies de las que se observa en la muestra que fue solo reducida. Los parámetros para una muestra preoxidada en 1100° caen en la misma región como para las muestras 0 48h 800/R 3h 800 y R 3h 800, mientras que las intensidades de las especies observadas difieren grandemente.

Podemos ir estableciendo ciertas particularidades a nuestras seis arcillas.

En la Fig.26, se observan directamente sus perfiles Mossbauer y en la Fig.34 las regiones que comprende a cada tratamiento.

Veamos:

- Las muestras no tratadas presentan a temperatura ambiente un doblete paramagnético perteneciente al Fe^{3+} . Los valores de QQ1 están comprendidos entre 0.55 y 0.7 mm/s. Tres de ellas -Colcas Cajabamba, Río Wulsaquito, Puca Ventana- exhiben un segundo doblete asignado al Fe^{2+} , cuyos DC(QQ2) están comprendidos entre 2.3 y 2.8 mm/s. A excepción de Río Wulsaquito; las restantes no presentan sexteto magnético.

Una mayor diferenciación es posible de obtener, midiéndolos a 120°K. A esta temperatura Puca Ventana, Buena Pucará y Rio Wulsaquito exhiben un alto porcentaje de óxidos de Fe presentes en estado superparamagnético. Al parecer Rio Wulsaquito contiene goetita además de la hematita.

De igual manera, la aparición de los sextetos a 120°K nos indican la existencia de pequeñas partículas de óxido de Fe, cuyos diámetros son menores que 100A. Buena Pucará es la arcilla que contiene el mayor porcentaje de óxidos de Fe, mientras que en Colcas Cajabamba el porcentaje es casi nulo. En Antayccacca el ordenamiento magnético puede solamente ser observado en 4.2°K, indicación que las medidas de sus partículas son muy pequeñas.

- El ensanchamiento en la base Fe de las "Lorentzianas" (a temperatura ambiente) en Buena Pucará nos indican ya la existencia de una fase oxidativa, con la medida de las pequeñas partículas empezando a ordenarse justo debajo de la temperatura ambiente.
- En general los anchos de líneas para todos los espectros se encuentran al rededor de 0.45 mm/s casi el doble del ancho de línea natural para el Fe metálico. Esto es explicado por las pequeñas variaciones de los ambientes en los sitios del Fe, provocando una distribución de desdoblamientos cuadrupolares. En las regiones de temperatura donde los cambios de una fase a otra se ha tomado lugar los anchos de línea se incrementan a valores de 0.7 mm/s indicando los estados de transición.
- Los espectros reducidos son para todas las arcillas muy complicados, exhibiendo hasta 5 dobletes en el caso de Wulsaquito. No es descartada la posibilidad de dos sitios para el ión de Fe³⁺, uno tetrahedral y otro octahedral. Podemos clasificar los dobletes con la siguiente tabla:

| | | | | | |
|-----|-----------|----------|-----|------------|----------|
| QQ1 | 0.45 - 1 | (mm/seg) | SQ1 | 0.15 - 0.5 | (mm/seg) |
| QQ2 | 1.6 - 2 | | SQ2 | 0.6 - 0.7 | |
| QQ3 | 2 - 2.3 | | SQ3 | 0.8 - 1.2 | |
| QQ4 | 2.6 - 2.7 | | SQ4 | 1 - 1.1 | |

TABLA VIIIa

- La oxidación es fácilmente reconocida por el incremento del valor de QQ1 y por la presencia de los óxidos de Fe, los campos magnéticos fluctúan entre 486-540K indicando en todos los casos la presencia de la hematita. El ensanchamiento en la línea de base de los sextetos se deben a problemas de relajación, cuando no, a distribuciones de Campos. Los valores de QQ1 y SQ1 son respectivamente comprendidos entre 0.83-1 y 0.17-0.22 mm/s.
- La oxidación en 1100°C seguida por una reducción producen complicados espectros mayormente con cuatro dobletes cuadrupolares y dos sextetos, presumiblemente magnetita. El tratamiento así aplicado permite reproducir patrones Mossbauer, como los que han sido observados en la cerámica precolombina.
- Muy diseminados se encuentran los valores para la oxidación-reducción (48h 1100/3h 800°C), sin embargo una probable clasificación se da a continuación:

| | | | |
|-----|--------------|-----|--------------|
| QQ1 | (0.2 - 0.92) | SQ1 | (0.14 - 0.4) |
| QQ2 | (1.35 - 1.8) | SQ2 | (0.73 - 0.8) |
| QQ3 | (2.1 - 2.4) | SQ3 | (0.8) |
| QQ4 | (2.3 - 2.5) | SQ4 | (1.1 - 1.2) |

TABLA VIIIb

- La oxidación en 800°C seguida por la reducción produce espectros similares a aquellos observados después de la sola reducción, indicando que los cambios permanentes en la estructura de las arcillas ocurren solamente a temperaturas mayores a 800°C.

