



CARACTERÍSTICAS DE CUARZOS

Fernández B., Fernández A. y Rodríguez M.

Universidad de Panamá, Centro de Investigaciones con Técnicas Nucleares

RESUMEN

La datación de cerámicas arqueológicas por la técnica de grano fino, utiliza el cuarzo con ese propósito. Las cerámicas panameñas contienen cuarzo continental de origen geológico reciente, ya que nuestra región estaba inmersa en el mar hasta el final de la era secundaria (final del cretáceo, 65 millones de años) y surgió con la caída del meteorito sobre la península de Yucatán, con un alto volcanismo. Sin embargo, la técnica de datación por grano fino se puso a punto con cerámicas de cuarzo de épocas geológicas anteriores. Con propósitos de caracterización, se programó un estudio sistemático de cuarzos recientes versus cuarzos geológicamente viejos. Dentro de ese programa se seleccionaron, por exoscopia, dos tipos extremos representativos de la gama de cuarzos. Uno de edad geológica avanzada, de baja cristalización y bastante meteorizado, llamado europeo por el lugar de colecta. El otro de edad geológica reciente, bien cristalizado, con poca meteorización, llamado panameño. En este trabajo se reportan los resultados de esta primera caracterización. Por MEB, los granos del cuarzo europeo manifiestan mayor desgaste de los bordes e irregularidades en la superficie típico de la edad avanzada. Por ATD, se encuentra la transición característica de la estructura alfa a la estructura beta y constató la mayor cristalinidad en el panameño que en el europeo. ATD y MET indican un cuarzo europeo muy fragmentado en su interior. Además, MET mostró muchas dislocaciones, hendiduras, una gran cantidad de burbujas de agua y las señas típicas (maclas) del sometimiento a grandes presiones en el cuarzo europeo, las cuales están ligadas a la presencia de H_2O_4 . El cuarzo panameño solo desplegó, y en un número muy reducido, las burbujas de agua al ser calentado a $700\text{ }^\circ\text{C}$ y no mostró las maclas de las presiones de la caída del meteorito sobre Yucatán. El cuarzo europeo muestra bandas asociadas a los sitios AlO_4 y GeO_4 . Es posible que en el panameño la cantidad de estos sitios sea inferior al límite detectable por el aparato.

PALABRAS CLAVES

cuarzo, datación, infrarrojo, microscopía electrónica, termoluminiscencia, análisis térmico diferencial.

INTRODUCCIÓN

En el proceso de datación de cerámicas arqueológicas del Cerro Juan Díaz, con la técnica de grano fino, se procedió a la intercomparación de los resultados de calibración obtenidos en nuestro laboratorio con los del Instituto de Estudios Atómicos de Viena. Se encontraron diferencias significativas en la sensibilidad a la radiación entre los tiestos de la legión romana-austriaca con los de la Provincia de Herrera. Esto condujo a la elaboración de un programa para el estudio sistemático del origen de las diferencias encontradas, mediante la comparación de las respuestas termoluminiscentes a la radiación en cuarzos que presentan alta meteorización, como la identificada en los tiestos europeos en cuestión y los de origen geológico reciente, con poca meteorización, como la detectada en las arcillas chitreanas [Project PAN/2/005-01, Fernández & Beitia, 1992]. La primera parte del programa consistió en la caracterización de los cuarzos para establecer una correlación entre los sitios identificados y las respuestas termoluminiscentes. En este primer trabajo procedemos a dicha caracterización.

El cuarzo es uno de los materiales, contenido en las arcillas, más sensible a la radiación y, además, son esas propiedades en la que se basa la datación de las cerámicas antiguas [McKeever, 1988, 1991]. Estas consisten de una matriz de arcilla calentada que contiene inclusiones pequeñas, generalmente de cuarzo y feldespatos. Estas inclusiones son mucho más sensibles que el material de la matriz, desde el punto de vista de su respuesta termoluminiscente. El cuarzo es la inclusión más común y contiene, en general, aproximadamente 1 ppb de Th, U y ^{40}K (Hochman et al, 1987). La dosis total absorbida por el cuarzo se debe a las radiaciones alfa, beta y gama provenientes de esos elementos radiactivos que se encuentran en el tiesto y sus alrededores, sumadas a una pequeña contribución de la radiación cósmica. Según estudios realizados por Bell (1990) [2], la atenuación de la radiación alfa para granos de cuarzo comprendidos entre uno y ocho micrómetros es, en promedio, aproximadamente 5%. Las partículas beta penetran aproximadamente quinientos micrómetros y las gamas, alrededor de treinta centímetros. Esto está a la base del desarrollo de dos métodos para datar cerámicas: la técnica de grano fino y la técnica de inclusión de cuarzo.

Los objetivos específicos de este primer trabajo son:

■ Realizar una caracterización sistemática de dos tipos de cuarzos extremos en su comportamiento, utilizando técnicas como Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Análisis Térmico Diferencial (ATD), Absorción Atómica (AA), Espectroscopía Infrarroja (EI), Técnica de Conteo de Radiación Alfa, Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Termoluminiscencia (TL).

