

ANÁLISIS MINERALÓGICO CUANTITATIVO DE CERÁMICAS ARQUEOLÓGICAS POR EL MÉTODO RIETVELD

Ángel J. Polvorinos del Río⁽¹⁾, M. Auxiliadora Gómez Morón⁽¹⁾ y Ángel Justo Erbez⁽²⁾

Resumen

La abundancia de fases cristalinas en mezclas es a menudo de difícil cuantificación utilizando métodos convencionales de difracción de rayos X, siendo aún más complicado en el análisis de cerámicas debido a la contribución de la fase no cristalina que se produce durante la cocción cerámica.

El método Rietveld de refinamiento estructural permite abordar de forma satisfactoria el análisis cuantitativo de mezclas y se ha aplicado al análisis cuantitativo de las fases minerales y vítreas de un conjunto de cerámicas arqueológicas.

Se han cuantificado las fases cristalinas y amorfas en dos conjuntos de cerámicas y se han contrastado con su composición química determinada por absorción atómica y fluorescencia de rayos X.

Palabras clave: Rietveld, análisis cuantitativo, difracción, rayos X, amorfos.

1. INTRODUCCIÓN

La cerámica es, por su abundancia y conservación, la fuente más importante de información para interpretar el nivel tecnológico, de producción y de intercambios entre culturas en la antigüedad.

Cualquier cerámica incluye un conjunto de fases minerales heredadas de la arcilla original que se utilizó para la fabricación del objeto arqueológico, así como los productos generados por las transformaciones que en estado sólido se producen durante la cocción. Entre las transformaciones producidas cabe destacar la descomposición de

⁽¹⁾ Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla. C/ Prof. García González, s/n. 41012 Sevilla. E-mail: polvorin@cica.es.

⁽²⁾ Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. C.S.I.C.-U.N.S.E. Avda. Américo Vespucio, s/n. 41092 Sevilla.

fases cristalinas, la formación de otras nuevas fases cristalinas y no cristalinas y de modificaciones cristalográficas más o menos importantes.

La abundancia de fases minerales en muestras cerámicas es a menudo de difícil cuantificación utilizando métodos convencionales tales como los de difracción de rayos X, microscopía óptica de luz transmitida o análisis químico total, si bien es una información muy importante para avanzar en la clasificación e interpretación arqueométrica de estos materiales.

El método de polvo de difracción de rayos X es el método más utilizado para la identificación y probablemente el método más eficaz para obtener información cuantitativa de mezclas con componentes múltiples.

Los diversos métodos desarrollados para el análisis cuantitativo por difracción de rayos X en general se basan en la utilización de la intensidad integrada de una serie de reflexiones de cada fase y su comparación con patrones [1 y 2]. Las mayores dificultades para aplicar estos métodos se deben tanto a la medida de la intensidad integrada, ya que en diagramas complejos se dificulta por las superposiciones de reflexiones, como a la necesidad de que los minerales utilizados como patrones deben ser casi idénticos a los de las muestras a analizar, con el objeto de evitar errores inducidos por efectos tales como el tamaño de partícula, el grado de cristalinidad de las fases, orientaciones preferenciales, presencia de fases amorfas, etcétera.

El método Rietveld [4 y 5], inicialmente desarrollado para el refinamiento estructural de fases aisladas [3], permite abordar de forma satisfactoria el análisis cuantitativo de mezclas con múltiples componentes.

El método Rietveld se basa en reproducir el diagrama experimental de rayos X refinando los parámetros estructurales e instrumentales que producen el mejor ajuste. Como el procedimiento utiliza el diagrama de difracción completo para realizar el ajuste, se incluyen de forma explícita todas las reflexiones de todas las fases, evitándose los problemas de superposición de líneas y reduciéndose la influencia de los efectos de extinción primaria.

El método implementa el ajuste por mínimos cuadrados entre el diagrama de rayos X obtenido por conteo a pasos (*step scan*) y un modelo simulado a partir de los parámetros estructurales de cada fase (posiciones atómicas, ocupaciones y los parámetros de la celdas), así como otros parámetros de la función del perfil de difracción y del fondo.

