



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

---

**VIABILIDAD DEL PROCESO DE REHIDROXILACIÓN COMO  
MÉTODO DE DATACIÓN EN CERÁMICAS COCIDAS,  
PREHISPÁNICAS Y COLONIALES, DE LA ACTUAL REGIÓN DE  
AGUASCALIENTES**

---

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:

**Q. JOSÉ RAZIEL ÁLVAREZ PÉREZ**

TUTOR: DR. JORGE BALMASEDA ERA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR

DR. GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

DR. PEDRO BOSCH GIRAL  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**MÉXICO, D. F. MAYO 2015**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



## AGRADECIMIENTOS

A mi madre **Juana Pérez Arteaga**, por todo el cariño, apoyo, sacrificio y, sobre todo, la paciencia durante el paso del tiempo; siempre serás una fuente de inspiración y orgullo que trasciende en todo mi trabajo. Gracias por ser confidente, amiga y madre cuando lo necesitaba; además por cada sonrisa que compartimos.

A la **Q. Marisol Romero Martínez**, por ser alguien de quien siempre me he sentido orgulloso; por tú coraje, tú dulzura y tú guía en cada paso. Porque reímos y lloramos juntos en un mundo que no para de girar; daremos un paso por el error y otro por el acierto. Eres tan maravillosa que sólo quiero pasar el tiempo que transcurre a tu lado.

A **Rosa María Romero Martínez** y **José de Jesús Romero Martínez**, por la amistad que me han brindado todos estos años y que han estado colmados de alegría, corajes, juegos y mucho bullying. Me han enseñado tanto; estoy muy orgulloso de ustedes.

A **Marlene Álvarez Pérez** y a **Luis Manuel Loza Hernández**. Además a Gloria Santillán, Abril Fonseca, Mayra Manrique, Jozra Garrido, Elí Sánchez, a la próxima arqueóloga Marisol Martínez y a todos los que no pude mencionar. Sin ustedes este trabajo, posiblemente, se hubiera escrito en la mitad de tiempo.

A la Q.F.B. **Damaris Cabrero Palomino** por el apoyo en la obtención de los análisis térmicos de las muestras estudiadas.

Al Q. **Miguel Ángel Canseco Martínez** por el soporte con el espectrofotómetro en el infrarrojo.

Al Ing. **Joaquín Morales Rosales** por la asistencia con todos los equipos de cómputo y software que requerí a lo largo del trabajo.

Al Dr. **Joelis Rodríguez Hernández** por la ayuda y asesoría con la parte de difracción de rayos X, además de la amistad brindada.

Al Dr. **Jorge Balmaseda Era**, por el apoyo en la elaboración de este trabajo de tesis.

A los responsables de los proyectos arqueológicos que proporcionaron las piezas para el presente estudio: Arqlga. **Ana María Pelz Marin**, Dr. **Miguel Ángel Nicolás Caretta** y Dr. **Niklas Schulze**.

A **CONACyT** por la beca otorgada durante mis estudios de maestría y a los proyectos CONACyT 174247 y CONACyT 154626 por el financiamiento parcial en el desarrollo de este trabajo.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (**PAPIIT**) de la UNAM **IN11813** "Datación por rehidroxilación de materiales arqueológicos prehispánicos y coloniales". Agradezco a la **DGAPA-UNAM** la beca recibida.

# TABLA DE CONTENIDO

<b><u>ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS .....</u></b>	<b><u>5</u></b>
<b><u>RESUMEN.....</u></b>	<b><u>7</u></b>
<b><u>INTRODUCCIÓN .....</u></b>	<b><u>8</u></b>
<b><u>CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES .....</u></b>	<b><u>11</u></b>
<b>1.1 ARCILLAS: BASE DE LAS PASTAS CERÁMICAS .....</b>	<b>11</b>
1.1.1 TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO EN MINERALES DE ARCILLA .....	15
1.1.2 IDENTIFICACIÓN DE MINERALES DE ARCILLA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X .....	18
1.1.3 ANÁLISIS TÉRMICO EN EL ESTUDIO DE MINERALES DE ARCILLA .....	20
<b>1.2 DATACIÓN DE CERÁMICAS.....</b>	<b>23</b>
1.2.1 DATACIÓN POR REHIDROXILACIÓN DE CERÁMICAS DE ARCILLA COCIDA .....	23
1.2.2 JUSTIFICACIÓN DEL MODELO Y SU DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA .....	25
<b><u>CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS .....</u></b>	<b><u>28</u></b>
<b>2.1 MUESTRAS OBJETO DE ESTUDIO .....</b>	<b>28</b>
<b>2.2 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN .....</b>	<b>30</b>
<b>2.3 DATACIÓN DE MUESTRAS CERÁMICAS.....</b>	<b>31</b>
<b>2.4 DISEÑO DE UN PROTOTIPO DE INSTRUMENTO DE DATACIÓN.....</b>	<b>33</b>
<b><u>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</u></b>	<b><u>35</u></b>
<b>3.1 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO .....</b>	<b>35</b>
<b>3.2 CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE DESHIDROXILACIÓN POR ANÁLISIS TÉRMICO .....</b>	<b>41</b>
<b>3.3 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVOS.....</b>	<b>48</b>
<b>3.4 VIABILIDAD DE LA METODOLOGÍA DE DATACIÓN POR RHX .....</b>	<b>51</b>
<b><u>CONCLUSIONES .....</u></b>	<b><u>58</u></b>
<b><u>RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS .....</u></b>	<b><u>59</u></b>
<b><u>REFERENCIAS.....</u></b>	<b><u>60</u></b>
<b><u>APÉNDICES .....</u></b>	<b><u>66</u></b>
<b>A1. ARQUEOLOGÍA DE LA REGIÓN DEL ESTADO DE AGUASCALIENTES .....</b>	<b>66</b>
A1.1 REFERENCIAS .....	67
<b>A2. MUESTRAS ESTUDIADAS DEL ESTADO DE AGUASCALIENTES.....</b>	<b>69</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

TABLA 1-1. DISTINCIÓN ENTRE ARCILLA Y MINERAL DE ARCILLA. ....	12
TABLA 1-2. ESQUEMA DE CLASIFICACIÓN PARA LOS FILOSILICATOS.....	14
TABLA 1-3. PRINCIPALES BANDAS IR EN ARCILLAS.....	17
TABLA 1-4. PROPIEDADES DE LA DESHIDROXILACIÓN DE LOS PRINCIPALES MINERALES DE ARCILLA QUE COMPONEN LAS CERÁMICAS. ....	21
TABLA 2-1. MUESTRAS SELECCIONADAS DEL ESTADO DE AGUASCALIENTES <sup>†</sup> .....	29
FIGURA 1-1 A, B. ESTRUCTURA DE UNA LÁMINA TETRAÉDRICA. A) UNIDAD TETRAÉDRICA AISLADA DE SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> B) EN LA LÁMINA SE MARCA LA CAVIDAD HEXAGONAL; LA CELDA UNIDAD (NO MOSTRADA) LO CONFORMA LA FÓRMULA Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>4-</sup> (FAHRENHOLTZ, 2008).....	13
FIGURA 1-2 A, B. ESTRUCTURA DE UNA LÁMINA OCTAÉDRICA. A) UNIDAD OCTAÉDRICA AISLADA DE AL- O B) SE OBSERVA CÓMO SE COMPARTEN LAS ARISTAS (FAHRENHOLTZ, 2008). ....	13
FIGURA 1-3. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LOS CUATRO TIPOS DE CAPAS EN LOS FILOSILICATOS, DONDE C INDICA UN CATION ENTRECAPA (MEUNIER, 2005). ....	13
FIGURA 1-4. ESQUEMA DE UNA LÁMINA OCTAÉDRICA QUE MUESTRA LAS DIFERENCIAS ENTRE LOS SITIOS CIS Y TRANS. TAMBIÉN SE MUESTRAN LAS DIFERENTES TIPOLOGÍAS EN EL CASO DE SER DEL TIPO DIOCTAÉDRICO (STACKHOUSE <i>ET AL.</i> , 2004). ....	14
FIGURA 1-5. TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS EN ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO (KOZARIS <i>ET AL.</i> , 2013).....	16
FIGURA 2-1 A, B. DIVISIÓN POLÍTICO-ADMINISTRATIVA DEL ESTADO LIBRE Y SOBERANO DE AGUASCALIENTES. EJEMPLO DE LAS MUESTRAS CERÁMICAS MUESTREADAS, A) FRAGMENTO DEL CUERPO DE UN CAJETE Y B) MASACOTE. ....	28
FIGURA 2-2. PROCEDIMIENTO ESQUEMÁTICO DE LA TÉCNICA DE DATACIÓN POR REHIDROXILACIÓN DE CERÁMICAS DE ARCILLA COCIDA. ....	32
FIGURA 2-3. DISEÑO DE INSTRUMENTO PARA EXPERIMENTOS DE DATACIÓN POR EL PROCESO DE REHIDROXILACIÓN (NO SE MUESTRAN LOS CONTROLADORES DE FLUJO MÁSSICO). ....	33
FIGURA 3-1. ESPECTRO FTIR-ATR DE LA MUESTRA S-02 EN LA REGIÓN DE 4000-400 CM <sup>-1</sup> .....	35
FIGURA 3-2. ESPECTRO DE ATR DE UNA MUESTRA DE ARCILLA BENTONÍTICA, UNA A TEMPERATURA AMBIENTE Y OTRA DESPUÉS DE CALENTAR A 100 °C POR 3HRS A PARA ELIMINAR EL AGUA ADSORBIDA.....	36
FIGURA 3-3. ESPECTRO IR DE TRANSMISIÓN DE UNA MUESTRA DE ARCILLA BENTONÍTICA, A TEMPERATURA AMBIENTE Y DESPUÉS DE CALENTAR A 175 °C EN VACÍO DURANTE 48 HORAS PARA DESHIDRATAR EL MATERIAL. ....	37
FIGURA 3-4. ESPECTROS FTIR EN LAS REGIONES DE, A) TENSIÓN OH Y B) DEFORMACIÓN H <sub>2</sub> O PARA LAS MUESTRAS DEL SITIO “LA MONTESITA”.....	38
FIGURA 3-5. COMPARACIÓN ENTRE LOS ESPECTROS FTIR DE LA ARCILLA BENTONÍTICA Y LA MUESTRA M-05 EN LAS REGIONES DE, A) TENSIÓN OH Y B) DEFORMACIÓN H <sub>2</sub> O. ....	39
FIGURA 3-6. ESPECTROS FTIR EN LAS REGIONES DE, A) TENSIÓN OH Y B) DEFORMACIÓN H <sub>2</sub> O PARA ALGUNAS MUESTRAS REPRESENTATIVAS QUE PERTENECEN AL SITIO “CERRO DE SANTIAGO”. ....	39
FIGURA 3-7. ESPECTRO IR DE LA MUESTRA T-03.....	40
FIGURA 3-8. CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA), SU CURVA DERIVADA (DTG) Y CURVA DE CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC) DE LA MUESTRA DE ARCILLA BENTONÍTICA DE REFERENCIA. ....	41
FIGURA 3-9. COMPARACIÓN ENTRE LAS CURVAS DSC DE LA BENTONITA NATURAL, DESHIDROXILADA Y REHIDROXILADA. ....	43
FIGURA 3-10. EFECTO DE DIFERENTES TRATAMIENTOS QUÍMICOS (CON CH <sub>3</sub> COOH Y CH <sub>3</sub> COOH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) Y DE DIFERENTES ATMÓSFERAS DURANTE EL ANÁLISIS DSC (AIRE Y NITRÓGENO) EN LOS TERMOGRAMAS DE LA MUESTRA S-02. ....	44
FIGURA 3-11. DECONVOLUCIÓN DE LA CURVA DSC DE LA MUESTRA S-02 MEDIANTE UN PERFIL DE VOIGT PARA LA MUESTRA S-02 CON TRATAMIENTO DE ÁCIDO ACÉTICO. ....	45