■ Detectar diferencias estructurales, entre las muestras analizadas, para establecer el origen de la diferencia en la respuesta termoluminiscente del material.

■ Correlacionar la respuesta termoluminiscente con los defectos y trampas que pueda poseer la muestra de cuarzo.

.

MATERIALES Y MÉTODOS

CUARZO METEORIZADO, CUARZO CRISTALINO Y CUARZO PATRÓN.

Para nuestro estudio, seleccionamos cuarzos que pudiesen presentar diferencias notables en las propiedades termoluminiscentes.

Por un lado, se escogió un cuarzo de litoral, de zona intertidal. Los suelos en estas zonas están sometidos a inmersiones y emersiones alternadas y están compuestos de una mezcla, en proporciones variables, de piedras y granos provenientes de la meseta continental, las ante playas, las altas playas y las dunas litorales. En las zonas intertidales, las rocas adquieren uno o más de los micro caracteres siguientes [Ribautt, 1984]:

- Disolución durante las inmersiones en agua de mar (sub-saturada en sílice disuelta). De acuerdo al tiempo que han estado en las playas, se pueden observar todo tipo de figuras sobre las piedras o granos: desde el simple decapado hasta las de disolución geométricas (estas disoluciones son mayores mientras más elevada sea la energía del medio y las figuras son más numerosas y mejor formadas sobre los vértices y sobre las caras planas).

- Depósitos de silicio específicamente localizados en las depresiones de la superficie.

- Las muestras fueron recolectadas en la Punta de Grouin, playas de Bretaña (costas de Francia). Se escogió esa región porque suministra un cuarzo intertidal altamente meteorizado y con muchas impurezas, de apariencia poco cristalina, de una edad geológica avanzada, ya que es de un área que está dentro del maciso armoricano (herciano), pero en un basamento precámbrico (más de 600 millones de años), al borde de un mar con una plataforma pentevriana. Esa región particular no fue afectada por la orogénesis del herciano, pero sí del cadomiano (con intensos metamorfismos y deformaciones por la dinámica de placas). Además, es una región que sufrió fuertes flujos térmicos, tiene tectonismo histórico medio y bajo tectonismo actual. Las características visibles que evidencian un cuarzo poco cristalino y meteorizado son las siguientes: bordes de las caras del material pulidos y redondeados, su aspecto es de color blanco lechoso, con coloraciones que pueden provenir de impurezas y defectos, posee una apariencia de aglomerado y tiene depósitos de polvo muy fino de color blanco lechoso y crema (posiblemente sílice o sílica disuelta) específicamente localizados en las depresiones de las superficies. Los granos molidos de este cuarzo son muy similares, al ser observados en el microscopio óptico, a los granos separados de las cerámicas de Viena.

En el otro extremo, se escogió un cuarzo continental de origen geológico reciente por el lugar de colecta, que es la Universidad de Panamá, región que estaba inmersa hasta el final de la era secundaria (final del cretáceo, 65 millones de años) y que posterior a ésta presentó un activo volcanismo. Fue extraído de algunos centímetros de profundidad y por exoscopía presenta poca alteración, posee bordes bien definidos y poco erosionados, de aspecto macrocristalino, transparente e incoloro. Está sobre un soporte de color morado, posiblemente amatista. Los granos molidos de este cuarzo son muy similares, al ser observados en el microscopio óptico, a los granos separados de las arcillas de Chitré [Castillo et al., 1991].

Finalmente, como muestra patrón se utilizó un cuarzo brasileño, del Estado de Minas Gerais, región precámbrica constituida en gran parte por cuarcita. La muestra ha sido calificada por la Ward's como monomineral de alta pureza, útil como estándar de Difracción de Rayos X y de microsondas, altamente cristalino y bien caracterizado.

PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Y DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO UTILIZADO.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Se trituraron y seleccionaron granos de cuarzo entre 1 y 8 μm . En las primeras observaciones aparecieron aglomeraciones de los granos. Se procedió al lavado con el objetivo de tratar de eliminar los iones de intercambio de la superficie de la muestra y cualquier posible material adherido. Este se hizo con ácido acético al 5%, luego con agua desionizada. La muestra se mezcló con acetona grado analítico y fue colocada en un limpiador de ultrasonido. Finalmente esta solución fue distribuida en 6 tubos de ensayo. Estos tubos se colocaron en la centrifugadora por 240 segundos para eliminar la acetona. Este procedimiento fue repetido cinco veces. Para la observación por MEB, la muestra fue mezclada con etanol analítico. Utilizando una pipeta de 50,0 microlitros, se depositó sobre un portamuestra cilíndrico de acero o sobre un disco de aluminio, cuya superficie había sido recubierta previamente con una capa conductora de cemento de carbón marca Neubauer chemikalien. Se dejó secar por 24 horas. Finalmente fue colocada en una cámara de vacío para recubrirla con una delgada capa de oro por el método de “sputtering” (Hummer VI-A, Anatech-LTD). Las observaciones fueron realizadas en un microscopio marca Jeol, modelo JSM 5 300 LV.