6.3.2 COCIMIENTOS SISTEMATICOS EN ATMOSFERA OXIDANTE

Del estudio previo de nuestras 6 arcillas, se ha elegido a Buena Pucarã y Antayccacca para un estudio sistemático de sus comportamientos durante el tratamiento térmico. Buena Pucarã pareció interesante por su alto contenido de óxidos de Fe y Antayccacca por su gran cantidad de Fe estructural.

Para el efecto de la presentación de los resultados de los tratamientos en serie, fueron ploteados los parámetros Mossbauer de la siguiente manera:

QQ1 (Fe^{3+}) y Fnm (fracción no-magnética conteniendo especies de Fe^{2+} y Fe^{3+}) versus T.

- QQ1 versus FQ1 (fracción de QQ1)

- Todos los desdoblamientos cuadrupolares QQ'ésimos versus FQ'ésimo para las muestras reducidas-oxidadas.

Además todos los espectros son exhibidos para cada tratamiento. Los cambios en el espectro, como p.e. el desarrollo de la hematita con el incremento de la temperatura puede ser visto fácilmente.

ANTAYCCACCA

La arcilla Antayccacca (Tabla XI-Apéndice), tiene un desdoblamiento cuadrupolar inicial QQ1 de 0.5 mm/s y es mantenido constante hasta los 300°C (Ver figuras 35 y 36). Crece bruscamente hasta alcanzar el valor máximo de 1.4 mm/s en 550°, decreciendo lentamente a mayores temperaturas.

Ya hemos visto anteriormente que la región donde se produce este drástico incremento es la llamada dehidroxiliación de los minerales de arcilla. La destrucción de la estructura de los filosilicatos, en nuestro caso clorita--kaolinita, vermiculita, illita comienzan desde 800°C hasta 1050°C. Desde los 400°C, la fracción no magnética disminuye, implicando que un porcentaje de Fe estructural pasa a formar hematita.

En el rango de 800°C-1050°C la cantidad de hematita aumenta considerablemente hasta un 70%. Provocada por la aglomeración (formación de cristales de mayor tamaño) de las pequeñas partículas de Fe en fase óxido, provocada también por la destrucción de la red, que expulsa a los Fe^{3+} , quedando libres para formar el óxido. A partir de los 1100°C la hematita va colapsando, es to es, va destruyéndose y los Fe's van a ser instalados otra vez dentro de las estructuras del cuarzo, mullita, cristobalita, etc. (Véase Cap.3), durante el proceso de vitrificación.

Sobrepuestos a los gráficos de las series oxidativas, tenemos también a los de las muestras simples. Como es de esperarse el proceso es muy similar al

de las series. Una ligera variación es la "meseta" de QQ1 versus T y en 350°C el proceso es retardado en la formación de hematita. La arcilla se puede decir, es menos dañada aquí. La fase de vitrificación empieza a 1000°C después, comparada a la de la serie continuamente calentada. La conclusión es inmediata aquí: el tratamiento continuo y cíclico acelera su vitrificación y la destrucción de la red.

El comportamiento del resto de la curva es similar a la serie. Obsérvese que en la meseta hay un pequeño hundimiento (alrededor de 650°C), muy notorio en todas las curvas.

BUENA PUCARA

En la arcilla Buena Pucará (Ver Tabla XII-Apéndice) QQ1 se inicia con ~ 0.6 mm/s (Fig.38) y la componente magnética ya es muy clara sobre los 200°C. Hacia adelante se tiene el mismo perfil meseta-valle de Antayccacca. Entre 450°C - 800°C la meseta se mantiene entre las alturas 1.2 y 1.3 mm/s. El crecimiento de QQ1 termina en 950°C (0.8 mm/s) y a mayores temperaturas alcanzan el valor de 1.2 mm/s.

La naturaleza de las fases oxídicas presentes en esta arcilla a temperaturas sobre los 200°C no es del todo claro. La componente cuyo campo magnético es mayor es probablemente hematita pobremente cristalizada, mientras que el campo de 420-470KG para la componente del campo más bajo es bastante grande para asegurar la presencia de goetita. Sin embargo, la componente de campo más bajo en una muestra simple quemada a 250°C exhibe un valor bajo de alrededor de 380 KG que podría indicar la presencia de goetita. Esta misma componente en la serie continua podría entonces caracterizar la transición de goetita a hematita traído a colación por el efecto acumulativo del calentamiento continuo.