FIGURA 3-12. COMPARACIÓN ENTRE LAS CURVAS DSC DE LA ARCILLA BENTONÍTICA Y LA MUESTRA M-05.....	46
FIGURA 3-13. CURVAS DE ANÁLISIS TÉRMICO (TGA Y DSC) DE LA MUESTRA T-03, LA CUAL PERTENECE AL TEMPLO DE SAN DIEGO, AGUASCALIENTES. ....	47
FIGURA 3-14. COMPARACIÓN ENTRE LOS PATRONES DE DIFRACCIÓN DE LA ARCILLA BENTONÍTICA EN UN DIFRACTÓMETRO EQUIPADO CON LÁMPARA DE RAYOS-X CON ÁNODO DE COBRE Y OTRO CON ÁNODO DE COBALTO. ....	48
FIGURA 3-15. PATRONES DE DIFRACCIÓN DE LA ARCILLA BENTONÍTICA EN CONDICIONES DE A) SECADO AL AIRE, B) HIDRATACIÓN Y C) SOLVATACIÓN CON ETILENGLICOL.....	49
FIGURA 3-16. COMPARACIÓN ENTRE PXRD DE LA ARCILLA BENTONÍTICA A) SIN TRATAR, B) DESHIDROXILADA E HIDRATA Y C) DESHIDROXILADA Y SOLVATADA CON ETILENGLICOL.....	49
FIGURA 3-17. COMPARACIÓN ENTRE PXRD DE LA ARCILLA BENTONÍTICA A) SIN TRATAR, B) REHIDROXILADA E HIDRATADA Y C) REHIDROXILADA Y SOLVATADA CON ETILENGLICOL.....	50
FIGURA 3-18. COMPARACIÓN ENTRE LOS DIFRACTOGRAMAS EN CONDICIONES DE SOLVATACIÓN CON ETILENGLICOL PARA ALGUNAS MUESTRAS CERÁMICAS DE AGUASCALIENTES.....	51
FIGURA 3-19. PRINCIPIO DE LA TÉCNICA DE DATACIÓN POR EL PROCESO DE REHIDROXILACIÓN (SIN TOMAR EN CUENTA LA REHIDRATACIÓN DE LA PIEZA). A) DIAGRAMA DEL COMPORTAMIENTO IDEAL DE LA MASA DE GRUPOS HIDROXILO DURANTE LA COCCIÓN DE LA PASTA CERÁMICA. B) DIAGRAMA DE VARIACIÓN QUE PRESENTAN LAS CERÁMICAS PREHISPÁNICAS DE ARCILLA COCIDA DE LA ACTUAL REGIÓN DE AGUASCALIENTES. ....	52
FIGURA 3-20. CINÉTICA DE REHIDROXILACIÓN DE LA MUESTRA S-02 A 30 %HR Y 18 °C, MONITORIZADA DURANTE 4.7 DÍAS.....	53
FIGURA 3-21. AJUSTE POR EL MÉTODO DE MÍNIMOS CUADRADOS DE LA GANANCIA DE MASA CONTRA TIEMPO <sup>3/4</sup> EN EL SEGUNDO ESTADO PARA LA MUESTRA S-02.....	54
FIGURA 3-22. GANANCIA EN MASA DE LA MUESTRA T-03 A 30 %HR Y 18 °C, MONITORIZADA DURANTE 4 DÍAS.....	55
FIGURA 3-23. ANÁLISIS DE REGRESIÓN LINEAL SIMPLE DE LA CINÉTICA DE REHIDROXILACIÓN PARA LA MUESTRA T-03.....	56
FIGURA A2-1. MUESTRA O-01, CUERPO DE OLLA MONOCROMO BAYO. ....	69
FIGURA A2-2. MUESTRA O-04, BOLA DE MATERIAL CERÁMICO SIN COCCIÓN QUE SE CONOCE COMO MASACOTE.....	69
FIGURA A2-3. MUESTRA O-05, TUESTO DE UN CUERPO NEGATIVO CAFÉ.....	69
FIGURA A2-4. MUESTRA M-03, CUERPO DE OLLA DE COLOR NATURAL DE LA PASTA.....	70
FIGURA A2-5. MUESTRA M-05, CUERPO DE CAJETE MONOCROMO CAFÉ.....	70
FIGURA A2-6. MUESTRA M-09, CUERPO DE CAJETE CON EXTERIOR DE COLOR CAFÉ E INTERIOR DE COLOR ROJO Y CREMA. ....	70
FIGURA A2-7. MUESTRA S-02, FRAGMENTO DE BAJAREQUE.....	71
FIGURA A2-8. MUESTRA S-05, CUERPO DE OLLA MONOCROMO ROJO.....	71
FIGURA A2-9. MUESTRA S-08, BORDE DE OLLA ROJO.....	71
FIGURA A2-10. MUESTRA S-11, BORDE DE OLLA MONOCROMO ROJO.....	72
FIGURA A2-11. MUESTRA S-12, BASE ANULAR DE CAJETE (O ESCUDILLA), MONOCROMA ROJA.....	72
FIGURA A2-12. MUESTRA T-03, FRAGMENTO DE LOSETA VIDRIADA, EN BLANCO Y ROJO CON GRABADOS FITOMORFOS, PROVENIENTE DE LAS CATACUMBAS DEL TEMPLO DE SAN DIEGO.....	72

## RESUMEN

Este trabajo de tesis aborda la viabilidad del proceso de rehidroxilación como método de datación de materiales cerámicos arqueológicos de arcilla cocida. En particular, se analizó las implicaciones de la metodología actualmente implementada de la técnica de datación en la construcción cronológica de piezas arqueológicas que provienen de la actual región de Aguascalientes. El estado de Aguascalientes, que se localiza en el centro-norte de México, ha sido objeto de estudios que promueven la construcción cronológica de su pasado. Sin embargo, la investigación arqueométrica enfocada a la datación absoluta de sus restos materiales, para solventar la falta de información histórica y arqueológica de la región, es todavía exigua.

Por lo tanto, se realizaron estudios rutinarios de espectroscopia en el infrarrojo, difracción de rayos-X en polvos y análisis térmico a las muestras cerámicas seleccionadas para identificar si el proceso de rehidroxilación permitía obtener fechas en concordancia con las ya establecidas. El proceso de rehidroxilación consiste en la reacción química, lenta y progresiva, entre el mineral de arcilla deshidroxilada (que ha perdido sus grupos hidroxilo estructurales) de la cerámica cocida con la humedad ambiental. En la metodología implicada en la técnica de datación se determina la cinética de rehidroxilación con base en la evolución temporal de la masa de la cerámica en función potencial del tiempo con exponente  $\frac{1}{4}$ . La relación entre las variables, para el proceso de rehidroxilación, es lineal y la edad de la pieza se calcula a partir de los parámetros determinados mediante una regresión lineal.

La información procedente de cada técnica de análisis instrumental permitió determinar que la metodología establecida para la datación por rehidroxilación no es adecuada debido a la mineralogía intrínseca de las piezas y a la temperatura de quema equivalente que se emplearon en la región durante la época prehispánica (inferior a 800 °C). Esto concuerda con estudios de las tecnologías de cocción en ese intervalo de tiempo. Por otro lado, los análisis que se utilizaron en los materiales cerámicos de la región de Aguascalientes, para la detección del proceso de rehidroxilación, permiten delimitar una metodología de análisis fisicoquímico en la selección de muestras óptimas previo a la aplicación de la técnica de datación la cual se puede aplicar, con base en los resultados del presente trabajo, a cualquier tipo de cerámica de arcilla cocida.

## INTRODUCCIÓN

La arqueología, que forma parte de la antropología, es una ciencia social e histórica que estudia las sociedades humanas, sus transformaciones en el tiempo y su influencia sobre el medio (Manzanilla & Barba, 1994). Parte fundamental de la investigación arqueológica lo forma la arqueometría<sup>1</sup>, disciplina científica que emplea los estudios físicos y químicos aplicados a la arqueología y, principalmente, a los bienes culturales, con base en métodos de tipo cuantitativo. La investigación arqueométrica se enfoca en tres ámbitos fundamentales (Francovich & Manacorda, 2001):

- a) Las prospecciones arqueológicas, cuyo objetivo es localizar evidencias del registro arqueológico como yacimientos y restos materiales ocultos.
- b) El análisis físico y químico de los objetos arqueológicos para fines de caracterización, conservación, restauración o autenticación.
- c) Los métodos de datación, en función de una cronología relativa o absoluta.

El patrimonio arqueológico de México consta de más de 33 000 sitios arqueológicos registrados y catalogados (Martínez & Bade, 2004). Sin embargo, la investigación arqueométrica en el Centro-Norte de México ha sido escasa. Por ésta razón, aunque el estado de Aguascalientes cuenta con diversos sitios que participaron en el desarrollo de la región, carece de información que ponga a prueba las propuestas teóricas y modelos existentes para explicar su desarrollo e interacción cultural de forma regional y macro regional (Castellanos, 1994; Puch Ku, 2014).

Las piezas cerámicas son una herramienta importante para resolver parte de este problema (Rice, 2005), especialmente con la apropiada reconstrucción cronológica de los diversos asentamientos de Aguascalientes. No obstante, de los muchos métodos de datación cronométricos disponibles (Aitken, 1999), los arqueólogos tienen solo un número limitado de técnicas con los cuales datar artefactos cerámicos, incluidos la datación por termoluminiscencia (Martini & Sibilia, 2001; Wintle, 2008) y el arqueomagnetismo (McIntosh & Catanzariti, 2006; Sternberg, 2008). En casos limitados, con base en los residuos orgánicos asociados con la pieza, se emplea la datación con carbono radiactivo  $^{14}\text{C}$  (Bronk, 2008).

Únicamente las técnicas de termoluminiscencia y arqueomagnetismo son aplicables a la mayoría de piezas cerámicas. Aunque se pueden utilizar en conjunto, en especial para mejorar algunos inconvenientes de la datación por arqueomagnetismo (Becker *et al.*, 1994), ambas requieren herramientas analíticas avanzadas, personal capacitado y, por lo tanto, son costosas, imprácticas o inapropiadas dentro del marco de muchos proyectos arqueológicos.

---

<sup>1</sup>La palabra *arqueometría* se acuñó en los años cincuenta e, infortunadamente, lleva muchas connotaciones negativas por lo cual innumerables arqueólogos están intentando desarrollar nuevos términos. Por lo tanto, persisten los problemas respecto a su definición y delimitación (Ehrenreich, 1995; Francovich & Manacorda, 2001).

Lo anterior ha motivado investigaciones orientadas a buscar otras técnicas de datación que se puedan utilizar cuando no se cumplan las condiciones óptimas o para corroborar los resultados de las técnicas ya establecidas. Recientemente, se ha propuesto una nueva y simple técnica de datación; la datación por rehidroxilación en cerámicas de arcilla cocida (Wilson *et al.*, 2009). Esta se basa en el seguimiento de la ganancia de masa en objetos de arcilla cocida, debido al proceso de rehidroxilación, por el vapor de agua ambiental a lo largo del tiempo.

Esta técnica de datación, de poder ser aplicada con éxito a muestras arqueológicas de la región de Aguascalientes, ofrecería ventajas significativas sobre otros métodos establecidos. Sin embargo, como se han detectado variables no consideradas en la metodología implementada en la datación por rehidroxilación, las fechas provistas por ésta no concuerdan con las obtenidas por otras técnicas (Le Goff & Gallet, 2014b) en algunos casos. Por tanto, contar con una metodología de datación óptima y desarrollar tecnología accesible y de bajo costo para llevar a cabo los experimentos involucrados, puede permitir el implementar la datación por rehidroxilación como una herramienta arqueométrica de uso estándar en arqueología.

De acuerdo con los antecedentes anteriormente expuestos se propone el siguiente objetivo general para este trabajo de tesis:

“Establecer una metodología de datación para cerámicas de arcilla cocida, prehispánicas y coloniales, del estado de Aguascalientes, utilizando el proceso de rehidroxilación”

Para alcanzarlo se proponen los siguientes objetivos particulares

1. Implementar un procedimiento para identificar el proceso de deshidroxilación en materiales cerámicos, prehispánicos y coloniales, del estado de Aguascalientes.
2. Implementar la técnica de datación por rehidroxilación y datar alguna muestra de los materiales cerámicos, prehispánicos y coloniales, del estado de Aguascalientes.
3. Evaluar el diseño y fabricación de un prototipo de instrumento de datación por rehidroxilación de materiales cerámicos de arcilla cocida.