Todos los parámetros estructurales, del perfil de difracción y del fondo pueden ser refinados de forma secuencial y obtener información precisa sobre la composición química de cada fase, cristalinidad, tamaño de celda, etc. La incorporación de algoritmos para ajustar el efecto de orientaciones preferenciales, extinciones y microabsorción en los programas de análisis Rietveld permiten su corrección.

El factor de escala de cada fase cristalina es un parámetro refinable y que permite determinar su abundancia. La adición de un patrón interno permite calcular el tanto por ciento de la fase amorfa de una mezcla por diferencia.

En este trabajo se ha aplicado el método Rietveld para la cuantificación de las fases cristalinas y amorfas en dos conjuntos de cerámicas de interés arqueológico. El análisis estadístico de los datos de composición modal obtenidos en cada grupo son analizados y contrastados con la composición química total de las muestras obtenidas por absorción atómica y fluorescencia de rayos X.

2. METODOLOGÍA

La metodología del refinamiento estructural Rietveld [5, 6 y 7] en la práctica implica el ajuste del diagrama de difracción experimental completo con un modelo calculado de perfil y fondo. Implementa el método de ajuste por mínimos cuadrados para reproducir los diagramas de rayos X obtenidos por conteo a pasos (*step scan*) en formato digital.

Se trata de hacer mínima la diferencia S_i entre el diagrama experimental de rayos X (y_i) y un modelo calculado (y_{ci}). y_i es la intensidad observada del paso i , y_{ci} es la intensidad calculada para el paso i , $w_i = 1/y_i$.

$$S_i = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

El análisis modal o cuantitativo de fases por el método de Rietveld [6] se basa en la ecuación:

$$W_p = S_p (Z M V)_p / \sum_{i=1}^n S_i (Z M V)_i$$

siendo n el conjunto de las fases y W_p el peso relativo de cada fase p y Z , M y V el número de unidades fórmula por celda, la masa de la unidad fórmula y el volumen de la celda respectivamente. El factor de escala correspondiente S se determina durante el refinamiento.

La adición de un patrón interno para el análisis cuantitativo nos permite fijar su peso W , y deducir el de las demás fases por:

$$W_p = W_s S_p (Z M V)_p / S_s (Z M V)_s$$

La diferencia entre la suma de los porcentajes de los pesos determinados para todas las fases cristalinas y el 100% es una estimación del porcentaje de amorfos de la muestra.

3. MATERIALES ESTUDIADOS

Se han seleccionado dos conjuntos de muestras, unas características de cerámicas elaboradas con arcillas que incorporan carbonatos y otras de composición fundamen-

talmente cuarzo-feldespática. En el primer grupo se incluyen ocho muestras cuya sig-natura comienza por ST, cuyo estudio arqueométrico previo indicó la presencia de abundante calcita en su composición mineralógica con la presencia más o menos im-portante de fases de alta temperatura tipo gehlenita y diópsido. La composición quí-mica de los elementos mayoritarios de estas muestras se ha determinado por absor-ción atómica.

El segundo grupo de muestras estudiadas incluye nueve muestras de mineralogía que incluye mayoritariamente cuarzo, feldespato y/o plagioclasa, así como restos va-riables de filosilicatos. La signatura de estas muestras es D y corresponden a cerámi-cas de un mismo entorno arqueológico perteneciente al calcolítico del SO español. De estas muestras se ha realizado su análisis por fluorescencia de rayos X en un equipo Philips utilizando una perla fundida.

Tras la adición de Si como patrón interno a todas las muestras, los diagramas de difracción de las cerámicas ST se recogieron en un equipo Philips con un controlador PW1710, utilizando un tubo de Cu con rendijas Soller en la posición de los rayos in-cidentes y difractados. Los datos de difracción de las cerámicas D se obtuvieron en un equipo Siemens D5000 con una configuración similar (tabla 1).

Los datos se recogieron por conteo a pasos en el rango de 2θ entre 10° a 70° con un intervalo angular de $0,02^\circ$ de 2θ y un tiempo de contaje de 10 s.

