

Internet Electronic Journal*

Nanociencia et Moletrónica

Junio 2013, Vol.11, N°1, pp 2001-2018

Caracterización de arcillas de Nazca por difracción de rayos X y refinamiento estructural por el Método de Rietveld

E. L. Zeballos-Velásquez¹, M. V. Miñano¹, P. C. Melero¹, E. Tello¹,
A. L. Trujillo², M. E. Mejía²

¹Laboratorio de Cristalografía de Rayos X, Facultad de Ciencias Físicas

²Laboratorio de Archeometría, Facultad de Ciencias Físicas

Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Ap. Postal 14-0149. Lima, Perú

recibido: 16.11.12

revisado: 22.05.13

publicado: 31.07.13

Citation of the article;

E. L. Zeballos-Velásquez, M. V. Miñano, P. C. Melero, E. Tello, A. L. Trujillo, M. E. Mejía
Caracterización de arcillas de Nazca por difracción de rayos X y refinamiento estructural por el
Método de Rietveld semiconductor films, Int. Electron J. Nanoc. Moletrón, 2013, Vol. 11, N°1,
pp 2001-2018

Caracterización de arcillas de Nazca por difracción de rayos X y refinamiento estructural por el Método de Rietveld

E. L. Zeballos-Velásquez¹, M. V. Miñano¹, P. C. Melero¹, E. Tello¹,
A. L. Trujillo², M. E. Mejía²

¹Laboratorio de Cristalografía de Rayos X, Facultad de Ciencias Físicas

²Laboratorio de Arqueometría, Facultad de Ciencias Físicas

Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Ap. Postal 14-0149. Lima, Perú

recibido: 16.11.12

revisado: 22.05.13

publicado: 31.07.13

Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón., 2013, Vol.11 , N° 1, pp 2001-2018

Resumen

Muestras de arcilla de la región de Nazca utilizadas para la producción de cerámica en alfarería fueron sometidas a tratamiento térmico entre 100°C y 1200°C, a fin de evaluar los cambios estructurales producidos por la temperatura. Las muestras fueron evaluadas antes y después de cada tratamiento térmico por difracción de rayos-X y refinamiento estructural por el método de Rietveld. Fueron identificadas fases de montmorillonita-Ca, cuarzo, cristobalita, caolinita, albita, illita, orthoclasa, vermiculita, anorthita, riebeckita y hematita (esta última a 1000 °C, aproximadamente). Como resultado del refinamiento fue determinada una variación del porcentaje en peso de cada fase con el aumento de la temperatura, así como una disminución de la distancia interlamina de 1.537 nm (antes del tratamiento térmico) a 1.014 nm en la montmorillonita cálcica de muestras tratadas a 250°C, debido principalmente a la eliminación del agua contenida en la región interlamina.

Palabras clave: arcillas, difracción de rayos-X, método de Rietveld.

1. INTRODUCCIÓN

Los minerales de arcilla poseen estructura laminar, de dimensiones nanométricas, y propiedades fisico-químicas que dependen de esta estructura y de su tamaño de grano, inferior a 2 μm . Estas láminas, separadas por la región interlaminar (r.i), son formadas por el apilamiento de capas de tetraedros de Si-O y de octaedros de Al, Mg o Fe (Fig. 1). Este apilamiento puede ser de tipo T:O (una capa tetraédrica y una octaédrica), como en el caso de la caolinita, ó T:O:T (una capa octaédrica entre dos capas tetraédricas), como en el caso de la montmorillonita. La unidad estructural de estos sistemas está constituida por la lámina más la r.i, asociada al parámetro d_{001} (distancia interlaminar). En el caso de arcillas expansivas como la montmorillonita (del grupo de las esmectitas), cationes intercambiables y moléculas de agua pueden alojarse en la r.i, lo que permite el hinchamiento y la contracción debido a los cambios de humedad, produciendo una variación en la distancia interlaminar. Esto no sucede en las arcillas no-expansivas como la caolinita, puesto que la unión entre sus láminas es lo suficientemente firme que no permite la penetración de moléculas de agua en esta región.

El hinchamiento producido por la absorción de agua en la r.i depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. Cuando el catión interlaminar es el Na, las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento; esta capacidad de hinchamiento es más reducida si los cationes son de Ca o Mg [1].

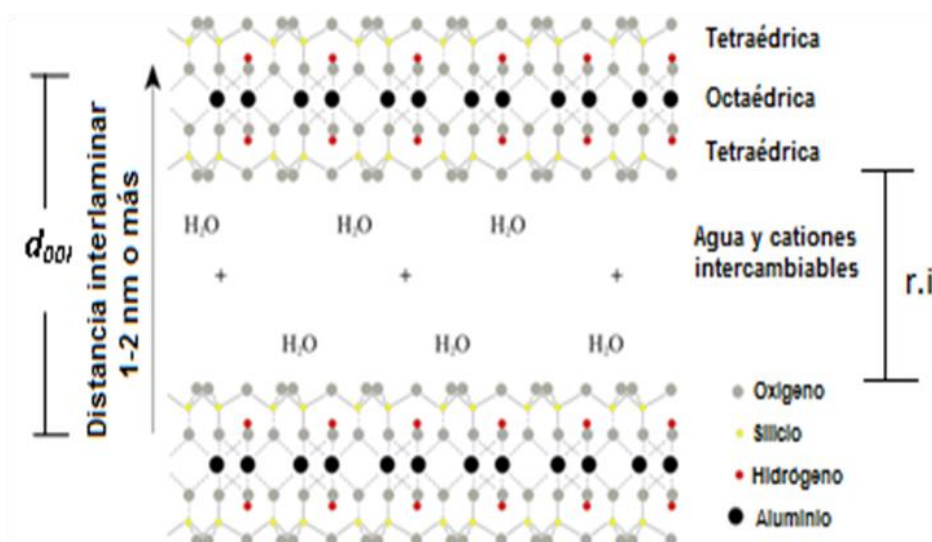


Figura 1. Unidad estructural de arcilla constituida por láminas tipo T:O:T [2], separadas por la región interlaminar (r.i).

Es conocida la influencia de la estructura de las arcillas en sus propiedades físicas, por lo que es importante determinar los cambios estructurales producidos por la

temperatura durante la cocción de estos materiales en la producción de cerámicos. Con este propósito, en el presente trabajo analizamos la estabilidad térmica de arcillas sometidas a diferentes temperaturas, a fin de establecer cualitativa y cuantitativamente los cambios estructurales producidos; particular atención merecen los cambios en la r.i. Las muestras investigadas fueron sometidas a temperaturas de 100 a 1200°C. La evolución estructural de las fases en cada muestra, como consecuencia del tratamiento térmico, fue acompañada por medidas de difracción de rayos-X (DRX) luego de cada tratamiento. El análisis cualitativo y cuantitativo de las medidas de difracción de rayos-X fue realizado por refinamiento de la estructura mediante el método de Rietveld [3], utilizando el programa TOPAS [4,5], particularmente útil para el análisis de estructuras desordenadas como en este caso. El refinamiento será mejor en tanto los valores de los índices de ajuste R_{wp} y R_{exp} sean más próximos entre sí [6]. Programas antecesores [7,8] basados en este método han sido utilizados en trabajos similares [6,9]. Resultados preliminares del presente estudio fueron presentados en eventos locales [10,11].