Estos objetivos parten de la hipótesis de que la lenta y progresiva recombinación química con la humedad ambiental de los materiales cerámicos se describe por dos estados: rehidratación y rehidroxilación. Adicionalmente, la razón de rehidroxilación, que se explica por una ley de  $(\text{tiempo})^{1/4}$ , permite datar ladrillos y cerámicas de los dos últimos milenios<sup>2</sup> en las que el proceso de cocción lograra la deshidroxilación completa de la arcilla presente en la pasta cerámica si se conoce la temperatura ambiental promedio a la que ha sido sometida la muestra desde su último calentamiento.

---

<sup>2</sup> Con un límite teórico de aproximadamente 10 000 años.

El desarrollo de este trabajo se estructura de la siguiente forma. En el capítulo 1 se presentan, brevemente, los detalles más relevantes de la estructura de las arcillas y minerales de arcilla. Además, se expone las bases de la datación y, en particular, la datación por rehidroxilación. El capítulo 2 expone el origen de las muestras cerámicas bajo estudio y la parte experimental necesaria para su estudio. En este apartado se describen las técnicas instrumentales que se emplearon; espectroscopia en el infrarrojo, análisis térmico y difracción de rayos X en polvos. Por último, en el capítulo 3, se discuten los resultados de las técnicas de caracterización y en especial, los problemas que se enfrenta durante la datación por rehidroxilación, conforme a las premisas expuestas en los capítulos anteriores.

## Capítulo 1. Antecedentes

Uno de los objetivos de los arqueólogos es la construcción cronológica, en función de una perspectiva sincrónica y diacrónica, de las piezas que forman parte del legado sociocultural del pasado y la cerámica es una herramienta significativa para lograrlo. Su abundancia en los sitios arqueológicos alrededor del mundo, fácil transporte, sus muchas funciones, además de sus innumerables formas y decoraciones, se combinan para hacer a la cerámica un instrumento muy sensible para delinear cambios estilísticos a través del tiempo y para su trazo en relaciones culturales (Rice, 2005).

Existe evidencia de que las cerámicas de arcilla cocidas por debajo de su temperatura crítica de amorfización experimentan una reacción química, lenta y progresiva, con la humedad ambiental, la cual se revela por un pequeño, pero mensurable, incremento en la masa. Este proceso, que se conoce como rehidroxilación [RHX], es la base de una nueva y simple técnica de datación: la datación por rehidroxilación de cerámicas de arcilla cocida (Wilson *et al.*, 2009).

Para la comprensión del fundamento teórico y experimental que implica la técnica de datación, a continuación se presentan los detalles más relevantes de la estructura de los minerales de arcilla y, en particular, las arcillas que conforman los materiales cerámicos. Después, se detallan algunas de las técnicas de caracterización que se utilizan para su estudio y, finalmente, con base en esta información, se expone la aplicación del proceso de rehidroxilación como técnica de datación.

### 1.1 Arcillas: base de las pastas cerámicas

La palabra arcilla proviene del latín *argilla* y ésta del griego *αργος* o *αργηιος* (blanco), por el color del material que se utiliza en la elaboración de la cerámica. El término arcilla es variable y se define de muchas maneras, lo cual radica en que, conceptualmente, es diferente con respecto a las exigencias atribuidas en cada rama de la ciencia y de la tecnología (Besoain, 1985), aunque existen similitudes fundamentales en los materiales así descritos (Mackenzie & Mitchell, 1966).

La Junta de Comités de Nomenclatura (JNCs<sup>3</sup>) de la Asociación Internacional Para el Estudio de las Arcillas (AIPEA<sup>4</sup>) y la Sociedad de Minerales de Arcilla (CMS<sup>5</sup>) coinciden en definir arcilla como: material de origen natural compuesto preponderantemente de minerales de grano fino los cuales son, generalmente, hidropásticos y endurecen al secarse o calentarse. Aunque no hay un límite superior aceptado para el tamaño de partícula, suele referirse habitualmente a dimensiones menores a 4  $\mu\text{m}$ .

<sup>3</sup> Por sus siglas en inglés, *Joint Nomenclature Committees*.

<sup>4</sup> Por sus siglas en francés, *Association Internationale pour l'Etude des Argiles*.

<sup>5</sup> Por sus siglas en inglés, *Clay Minerals Society*.

Por otro lado, la JNCs define el término minerales de arcilla como: filosilicatos hidratados cristalinos y minerales que imparten plasticidad a la arcilla, los cuales endurecen con el secado o calentamiento (aunque no todos). Los minerales de arcilla se caracterizan por ciertas propiedades, incluyendo (Bergaya & Lagaly, 2013a):

1. Una estructura de capas con una dimensión del intervalo de nanómetros.
2. La anisotropía de las capas o partículas.
3. La existencia de varios tipos de superficies: basal externa (plana) y de borde, así como una superficie interna (entrecapa).

Por lo anterior, el término arcilla no debería ser utilizado como sinónimo de mineral, y debe distinguirse entre arcilla y mineral de arcilla (Tabla 1-1).

**Tabla 1-1. Distinción entre arcilla y mineral de arcilla.**

Arcilla	Mineral de arcilla
Natural	Natural y sintético
Grano fino (< 4µm)	Tamaño variable
Filosilicatos como constituyente principal	Pueden incluir no solo filosilicatos
Plásticos (con algunas excepciones)	Plásticos

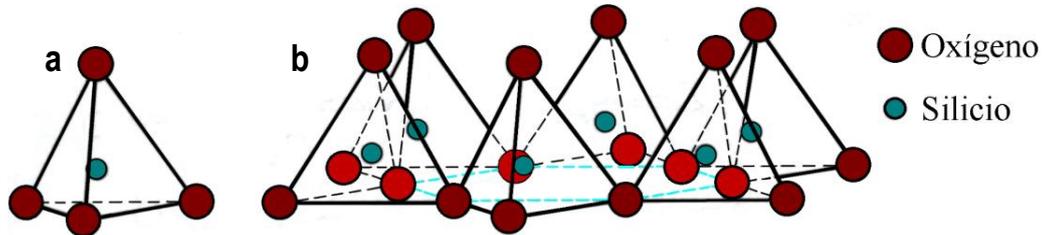
Fuente: (Bergaya & Lagaly, 2013a).

Por simplificación, los minerales de arcilla se delimitarán a los filosilicatos (del griego *θύη ολ*, hoja; y del latín *silicis*, piedra). Estos son uno de los seis grupos fundamentales de la familia de los silicatos<sup>6</sup>, los cuales son los minerales más importantes de los materiales parentales del suelo (Besoin, 1985). Su unidad estructural es el grupo tetraédrico  $\text{SiO}_4^{4-}$ , con un enlace parcialmente covalente y una distancia Si-O de  $1.63 \pm 0.03 \text{ \AA}$ . La conexión entre tetraedros se hace por los vértices y los diferentes grupos de silicatos provienen de los distintos grados de polimerización del  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Los principales aniones que forman parte de las diversas especies de silicatos son  $\text{OH}^-$  y  $\text{F}^-$ . Entre los cationes se presentan metales alcalinos y alcalinotérreos como  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , además de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  (Liebau, 1985).

El aluminio desempeña en los silicatos una doble función. Como simple catión o sustituyendo al silicio (con ciertas limitaciones) en el grupo tetraédrico, en cuyo caso se conocen como aluminosilicatos (Klein & Hurlbut, 1997). Con base en esto, los filosilicatos son aluminosilicatos polimerizados bidimensionalmente constituidos por dos arreglos fundamentales de láminas paralelas (Wulfsberg, 2000). El primer arreglo lo constituye la lámina tetraédrica. Esta se forma por grupos tetraédricos de composición  $\text{T}_2\text{O}_5$  ( $\text{T} = \text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ) unidos por la compartición de tres de sus cuatro vértices (oxígenos basales), para formar un patrón infinito bidimensional con cavidades hexagonales a lo largo de las direcciones cristalográficas *a* y *b* (Fig. 1-1). Los oxígenos

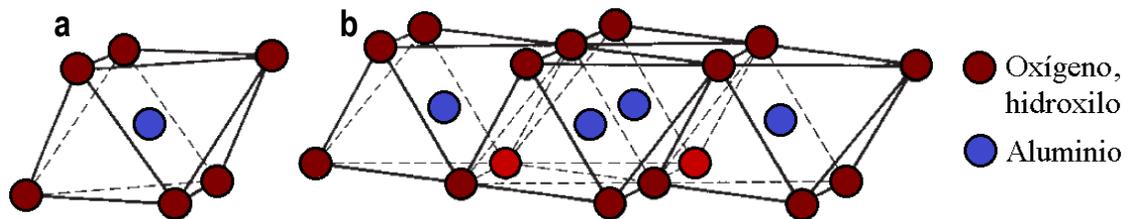
<sup>6</sup> Nesosilicatos, sorosilicatos, ciclosilicatos, inosilicatos, filosilicatos y tectosilicatos. Los prefijos provienen del griego, en orden: *λαζδ*, islas; *ζωρόδ*, grupos; *θλθι ος*, anillos; *ιδίλόδ*, cadenas; *θύηοιολ*, hojas y *ΤεχΤολεία*, redes.

del cuarto vértice (oxígenos apicales), se dirigen perpendicularmente a la lámina octaédrica.



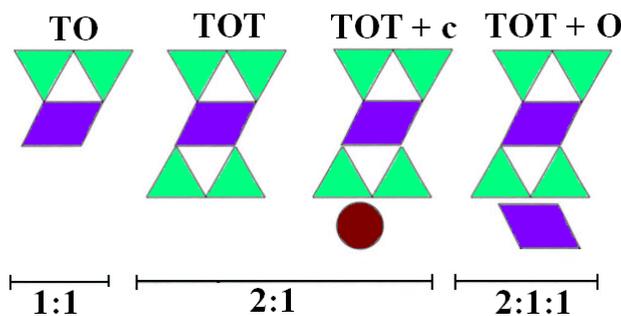
**Figura 1-1 a, b. Estructura de una lámina tetraédrica. a) Unidad tetraédrica aislada de  $\text{SiO}_4^{4-}$  b) En la lámina se marca la cavidad hexagonal; la celda unidad (no mostrada) lo conforma la fórmula  $\text{Si}_2\text{O}_5^{4-}$  (Fahrenholtz, 2008).**

La lámina octaédrica está constituida por estructuras octaédricas que comparten sus vértices en una estructura laminar bidimensional (Fig. 1-2). En el centro del octaedro se aloja algún catión ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ ) y en los vértices se localizan, generalmente,  $\text{O}^{2-}$  u  $\text{OH}^-$ . La unidad estructural más pequeña de la lámina consta de tres octaedros y dependiendo del grado de ocupación de los sitios octaédricos las láminas pueden ser: a) dioctaédricas, cuando hay un sitio octaédrico vacante y b) trioctaédricas, cuando todos los sitios están ocupados (Bailey, 1980; Meunier, 2005; Brigatti *et al.*, 2013).



**Figura 1-2 a, b. Estructura de una lámina octaédrica. a) Unidad octaédrica aislada de Al-O b) Se observa cómo se comparten las aristas (Fahrenholtz, 2008).**

Los filosilicatos se pueden identificar por la secuencia de las láminas tetraédricas (T) y octaédricas (O) que las forman (Fig. 1-3). Los vértices libres de todos los tetraedros en la lámina tetraédrica apuntan hacia el mismo lado y unen esta lámina, que se deforma por la rotación de los tetraedros e implica la modificación de su simetría hexagonal a una ditrigonal, con una octaédrica para formar una plano en común. Este plano está compuesto por oxígenos apicales compartidos y grupos  $\text{OH}^-$  sin compartir (en ocasiones,  $\text{F}^-$  o  $\text{Cl}^-$ ) dispuestos en el centro de cada anillo de la lámina tetraédrica (Meunier, 2005).