4. REFINAMIENTO DE RIETVELD Y CONCLUSIONES

Tras la identificación cualitativa de las fases de cada muestra, los diagramas de ra-yos X se analizaron con el programa GSAS [8] y se ha utilizado la función pseudo-Voigt de Thompson, Cox y Hastings [7] modificada para modelizar el perfil de las lí-neas de difracción.

Tabla 1. Características de los equipos.

Equipo	Difractómetro Philips 1130/90	Difractómetro Siemens D5000
Radiación	K_α Cu	K_α Cu
Monocromador	No	No
Rendijas de divergencia	1°	1°
Rendijas antidispersión		1°
Rendijas receptoras	0,2 mm	
Rendijas Soller	Primaria y secundaria	Primaria y secundaria
Ángulos de barrido	10-70	10-70
Paso de contaje	$0,02^\circ$	$0,02^\circ$
Tiempo de medida	10 s	10 s

En el refinamiento de cada muestra se han incluido el parámetro de ajuste de cero, el desplazamiento de la muestra, el ajuste del fondo, los parámetros reticulares de to-das las fases excepto el patrón interno, así como los de la función del perfil de cada fase. Otros parámetros estructurales tales como las posiciones atómicas y factores de ocupación se ajustaron en algunas muestras. La utilización de un patrón interno de Si de calidad estructural no contrastada ha requerido el ajuste de los parámetros del per-fil de cada fase para alcanzar un nivel de refinamiento aceptable (tablas 2 y 3).

Se constata que en todas las cerámicas la fase cristalina mayoritaria es el cuarzo y la fase amorfa representa el mayor porcentaje de la pasta cerámica. En los dos con-juntos de cerámicas se observa que la abundancia de fase amorfa está relacionada con el contenido en Al, es decir con la abundancia en filosilicatos de la arcilla utilizada (figura 1).

Los diagramas de rayos X analizados presentan los inconvenientes de la relativa-mente baja intensidad de rayos dispersos por las fases cristalinas minoritarias, así como la superposición de las líneas K lo que dificulta su refinamiento. Esto se manifiesta

Tabla 2a. Análisis químico de las muestras D y E.

Mues.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
D84	60,9	17,7	9,6	0,12	2,3	3,5	1,62	2,55	1,88	0,57
D85	78,1	11,9	4,3	0,05	1,03	1,8	0,62	2,10	0,71	0,17
D113	79,8	12,1	4,2	0,06	0,90	1,1	0,33	2,02	0,61	0,08
D115	79,4	12,0	3,7	0,02	0,77	1,1	0,37	1,90	0,41	0,07
E101	72,0	15,6	4,4	0,04	1,17	1,2	0,49	4,75	0,36	0,12
E102	66,5	9,42	3,7	0,06	1,60	16,2	0,42	1,95	0,68	0,14
E154	70,5	15,5	4,3	0,06	1,71	2,08	1,47	4,28	0,52	0,22
E156	71,0	17,1	2,6	0,02	1,20	1,56	0,68	4,63	0,42	0,24
E291	74,5	14,4	6,0	0,04	1,09	1,36	0,35	2,01	0,77	0,32

Tabla 2b. Análisis mineralógico de las muestras D y E.

Muestra	Qz.	Alb.	Mosc.	Fdp.	Cc.	Amr.	WRp	Rp
D84	17,2	2,8	1,63			78,3	8,29	6,3
D85	48,8	<1				50,2	14,76	10,4
D113	61,8					38,1	18,1	13,1
D115	63,9					36,0	16,4	12,3
E101	29,3					70,6	20,6	13,5
E102	43,4				6,9	49,6	20,6	15,6
E154	29,6			5,12		65,1	20,5	14,8
E156	29,7			13,6		56,6	27,4	20,8
E291	34,5					65,4	11,1	7,6

Tabla 3a. Análisis químico de las muestras ST.