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras estudiadas provienen de la localidad de San Carlos, provincia de Nazca (Fig. 2), utilizadas por los artesanos de la región como materia prima para la producción de cerámicos para alfarería.



Figura 2. Ubicación de la provincia de Nazca.

(Imagen: <http://chotacesanorman.blogspot.com/2011/12/conociendo-y-valorando-los-aportes-de.html>).

Para la ubicación de la zona de extracción contamos con la colaboración de la familia Gallegos Ramirez, artesanos de la región dedicados a la reproducción de cerámica Nazca antigua, aplicando técnicas y métodos tradicionales. Una pequeña muestra de sus trabajos son presentados en la Fig. 3.

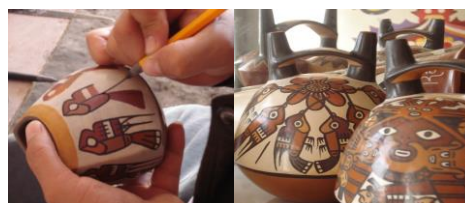


Figura 3. Reproducción de cerámica Nazca antigua por artesanos de la localidad de San Carlos (Fam. Gallegos).

La cerámica Nazca antigua se caracteriza por sus vasijas, decoradas y pintadas con diversos matices antes de la cocción (técnica de pre-cocción) (Fig. 4). Entre las formas de las vasijas está la botella asa-puente con dos vertederos, vasos ceremoniales y ollas esféricas, en cuya superficie los Nazcas representaban elementos diversos del cotidiano (flores, frutos, aves, animales e insectos) y personajes mitológicos [12].



Figura 4. Piezas de cerámica Nazca antigua.

2.1 Muestreo y preparación de la muestra

Fueron recolectados terrones de arcilla (Fig. 5); una fracción del terrón fue pulverizado y luego tamizado a $160\ \mu\text{m}$ tamaño de partícula. Para la obtención de la fracción arcillosa con tamaño de partícula $<2\ \mu\text{m}$ y la remoción de impurezas, fue aplicado el método de purificación basado en el mecanismo de sedimentación [13]. Después de 7 hrs de sedimentación, la suspensión sobrenadante fue separada por sifoneo para finalmente ser secada en una mufla a $60\ ^\circ\text{C}$; el residuo secante fue pulverizado y tamizado.

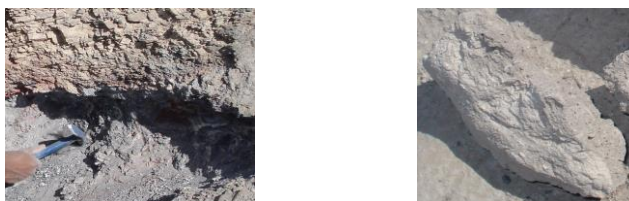


Figura 5. Recolección de muestras de arcilla de la localidad de San Carlos.

2.2 Tratamiento térmico

Fue utilizado un horno de tres etapas, Modelo PT 1600. Las muestras fueron sometidas a temperaturas desde $100\ ^\circ\text{C}$ hasta $400\ ^\circ\text{C}$ (con intervalos de $50\ ^\circ\text{C}$) y de $600\ ^\circ\text{C}$ hasta $1200\ ^\circ\text{C}$ (con intervalos de $200\ ^\circ\text{C}$), con tiempo de tratamiento de 2 hs. y velocidad de ascenso de $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, en ambiente de aire. Para cada temperatura fue usada una nueva muestra; denominamos estas muestras asociándolas a la temperatura de tratamiento (M-STT: muestra sin tratamiento térmico; M-100: muestra a $100\ ^\circ\text{C}$, etc.). Medidas de DRX fueron realizadas antes y después de cada tratamiento térmico.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Medidas de difracción de rayos-X

Fue usado un difractómetro Bruker, modelo D8-Focus, con geometría θ - 2θ y radiación de Cu (K_{α}), "slit" receptor de 0.1 mm, "slit" de divergencia de 1 mm, y "soller" de 2.5°, con detector de centelleo; fue usado un voltaje de 40 kV y corriente de 40 mA. Las medidas fueron realizadas en el intervalo de 4° a 65°, con paso de 0.02° y 4s por paso. La Fig. 6 muestra los difractogramas correspondientes a medidas antes y después de cada tratamiento térmico, hasta 400°C.