**Figura 1-3. Representación esquemática de los cuatro tipos de capas en los filosilicatos, donde  $c$  indica un catión entrecapa (Meunier, 2005).**

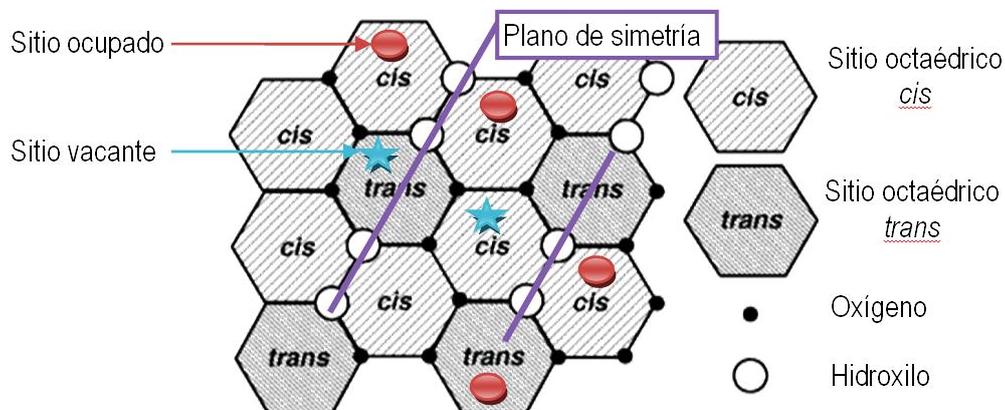
Con lo anterior, se puede establecer una clasificación de los filosilicatos (Tabla 1-2), en la cual se dividen con base en la secuencia de las capas, en la carga por capa y, finalmente, en los subgrupos di- y trioctaédricos (Bergaya & Lagaly, 2013a).

**Tabla 1-2. Esquema de clasificación para los filosilicatos**

Tipo	Grupo (x=carga por fórmula unidad)	Subgrupo	Especies <sup>†</sup>
1:1	Caolinita-serpentina x~0	Diocetaédrica (Caolinitas)	Caolinita, haloisita
		Triocetaédrica (Serpentina)	Crisotilo, lizardita, amesita
2:1	Pirofilita-talco x~0	Diocetaédrica (Talcos)	Talco, pimelita
		Triocetaédrica (Pirofilitas)	Pirofilita, ferripirofilita
	Esmectitas o montmorillonita-saponita x~0.25-0.6	Diocetaédrica (montmorillonitas)	Montmorillonita, beidelita, nontronita
		Triocetaédrica (saponitas)	Saponita, hectorita
	Vermiculita x~0.6-0.9	Diocetaédricas	Vermiculita dioctaédrica
		Triocetaédricas	Vermiculita trioctaédrica
Mica x~0.6-1.0	Diocetaédricas	Muscovita, illita	
	Triocetaédricas	Biotita, flogopita	
Mica frágil x~1.8-2.0	Diocetaédricas	Margarita	
	Triocetaédricas	Clintonita, kinoshitalita	
2:1:1	Clorita x variable	Diocetaédricas	Donbasita
		(Di-, tri-)ocetaédricas	Cookeita, sudoita
		Triocetaédricas	Pennina, clinocloro

<sup>†</sup>Únicamente se dan unos cuantos ejemplos. Fuente: (Bailey, 1980; Bergaya & Lagaly, 2013a).

Por el arreglo regular de los grupos hidroxilos se distinguen, además, dos tipos diferentes de estructuras octaédricas, que se designan como *cis* o *trans* de acuerdo a la posición relativa de los grupos hidroxilos con base en un plano de simetría (Fig. 1-4). En la lámina dioctaédrica surge la posibilidad de dos isómeros estructurales cuyas variaciones se presentan naturalmente. En el primero, un sitio *cis* y uno *trans* están ocupados, y se define como *cis*-vacante, *cv*. En el otro, ambos sitios *cis* están ocupados y se conoce como *trans*-vacante, *tv* (Stackhouse *et al.*, 2004; Wolters & Emmerich, 2007).



**Figura 1-4. Esquema de una lámina octaédrica que muestra las diferencias entre los sitios *cis* y *trans*. También se muestran las diferentes tipologías en el caso de ser del tipo dioctaédrico (Stackhouse *et al.*, 2004).**

Por otro lado, el término “cerámico” deriva del griego *κέραμος* y se traduce comúnmente como “material quemado” (Rice, 2005). Aunque formalmente se define a la cerámica como un compuesto inorgánico no metálico que se prepara por tratamiento a alta temperatura (Carter & Norton, 2013), tradicionalmente se considera como el arte de fabricar objetos de arcilla cocida (Vázquez, 2005). Para su elaboración son necesarios tres tipos de materias primas en la pasta cerámica (Morales, 2005):

- Agentes plásticos, posibilitan el moldeo (arcillas).
- Áridos o desgrasantes, que en crudo compensan el exceso de plasticidad y en cocción actúan como armazón de la forma (cuarzo o chamota<sup>7</sup>).
- Fundentes, disminuyen el punto de fusión (feldespatos). A la máxima temperatura se ablandan lo cual les permite aproximarse a las demás partículas que soportan el calentamiento y dan forma a la pieza. La porción fundida favorece la formación de una fase vítrea, soldando las partículas de los otros componentes y llenando los espacios entre estos, lo cual provoca que la porosidad disminuya según el tipo de pasta; este proceso se conoce como gresificación.

Por lo tanto, las cerámicas están compuestas de minerales de arcilla, cuarzo, una extensa variedad de compuestos de hierro, varios óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, carbonatos y sulfatos de calcio y magnesio, materiales orgánicos, entre otros. La composición varía considerablemente, incluso cuando se analiza dentro de una misma ubicación (Denio, 1980). Sin embargo, sus propiedades tecnológicas no se relacionan solo con las características mineralógicas y granulométricas de la pasta cerámica, sino también con las diferentes variables en el proceso de producción: técnica de moldeo, temperatura de quema<sup>8</sup> y tipo de horno; del cual depende el gradiente térmico que actúa sobre la pieza (Carretero *et al.*, 2002).

### 1.1.1 Técnicas de espectroscopia en el infrarrojo en minerales de arcilla

El calentamiento de una pasta cerámica produce diferencias con respecto a su composición inicial como resultado, además de los cambios deposicionales, del procesamiento, la atmosfera y temperatura de quema. Los minerales identificados en cerámicas arqueológicas se pueden clasificar como (De Benedetto *et al.*, 2002):

1. Primarios: son los que están presentes en la materia prima.
2. De quema: productos de las reacciones promovidas térmicamente.
3. Secundarios: formados después de la producción de la cerámica, durante su uso y, principalmente, su entierro; resultado de las transformaciones de los minerales de quema metaestables o infiltración de cualquier disolución.

<sup>7</sup> Arcilla cocida y triturada.

<sup>8</sup> La temperatura de quema es a la cual debe de someterse una pasta cerámica para que alcance a desarrollar las propiedades deseadas.

La espectroscopia en el infrarrojo se ha utilizado por décadas como un método frecuentemente empleado para investigar la estructura, enlace y propiedades químicas de los minerales de arcillas (Madejová & Komadel, 2001), y en el análisis mineralógico de las cerámicas (Shoval *et al.*, 2011). La elección del método para la obtención del espectro en el infrarrojo depende de muchos factores (Fig. 1-5), por ejemplo, la forma física de la muestra, la información requerida (análisis en el seno o en la superficie del material) o el esfuerzo y tiempo demandado para la preparación de la muestra.

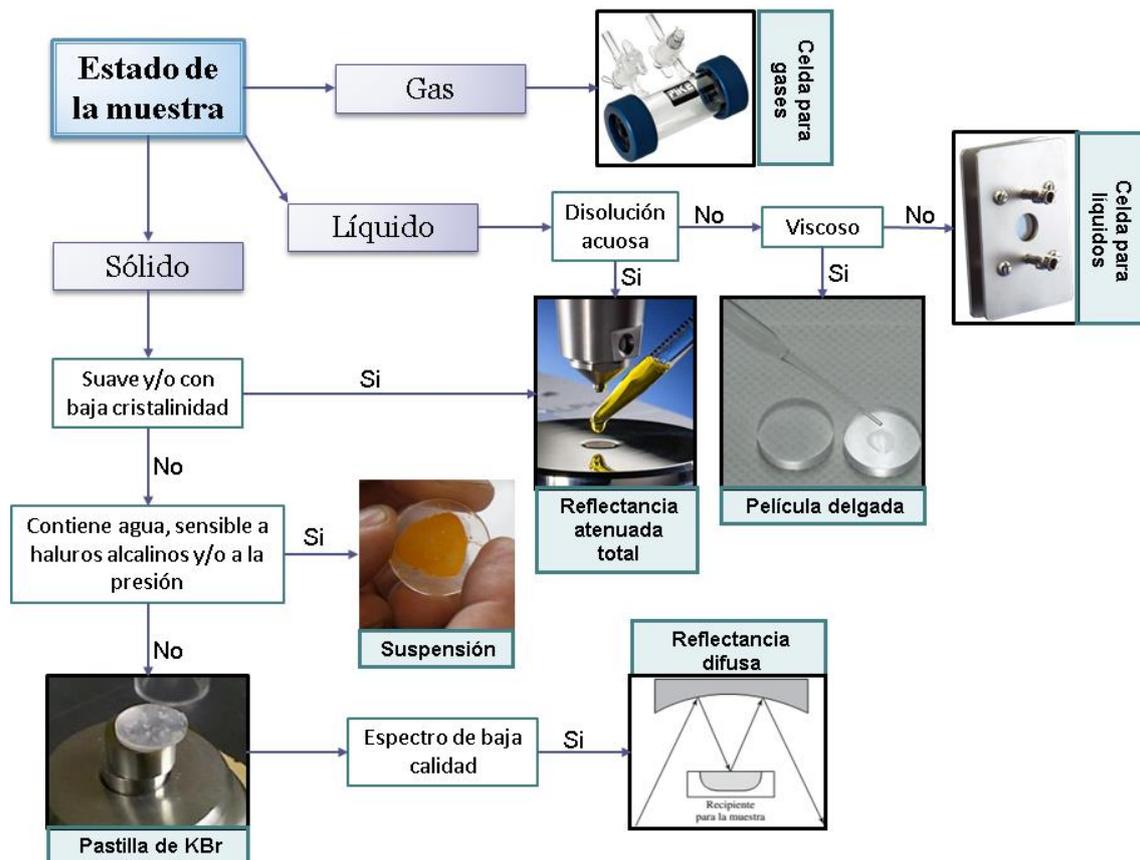


Figura 1-5. Técnicas de preparación de muestras en espectroscopia en el infrarrojo (Kozaris *et al.*, 2013).

Las técnicas de transformada de Fourier (FTIR<sup>9</sup>) de transmisión y reflexión se utilizan para distinguir entre diferentes tipos de minerales de arcilla y derivar información concerniente a su estructura y composición química. Además de los métodos de transmisión tradicionales, las técnicas modernas de reflectancia se utilizan extensamente, como son: la reflectancia difusa (DRIFT<sup>10</sup>), la reflectancia atenuada total (ATR<sup>11</sup>) o la reflectancia especular (Madejová, 2003).

La absorción de radiación en el infrarrojo por minerales de arcilla depende, críticamente, de la masa atómica y la longitud, intensidad y fuerza de los enlaces interatómicos en su estructura. También es controlada por las restricciones de la

<sup>9</sup> Del inglés, *Fourier Transform InfraRed*.

<sup>10</sup> Por sus siglas en inglés, *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*.

<sup>11</sup> Del inglés, *Attenuated Total Reflectance*.

simetría global de la celda unidad y la simetría local de cada átomo dentro de la celda (Rusell & Fraser, 1994). Debido a que la teoría únicamente da información cristaloquímica limitada, la interpretación de los espectros en el infrarrojo se realiza, habitualmente, mediante la asignación empírica de las señales que se observan de los modos normales vibracionales (Madejová & Komadel, 2001).