Análisis Térmico Diferencial (ATD)

Se calibró con oro y aluminio. El material inerte que utilizamos fue alúmina en polvo con cristales de tamaños mayores de 8 μm . Se escogieron muestras entre 14,0 y 15,0 mg de cuarzo entero, de cuarzo molido con tamaño de grano entre 1 y 8 μm y de grano superior a 8 μm . Se colocó un poco de alúmina, luego cuarzo y se agregó nuevamente alúmina para que los dos portamuestras tuviesen material hasta la misma altura. Se trabajó en atmósfera de nitrógeno.

Se utilizó un ATD 7 “Differential Thermal Analyzer” de la “Perkin-Elmer”. Está compuesto de un horno, un controlador, una PC y se le puede incorporar gas de purga para la atmósfera de la reacción.

Absorción Atómica (AA)

Las muestras de cuarzo en polvo fueron disueltas en una solución de HCl (36,5-38,0 %) y HF (49,2%), en proporción 1:1, digeridas cinco veces en un recipiente de teflón durante 2 minutos cada vez. Para

realizar los estudios por absorción atómica utilizamos un espectrofotómetro modelo 569 de la Perkin-Elmer.

Espectroscopía Infrarroja (EI).

El rango de medición fue de $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ a $400\ \text{cm}^{-1}$, catalogado mediano. Las muestras de cuarzo fueron mezcladas con KBr grado espectroscopía infrarroja (Prolabo) y posteriormente fueron empastilladas. El porcentaje de muestra que se mezcló con el KBr no fue controlado, por lo cual nuestros espectros sólo nos permitieron realizar un análisis cualitativo. Se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo Shimadzu IR 470 U con una resolución de $4\ \text{cm}^{-1}$.

Conteo alfa por el método de pares.

Se colocaron 2,000 0 g (cantidad previamente estudiada como óptima) de la muestra en polvo en forma de una capa delgada y homogénea sobre una pantalla de sulfuro de zinc. Este conjunto va dentro de un portamuestras sellado para evitar el escape del radón. La muestra se puso en la parte superior del tubo fotomultiplicador. Se fijó el voltaje óptimo, según estudios previamente hechos para el fotomultiplicador, y se inició el proceso de conteo. Cuando la partícula alfa alcanza la pantalla se producen centelleos, mientras que la pantalla es prácticamente insensible a las partículas beta y gama. Se utilizó un contador alfa modelo DAYBREAK 582 y el método de pares de Huntley and Wintley.

Microscopía Electrónica de Trasmisión (MET) (con microsonda y difracción de RX integrados)

Inicialmente el cuarzo es cortado, con las cortadoras apropiadas (tronzadora o sierra automática), en forma de una pequeña laminilla de 5,0 mm de diámetro y unas 300 μm de espesor. Ésta última se coloca en una cortadora ultrasónica para obtener discos de 3,0 mm de diámetro externo. Como se debe obtener un espesor ultrafino de la muestra entre 10 y 15 μm , se utiliza un sistema de lijado. Este consiste en un doble cilindro de acero inoxidable, uno dentro del otro, que desliza bien ajustado. El cilindro interno tiene asociado un tornillo micrométrico para llevar el control del espesor de la muestra. Ésta se pega con un polímero sobre la superficie del cilindro interno y se determina su espesor con el tornillo micrométrico. Con la muestra adherida al juego de los dos cilindros, se lija sobre un papel lija de borón. Una vez alcanzado la mitad del espesor, se invierte el disco de

cuarzo para lijar la otra cara. Cuando se obtiene alrededor de 15 μm , se quita la muestra y se verifica el espesor con ayuda de un microscopio óptico. Se enfoca primeramente la superficie superior de la muestra, luego se enfoca la superficie inferior de ésta y se mide el desplazamiento del lente objetivo entre estas dos posiciones de enfoque; este desplazamiento representa el espesor de la muestra. Conocer el espesor inicial permite calcular el tiempo que debe ponerse la muestra en el aparato de bombardeo con flujo iónico para adelgazarla hasta espesores inferiores a 1,0 μm . Si no se obtiene el espesor deseado de cerca de 15 μm , la muestra debe ser cuidadosamente lijada de nuevo con el abrasivo hasta lograr obtenerlo.

A partir de espesores de 100 μm , la muestra no debe ser manipulada directamente con pinzas, pues es muy frágil. Esto se hace utilizando una hipodérmica, a la cual se le adhiere un tubo de caucho. Para transportar la muestra, se hace una ligera succión sobre la delgada laminilla finalmente obtenida, de tal manera que ésta se pegue a la jeringuilla. Esto permite trasladar la muestra y pegarla con un polímero sobre un anillo de cobre de diámetro externo de 3,0 mm e interno de 1,0 mm. El pegamento se deja secar por dos horas a la temperatura del plato caliente que está aproximadamente entre 280 y 380 °C.