El espectro de la serie de Buena Pucará a 250°C (Fig.39) ha sido medido en 120°K y 4.2°K. Los valores de los parámetros nos dicen que la componente del campo bajo coincide con el campo alto, que está de acuerdo con el comportamiento de la goetita.

ARCILLA DE LA CANTERA "ANTAYCCACCA" -AYACUCHO

Cocimientos al aire (48h en cada temperatura)

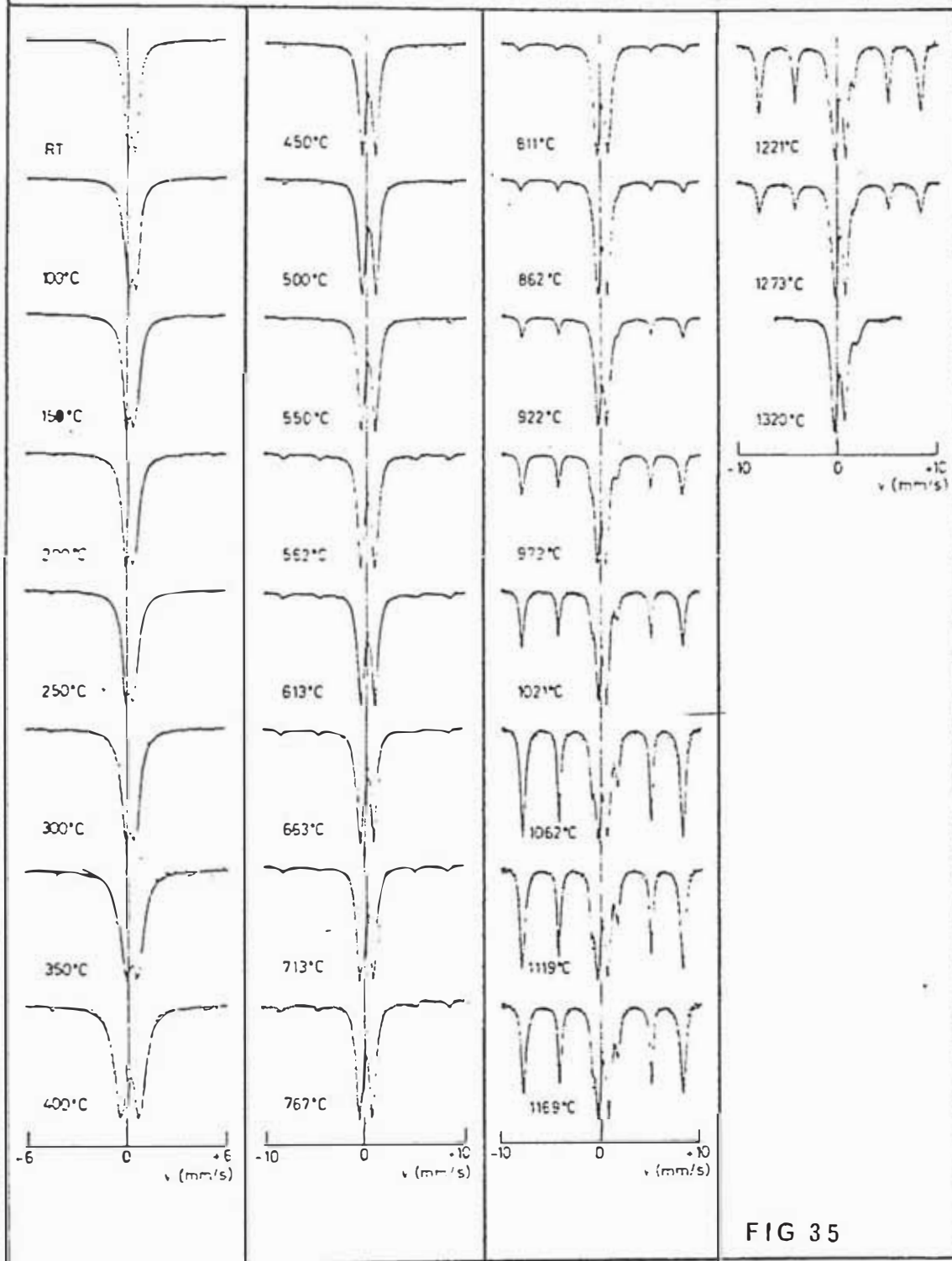


FIG 35

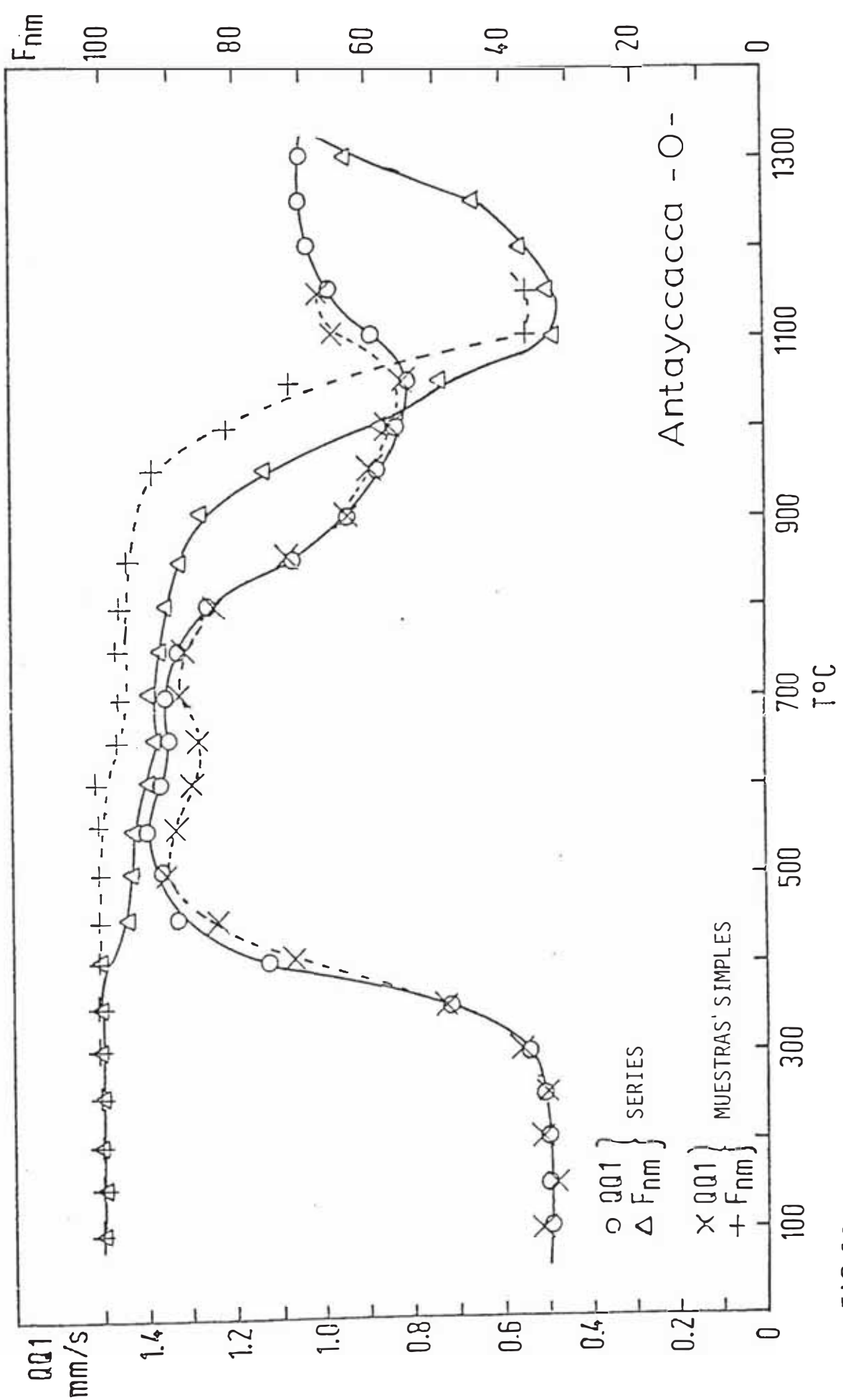


FIG 36

ARCILLA DE LA CANTERA "BUENA PUCARA" -CHANU CHANU, PUNO

Cocimientos al aire (48h en cada temperatura)