Por mucho, en la espectroscopia FTIR de minerales de arcilla se emplea principalmente la región del infrarrojo medio ( $4\ 000\text{-}400\ \text{cm}^{-1}$ ) en donde los modos vibracionales fundamentales de sus grupos característicos aparecen (Tabla 1-3). La técnica de formación de pastillas es muy empleada (Petit & Madejová, 2013); para ello, la muestra finamente pulverizada se mezcla, usualmente, con bromuro de potasio desecado y se presiona hasta obtener un disco transparente. Los discos se calientan<sup>12</sup> a  $120\ ^\circ\text{C}$  para remover el agua adsorbida, cuyas bandas IR pueden traslaparse con las de la muestra (Skoog *et al.*, 2008). Sin embargo, el empleo de este método puede alterar el espectro por medio de un intercambio catiónico (Madejová & Komadel, 2001).

**Tabla 1-3. Principales bandas IR en arcillas**

Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3 750-3 400	$\lambda(\text{O-H})$
950-600	$\delta(\text{Metal-O-H})$
1 200-700	$\lambda(\text{Si-O})$ y $\lambda(\text{Al-O})$
600-150	$\delta(\text{Si-O})$ y $\delta(\text{Al-O})$
3 450-3 200	$\lambda(\text{H-O-H})$
1 640	$\delta(\text{H-O-H})$
700-300	$\eta(\text{H-O-H})$
3 200 y 1 400	$\lambda(\text{N-H})$
1 445-1 430	$\lambda(\text{CO}_3^{2-})$

Fuente: (Schroeder, 2002; Nayak & Singh, 2007)

En este tipo de técnica, se manejan dos diferentes concentraciones de muestra con minerales de arcilla que son, comúnmente, necesarias para obtener un espectro óptimo en el intervalo comprendido de  $4000\text{-}400\ \text{cm}^{-1}$ . Dos a tres miligramos de la muestra dispersada en 200 mg de KBr permiten un análisis detallado de la región de los grupos hidroxilo, mientras que para la región por debajo de  $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ , donde las absorciones intensas del Si-O y las bandas de flexión del OH están presentes, requiere menos de 1 mg de la muestra (Madejová, 2003).

Las vibraciones de los minerales de arcilla se pueden separar, en parte, en los de sus unidades constituyentes: grupos OH, anión silicato, cationes octaédricos y cationes entrecapa. De estas, las vibraciones de los grupos OH dependen mínimamente de las vibraciones del resto de la estructura. Sin embargo, son influenciadas mayormente por

<sup>12</sup> Si se calientan a temperaturas  $>500\ ^\circ\text{C}$ , el haluro alcalino puede reaccionar con los grupos OH del filosilicato a estudiar ( $-\text{OH} + \text{KBr} \rightarrow -\text{OK} + \text{HBr}$ ) e influir en la identificación del proceso de deshidroxilación (Shoval *et al.*, 1991).

los iones a los cuales los grupos hidroxilo están coordinados, que son marcadores muy sensibles de su ambiente (Petit & Madejová, 2013).

Los espectros que se obtienen con los métodos de ATR en minerales de arcilla se utilizan para investigar la adsorción de agua y sustancias orgánicas (Madejová & Komadel, 2001). Estos difieren de los espectros de absorción IR debido a las distorsiones que ocurren cerca de las bandas de absorción intensas, donde el índice de refracción de la muestra cambia, algunas veces, con rapidez. Asimismo, la orientación de la muestra en el cristal de ATR y su concentración influyen en las formas de las bandas y en las intensidades relativas (Skoog *et al.*, 2008).

### 1.1.2 Identificación de minerales de arcilla por difracción de rayos-X

Una técnica estándar para el análisis de minerales de arcilla es la difracción de rayos-X en polvos (PXRD<sup>13</sup>). En este método, la muestra se examina como un fino polvo isotrópico bajo un haz de rayos-X monocromático. Cada partícula se considera como un micro-cristal y la masa del polvo puede compararse con el de un cristal único girando en todos los posibles ejes (Pansu & Gautheyrou, 2003). Los datos se presentan en la forma de una gráfica de conteos o intensidad en función del ángulo de difracción ( $2\zeta$ ), que se conoce como difractograma (Carter & Norton, 2013).

El primer paso en el análisis es la valoración preliminar de la muestra, para la cual se obtiene la fracción arcillosa por decantación o centrifugación. A continuación, se tritura en un mortero de 1 a 2 gramos del material por impacto (más que por molienda), alcanzando la reducción en el tamaño de grano por una posterior molienda por vía húmeda<sup>14</sup> con agua o propanol. Luego, se seca y tamiza a través de una malla fina. Por último, la preparación de la muestra para el montaje experimental se realiza en dos formas, a) orientada aleatoriamente y b) totalmente orientada; con respecto a la disposición en el portamuestras de los planos  $00l$  (Moore & Reynolds, 1997).

Todos los filosilicatos difractan en el espaciamiento 020 y 110 y son casi de la misma dimensión para todos ellos (Moore & Reynolds, 1997). Pero la preparación orientada aleatoriamente provee información de las reflexiones  $hkl$ , lo cual permite discernir entre grupos di- y trioctaedricos, identificar politipos y fallas de apilamiento. Por otro lado, con el agregado orientado de la arcilla se obtiene la serie de reflexiones  $00l$ , lo que contribuye en la identificación entre diferentes grupos. Asimismo, ofrece información sobre la interstratificación y distribución del espesor del cristal (Środoń, 2013). Sin embargo, la posición de las reflexiones varía en función de varios factores, como el tipo de catión entrecapa y la humedad relativa (Chipera & Bish, 2001).

---

<sup>13</sup> Del inglés, *Powder X-ray diffraction*.

<sup>14</sup> Una molienda seca y agresiva puede causar cambios de fase y, en casos extremos, producir esfuerzos en la estructura del cristal o, incluso, crear material amorfo, lo cual origina ensanchamientos en los máximos de difracción.

Si las arcillas están compuestas o asociadas con otros minerales o materiales amorfos, como es lo habitual, se requiere una serie de tratamientos para eliminar los posibles interferentes en el procedimiento de identificación. La purificación consiste en la descomposición de carbonatos, oxidación de materiales orgánicos y eliminación de sulfatos y óxidos, en especial los de hierro. Sin embargo, una purificación completa no siempre es necesaria y dependerá tanto del material como del tipo de información requerida. Esto se debe a los diferentes efectos de las reacciones sobre el mineral de arcilla y, por ende, en su patrón de difracción (Moore & Reynolds, 1997; Środoń, 2013).

Finalmente, para la determinación de los minerales de arcilla, en relación con el uso operacional de PXRD, se estudia la posición de las reflexiones  $00l$  de la muestra en tres diferentes condiciones: a) en aire seco; b) saturada con etilenglicol, que provoca la expansión de las fases hinchables a unos 17 Å; y c) calentada a 300 y 550 °C, para colapsar las capas expandibles (Środoń, 2013). Sin embargo, debido a la extensa diversidad composicional, distribuciones heterogéneas de los cationes isomorfos en las láminas y a diferentes imperfecciones químicas y estructurales (como el desorden turbostrático<sup>15</sup>), el determinar el mecanismo de deshidroxilación y su implicación en la estructura es experimentalmente complejo (Drits *et al.*, 2011).

En el caso de los artefactos cerámicos, constituidos por clásticos y arcilla antropogénica metaestable y metamorfoseada, el patrón de PXRD proporciona información de todos los materiales propensos a difractar los rayos-X (Bergaya *et al.*, 2013). Debido a ésta vasta diversidad mineralógica, es común la presencia de reflexiones solapadas. Por ende, la identificación inequívoca de las fases de arcilla presentes, a partir del patrón de difracción, resulta compleja de realizar. Además, la PXRD no provee ninguna información sobre si los minerales identificados pudieron estar presentes naturalmente en la pasta cerámica o ser resultado de su contexto arqueológico.

Finalmente, la rehidroxilación de los filosilicatos en las cerámicas cocidas induce modificaciones estructurales que, habitualmente, ocasiona la pérdida del ordenamiento a largo alcance. En el caso de cerámicas cocidas por debajo de su temperatura crítica de amorfización (inferior a 900 °C) o por tiempos muy cortos (o ambos) el filosilicato se transforma en una meta-arcilla la cual se puede rehidroxilar y reformar su estructura cristalina. Sin embargo, con cerámicas expuestas a temperaturas de quema mayores a 900 °C, los minerales de arcilla se pueden identificar por sus fases de alta temperatura, como lo son la mullita<sup>16</sup> y la tridimita<sup>17</sup> (Rice, 2005).

---

<sup>15</sup> Consiste en una orientación aleatoria en la secuencia de apilamiento de las láminas, por lo que el arreglo tridimensional del mineral de arcilla no es regular. Este tipo de desorden afecta los perfiles de difracción, ocasionando que las reflexiones  $hk0$  sean, considerablemente, asimétricos (Meunier, 2005).

<sup>16</sup> Se forma  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  por combinación al estado sólido a  $\sim 1\,000$  °C entre la sílice y la alúmina procedentes de la metacaolinita. Se nombra así por la isla Mull, en Escocia, donde se encuentra en estado natural (Avgustinik, 1983).

<sup>17</sup> Variedad polimórfica hexagonal del  $SiO_2$  (pueden existir pequeñas cantidades de Na y Al en solución sólida) estable entre 870 y 1 470 °C (Besoin, 1985).

### 1.1.3 Análisis térmico en el estudio de minerales de arcilla

Las arcillas estuvieron entre los primeros materiales en ser estudiados mediante análisis térmico, el cual evolucionó como un conjunto de métodos analíticos a través de su aplicación en la mineralogía de arcillas. En términos generales, análisis térmico engloba un grupo de técnicas donde una propiedad física o química del material en cuestión se evalúa en función de la temperatura (Plante *et al.*, 2009; Rouquerol *et al.*, 2013).

El calentamiento progresivo de los minerales de arcilla causa transformaciones térmicas, estos procesos cinéticos causan que sufran una secuencia de modificaciones químicas y estructurales. El grado de estas transformaciones depende de la temperatura y el tiempo (Drebushchak *et al.*, 2011). La temperatura a la cual estos cambios ocurren depende de varios factores intrínsecos y extrínsecos como son la composición química y mineralógica del mineral de arcilla original, la temperatura y duración de quema, la atmósfera bajo la cual se llevaron a cabo, entre otros. Los efectos de algunos de estos factores, son hasta cierto punto, análogos (Murad & Wagner, 1998).

Una propiedad común que se puede estudiar por análisis térmico en estos materiales es la pérdida de agua. En esta, se puede hacer una primera gran distinción entre el agua que ocurre como (a) agua molecular (libre) y (b) grupos hidroxilos capaces de condensar en agua durante el análisis térmico (Földvári *et al.*, 1988), procesos englobados como deshidratación y deshidroxilación. La distinción entre ambos eventos puede ser ambigua por que los minerales de arcilla son susceptibles a cambios sutiles en las variables experimentales implicadas (Guggenheim & Koster van Gross, 2001).

El primer evento térmico al calentar un mineral de arcilla es la deshidratación. El contenido de agua molecular, en el equilibrio, depende del tipo, la temperatura y la humedad (Drebushchak *et al.*, 2011). El agua se puede encontrar condensada en los capilares que se forman entre granos y cristales del mineral o adsorbida en diferentes sitios de la superficie externa e interna (región entrecapa) de la misma (Földvári *et al.*, 1988). La gran mayoría de los eventos térmicos de los minerales de arcilla asociadas a agua ocurren entre temperatura ambiente y 350 °C (Shoval & Paz, 2013). En general, dichos eventos se traslapan (Guggenheim & Koster van Gross, 2001).