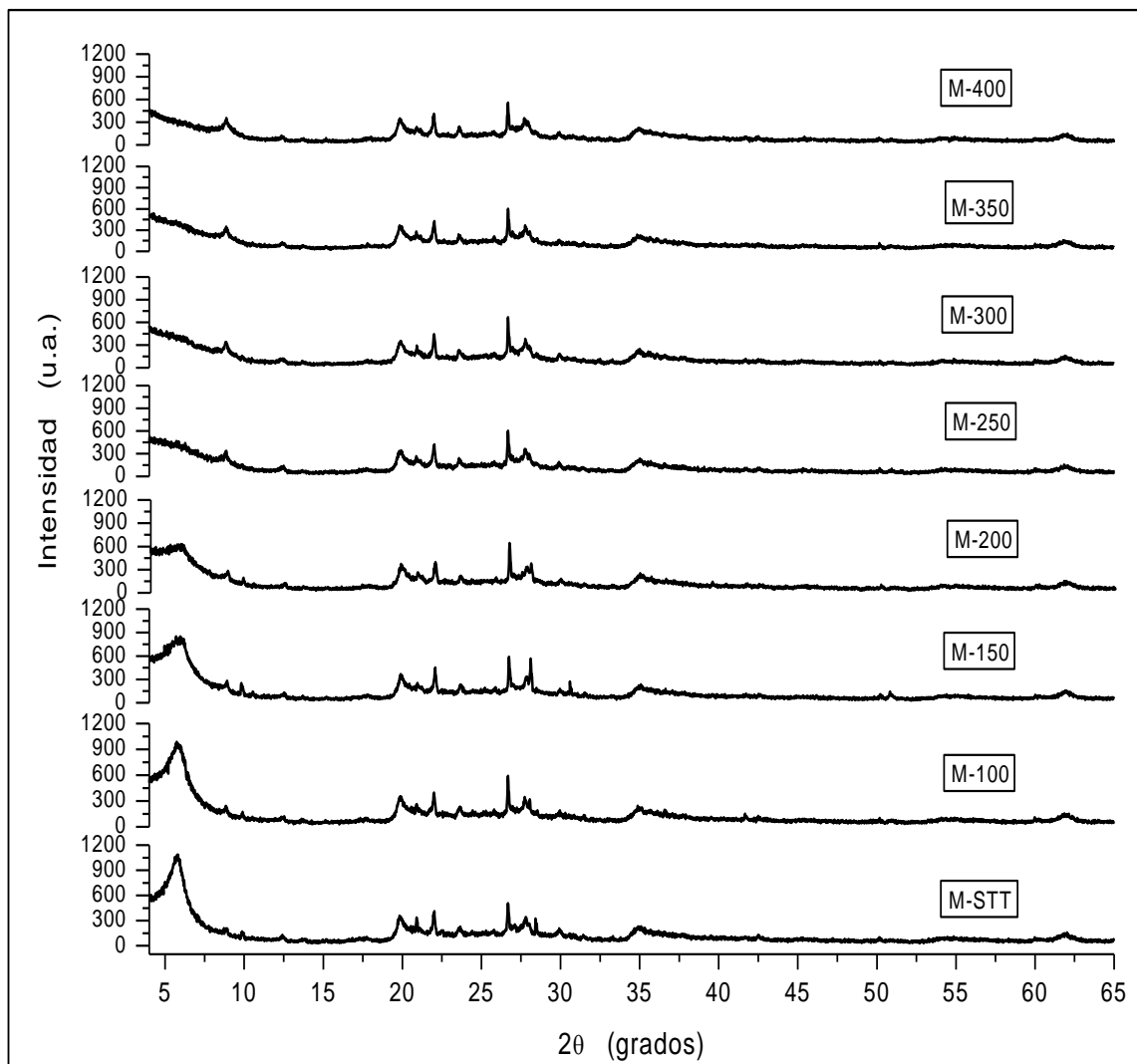


Figura 6. Difractogramas de las muestras sin tratamiento térmico y las tratadas desde 100 hasta 400°C.

Para la identificación de fases utilizamos el programa EVA de Bruker-AXS. Fue determinada la presencia de montmorillonita cálcica (montmorillonita-Ca), cuarzo,

crystalita, caolinita, albita, illita, orthoclasa, vermiculita, anorthita y riebeckita en las muestras investigadas, cuyos picos principales son señalizados en la Fig. 7. Esta identificación fue confirmada por refinamiento estructural por el método de Rietveld, como mostraremos más adelante

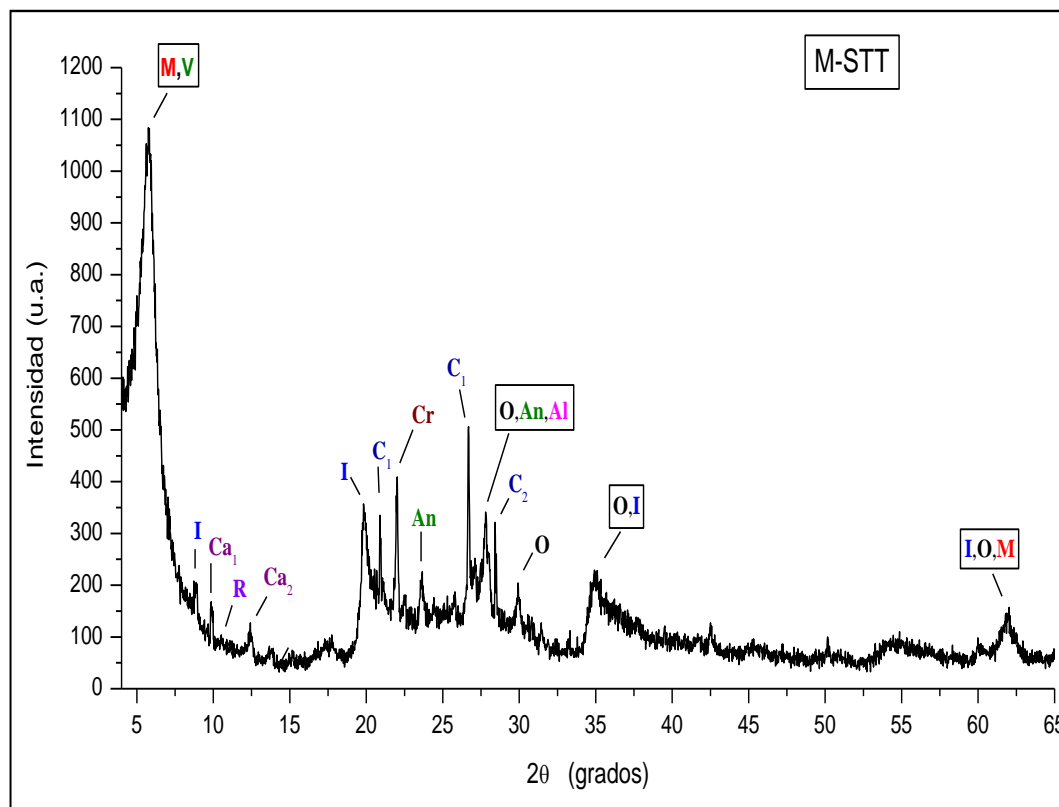


Figura 7. Picos principales de las fases identificadas [M: montmorillonita-Ca; V: vermiculita; I: illita; (Ca₁, Ca₂): caolinita; (C₁, C₂): cuarzo; Cr: cristobalita; An: anorthita; O: orthoclasa; Al: albita; R: riebeckita].

Una imagen ampliada de las medidas en el intervalo de 4° a 10° (2θ) es mostrada en la Fig. 8. Puede observarse que con el aumento de la temperatura, la intensidad del pico (001) de la montmorillonita-Ca disminuye gradualmente hasta extinguirse a 250°C, en tanto que simultáneamente su posición angular (2θ) va variando hacia ángulos ligeramente mayores, de 5.74° a 8.69°, aproximadamente. Este comportamiento es esperado en las arcillas expansivas como la montmorillonita-Ca, debido a la disminución de la distancia interlamina durante el tratamiento térmico. Una determinación cuantitativa de las variaciones de este parámetro fue realizada por modelamiento de la reflectividad, aplicando el método de Rietveld, que mostramos más adelante.