Posteriormente, la muestra se coloca en un sistema de bombardeo iónico (en nuestro caso fue de iones de argón), hasta obtener una cuña de 15,0 ° sobre el diámetro central de 1,0 mm de la muestra. En general, para muestras de cuarzo, se necesita bombardear cerca de una hora por cada micra de espesor que se deba adelgazar. Luego se cubre la muestra con una capa conductora de carbón. Después de esta etapa, está lista para ser observada por MET. En esta técnica, se hace incidir un haz homogéneo y continuo de un máximo de 0,50 μm de radio sobre el material en estudio. El microscopio utilizado permitió obtener haces de hasta 300 keV y la longitud de cámara del aparato era de 0,864 cm. Los electrones del haz incidente que logran atravesar la muestra (esto es los electrones transmitidos y difractados), permiten obtener información sobre la estructura interna del material. Si se trata de un sólido cristalino, los electrones se difractarán, por lo cual el microscopio puede ser operado de tal manera que se produzca bien un patrón de difracción o bien una imagen del área iluminada por los materiales. Adicionalmente, los rayos X característicos, debido a las

transiciones de los electrones que han sido excitados por el haz primario, permiten realizar un análisis químico elemental por fluorescencia de rayos X. Este se hizo a 40 keV. El detector de fluorescencia utilizado en este caso es un semiconductor de baja temperatura. Las observaciones se efectuaron en un microscopio TEM Phillips CM-30 de 300 keV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1- Microscopía Electrónica de Barrido

Las observaciones por microscopía electrónica de barrido permiten verificar y mejorar las apreciaciones de la exoscopia para la caracterización, muestran un cuarzo europeo con superficies de grano muy irregulares y un cuarzo panameño y brasileño con superficies más lisas y caras planas mucho mejor definidas. Inicialmente, el cuarzo europeo mostró una superficie llena de irregularidades tipo copo de nieve, que desaparecieron con el lavado múltiple con agua desionizada. Esto permite suponer que se trataba de cloruro de sodio sobre la superficie, debido a que es un cuarzo de litoral, zona intertidal, sometido a inmersiones y emersiones alternadas con agua de mar. Los cuarzos brasileño y panameño presentan pequeños cristalitas adheridos a la superficie, principalmente por los enlaces rotos debido al molido. Pero en el cuarzo panameño se observa una mayor cantidad de éstos, indicando más defectos en los cortes.

2- Análisis Térmico Diferencial

La identificación del DTA confirma características del cuarzo diferente de otras formas de óxidos de silicio. Para el análisis por DTA, se tomaron entre 14 y 15 mg de cada muestra. El protocolo de calentamiento que se utiliza es llevar la muestra desde la temperatura ambiente (25 °C) hasta 650 °C a una tasa de 10 °C/min. Se escogió esta tasa pues se estudiaron diversas alternativas y de entre ellas, 10 °C/min presentó el pico más profundo en los termogramas con muestras de grano entero. Todas las muestras marcan claramente la transición del cuarzo de estructura alfa a estructura beta. La única diferencia entre las muestras es el tamaño del grano. Podemos observar una clara dependencia, con el tamaño del grano, tanto de la forma del pico como de las temperaturas de inicio de la reacción denominada onset y del máximo de la transición. Primero, salta a la vista, la diferencia, en profundidad, que hay entre los picos de los

termogramas. Esto parece indicar que hay un problema de transferencia de calor cuando el tamaño de grano de la muestra es comparable con el tamaño de grano del material inerte utilizado (alúmina). Esto lo revela la significativa disminución en la profundidad del pico para la muestra con tamaño de grano mayor de 8 μm . Sin embargo, cuando el tamaño del grano de la muestra es mucho mayor (grano entero) o mucho menor (entre 1 y 8 μm) que el grano de la alúmina, la transición está mejor definida. La muestra con grano entero presenta el mayor onset. Esto es comprensible si suponemos que la reacción se inicia por la parte más desordenada que, en principio, es la superficie de la muestra. En nuestro caso, la muestra de grano entero es la que presenta una superficie menor, luego menos desorden, por lo que será la última en iniciar la reacción. Las muestras pulverizadas presentarán una superficie mayor y más desordenada, ya que hay enlaces rotos y posiblemente algunas contaminaciones.

Tamaño del grano	muestra de cuarzo	T₁ (°C)	T₂ (°C)
entre 1 y 8 μm	Brasileño	570,2	569,0
	Panameño	569,7	567,3
	Europeo	573,9	568,1
mayor de 8 μm	Brasileño	571,6	568,8
	Panameño	573,1	569,6
	Europeo	573,5	569,2
Entero	Brasileño	577,0	573,3
	Panameño	573,4	568,9
	Europeo	574,7	570,3

Los picos para las muestras con tamaño de grano entre 1 y 8 μm y grano entero son más agudos.