Muestra	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
ST3491	13,21	4,16	1,93	,52	12,49	2,22	,52	,04
ST4099	11,48	3,22	1,95	,92	12,75	2,83	,20	,03
ST3522	12,69	4,17	1,93	,65	13,07	2,11	,75	,04
ST2723	11,98	3,96	1,97	,93	14,27	3,34	,64	,04
ST2571	14,76	4,32	3,88	1,05	10,38	2,70	,83	,11
ST5281	11,48	3,08	1,62	,79	10,56	3,07	,47	,04
ST5017	13,94	4,02	4,50	,65	10,73	3,62	,78	,12
ST5544	13,07	3,25	1,96	,66	6,91	3,09	,53	,03

Tabla 3b. Análisis mineralógico de las muestras ST.

Muestra	Qz.	Cc.	Alb.	Gelh.	Diop.	Amorfos	wRp	Rp
ST3491	33,72	1,95	1,57	< 1	1,54	60,64	19,0	14,8
ST4099	42,43	4,87				52,69	18,2	14,3
ST3522	34,70	2,00	5,94	< 1	2,36	53,80	17,9	13,9
ST2723	47,48	1,33	1,07			50,09	16,8	13,6
ST2571	30,78	2,20	2,95			64,03	19,0	14,5
ST5281	52,20	5,44				42,30	25,2	18,1
ST5017	39,80		4,77			55,41	15,3	11,8
ST5544	47,05		2,01			50,93	19,5	15,2

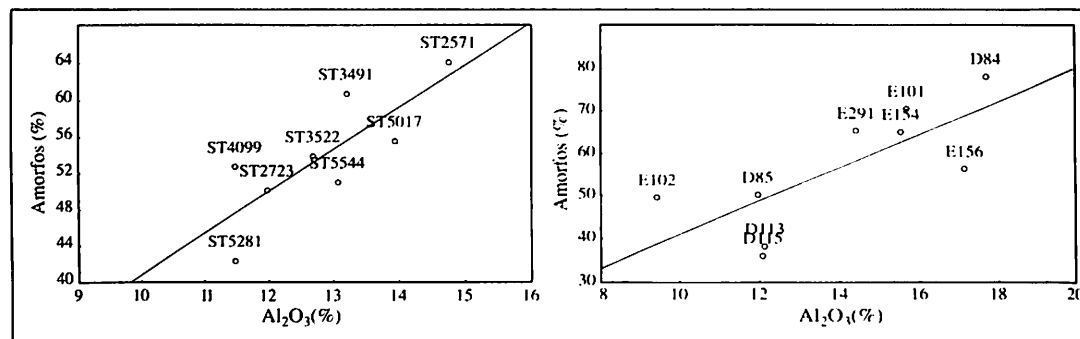


Figura 1.

en los parámetros de ajuste de cada diagrama que se sitúan en el rango $R_p = 8,5- 27\%$ y $R_{wp} = 6-21\%$, lo que refleja la dificultad de ajuste de modelos adecuados de la función perfil.

Si bien, el refinamiento Rietveld de los diagramas de rayos X de las cerámicas arqueológicas estudiadas ha permitido estimar la abundancia de las fases cristalinas, así

como el porcentaje de amorfos producidos durante la cocción, la utilización de fuentes monocromáticas de rayos X con tiempos de contaje elevados, o alternativamente de otras radiaciones permitirían mejorar los parámetros de ajuste.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Klug, H.P. y Alexander, L.E., 1974, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley, New York.
- [2] Snyder, R. and Bish, D.L., 1989, Quantitative Analysis, *Min. Soc. Am. Rev. Miner.* vol. 20, 101-144.
- [3] Young, R.A. (edt.), 1993, *The Rietveld Method. International Union of Crystallography*, Oxford Univ. Press. Oxford.
- [4] Rietveld, H., 1967, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallographica* 2, 151-152.
- [5] Rietveld, H., 1969, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography* 2, 65-71.
- [6] Hill, R.J. y Howard, C.J., 1987, *Journal of Applied Crystallography*, 20, 46-74.
- [7] Hill, R.C., 1993, *The Rietveld Method* (edt: Young, R.A.), International Union of Crystallography, Oxford Univ. Press. Oxford.
- [8] G.S.A.S. General Structure Analysis System. Larson, A.C. y von Dreele, R.B. LANSCE, MS-H185. Los Alamos National Laboratory. NM 87545.