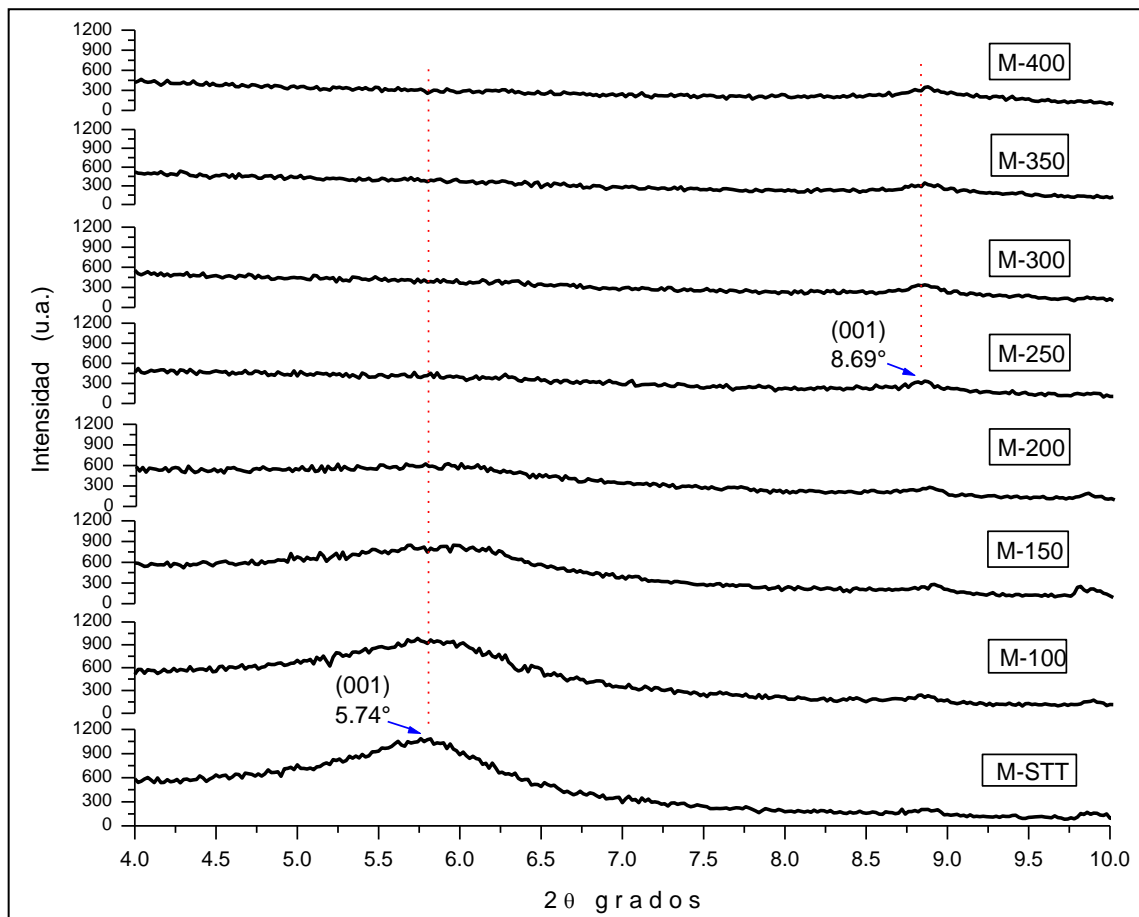


Figura 8. Desplazamiento del pico (001) de la montmorillonita-Ca hacia ángulos mayores.

La Fig. 9 presenta las medidas de muestras tratadas a temperaturas mayores, de 600 a 1200°C. En este caso, por razones de disponibilidad, fue usado un difractor Rigaku, modelo Miniflex, con geometría $\theta-2\theta$ y radiación de Cu (K_α), "slit" receptor de 0.3 mm, "slit" de divergencia variable, con detector de centelleo; fue usado un voltaje de 30 kV y corriente de 15 mA. Se observa una progresiva disminución de la intensidad de los picos de difracción de las fases arcillosas con el aumento de la temperatura, hasta colapsar a 1000°C, aproximadamente, mientras que nuevas fases cristalinas aparecen, tales como hematita.

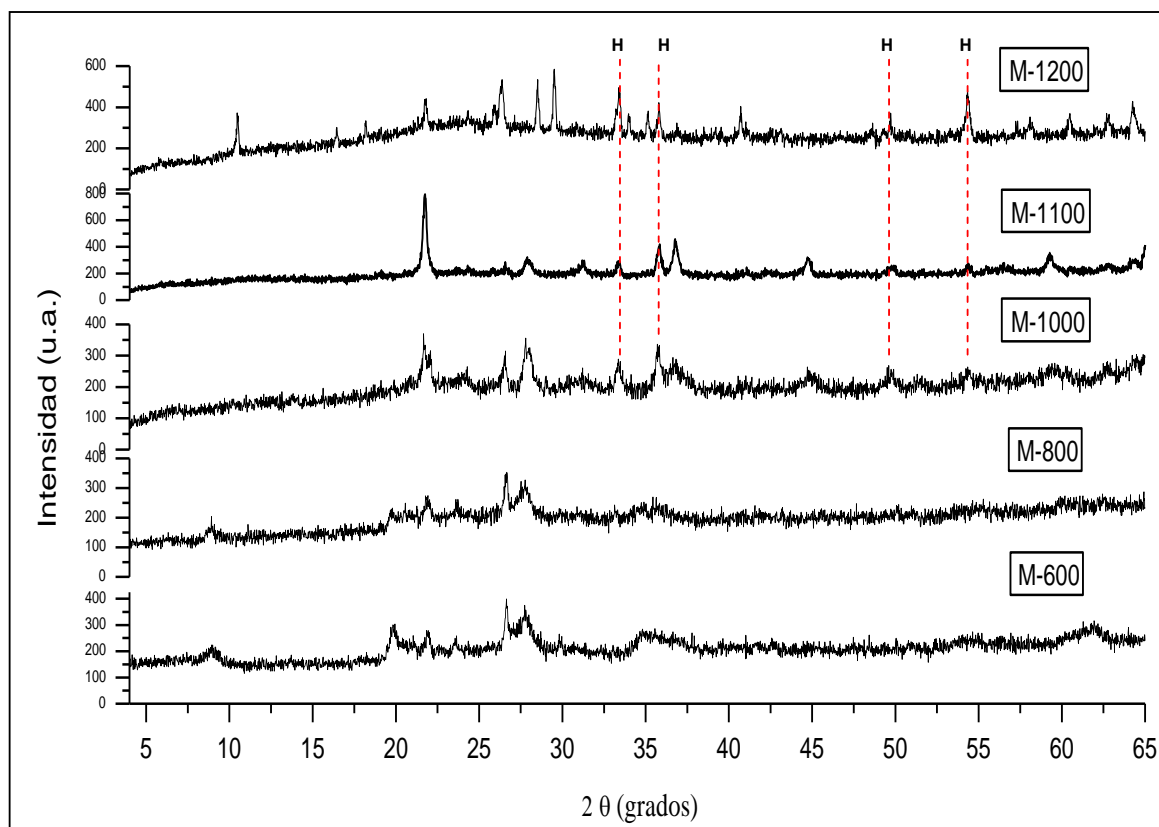


Figura 9. Difractogramas de las muestras sometidas a temperaturas de 600 a 1200°C. [H: hematita].