Al proseguir a temperaturas mayores, ocurre la deshidroxilación en un proceso en dos etapas (Muller *et al.*, 2000):

1. Grupos hidroxilos adyacentes de la lámina octaédrica reaccionan para formar agua y un átomo de oxígeno residual,  $O_r$ , que se localiza en el plano de los átomos de aluminio, de acuerdo con:



2. Migración de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  fuera de la red cristalina.

Es, generalmente, imposible separar los dos pasos de la deshidroxilación en las curvas térmicas y ocurre a temperaturas más elevadas que la deshidratación debido a que los grupos OH están fuertemente enlazados en la estructura cristalina. La disociación térmica de estos grupos se correlaciona con los siguientes parámetros (Wolters & Emmerich, 2007):

1. La naturaleza del catión entrecapa (debido a su migración a la región octaédrica).
2. La electronegatividad del catión octaédrico al cual el OH<sup>-</sup> está enlazado.
3. La distancia OH–OH y el número de grupos hidroxilo que producen agua durante la disociación térmica (junto con los subsecuentes procesos difusivos asociados).
4. En arcillas de tipo 2:1, la naturaleza *cis* o *trans* de la lámina octaédrica.

El proceso de deshidroxilación refleja las diferencias estructurales entre los minerales de arcilla (Földvári *et al.*, 1988). Para el caso de las pastas cerámicas de cualquier periodo histórico, los minerales de arcilla fundamentales que en alguna medida las conforman, son: illita, caolinita, vermiculita, montmorillonita, alguna clorita y, ocasionalmente, sepiolita (Hamilton & Hall, 2012). Por lo tanto, y dependiendo de las condiciones experimentales, la deshidroxilación puede tomar lugar en un intervalo de 200 a 1 000 °C (Tabla 1-4).

**Tabla 1-4. Propiedades de la deshidroxilación de los principales minerales de arcilla que componen las cerámicas.**

Mineral de arcilla*	Deshidroxilación	Referencia
Illita $K_{0.88}Al_2(Si_{3.12}Al_{0.88})O_{10}(OH)$	470-580 °C y ~850 °C, ~100 kJ/mol H <sub>2</sub> O, ~5.2 % peso	(de Araújo & da Silva, 2004; Gualtieri & Ferrari, 2006; Hirono & Tanikawa, 2011)
Caolinita $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	450-600 °C, ~150 kJ/ mol H <sub>2</sub> O, ~14 % peso	(Meyers & Speyer, 2003; Zemenová <i>et al.</i> , 2014)
Cloritas <sup>†</sup> $Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$	500-700 °C y ~800 °C	(Meyers & Speyer, 2003)
Vermiculita $(Mg,Fe)_3(Al,Si)_4O_9(OH)_8 \cdot 3.5H_2O$	750-1000 °C, ~68 kJ/mol H <sub>2</sub> O, ~4.7 % peso	(Meyers & Speyer, 2003; Ogorodova <i>et al.</i> , 2012)
Montmorillonita $(Na,K)_{0.33}(Al_{1.67}Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	500-800 °C, ~166 kJ/ mol H <sub>2</sub> O, ~4.7 % peso	(Emmerich <i>et al.</i> , 1999; Ogorodova <i>et al.</i> , 2013)
Sepiolita $[(OH_2Mg_8(OH) \cdot 4Si_{12}O_{30}) \cdot 8H_2O$	201-337, 337-638 y 638-982 °C, ~145 kJ/ mol H <sub>2</sub> O, ~5.7 % peso	(Frost & Ding, 2003; Frost <i>et al.</i> , 2009; Ogorodova <i>et al.</i> , 2014)

\*Las formulas son idealizadas. †Se da la formula general y las propiedades del grupo.

A temperaturas de quema menores a la temperatura crítica de amorfización predomina la fase del mineral de arcilla deshidroxilada que se define como meta-arcilla (Shoval & Paz, 2013). Si el calentamiento prosigue, se produce el rompimiento de esta estructura junto con la formación de nuevas fases alrededor de 1 000 °C y la vitrificación (Schomburg, 1991; Murad & Wagner, 1998). La evolución térmica de

cerámicas calcáreas involucra, además de los procesos antes mencionados, la descarbonatación de calcita<sup>18</sup> en el intervalo de temperaturas de 600 a 800 °C (Shoval & Paz, 2013). La presencia de CaCO<sub>3</sub> se puede explicar cómo: a) un proceso de meteorización gradual que transforma los feldespatos calcosódicos en calcita y montmorillonita cálcica; o b) recarbonatación de CaO por su reacción con vapor de agua y dióxido de carbono ambiental (Shoval *et al.*, 1991; Shoval *et al.*, 2011).

Análisis de resonancia magnética nuclear, NMR<sup>19</sup>, de <sup>1</sup>H (Suitch, 1986) y de NMR de rotación con ángulo mágico, MAS<sup>20</sup> NMR de <sup>29</sup>Si indican que en el proceso de dos pasos de deshidroxilación, la estructura laminar del filosilicato se mantiene (Stackhouse *et al.*, 2004). Si, posteriormente, la meta-arcilla se expone a vapor de agua, esta sufre una transformación de fase reversible donde regenera sus grupos hidroxilos de acuerdo con la reacción (Muller *et al.*, 2000):



Este proceso se conoce como rehidroxilación (Wilson *et al.*, 2003). Asimismo, en los filosilicatos dioctaédricos del tipo 2:1, el análisis térmico muestra un cambio en la temperatura de deshidroxilación de 650-750 °C, para un mineral con capas *cv*, a menos de 600 °C para la rehidroxilada. La modelación de los patrones de PXRD muestran que las capas *cv* se convierten en *tv* después de un ciclo de deshidroxilación-rehidroxilación, en el cual se conserva la periodicidad original (Muller *et al.*, 2000; Drits & Zviagina, 2009). Aunque existen indicios de que el proceso no es completamente reversible (Emmerich & Kahr, 2001).

La deshidroxilación transforma la estructura octaédrica en una bipirámide trigonal distorsionada con enlaces Al–O<sub>r</sub>–Al. Sin embargo, el filosilicato *cv* es inestable debido a la mayor longitud de los enlaces Al–O<sub>r</sub> y porque los O<sub>r</sub> insaturados requieren moléculas de H<sub>2</sub>O u OH para estabilizar el balance de carga. La estabilización se da por la migración de Al<sup>3+</sup> de sitios *trans* a sitios *cis*, cambiando las distancias OH–OH, que son más cortos en estos últimos. En este camino, el filosilicato *cv* forma la misma estructura que un filosilicato *tv* (Stackhouse *et al.*, 2004; Deerkowski *et al.*, 2012).

La rehidroxilación es la razón por la cual las cerámicas de arcilla que se calientan a temperaturas por debajo de su temperatura crítica de amorfización, almacenadas o enterradas por un largo periodo de tiempo, comienzan a ganar masa paulatinamente (Wilson *et al.*, 2003; Drebuschak *et al.*, 2011). Con lo anterior, se puede realizar la caracterización de cerámicas arqueológicas, especialmente en lo concerniente a la temperatura de quema y/o presencia de fases secundarias (Moropoulou *et al.*, 1995).

<sup>18</sup> Polimorfo del CaCO<sub>3</sub>, de estructura hexagonal, más común y estable. Sin embargo, el CaCO<sub>3</sub> también se puede presentar como aragonita, de estructura ortorrómbica, y la vaterita o traverita, ambas hexagonales (Atkins *et al.*, 2010). Adicionalmente, aunque en menor medida, se pueden hallar en las cerámicas de arcilla cocida otros carbonatos, como magnesita MgCO<sub>3</sub>, dolomita (Ca,Mg)CO<sub>3</sub> y siderita FeCO<sub>3</sub> (Bauluz *et al.*, 2004).

<sup>19</sup> Del inglés, *Nuclear Magnetic Resonance*.

<sup>20</sup> Del inglés, *Magic Angle Spinning*.

## 1.2 Datación de cerámicas

Dos métodos de datación se usan en arqueología: relativos y cronométricos. La datación relativa sugiere la antigüedad de un objeto con base en comparaciones con algún otro objeto sin recurrir a una escala temporal. Los métodos relativos consisten en la estratigrafía, métodos de seriación, secuencias tipológicas, dataciones lingüísticas; entre otros. La datación cronométrica (o absoluta) da estimaciones absolutas de la edad respecto a una escala temporal específica (Renfrew & Bahn, 2007).

Las técnicas de datación cronométrica, para cualquier material, dependen de la identificación y medición de una propiedad fisicoquímica que cambia de manera predecible con el tiempo. De los muchos métodos disponibles (Aitken, 1999), tres son de utilidad variable con materiales cerámicos: la datación por termoluminiscencia (Wintle, 2008; Martini & Sibilía, 2001), arqueomagnetismo (Sternberg, 2008; McIntosh & Catanzariti, 2006) y, en casos limitados, la datación con carbono radiactivo  $^{14}\text{C}$  (radiocarbono) que se basa en residuos orgánicos asociados a la pieza (Bronk, 2008).

Existe evidencia de que las cerámicas de arcilla cocidas por debajo de su temperatura crítica de amorfización experimentan una reacción química muy lenta y progresiva con la humedad ambiental, el cual se revela por un pequeño pero mensurable incremento en la masa. Este proceso se debe a la rehidroxilación [RHX]. Además, estas cerámicas pueden ser devueltas a su condición inicial, posterior a la cocción, por calentamiento a temperaturas suficientemente altas (Hamilton & Hall, 2012). Con base en esto, se ha propuesto una nueva y simple técnica de datación, conocida como datación por rehidroxilación de cerámicas de arcilla cocidas (Wilson *et al.*, 2009).

### 1.2.1 Datación por rehidroxilación de cerámicas de arcilla cocida

La combinación química del agua con las cerámicas de arcilla cocida era descrita anteriormente como rehidratación, un término genérico que incluía tanto la adsorción de agua molecular como la rehidroxilación. No obstante, actualmente el término RHX se utiliza para describir el proceso por el cual el agua reacciona con el mineral de arcilla deshidroxilada (o meta-arcilla) de la pieza cerámica para regenerar sus grupos hidroxilos (Hamilton & Hall, 2012).

Al terminar la cocción, las piezas cerámicas absorben agua de la humedad atmosférica. Sin embargo, la RHX no ocurre instantáneamente bajo condiciones de humedad y temperatura estándar ya que requiere la disponibilidad de energías térmicas significativas o tiempos prolongados, como en el caso de las cerámicas de interés arqueológico (Deerkowski *et al.*, 2012). La ecuación cinética para el proceso de rehidroxilación es (Wilson *et al.*, 2003):

$$y = \alpha(T)t^{\frac{1}{4}}$$

donde  $y$  es la fracción de masa que gana la pieza por el proceso de rehidroxilación y  $\alpha$  es una constante cinética que se conoce como “constante de razón de rehidroxilación” la cual varía exclusivamente con la temperatura,  $T$ . Inicialmente, se probó que  $\alpha$  es insensible a la humedad relativa y depende únicamente de la temperatura, por lo cual la temperatura media a la que se encontró expuesta la pieza es la única información auxiliar necesaria para la datación de artefactos cerámicos de arcilla cocida (Wilson *et al.*, 2009).

La cinética de rehidroxilación parece ser independiente de la morfología en que se elija estudiar la pieza cerámica debido a que está controlada únicamente por procesos internos que no se modifican cuando el agua está disponible en exceso. Sin embargo, la sorción de agua dentro del sistema es diferente. En una muestra cerámica en polvo, el área superficial externa se incrementa por la pulverización del material y la capacidad límite de los microporos no se modifica, significativamente, con respecto a una muestra sin pulverizar. En este caso, la difusión de agua ocurre a lo largo de trayectorias libres medias, del orden de nanómetros, desde la superficie hasta la meta-arcilla, a través de los distintos componentes de la cerámica (Savage *et al.*, 2008; Wilson *et al.*, 2009).