Para el cuarzo europeo, la diferencia en onset tampoco es significativa, aunque sigue el comportamiento del cuarzo brasileño y el panameño. Ahora bien, la diferencia de la posición del máximo de la muestra con granos entre 1 y 8 μm no es tan diferente a las otras dos. Tiene muchas dislocaciones, lo que es consistente, como se verá más adelante, con los resultados obtenidos por microscopía electrónica de transmisión.

En el termograma con la muestra de grano entero se puede ver una pequeña depresión, como si marcara el inicio de una reacción que no es la principal. Esto se puede explicar observando, por microscopía electrónica de barrido, que los granos presentaban pequeñas adherencias en la superficie y la observación directa del grano que mostraba un polvo de silicio o de sílica amorfa, muy específicamente localizado en las depresiones de la superficie. Esto significa desorden. Por tanto, el onset real tiende a ser menor aunque no se asocia al pico principal, ya que la cantidad de este material adherido es pequeña. En los otros cuarzos, también se encontró adherencias pero en cantidades mucho menores que en el cuarzo europeo. Los detalles de los termogramas muestran ciertas depresiones en la curva mucho antes de la reacción principal, más pronunciado en el cuarzo panameño que en el brasileño y más importante en el europeo que en el panameño.

Podemos comparar los termogramas para los cuarzos sin variar el tamaño del grano. Notamos que el cuarzo brasileño presenta menos desorden que los otros, ya que el onset de éste es el mayor, el ancho a media altura es el menor y la respuesta en sensibilidad es la mayor. Se ve que los picos del cuarzo panameño, comparado con el europeo, son más angostos por lo que decimos que la reacción es más rápida en el cuarzo panameño. En el cuarzo europeo la reacción es más lenta lo que indica mayor desorden en la estructura cristalina. Esto corrobora la mayor cristalinidad del cuarzo panameño con respecto al europeo. Para las muestras con granos mayores que 8 μm , los termogramas muestran mejor transmisión de calor en el cuarzo brasileño que en los otros dos cuarzos.

3- Absorción Atómica

El análisis por AA permite confirmar la existencia de sitios específicos por la presencia de las impurezas medibles. Los contenidos en los elementos principales en los cuarzos, como impurezas, se indican en la siguiente tabla.

Muestra	Na	K	Fe	Ca	Mg	Zn
Cuarzo europeo	16.8 %	0.24 %	0.8 %	0.08%	0.16%	0.04%
Cuarzo panameño	0.28%	*	*	0.08%	0.08%	*
Cuarzo brasileño	4.16%	*	*	0.08%	0.04%	*

*Este símbolo indica que la concentración estaba por debajo de los límites detectables.

A partir de estos resultados obtenemos un contenido de Na en el cuarzo europeo 60 veces mayor que el encontrado para el cuarzo panameño. En cuanto al potasio, el contenido en el cuarzo europeo estudiado es de 0,24 % ($2,6 \times 10^{-5}$ % de K-40), mientras que en el cuarzo panameño este contenido estaba por debajo de los límites de detección del aparato. Se puede notar que a pesar de que la base del cuarzo panameño parece amatista, no se detectó hierro. El análisis de litio y germanio, muy importante en nuestro estudio, se dificultó.

La presencia de los iones alcalinos Na, K y Li, está relacionada con la existencia de sitios (AlO_4M) donde M representa los iones alcalinos. Por efecto de la irradiación, pueden formarse a partir de estos sitios los centros $(AlO_4)^{\circ}$, que son determinantes en las propiedades termoluminiscentes del pico de 110 °C . El hecho de que el cuarzo europeo presente mayor cantidad de iones Na y K, es consistente con los resultados obtenidos por TL que indican, en la región estudiada, una mayor sensibilidad a la radiación beta para el pico de 110 °C del cuarzo europeo cuando se compara con el cuarzo panameño.

4- Espectroscopía Infrarroja

Comparando los espectros, nos percatamos de que los cuarzos panameño y europeo no presentan diferencias globales significativas, excepto en la región comprendida entre 450 y 800 cm^{-1} . En el cuarzo europeo se observa una banda ancha centrada aproximadamente en 622 cm^{-1} , mientras que en la región correspondiente al cuarzo panameño se puede observar una banda en 639 cm^{-1} que tal vez puede estar asociado al “stretching” simétrico de Si-O-Si reportado en 647 cm^{-1} . Se distingue, además, una banda menos pronunciada en 670 cm^{-1} que posiblemente esté asociado a la banda de 668 cm^{-1} reportado para un stretching Si-O-Si. El cuarzo europeo y brasileño presentan una banda en 459 cm^{-1} , que en el panameño se observa en 456 cm^{-1} . Estos picos pueden ser atribuidos a enlaces $(SiO_3)-O$, que generalmente muestran una banda por 460 cm^{-1} . El brasileño presenta una banda en 511 cm^{-1} que tal vez puede asociarse al bending Si-O-Si que se manifiesta por una banda en 503 cm^{-1} . El cuarzo panameño y el cuarzo europeo presentan un doblete cerca de 793 cm^{-1} y 794 cm^{-1} respectivamente, estos pueden corresponder a un “bending” Al-OH-Al, que es generalmente reportado a 800 cm^{-1} . En los cuarzos panameño y brasileño se observó una banda en 3 430 y 3 435 cm^{-1} , que pueden asociarse a una de las bandas relacionada a los defectos de