3.2 Refinamiento estructural y determinación cuantitativa de fases

Los cambios estructurales producidos en las muestras por el proceso térmico fueron cuantificados por refinamiento usando el programa TOPAS. Todas las fases identificadas y mostradas en la Fig. 7 fueron refinadas y determinado el porcentaje en peso de cada fase. Para el ajuste usamos la función PV-TCHZ (pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings). La Fig. 10 presenta los resultados para las muestras sometidas hasta 400°C y la Tabla I los valores de los índices de ajuste R_{wp} y R_{exp} para cada refinamiento. No fue observada orientación preferencial.

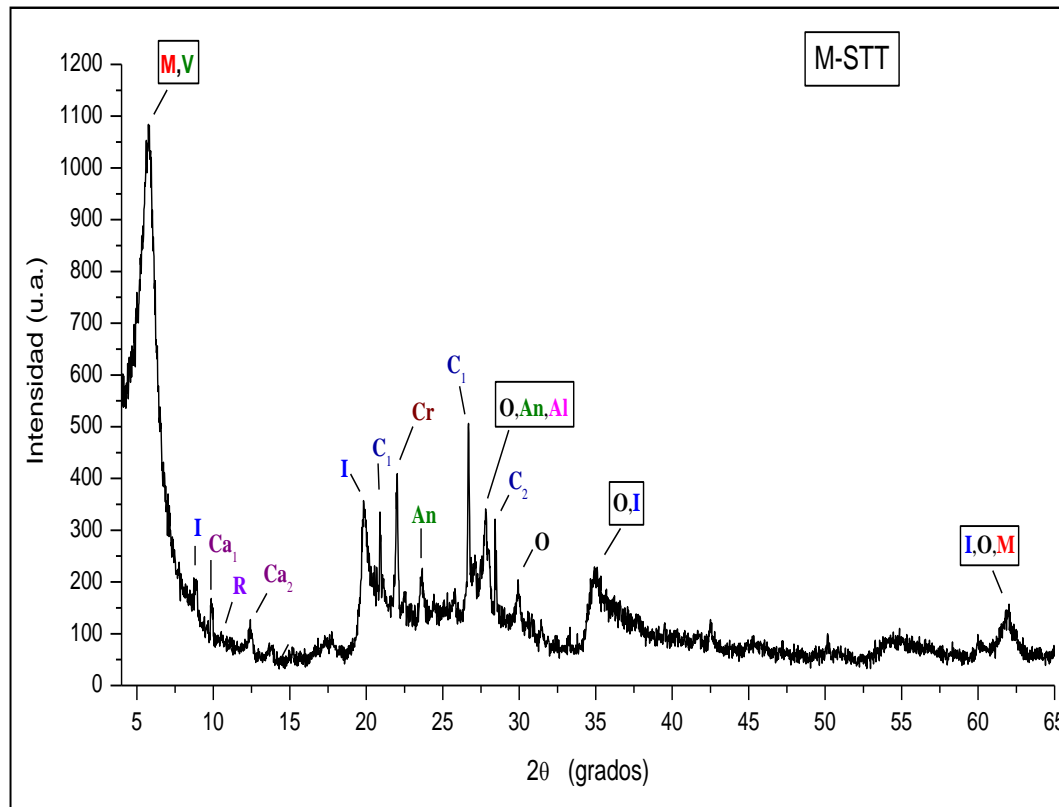


Figura 7. Picos principales de las fases identificadas [M: montmorillonita-Ca; V: vermiculita; I: illita; (Ca₁, Ca₂): caolinita; (C₁, C₂): cuarzo; Cr: cristobalita; An: anorthita; O: orthoclasa; Al: albita; R: riebeckita].

Una imagen ampliada de las medidas en el intervalo de 4° a 10° (2θ) es mostrada en la Fig. 8. Puede observarse que con el aumento de la temperatura, la intensidad del pico (001) de la montmorillonita-Ca disminuye gradualmente hasta extinguirse a 250°C, en tanto que simultáneamente su posición angular (2θ) va variando hacia ángulos ligeramente mayores, de 5.74° a 8.69°, aproximadamente. Este comportamiento es esperado en las arcillas expansivas como la montmorillonita-Ca, debido a la disminución de la distancia interlamina durante el tratamiento térmico. Una determinación cuantitativa de las variaciones de este parámetro fue realizada por modelamiento de la reflectividad, aplicando el método de Rietveld, que mostramos más adelante.

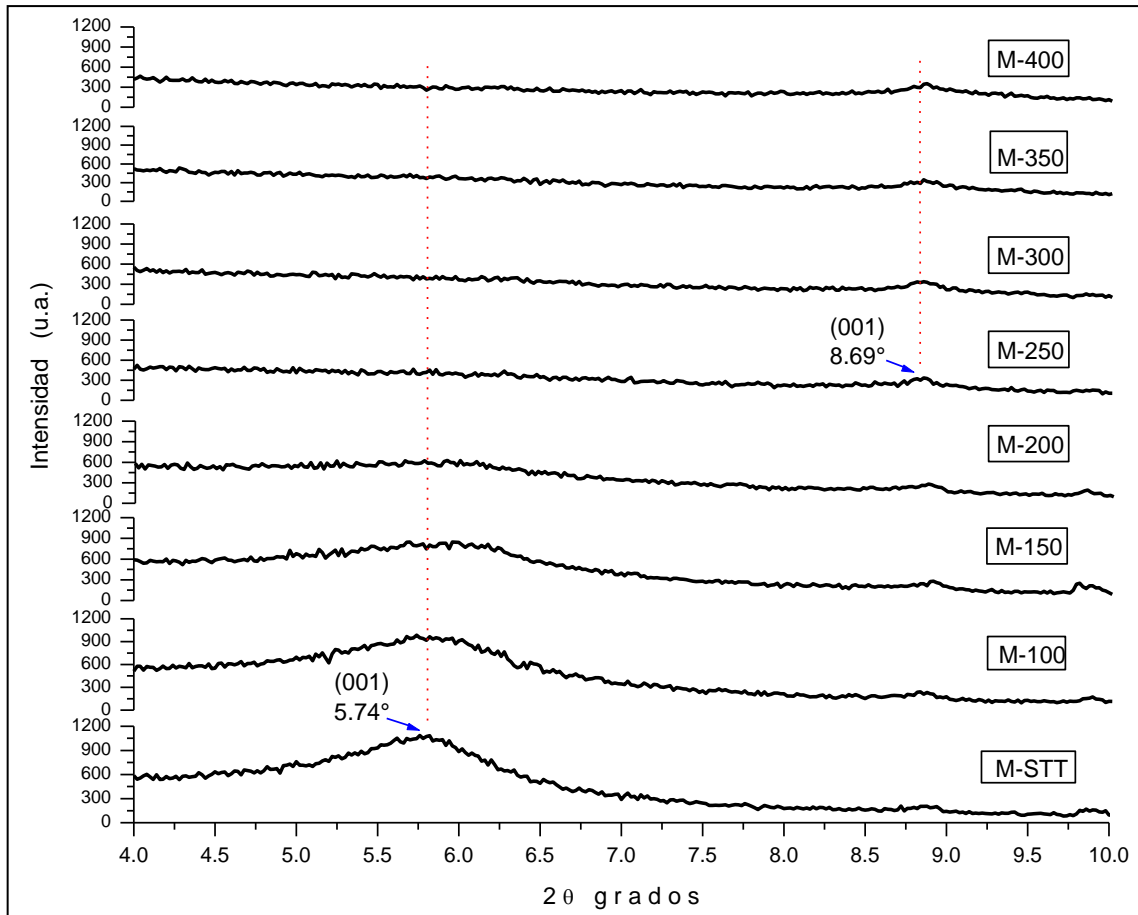


Figura 8. Desplazamiento del pico (001) de la montmorillonita-Ca hacia ángulos mayores.