La datación por RHX es un método que requiere de mediciones prolongadas, además de condiciones de temperatura y humedad relativa estables con el tiempo. Por lo cual, comúnmente se prefieren los experimentos gravimétricos de sorción dinámica de vapores (Wilson *et al.*, 2009; Wilson *et al.*, 2012). Esta es una técnica de flujo dinámico a presión parcial constante y requiere de instrumentos comerciales poco prácticos y costosos, desde el punto de vista de un proyecto arqueológico. De acuerdo con Wilson *et al.* (2009), las cantidades críticas para determinar la cinética de rehidroxilación se obtienen por mediciones precisas de la masa de la muestra en operaciones bien definidas, que son:

1. La muestra se deshidrata a 105 °C hasta masa constante.
2. La muestra se calienta a 500 °C, hasta masa constante, para asegurar la deshidroxilación de la arcilla presente. En este punto, se considera que todo el mineral de arcilla en la muestra cerámica se debe a la rehidroxilación de la meta-arcilla que ocurre después de la cocción. El tiempo de calentamiento depende de las dimensiones de la pieza pero, habitualmente, se realiza por 4 horas.
3. La muestra se acondiciona a humedad relativa, % HR<sup>21</sup>, y temperatura controladas. Se registra la variación de masa en función del tiempo hasta que la razón de ganancia de masa sea constante (típicamente de 2 a 4 días). La edad de la pieza se determina de acuerdo con la ecuación [1-3], mediante una extrapolación lineal de los datos hasta alcanzar la masa de la pieza que se registra en el paso 1.

---

<sup>21</sup>La humedad relativa se define como el cociente entre la presión parcial del H<sub>2</sub>O(g) en la mezcla de gases que es el aire,  $p_v$ , y la presión de saturación a la temperatura considerada,  $p_s$ , ya que si se considera el H<sub>2</sub>O(g) como gas ideal las masas son proporcionales a las presiones. Si se expresa en %, se define como %HR=( $p_v/p_s$ )× 100 (Figueroa & Marino, 2004).

Debido a las subsecuentes pérdidas de masa de la muestra por las operaciones descritas anteriormente, la masa de todos los constituyentes de la pieza cerámica se pueden simbolizar, por conveniencia, como (Wilson *et al.*, 2012):

$$\mathbf{m}_r = \mathbf{m}_{cer} + \mathbf{m}_{nrc} + \mathbf{m}_{w0} + \mathbf{m}_{w1} + \mathbf{m}_a \quad 1-4$$

- $m_r$  = masa inicial de la muestra, tal como se recibió.
- $m_{cer}$  = masa total de la asociación mineral inorgánica (materiales no arcillosos que no están considerados en la técnica de datación).
- $m_{nrc}$  = masa de componentes no refractarios (por ejemplo, material orgánico y minerales inestables que se pierden a temperaturas inferiores a 500 °C).
- $m_{w0}$  = masa de agua tipo 0 (T0). Todo tipo de agua enlazada débilmente, la cual se puede remover por el calentamiento a 105 °C.
- $m_{w1}$  = masa de agua tipo 1 (T1). Todo tipo de agua molecular que no se remueve a 105 °C pero se pierde durante el calentamiento a 500 °C, excluyendo el agua T2. No se necesita conocer la masa de agua T0 y T1 por separado y, por lo tanto, se denotan como T01.
- $m_a$  = masa de agua tipo 2 (T2). Masa de agua que se gana durante la rehidroxilación. La datación depende de la medición precisa de esta cantidad.

La elección en el valor de la humedad relativa que se utiliza es arbitrario, normalmente de  $30.0 \pm 0.1$  %, debido a que no hay efectos observables en la cinética de RHX relacionados con su variación (Drelich *et al.*, 2013). La temperatura se fija con una variación de  $\pm 0.2$  °C, y depende de la temperatura a la que la pieza se expuso durante su historia arqueológica (Wilson *et al.*, 2012), además de la temperatura y el tiempo que ha pasado en diferentes locaciones, como museos o almacenes, posterior a su hallazgo (Clelland *et al.*, 2014).

### 1.2.2 Justificación del modelo y su dependencia con la temperatura

Aunque aún no se tiene algún modelo satisfactorio que explique la cinética con dependencia del tipo  $\frac{1}{4}$  (Hamilton & Hall, 2012), se puede justificar el modelo de la ecuación de razón de rehidroxilación utilizando la ecuación de Arrhenius (Hall *et al.*, 2013). La ecuación cinética básica para un proceso en estado sólido es:

$$\frac{d\zeta}{dt} = \mathbf{k}(T)\mathbf{f}(\zeta) \quad 1-5$$

donde  $\delta$  es el avance de reacción,  $t$  el tiempo,  $T$  la temperatura,  $k(T)$  la constante de velocidad dependiente de la temperatura y  $f(\zeta)$  es la función *modelo de reacción* que es, usualmente, empírica (Vyazovkin & Wight, 1997). Para sistemas en estado sólido, la dependencia con la temperatura de la constante de velocidad  $k(T)$  se describe por una

función exponencial de tipo Arrhenius<sup>22</sup>; así, la velocidad de una reacción en estado sólido se puede describir por:

$$\frac{d\zeta}{dt} = A e^{-(E_a/RT)} f(\zeta) \quad 1-6$$

donde,  $A$  es el factor pre-exponencial,  $E_a$  es la energía de activación y  $R$  es la constante de los gases (Khawam & Flanagan, 2006). Diferenciando  $y$  de [1-3] con respecto al tiempo, a temperatura constante, se tiene:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{1}{4} \alpha t^{-\frac{3}{4}} = \frac{1}{4} \frac{\alpha^4}{y^3} \quad 1-7$$

En esta, la cantidad  $y$  es proporcional a  $\delta$ . Así, se puede escribir  $by = \delta$ , donde  $b = 1/y_{m\acute{a}x}$ , en la que  $y_{m\acute{a}x}$  es el máximo valor de  $y$  cuando la reacción de rehidroxilación se completa; por lo tanto:

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{(b\alpha)^4}{4\zeta^3} \quad 1-8$$

En la ecuación [1-8] se identifica la cantidad  $(b\alpha)^4$  como la constante de velocidad para la cinética en estado sólido,  $k(T)$ , con lo cual, el modelo de reacción es  $1/(4\delta^3)$ . Como  $k(T)$  se describe por la ecuación de Arrhenius, se tiene:

$$(b\alpha)^4 = (b\alpha_0)^4 e^{\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]} \quad 1-9$$

La cual se puede escribir como:

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left[-\frac{E_a}{4R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]} \quad 1-10$$

Si tenemos  $\alpha = \alpha_0$  para alguna temperatura de referencia,  $T_0$ , finalmente se obtiene:

$$\frac{d \ln \alpha}{d(1/T)} = -\frac{E_a}{4R} \quad 1-11$$

La ecuación de la razón de rehidroxilación es consistente con los datos cinéticos en la literatura del estado sólido. Por lo tanto, la razón de rehidroxilación es sensible a la temperatura y consecuentemente, para propósitos de datación, es necesario construir la historia térmica de la muestra cerámica sobre todo el período de tiempo posterior a su cocción para obtener fechas óptimas. De este modo, se define una temperatura efectiva de vida,  $ELT^{23}$ , para la muestra.

<sup>22</sup> La ecuación de Arrhenius, que solo es una función de ajuste empírica, se considera como una primera aproximación en el estudio del efecto de la temperatura sobre la ecuación cinética de reacciones homogéneas y heterogéneas en estado sólido. Esta ecuación se aplica cuando la interfase reactivo-producto se puede asumir como niveles interfaciales capaces de acomodar electrones en donde se puede aplicar una función de distribución de energías similar a la ecuación de Maxwell-Boltzmann. Por lo tanto, se puede utilizar una dependencia tipo Arrhenius para sistemas con una baja concentración de partículas y a temperaturas elevadas (Galwey & Brown, 1995; Šesták, 2005).

<sup>23</sup> De las siglas en inglés, *Effective Lifetime Temperature*.

Para muestras de edad conocida es posible deducir una ELT. Sin embargo, para muestras no datadas se debe calcular una ELT con base en el previo conocimiento de la temperatura ambiental que es, invariablemente, más alta que el promedio aritmético de la temperatura debido a la dependencia tipo Arrhenius (Hall *et al.*, 2013). Por último, está se debe calcular para cada una de las piezas que serán datadas, aun para fragmentos que pertenecen a una misma pieza, debido a las diferencias en las energías de activación del proceso de rehidroxilación. En especial, estas consideraciones son importantes en estudios de repetibilidad (Clelland *et al.*, 2014).

La técnica de datación por RHX, como inicialmente se presentó (Wilson *et al.*, 2009), descarta el primer estado y determina la cinética de rehidroxilación para obtener el tiempo transcurrido desde la última cocción. Además de este, se han propuesto dos modelos diferentes para la datación por rehidroxilación, los cuales se basan en una función potencial del tiempo con exponente  $1/n$  en la cinética de la reacción. El primero, un modelo empírico expandido que incluye la rehidratación y la rehidroxilación en donde se obtienen diferentes valores de  $n$  (Bowen *et al.*, 2011; Bowen *et al.*, 2013). El segundo, se enfoca únicamente en la rehidroxilación y se obtienen valores para  $n$  entre 2 y 7, con frecuencias máximas para 3 y 4 (Le Goff & Gallet, 2014a).

Por lo anterior, queda claro que la universalidad de una dependencia del tipo  $1/4$  no ha sido completamente establecida. Finalmente, existen reportes de dataciones realizadas por el método de RHX exitosamente (Wilson *et al.*, 2009; Wilson *et al.*, 2012). Sin embargo otros grupos de investigación han implementado la técnica, o variantes de esta técnica, no han logrado por el momento obtener fechas satisfactorias para las piezas cerámicas, con respecto a las determinaciones arqueológicas (Bowen *et al.*, 2013; Burakov & Nachasova, 2013; Le Goff & Gallet, 2014b).

## Capítulo 2. Materiales y métodos

En el presente trabajo se estudió la metodología adoptada para la datación de piezas cerámicas de arcilla cocida por el proceso de rehidroxilación. Se describe la selección preliminar y preparación de las muestras arqueológicas objeto de estudio, que pertenecen a la actual región de Aguascalientes, México. Se detalla la metodología e instrumentos empleados para la identificación de grupos hidroxilo y del proceso de rehidroxilación en los filosilicatos presentes que se realizó mediante espectroscopia en el infrarrojo, difracción de rayos X en polvos y análisis térmico. Finalmente, se presenta el diseño del prototipo de instrumento para realizar los experimentos de datación.

### 2.1 Muestras objeto de estudio

Se cuenta con 85 muestras cerámicas potencialmente útiles para emplear el método de datación por rehidroxilación. Estas muestras provienen de diferentes operaciones de excavación que se realizaron en tres sitios prehispánicos y un conjunto conventual colonial del estado de Aguascalientes<sup>24</sup> (Fig. 2-1). Los sitios de El Ocote, La Montesita y el Cerro de Santiago, hasta el momento, se han relacionado al periodo Epiclásico (700 a 900 d.C.). La temporalidad se definió mediante técnicas relativas de asociación cerámica (como la decoración al pseudo-cloisonné<sup>25</sup> y estratigrafía), y dataciones por radiocarbono a materiales del sitio de El Ocote (Pelz & Jiménez, 2007).



**Figura 2-1 a, b. División político-administrativa del estado libre y soberano de Aguascalientes. Ejemplo de las muestras cerámicas seleccionadas, a) Fragmento del cuerpo de un cajete<sup>26</sup> y b) masacote.**

<sup>24</sup> Consultar el apéndice A1 para una discusión más detallada de los sitios arqueológicos de Aguascalientes.

<sup>25</sup> Este tipo de cerámica la distingue de toda la alfarería mesoamericana (Sabau García, 1994). Es una técnica pos-cocción que consiste en aplicar a la cerámica cocida una gruesa capa de pigmento en el que posteriormente se trazan los diseños y se rebajan para después rellenarla con otros colores. Se llama así por su similitud con la técnica del esmalte vidrioso cloisonné para objetos de cobre que se utilizaba en la Europa medieval (Cabrero G., 2012).

<sup>26</sup> Cazuela honda y gruesa sin vidriar.