crecimiento OH^- reportada en $3\,437\text{ cm}^{-1}$. Adicionalmente, en el cuarzo europeo se distingue una banda a $3\,510\text{ cm}^{-1}$ originada por la presencia de defectos $(\text{GeO}_4)^-$. La forma de la región comprendida entre 450 cm^{-1} y 800 cm^{-1} es muy parecida a la región correspondiente para el cuarzo europeo y para el cuarzo panameño calentado a $700\text{ }^\circ\text{C}$. A groso modo, existe mayor similitud entre los espectros de cuarzo brasileño, cuarzo europeo y cuarzo panameño calentado a $700\text{ }^\circ\text{C}$, que con respecto al cuarzo panameño sin calentar. El espectro del cuarzo panameño al ser calentado a $700\text{ }^\circ\text{C}$, evolucionó, de tal manera que la forma de la región comprendida entre 450 cm^{-1} y 800 cm^{-1} es muy parecida a la del cuarzo europeo y a la del cuarzo brasileño. Los estudios por MET sugieren que el cuarzo europeo fue sometido a algún proceso de calentamiento por encima de $500\text{ }^\circ\text{C}$. Las similitudes encontradas entre el cuarzo europeo, el cuarzo panameño calentado a $700\text{ }^\circ\text{C}$ y el cuarzo brasileño nos llevan a pensar que el cuarzo brasileño pudo estar sometido, también, a algún proceso de calentamiento.

El centro $(\text{GeO}_4)^-$ ha sido identificado como la trampa de electrones responsable de la termoluminiscencia para el pico de $110\text{ }^\circ\text{C}$ en el cuarzo. En el cuarzo europeo se detectó la presencia de la banda asociada a este centro. En el cuarzo panameño no se detectó esta banda, pero esto no es suficiente para descartar la existencia de estos centros en este material. Lo más probable es que la cantidad de centros $(\text{GeO}_4)^-$ esté por debajo de los límites de detección del aparato utilizado para hacer nuestras mediciones. La mayor cantidad de defectos $(\text{GeO}_4)^-$ en el cuarzo europeo puede ser parcialmente responsable de que el mismo presente una más alta sensibilidad a la radiación beta comparado con el cuarzo panameño en el área cercana a $110\text{ }^\circ\text{C}$.

5- Conteo Alfa

Se calibró el aparato con una muestra patrón de 200 ppm de ^{232}Th . La figura de las cuentas totales que se obtiene se muestra a continuación. Utilizamos el método de Huntley & Wintle para determinar la concentración de ^{232}Th . Resultó que el contenido de $[^{232}\text{Th}]$ es igual a $(195 \pm 6)\text{ ppm}$.

Este resultado señala que el tiempo de conteo de 512 ks es el indicado para realizar el estudio de las muestras de cuarzo.

Nuestras mediciones las resumimos en la siguiente tabla de valores:

muestra	tiempo de conteo (ks)	Cuentas totales (N ₁)	pares lentos (N ₂)	pares rápidos	[²³² Th] ppm ± 3%	[U] ppm ± 3%
radiación de fondo	512	22	1	0	0,00	0,00
cuarzo panameño	527	24	1	0	0,00	0,00
cuarzo europeo	514	22	1	0	0,00	0,00
cuarzo brasileño	571	27	1	0	0,00	0,00

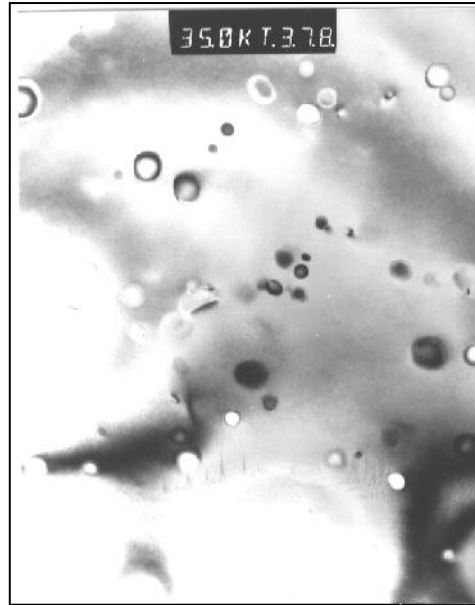
Estos resultados muestran que el cuarzo no contiene emisores radiactivos naturales como contaminantes, al menos en los límites detectables por el contador alfa utilizado. De aquí que la termoluminiscencia medida provenga solamente del proceso de irradiación controlada que hacemos. Las cuentas detectadas corresponden únicamente a la radiación de fondo, la cual fue contada colocando el portamuestra con el centelleador.