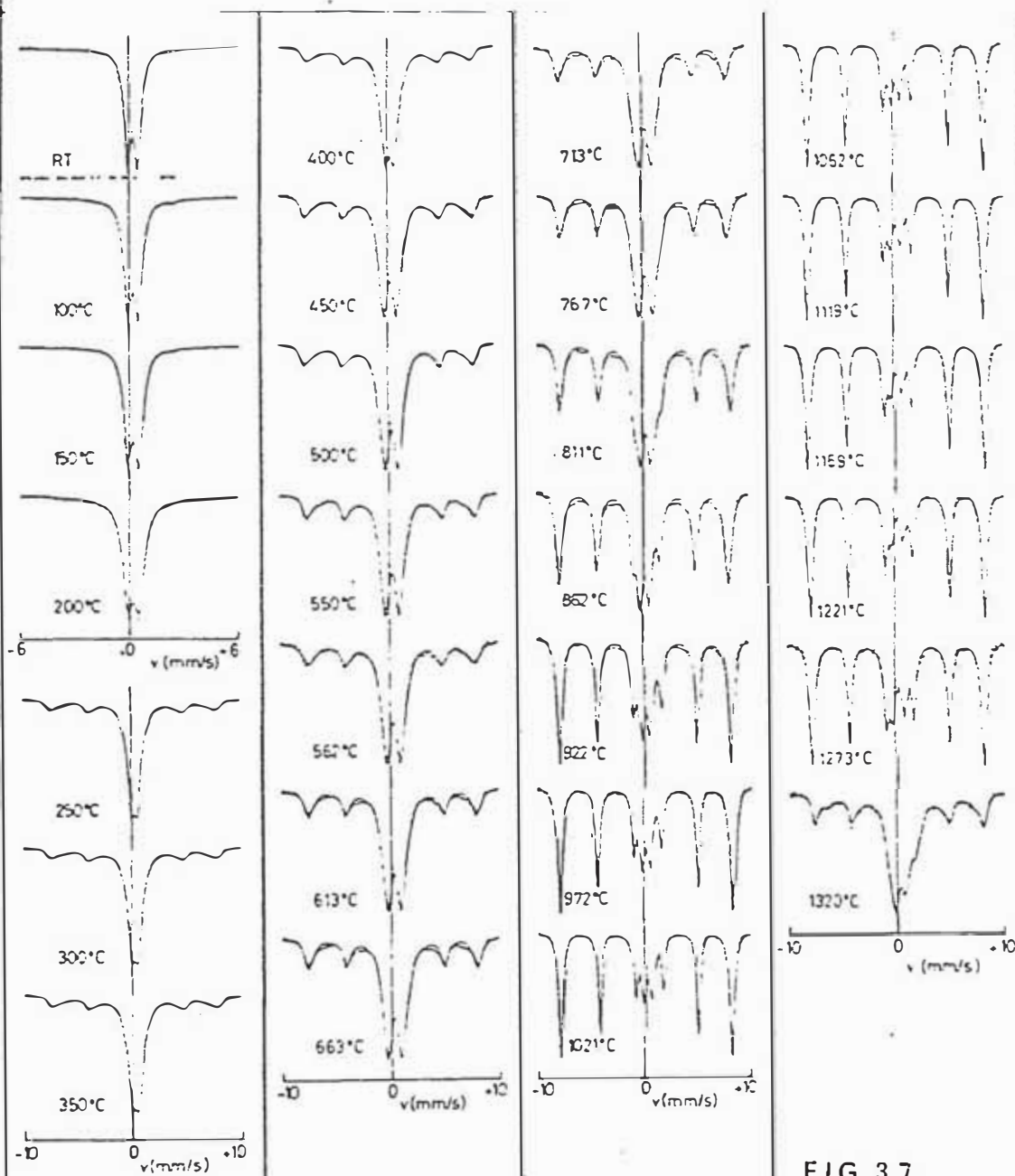


FIG 37

| | QQ1 | SQ1 | FQ1 | H1(KG) | H2(KG) | FM |
|-------|-------|------|-------|--------|--------|-------|
| RT | 0.613 | 0.26 | 0.622 | 469 | 416 | 0.378 |
| 120°K | 0.53 | 0.33 | 0.436 | 493 | | 0.564 |
| 4.2°K | 0.58 | 0.24 | 0.32 | 520.4 | | 0.68 |

TABLA IX

La fase magnética se incrementa considerablemente hasta un 85% en 1250°C. Se desprende que al menos 15% de Fe estructural ha contribuido a formar parte de la hematita. El porcentaje de Fe estructural a 4.2°K es 30%, la goetita es íntegramente convertida a hematita (40%) y en la región de temperaturas entre 700° y 1100°C un 45% adicional de átomos de Fe forman hematita. La vitrificación empieza sobre los 1100°C.

Los parámetros de las muestras simples siguen a los de las muestras calentadas continuamente. Como en el caso de Antayccacca los respectivos cambios toman lugar a temperaturas un tanto mayores.

Las curvas de la Fig.40 dan los pesos de una muestra de 350 mg, con la temperatura. En Buena Pucará la deshidratación es *mayor* que en Antayccacca. La pérdida total de peso en Antayccacca es 8.5% y en Buena Pucará es 11.5%.