La Fig. 9 presenta las medidas de muestras tratadas a temperaturas mayores, de 600 a 1200°C. En este caso, por razones de disponibilidad, fue usado un difractómetro Rigaku, modelo Miniflex, con geometría $\theta-2\theta$ y radiación de Cu (K_{α}), "slit" receptor de 0.3 mm, "slit" de divergencia variable, con detector de centelleo; fue usado un voltaje de 30 kV y corriente de 15 mA. Se observa una progresiva disminución de la intensidad de los picos de difracción de las fases arcillosas con el aumento de la temperatura, hasta colapsar a 1000°C, aproximadamente, mientras que nuevas fases cristalinas aparecen, tales como hematita.

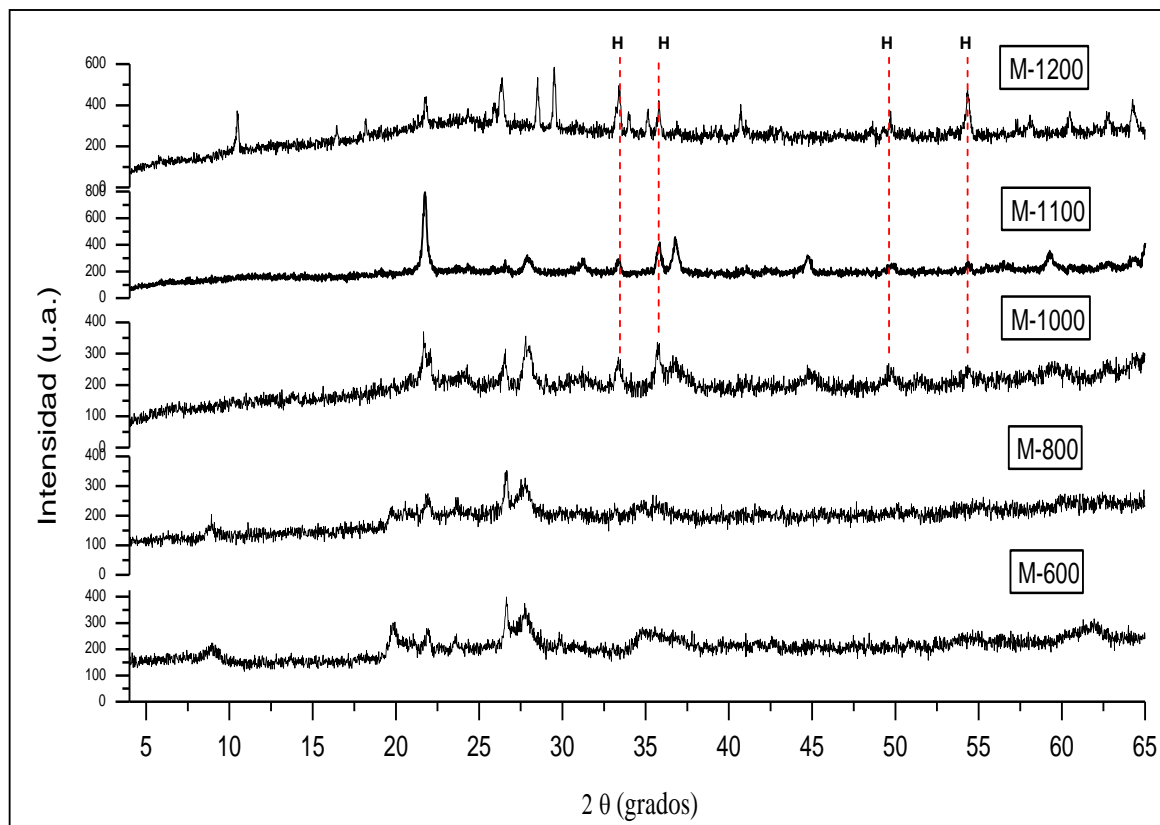


Figura 9. Difractogramas de las muestras sometidas a temperaturas de 600 a 1200°C. [H: hematita].

3.3 Refinamiento estructural y determinación cuantitativa de fases

Los cambios estructurales producidos en las muestras por el proceso térmico fueron cuantificados por refinamiento usando el programa TOPAS. Todas las fases identificadas y mostradas en la Fig. 7 fueron refinadas y determinado el porcentaje en peso de cada fase. Para el ajuste usamos la función PV-TCHZ (pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings). La Fig. 10 presenta los resultados para las muestras sometidas hasta 400°C y la Tabla I los valores de los índices de ajuste R_{wp} y R_{exp} para cada refinamiento. No fue observada orientación preferencial.