6- Microscopía Electrónica de Transmisión

La imagen de cuarzo brasileño sin calentar es muy parecida a la imagen del cuarzo panameño sin calentar, pero con menor nivel de amorfización, quizás debido a la mejor calidad de la cristalización. La línea sombreada de la parte inferior puede ser un límite de grano.

La muestra de cuarzo panameño crudo en el que no se observan prácticamente defectos, dislocaciones o burbujas; pero se observaron en pequeño número en la muestra de cuarzo panameño calentado a 1 000 °C, (foto adjunta). El patrón de amorfización es producto del haz intenso de electrones durante un tiempo que, aunque corto, fue suficiente debido al pequeño espesor de la muestra.

Fig.1.: 1 cm: 0,29 μm . Muestra de cuarzo panameño calentada a 1 000 °C. Se ven pequeñas burbujas de agua que no se observaron en las muestras crudas.



Las regiones del cuarzo europeo crudo muestran algunas picaduras, con depresiones, hendiduras y pequeñas zanjas sobre la superficie. En otras regiones de la superficie del cuarzo europeo crudo se observó un conjunto de dislocaciones no orientadas.

En las muestras de cuarzo europeo sin calentar se observan una alta densidad de pequeñas burbujas, unas transparentes y otras oscuras, con distintas tonalidades, incluso con centros oscuros (cuyo color oscuro proviene básicamente de los fenómenos de interferencia), a las cuales se les realizó un análisis in situ por fluorescencia de rayos X. En este análisis no se detectó la presencia de impurezas, lo que hace suponer que se trata de bolsas de agua.

Se nota un agrupamiento de las bolsas alrededor de defectos como dislocaciones. Se enfocó una región en la que se observa un apilamiento de dislocaciones en forma de Vs, que están orientadas aproximadamente paralelas, unas con respecto a otras. Este tipo de dislocaciones (maclas) han sido identificadas en cuarzos que han sido sometidos a los efectos de altas presiones.

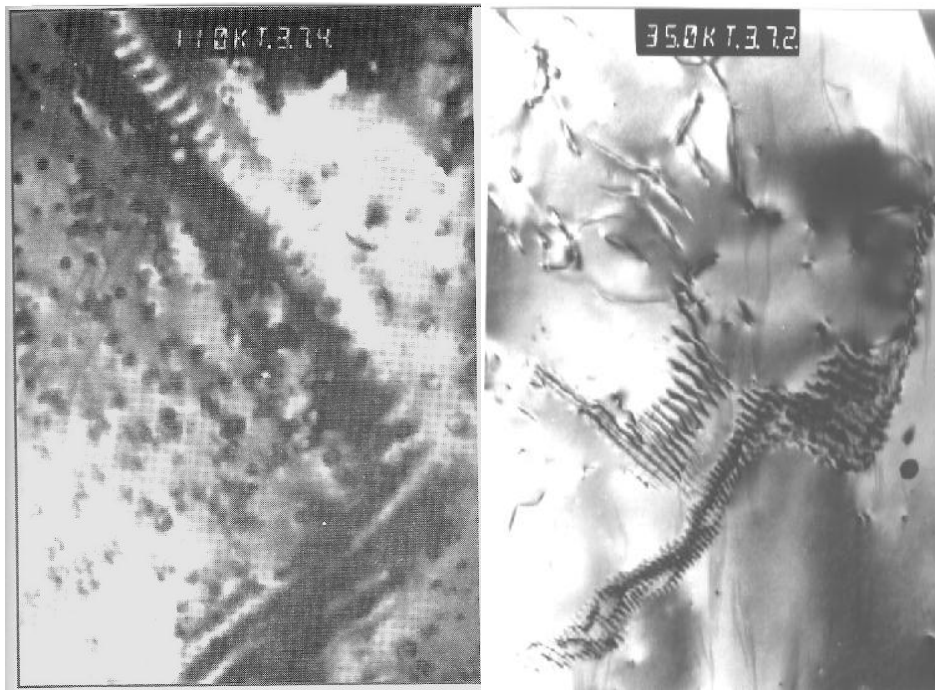


Fig. 2. Cuarzo europeo: 1 cm: 0,29 μm

Las pequeñas burbujas que se observan en las fotografías del cuarzo europeo crudo y del cuarzo panameño calentado a 1 000 °C, indican la existencia de defectos $(4\text{H})_{\text{Si}}$. En el cuarzo panameño sin calentar estas burbujas no fueron observadas. Al comparar la cantidad de burbujas observadas en la fotografía del cuarzo europeo crudo con las observadas en el cuarzo panameño calentado a 1 000 °C, se ve una mayor cantidad de éstas en la muestra de cuarzo europeo. Esto puede indicar la existencia de un mayor número de defectos sustitucionales $(4\text{H})_{\text{Si}}$ en el cuarzo europeo % (MaLaren et al, 1983).