En los primeros 100°C esta última pierde solo 3%, en 300°C pierde ~ 4%, mientras que en Buena Pucará fueron ~ 3.5% (100°C) y ~ 6.3% (300°C). Las curvas tienden a un decaimiento exponencial en este primer proceso. En la dehidroxiliación a 300°C es muy marcada a la pérdida adicional de peso ~ 3-4%, empezando 50°C antes en Antayccacca a 350°C.

Las coloraciones que toman estas arcillas a lo largo del proceso son indicativos del tipo de proceso. En Antayccacca la coloración va desde amarillo naranja claro a amarillo naranja opaco en la dehidroxiliación. En Buena Pucará debido a su alto contenido de Fe mantiene su coloración naranja. Entre 800°C y 1000°C el color naranja en Antayccacca tiende hacia el marrón característico de la hematita:

6.3.3 COCIMIENTOS SISTEMATICOS DESPUES DEL TRATAMIENTO REDUCTOR (3h/800°C)

ANTAYCCACCA - TABLA XIII (Apéndice) FIGs. 41, 42

La reducción ha dejado a la arcilla con un valor de 1.4 mm/seg (TAKEDA 1979, encuentra en el caso de la montmorillonita QQ1 del mismo orden). Sufre un leve incremento a 1.5 mm/s entre 200°C y 300°C, reproduciendo posteriormente el comportamiento de la serie solo oxidada.

La hematita hace su aparición en 650°C, un poco retrasada respecto a la sola oxidación. Su intensidad crece bruscamente en 950°C. QQ1 a partir de 600°C decae comportándose como en las muestras solo oxidadas. En las gráficas de las muestras simples sólo tienen variación las fases magnéticas. Nuevamente tenemos un retardo para estas muestras. Todo el resto reproduce a la serie oxidativa.

Las tres especies creadas (ver Fig.43) en la reducción pertenecerían al Fe - divalente probablemente en posiciones tetrahedrales y octahedrales. La especie QQ3 alimenta a la QQ2 y ésta a su vez a QQ1. La fracción QQ1 empezando de casi nulo porcentaje llega al 100% en 450°C. En este tipo de ambientes - es muy difícil la asignación de los sitios divalentes. Existe una alta posibilidad de que los QQ's sean un promedio de varios minerales de arcillas. Los resultados de difracción de rayos X, dan una serie de componentes dentro de la arcilla, de modo que los espectros reducidos, al igual que los oxidados pueden ser superposiciones de dos o más minerales de arcilla.

BUENA PUCARA TABLA XIV (Apéndice) - FIGs. 44, 45, 46

En primer lugar debemos hacer notar que las muestras reducidas a 800°C han sufrido un proceso de hidroxiliación y en esta arcilla además estamos empezando a trabajar con muestras que no contienen goetita.

Al calentar estas muestras el valor de QQ1 aumenta en tres etapas: (100-250°C) (250-400°C) y (400-500°C). La formación de hematita es lenta y continua. La fracción magnética crece lentamente a partir de 350°C formando hematita pobremente cristalizada, que sigue aumentando hasta los 1250°C.

Poco a poco la hematita mal cristalizada se desarrolla en bien cristalizada. Su colapsamiento empieza a 1270°C. La vitrificación empieza sobre los 1100°C.

Es complicado asignar los sitios en la región de (100-500°C), son cuatro las especies, tres de ellas divalentes (QQ2 ~ 1.77, QQ3 ~ 2, QQ4 ~ 2.67 mm/s). - QQ1 se comporta como un Fe^{3+} en sitios octahedrales.

Un rasgo característico de esta arcilla es el pequeño valor de QQ1 de la muestra reducida. Esta es una notoria diferencia con respecto a Antayccacca. Uno podría esperar valores para QQ1 alrededor de 1.1 mm/s, como es lo típico en muestras calentadas a 800°C.

Las intensidades de los dobletes cuadrupolares divalentes decrecen sistemáticamente u alimentan al doblete trivalente QQ1, el cual alcanza su máxima intensidad entre 500°y 550°C (véase Fig.46).

El control de peso para las muestras reducidas, Antayccacca y Buena Pucará, arrojaron una pérdida total de 14.2% para ambas. Y no se observó cambio alguno durante el calentamiento oxidativo. Resultado que era de esperarse ya que la dehidroxiliación tomó lugar en el tratamiento reductivo anterior.