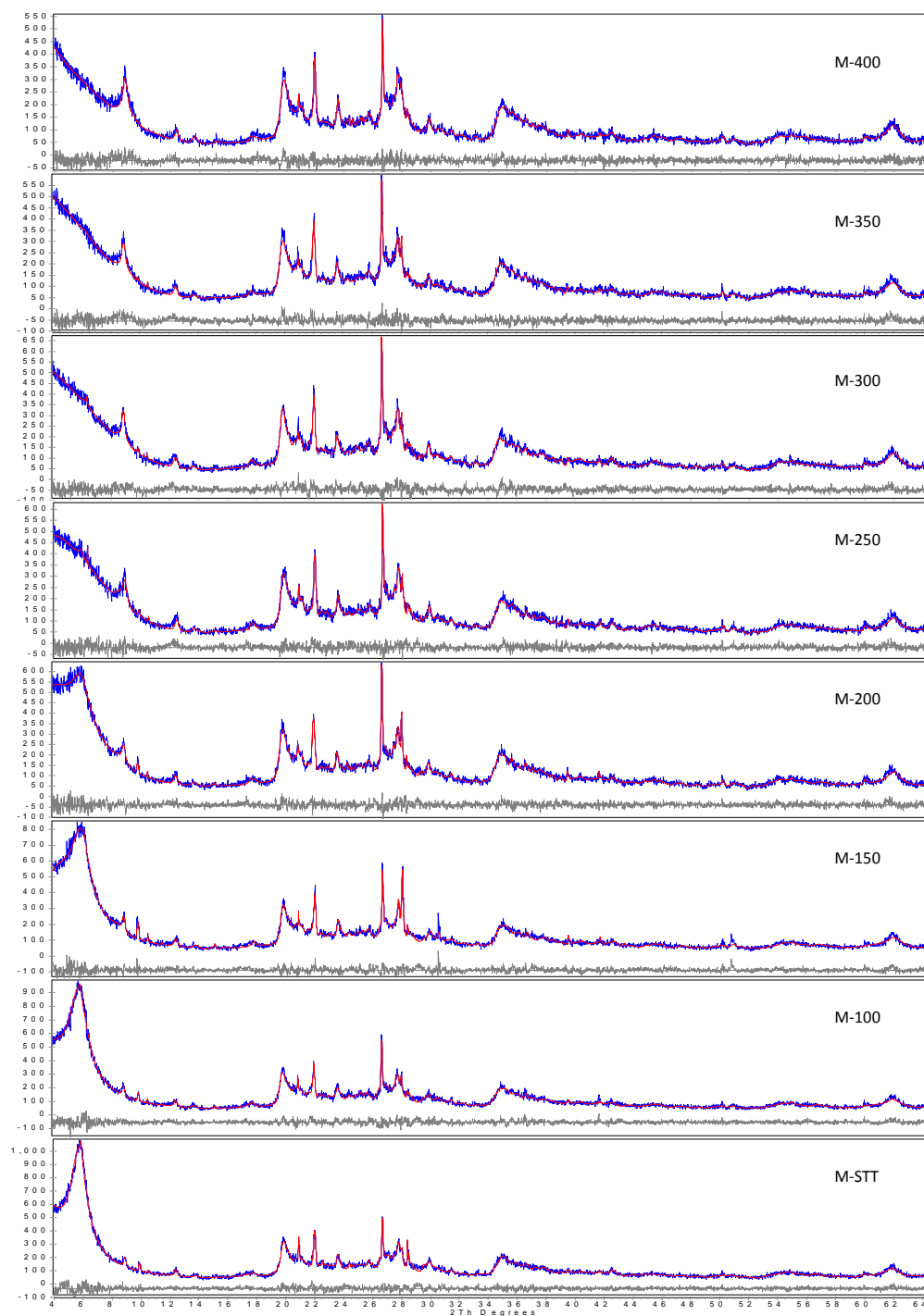


Figura 10. Refinamiento Rietveld para las muestras sometidas hasta 400°C.

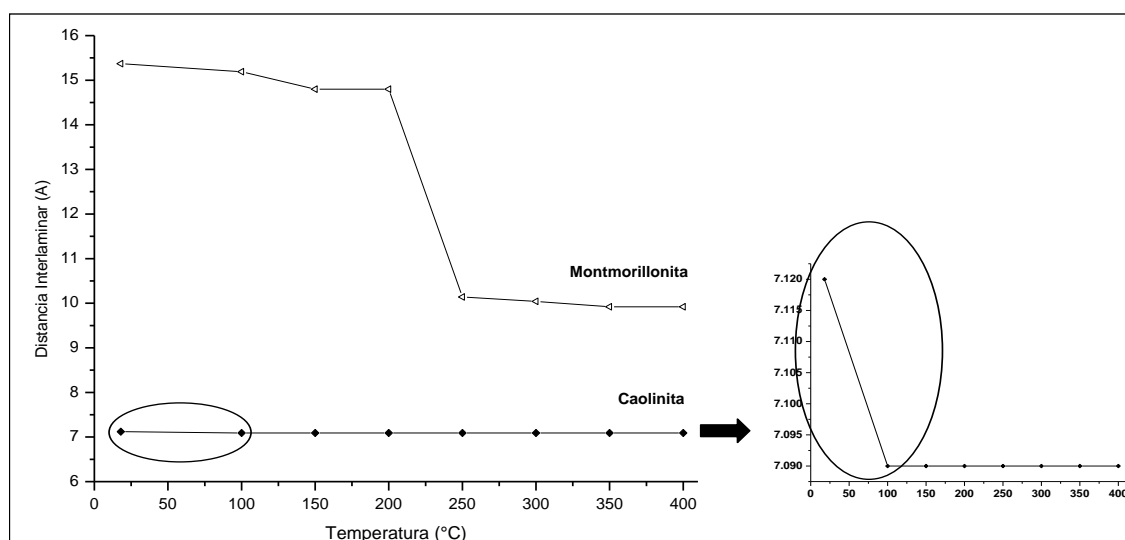
Tabla I. Índices R para las muestras sin tratamiento térmico y las tratadas hasta 400°C.

ÍNDICES DE AJUSTE	MUESTRAS							
	M-STT	M-100	M-150	M-200	M-250	M-300	M-350	M-400
R_{wp} %	10.02	10.52	10.70	9.95	10.32	10.95	10.38	10.31
R_{exp} %	8.65	8.66	8.70	8.72	9.08	9.07	9.17	9.47

variación del valor de d_{001} con el aumento de la temperatura para la montmorillonita-Ca fue determinada refinando los parámetros de la celda unitaria; los valores son mostrados en la Tabla II, donde también se incluye resultados para la caolinita; la Fig. 11 muestra gráficamente estas variaciones.

Tabla II. Valores de d_{001} (en nm) de la montmorillonita-Ca y caolinita en muestras tratadas hasta 400°C, determinados por refinamiento. (STT: sin tratamiento térmico).

FASES	STT	TEMPERATURA (°C)						
		100	150	200	250	300	350	400
Montmorillonita-Ca	1.537	1.519	1.480	1.480	1.014	1.004	0.992	0.992
Caolinita	0.712	0.709	0.709	0.709	0.709	0.709	0.709	0.709

Figura 11. Variación de d_{001} con el aumento de la temperatura en montmorillonita-Ca y caolinita.

En el caso de la montmorillonita-Ca, el valor de d_{001} (de 1.537 nm antes del tratamiento térmico) presenta una ligera disminución (<0.1 nm) con el tratamiento

hasta 200°C. En el intervalo de 200 a 250°C esta disminución es mayor (> 0.5 nm), la distancia se reduce a 1.014 nm; este comportamiento es debido a la eliminación del agua contenida entre las láminas. Siendo el tamaño de una molécula de agua alrededor de 0.202 nm, se puede esperar que una disminución de d_{001} mayor a ese valor podría deberse a que esta especie está siendo removida. La literatura señala que las montmorillonitas cálcicas con distancias interlaminares en torno de 1.5 nm tienen una doble capa de agua en la r.i [14]. Cuando se calienta la montmorillonita-Ca y se logran temperaturas menores a 200 °C, el agua que pierde proviene mayormente de su superficie y poros; a temperaturas mayores, el agua removida es aquella localizada en la r.i. Por ello, asumimos que la disminución de d_{001} de aproximadamente 0.5 nm entre 200 °C y 250 °C sea debido a la remoción de las dos capas de agua que ocupaban esta región.