Los sitios (H_4O_4) son determinantes en las propiedades termoluminiscentes del cuarzo, específicamente para la región de 110 °C. Por irradiación, estos sitios pueden transformarse en los centros $(\text{H}_3\text{O}_4)^0$, que constituyen un centro de recombinación para electrones (Bahadur, 1985). El que se haya observado mayor cantidad de burbujas en la muestra de cuarzo europeo, es consistente con los resultados obtenidos por termoluminiscencia. Se observa una alta sensibilidad a la radiación beta para 110 °C en la muestra de cuarzo europeo crudo, con respecto a la muestra de cuarzo panameño crudo.

Por otro lado, se ha propuesto que los defectos (H_4O_4) pueden crearse por la introducción de una molécula de agua en la estructura del cuarzo. La presencia de dislocaciones y defectos en la estructura cristalina, así como también el crecimiento del cristal en medios húmedos favorece la inserción de las moléculas de agua.

El cuarzo europeo muestra muchas dislocaciones y defectos, lo que puede ser una de las razones por las cuales presenta una gran cantidad de burbujas de agua en su estructura.

Las burbujas en la muestra de cuarzo europeo crudo, sugieren que éste fue sometido a algún tratamiento térmico por encima de los $550\text{ }^\circ\text{C}$, que es la temperatura a partir de la cual se ha observado que los defectos ($4H$)_{Si} empiezan a difundirse para formar burbujas.

CONCLUSIONES

En este trabajo se reportan los resultados de la caracterización por varias técnicas que dan información que puede ser puesta en correlación con las propiedades termoluminiscentes del cuarzo para datación. Por MEB, los granos del cuarzo europeo manifiestan mayor desgaste de los bordes e irregularidades en la superficie típico de la edad avanzada. Por ATD, se encuentra la transición característica de la estructura alfa a la estructura beta y se constató la mayor cristalinidad en el panameño que en el europeo. ATD y MET indican un cuarzo europeo muy fragmentado en su interior. Además, MET mostró muchas dislocaciones, hendiduras, una gran cantidad de burbujas de agua y las señas típicas (maclas) del sometimiento a grandes presiones, en el cuarzo europeo las cuales están ligadas a la presencia de H_4O_4 .

El cuarzo panameño sólo desplegó, y en un número muy reducido, las burbujas de agua al ser calentado a $700\text{ }^\circ\text{C}$ y no mostró las maclas de las presiones de la caída del meteorito sobre Yucatán. El cuarzo europeo muestra bandas asociadas a los sitios AlO_4 y GeO_4 . Es posible que en el panameño la cantidad de estos sitios sea inferior al límite detectable por el aparato.

La difracción de rayos X mostró que al nivel atómico el cuarzo panameño y brasileño tienen un índice superior de cristalización que el europeo.

ABSTRACT

Dating of panamanian archaeological ceramics, by the fine grain technic, exhibited significant differences vis a vis the european ones, as to sensitivity radiation. A sistematic program was initiated with the objective of determining the source of such differences. As part of this program, the first task undertaken was designed to characterize quartz as the main thermo-luminiscent item among ceramics. Two extreme representavive were chosen. One of them of advance geological age, of low cristalization and quite affected by atmospheric impact and other one of recent geological age, well cristalized, of little exposure to atmospheric impact. The results of EMS in the case of european quartz grains, exhibited more wear at the edges and unevenness in the surface. All the samples when DTA is applied show the characteristic transition from structure alpha to beta. Also DTA indicates more cristalinity in the panamenian quartz than in the european quartz. DTA and EMT show an european quartz very fragmented in its interior. Furthermore, EMT indicated lots of dislocations, fissures, macles and quite a number of water bubbles in the european quartz, which are related to the presence of H_4O_4 thermoluminiscent sites. The panamanian quartz only exhibited the water bubbles, and in a vary small number, when heated to 700°C.

KEYWORDS

quartz; dating, infrared, electronic microscopy, thermal differential analysis.

REFERENCIAS

Bahadur, H. 1995. Hydroxyl defects in germanium-doped quartz: defects dynamics and radiation effects. *Phys. Rev. B* 52, No. 10, 7065-7075.

Castillo, D. & A. Robles. 1991. Tesis de licenciatura. Universidad de Panamá.

Installation and calibration of a thermoluminescence dating system. 1991. Project PAN/2/005-01. International Atomic Energy Agency.

Mckeever, S.W.S. 1988. Thermoluminescence of solids. Great Britain: Press syndicate of the University of Cambridge.

McLaren, A.C., R.F. Cook, & R.C. Tobin. 1983. The mechanism of the formation and growth of water bubbles and associated dislocation loops in synthetic quartz. *Phys Chem Minerals*. 9, 79-94.

Ribault, I.I. 1984. L' étude des quartz détritiques au microscope électronique à balayage. *Pact* 10, 277-292.

Recibido mayo del 2002, aceptado diciembre del 2002.