Los agrupamientos en QQ1 vs FQ1 (Figs. 47 y 48) de estas dos arcillas indican las zonas de temperaturas donde los parámetros del Fe^{3+} permanecen con pocos cambios. El inicio de las series empiezan de diferentes lugares, la evolución de los parámetros es similar en los tratamientos reductores-oxidativos y solo oxidativos en las zonas de altas temperaturas. A distancias mayores entre los puntos, mayor será el cambio entre esas temperaturas. En Buena Pucará el salto es grande entre 850 y 900°C y entre 800 y 900°C se produce el mismo salto en Antayccacca.

La coloración nuevamente es indicativo del proceso reductivo-oxidativo. Pasa de un gris marrón en 200°C a amarillo naranja en 450°C hacia un marrón rojizo en 1050°C. En Antayccacca la coloración es como sigue en las mismas temperaturas: amarillo pálido-amarillo naranja-marrón brillante.

6.3.4 COCIMIENTOS SISTEMATICOS DESPUES DE UN TRATAMIENTO OXIDATIVO-REDUCTIVO

ANTAYCCACCA TABLA XV (Apéndice) FIGs. 49, 50 y 51

Después del tratamiento oxidativo en 1100°C, seguido de una reducción a 800°C tenemos tres especies divalentes y una trivalente, sin embargo se mantiene el valor de $QQ1 \sim 1\text{mm/s}$ a lo largo de todo el proceso, probablemente se trata de mullita o cristobalita, producidos en el tratamiento anterior. Este valor pertenece a una fase que no puede ser observada en muestras con un pretratamiento a 800°C.

Un 40% del espectro es magnético y al parecer se forma magnetita ($H \sim 533, 493\text{KG}$) muy poco cristalizada pero bien resulta a 500°C, desapareciendo a los 600°C. A 1100°C tenemos nuevamente un 70% de hematita. El espectro comienza a colapsar a 1200°C. Las especies divalentes desaparecen prácticamente a 500°C, pasando a incrementar $FQ1$. Lo interesante es que se disuelven todas al mismo tiempo.

BUENA PUCARA TABLA XVI (Apéndice) FIGs. 52, 53 y 54

El espectro 0-48h 1100°C/R-3h 800°C de Buena Pucará tiene una estructura muy compleja y es similar al espectro de las muestras solo reducidas a 800°C si uno no toma en cuenta las intensidades de los cuatro dobletes cuadrupolares presentes. La fase de altas temperaturas para el Fe^{3+} ($QQ1 \sim 1\text{mm/s}$) no ha sido formada en esta arcilla. También se ha formado magnetita, bien resuelta a 350°C ($H \sim 438, 480\text{KG}$) que desaparece a 800°C. Nuevamente la fracción magnética es mayor en esta arcilla y su colapsamiento es bastante tardío (1300°C) y que aumenta suavemente.

En $QQ1$ tenemos un incremento de 0.55 a 0.8 mm/s y otro incremento a partir de 950°C hasta 1.2 mm/s. Las tres especies divalentes (15% c/u) colapsan a 600°C, oxidándose y pasando a formar parte de la hematita y de $FQ1$.

Veamos pues las características más saltantes de estas dos arcillas:

- Los tratamientos oxidativos ofrecen típicos perfiles montaña-valle, en los cuales ocurren principalmente tres procesos: dehidroxiliación, formación de hematita y reformación de Fe conteniendo silicatos durante la vitrificación. La dehidroxiliación empieza antes en Antayccacca. Pero termina antes en Buena Pucará, debido a sus más altos porcentajes de K y Na.
- Los óxidos de Fe son abundantes $\sim 35\%$ en BP. Parte de este porcentaje es posiblemente goetita, la que desaparece prontamente sobre los 250°C .

La formación de hematita, que conlleva la destrucción de la arcilla, empieza a los 800°C y termina a los 1100°C en Antayccacca, en este lapso bien cristalizada hematita es obtenida. El alto contenido de óxidos en Buena Pucará hace de que en esta arcilla se siga formando hematita bien cristalizada hasta los 1250°C .