A diferencia de la montmorillonita-Ca, la caolinita presenta sólo una ligera disminución (<0.1 nm) en su distancia interlaminar al aumentar la temperatura, provocada por la eliminación del agua superficial y de los poros, mas no de la r.i, ya que esta estructura no aloja agua en esta región.

La Tabla III presenta los porcentajes en peso de las fases correspondientes a la muestra sin tratamiento térmico y a aquellas tratadas desde 100 hasta 400°C. Observamos un mayor porcentaje de montmorillonita-Ca que de caolinita; con el aumento de la temperatura, este porcentaje decae progresivamente para ambas fases en todas las muestras. Hasta 250°C, este decaimiento es más drástico para la montmorillonita-Ca que para la caolinita, atenuándose a temperaturas mayores. Ambas estructuras colapsan a 1000°C; los difractogramas (Fig. 9) no registran picos de difracción para estas fases a partir de esta temperatura.

Tabla III. Porcentajes en peso de las fases correspondientes a las muestras sin tratamiento térmico y las tratadas térmicamente, determinados por refinamiento.

FASES	STT	TEMPERATURA (°C)						
		100	150	200	250	300	350	400
Montmorillonita-Ca	23.69	18.25	12.00	7.04	1.64	1.53	1.52	1.52
Caolinita ₁	4.45	4.44	4.43	4.31	4.28	4.08	4.27	4.18
Caolinita ₂	0.44	0.48	0.77	0.40	0.22	0.20	0.16	0.08
Cuarzo ₁	2.65	2.34	2.13	3.50	3.76	4.03	4.04	4.18
Cuarzo ₂	0.39	0.30	0.58	0.46	0.34	0.28	0.24	0.23
Cristobalita	3.08	2.88	2.14	1.00	1.39	1.82	2.97	2.44
Albita	1.63	3.13	8.30	7.24	4.91	4.67	5.23	5.00
Illita	26.60	34.53	38.53	47.57	51.05	51.10	47.16	45.31
Orthoclasa	26.39	20.93	21.57	22.45	25.77	25.64	28.71	28.81
Vermiculita	1.31	0.78	0.42	0.20	0.18	0.20	--	--
Anorthita	8.99	11.74	7.84	5.11	5.88	5.84	4.99	8.25
Riebeckita	0.37	0.21	1.29	0.73	0.59	0.59	0.70	--

4. CONCLUSIONES

Las medidas de DRX de la muestras reportaron la presencia de montmorillonita-Ca, cuarzo, cristobalita, caolinita, albita, illita, orthoclasa, vermiculita, anorthita, riebeckita y hematita; esta última fue identificada a partir de 1000°C de tratamiento. El

tratamiento térmico produjo transformaciones estructurales en las muestras; estos cambios fueron determinados cuantitativamente por refinamiento usando el método de Rietveld.

Fue reportada una disminución del porcentaje en peso de la fracción arcillosa con el aumento de la temperatura, así como una disminución progresiva de la distancia interlamilar de la montmorillonita-Ca: de 1.537 nm (temperatura ambiente) a 1.014 nm (250°C), debido a la eliminación del agua superficial y de los poros, pero principalmente de la contenida en la región interlamilar. En el caso de la caolinita, el agua removida de la superficie y de los poros provoca una leve disminución de la distancia.

A 1000 °C los difractogramas presentan el colapso de las fases de arcilla y la presencia de óxidos de hierro, identificándose hematita, cuya cristalización aumenta a temperaturas mayores.

AGRADECIMIENTOS

Nuestro agradecimiento a la familia Gallegos Ramirez, artesanos de la localidad de San Carlos (Nazca), por su colaboración con el muestreo y por sus valiosos testimonios, fuentes importantes para el presente estudio. Asimismo, nuestro reconocimiento al Dr. Carlos de Oliveira Paiva, de la Universidade Estadual Paulista (Brasil) por su importante colaboración en la revisión del trabajo. Agradecemos también al Vice-Rectorado de Investigación de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el apoyo financiero.

Referencias

- [1] Moore, D.M., X-Ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals, Oxford University Press, 1997.
- [2] Wikimedia Commons.
<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/0c/Montmorillonite-en.svg/800px->
Accesado en Febrero de 2012.
- [3] Young R.A., The Rietveld Method, International Union Crystallography, Oxford University Press, New York, 1993.
- [4] TOPAS User's Manual, BRUKER AXS GmbH, Karlsruhe, West Germany.
- [5] DIFFRACplus. TOPAS/TOPAS R/TOPAS P. Version 3.0. Technical Reference, BRUKER AXS GmbH, Karlsruhe, West Germany.
- [6] Bonetto, R. D., Zalba, P. E., Conconi, M. S., Manassero, M., Revista Geológica de Chile, v. 30, n. 1, pp. 103-115, 2003.
- [7] Young, R.A., Larson A.C. and Paiva-Santos, C.O., User's Guide to Program DBWS-9807a for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns with a 'PC' and various other Computer,. School of Physics Georgia Institute of Technology Atlanta, GA 30332, 1999.
- [8] Rodríguez-Carvajal, J., FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Abstracts, p. 127, Toulouse, 1990.

- [9] Bish, D. L., Studies of Clays and Clay Minerals using X-Ray Powder Diffraction and the Rietveld Method, Clay Minerals Society. Short Course on Computer Applications in Clay Mineralogy, 1993.
- [10] Zeballos-Velásquez, E.L., Mejía, M., Trujillo, A., Montalvo, R., Yactayo, G., Estudio de la estabilidad térmica de arcillas por Difracción de rayos-X y refinamiento Rietveld, II Congreso Latinoamericano de Arqueometría, Oct. 2009.
- [11] Zeballos-Velásquez, E.L., Mejía, M., Trujillo, A.; Montalvo, R., Yactayo, G., Análisis del efecto térmico en arcillas por Difracción de Rayos-X y Refinamiento Rietveld: determinación cuantitativa de fases, Encuentro Científico Internacional 2009 de invierno. ECI-2009i, Ag. 2009.
- [12] Cultura Nazca: Historia, <http://www.lahistoriadelperu.com/2010/05/cultura-nazca.html>.
Accesado en Febrero de 2012.
- [13] Bravo, J.; Cerón, M.; Fabián, J.; Mejía, M.; Huaypar, Y.; Trujillo, A. Manual de procedimientos de ensayos de Laboratorio, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima-Perú, 2003.
- [14] Odriozola, G. y Aguilar, J. J. Chem. Phys. **123**, 174708, 2005.