- Los colapsamientos de la hematita y el nuevo crecimiento de QQ1 marcan el comienzo de la recristalización durante la vitrificación. Nuevos compuestos son creados, de estructura básica tetrahedral y de parámetros alrededor de 1 mm/seg para QQ1.
- Las dos arcillas son no calcáreas, como todas las otras arcillas peruanas estudiadas.
- La presencia de illita, clorita y de la montmorillonita-beidellítica es identificada con ayuda de la difracción X en la arcilla Buena Pucará y Kaolinita, illita y algunas smectitas en Antayccacca.
- La asignación de sitios para el Fe^{2+} y Fe^{3+} según los parámetros Mossbauer de la literatura resultó muy infructuosa, debido principalmente a que nuestras muestras son mezclas de minerales de arcillas.
- En los procesos reductivos se presentan varias especies divalentes y los espectros son complicados. Más llamativo es el hecho que en Buena Pucará los primeros valores para el desdoblamiento cuadrupolar de las especies de Fe^{3+} son halladas tan pequeñas como en el caso de las muestras no-tratadas. Y el incremento de QQ1 no puede, en el caso de las muestras reducidas-oxidadas, provenir de la dehidroxiliación, ya que esta ocurrió en el tratamien

to reductivo a 800°C por 3h. Esto mismo puede inferirse del hecho que no hay pérdida de peso para este tratamiento. La arcilla Antayccacca exhibe los normales valores altos de los DC, sin la presencia de Fe^{3+} después de la reducción.

- Una oxidación-reducción-oxidación produce ligeras variaciones alrededor de 1 mm/s para Fe^{3+} en sitios tetrahedrales. Posiblemente los parámetros de la mullita, cristobalita ó espinela. Tales fases de altas temperaturas solo fue observada en Antayccacca, mientras que ningún cambio premanente fue inducido por el tratamiento oxidativo a altas temperaturas en Buena Pucará. Para esta misma arcilla la reducción luego de una oxidación a 1100°C reproduce las mismas especies presentes en la sola reducción.
- En la región de altas temperaturas todas las curvas son prácticamente idénticas, indicando que la formación de Fe conteniendo silicatos no depende de los pretratamientos.
- Una comparación entre las muestras sujetas a tratamiento continuo con muestras simples esencialmente dan similares curvas de calentamiento. Las pequeñas diferencias muestran que ciertos procesos físico-químicos han ocurrido en menor grado en las muestras simples en las respectivas temperaturas.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Los resultados del presente trabajo sobre el comportamiento térmico de arcillas peruanas, son parte de un extenso estudio de cerámica precolumbina encontradas en las excavaciones de Chavín, y serán usados para efectos de comparación en la interpretación de los datos del material arqueológico. Al respecto, a continuación discutiremos en forma breve su significado.

La Espectrometría Mossbauer ha sido empleada con bastante suceso en el estudio de las técnicas de cocimiento utilizadas en la antigüedad. Los estudios sistemáticos de cocimientos por medio de la Espectrometría Mossbauer permiten describir los procesos físicos-químicos que ocurren a determinadas temperaturas. Estos rangos de temperaturas han sido determinadas para un conjunto de arcillas peruanas. Estos son generalmente muy similares pero exhiben diferencias cuantitativas dependiendo de la composición de las arcillas que reprodujeran las condiciones usadas por los alfareros precolombinos. En forma especial se ha estudiado la influencia de las condiciones reductoras durante el primer cocimiento para la determinación de las antiguas condiciones de cocimiento por recocimientos en el Laboratorio. Debido a que gran parte de la cerámica precolumbina fue cocida en ambientes reductores.

La investigación de los óxidos de Fe y de minerales conteniendo Fe en las arcillas es relativamente directa por medio del método Mossbauer. La identificación de los minerales de arcillas específicos es bastante dificultosa y solo en algunos casos posibles. Al respecto se hizo un intento de combinar los datos Mossbauer con los de la difracción de rayos X, pero indudablemente se necesita mucho más trabajo experimental. Las arcillas estudiadas contienen illita, lo que parece ser característica de las arcillas peruanas y además se sabe que esta se descompone alrededor de los 850°C en condiciones de oxidación. Se espera que el contenido de illita pueda ser correlacionado con el comportamiento térmico, deducidos de los experimentos Mossbauer. Los estudios de recocimiento consumen bastante tiempo y a veces es poco probable por la carencia de suficiente cantidad de material, por lo que se ha previsto

utilizar la difracción de rayos X y el análisis óptico de minerales en un primer examen de un gran número de muestras precolombinas, escogiendo las de mayor relevancia para un detallado estudio Mossbauer.

Los resultados del análisis por Activación de Neutrones tienen una utilidad limitada en la interpretación de las mediciones Mossbauer y nuestro interés por esta técnica está encuadrada dentro de nuestros objetivos arqueológicos. El análisis de los elementos trazas, sin embargo, es muy superior a los estudios Mossbauer en cuanto a los estudios de procedencia. De acuerdo a su origen geográfico las arcillas muestran diferentes distribuciones de los elementos trazas. En consecuencia, se espera que una clasificación de los restos de cerámica precolombina en términos de la procedencia pueda ser obtenida, utilizando los datos del análisis por activación de neutrones.