Entre las muestras proporcionadas se encuentran: cerámica utilitaria y de uso ritual o simbólico, 2 muestras de bajareque<sup>27</sup> y 2 muestras de los llamados “masacotes” que son pequeñas bolas de material cerámico cuya posible función permanece sin definir. Además, se cuenta con 3 fragmentos de losetas coloniales del templo y claustro de San Diego, que provienen de las catacumbas y pisos del conjunto conventual que se inauguró a mediados del siglo XVII en el centro de la actual ciudad de Aguascalientes.

De la colección de ejemplares, los cuales son diferentes en composición, cronología, locación y estratigrafía; se seleccionó una unidad experimental (Tabla 2-1). Como solo se requerían fragmentos de algunos cuantos gramos las piezas se cortaron, evitando dañar cualquier elemento diagnóstico, con una herramienta rotatoria de velocidad variable Dremel<sup>®</sup> 4000 con disco de corte diamante a una velocidad de 20 000 rpm bajo un chorro continuo de agua, para evitar el calentamiento de la pieza. Finalmente, se utilizó arcilla bentonítica<sup>28</sup> (Droguería Cosmopolita, S.A. de C.V.) como material de referencia debido a que la caracterización del proceso de deshidroxilación en este material se aprovechó para la evaluación de las técnicas de análisis instrumental que se emplearon con las piezas arqueológicas.

**Tabla 2-1. Muestras seleccionadas del estado de Aguascalientes<sup>†</sup>**

Sitio y ubicación	#Pieza	Descripción
El Ocote E754.750/N2410.100 <sup>‡</sup> (Informe técnico del 2000-2005)	O-01	Cuerpo de olla
	O-04	Masacote
	O-05	Tiesto cerámico café
La Montesita E205.900/N2433.650 <sup>‡</sup> (Proyecto Arqueológico INAH-PALM)	M-03	Cuerpo de olla
	M-05	Cuerpo de cajete
	M-09	Cuerpo de cajete
Cerro de Santiago E773.5000/N2447.400 <sup>‡</sup> (Proyecto Arqueológico INAH-PAS)	S-02	Fragmento de bajareque
	S-05	Cuerpo de olla
	S-08	Borde de olla
	S-11	Borde de olla
	S-12	Base anular de cajete
Templo de San Diego E779.428/N2422.434 <sup>‡</sup> (Rescate Arqueológico del CINAH)	T-03	Fragmento de loseta vidriada

<sup>†</sup>Se indica el informe de excavación o proyecto arqueológico a la que pertenecen las piezas. Consultar el apéndice A2 para una descripción más detallada de las piezas.

<sup>‡</sup>La ubicación de los sitios se dan en el sistema de coordenadas U.T.M. (de las siglas en inglés para Universal Transversal de Mercator)

<sup>27</sup> Pared de palos entretreídos con cañas y barro.

<sup>28</sup> Se conoce así a cualquier material natural con alta capacidad de absorción compuesta, predominantemente, de una mezcla de minerales de arcilla del grupo de las esmectitas, las más comunes son montmorillonitas cálcicas y sódicas. Con frecuencia se encuentra caolinita, beidelita, en ocasiones paligorskita, impurezas de cuarzo y feldspatos. El nombre, propuesto en 1898, deriva del depósito cerca de Fort Benton en Montana, USA (Avgustinik, 1983).

## 2.2 Métodos de caracterización

Los espectros en el infrarrojo se registraron en un espectrómetro Nicolet 6700 FT-IR Thermo Scientific con accesorio de ATR horizontal modelo Smart Orbit. La muestra se colocó sobre la superficie del cristal ATR de diamante y con el tornillo micrométrico se presionó para lograr el contacto óptico. También se utilizó un espectrómetro Nicolet iS5 Thermo Scientific con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Para esto, se molió en un mortero de ágata 1 mg de la muestra con 100 mg de KBr grado espectroscópico (Aldrich  $\geq 99\%$ ). La mezcla se calentó a  $175\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 24 h en condiciones de vacío mecánico y se presionó en una prensa de mano hasta obtener un disco transparente de diámetro  $\approx 0.7\text{ cm}$ . Los espectros se obtuvieron en un intervalo de  $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$  y se procesaron con el software OMNIC<sup>TM</sup> Spectra 9.2.106 de Thermo Scientific<sup>TM</sup>.

La difracción de rayos X en polvos de las muestras se realizaron en un difractorómetro Bruker D8 Advance que se operó a 45 kV y 35 mA. Equipado con ánodo de cobre ( $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1.54187\text{ \AA}$ ), monocromador primario de germanio y detector de área Vantec-1. La medición se realizó en configuración geométrica Bragg-Brentano para un intervalo angular de  $5\text{ a }60^{\circ}$  en  $2\zeta$ , paso angular de  $0.03^{\circ}$  y tiempo de conteo de 3s por paso. Además, se realizaron mediciones en un difractorómetro Siemens D5000 que se operó a 34 kV y 30 mA. Equipado con ánodo de cobalto ( $\lambda_{\text{Co-K}\alpha} = 1.79030\text{ \AA}$ ), monocromador secundario de grafito y detector de centelleo. La medición se realizó en configuración geométrica Bragg-Brentano para un intervalo de  $4\text{ a }40^{\circ}$  en  $2\zeta$ , paso angular de  $0.02^{\circ}$  y tiempo de conteo de 2s por paso.

A fin de determinar cualitativamente la existencia de fases expandibles (Środoń, 2013), la arcilla se trató con agua desionizada y etilenglicol (Aldrich  $\geq 99.8\%$ ,  $\rho = 1.113\text{ g/mL}$  y PM de  $62.07\text{ g/mol}$ ). Para el proceso de solvatación, se colocaron las muestras para exponerlas al vapor del reactivo en un desecador, debido a la presión de vapor de ambos líquidos, por al menos 8 h en el caso del agua y mínimo 24 h para el etilenglicol. La identificación de fases presentes se realizó utilizando el software MATCH! V.1.9h con la base de datos ICSD 2008.

Finalmente, se efectuaron estudios de termogravimetría, TGA<sup>29</sup>, y calorimetría de barrido diferencial, DSC<sup>30</sup>, en un analizador termogravimétrico y calorímetro diferencial de barrido simultáneo, modelo Q600 de TA Instruments. Se utilizó crisoles de alúmina para la muestra y el material de referencia. El análisis se llevó a cabo con una razón de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ , desde temperatura ambiente hasta  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A continuación, se enfrió y volvió a calentar en las mismas condiciones para determinar la línea base. Durante el análisis el compartimiento de la muestra se purgo con flujo de aire seco a  $100\text{ ml/min}$ . La interpretación de los resultados de los análisis térmicos se realizaron con el software Universal Analysis 2000, Version 4.5A de TA Instruments

<sup>29</sup> Del inglés, *Thermogravimetric Analysis*.

<sup>30</sup> Del inglés, *Differential Scanning Calorimetry*.

Las curvas TGA se utilizaron para la detección de los procesos de deshidratación, deshidroxilación y descarbonatación soportados, posteriormente, con las curvas de DSC. Estas últimas permiten la detección de eventos exotérmicos y endotérmicos. Las temperaturas reportadas para TGA y DSC son temperaturas de picos. Para evitar el traslape de los eventos correspondientes a la deshidroxilación y descarbonatación en análisis térmico es necesario eliminar los carbonatos de la muestra (Shoval & Paz, 2013; Bergaya & Lagaly, 2013b). La remoción se realiza utilizando una disolución de ácido acético, conforme a la siguiente reacción (para el caso de la calcita):

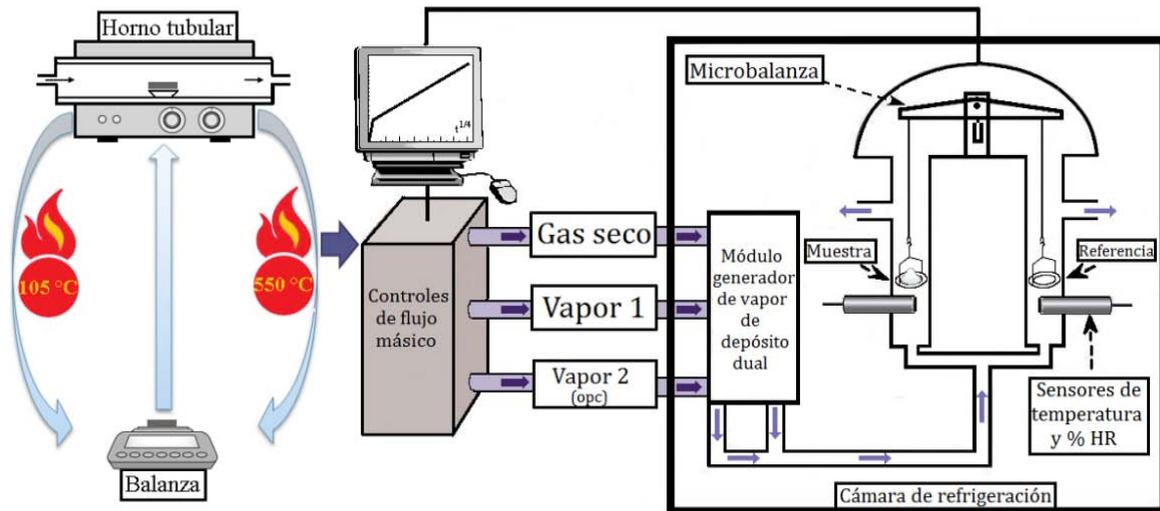


A concentraciones bajas de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  no se altera la estructura de los minerales de arcilla (Ostrom, 1961), por lo cual se preparó una disolución de concentración analítica  $\sim 0.3$  M a partir de ácido acético concentrado (Aldrich  $\geq 99.8$  %,  $\rho = 1.049$  g/mL y PM de 60.05 g/mol). Asimismo, en las muestras pertinentes, la materia orgánica se removió empleando una disolución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3% p/p que se preparó a partir de una disolución madre al 50 % (Aldrich, 50% p/p en  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\rho = 1.197$  g/mL y PM de 34.01 g/mol). Sin embargo, este procedimiento puede oxidar el hierro de los sitios octaédricos, provocando un cambio en la carga de la lámina y alterando el patrón de difracción de rayos X (Moore & Reynolds, 1997; Bergaya & Lagaly, 2013b).

### 2.3 Datación de muestras cerámicas

Se utilizó la metodología propuesta por Wilson *et al.* (2009). Para esto, se tomó un pequeño fragmento de la pieza (de 0.1 a 0.3 g) y, después de eliminar cualquier residuo mediante la limpieza mecánica del material, se deshidrató por calentamiento a 105 °C hasta masa constante,  $m_1$ . Posteriormente, se calienta a una temperatura de  $\sim 500$  °C por 4 h, para deshidroxilar la muestra. La masa después de este paso es  $m_0$ . Para este proceso de deshidratación y deshidroxilación se utilizó un horno tubular horizontal Carbolite<sup>®</sup>, modelo HST 12/200, en el cual la muestra se colocó en un bote de combustión de alta alúmina. Para constatar que la muestra llegó a masa constante, se usó una balanza analítica Metler-Toledo, modelo AB54-S, clase de exactitud I.

A continuación, la cinética de ganancia de masa de cada una de las muestras se obtuvo en un analizador automático de sorción gravimétrica de vapores DVS advantage 1 de SMS (Fig. 2-2). El instrumento controla la humedad relativa con una precisión de  $\pm 1.5\%$ , mientras que la microbalanza tiene una capacidad de pesaje máxima de 1.5 g con un intervalo dinámico de 150 mg y precisión de 0.1  $\mu\text{g}$ . El gas acarreador es aire seco y se mantuvo a 20 psi a través de un desecador de membrana Beko Drypoint<sup>®</sup> DM 08-14R, con lo cual se logra una humedad relativa estable en el tiempo de  $\sim 1$  %. Para el vapor saturado de agua, monitorizado por el controlador de flujo másico, se utiliza agua desionizada.



**Figura 2-2. Procedimiento esquemático de la técnica de datación por rehidroxilación de cerámicas de arcilla cocida.**

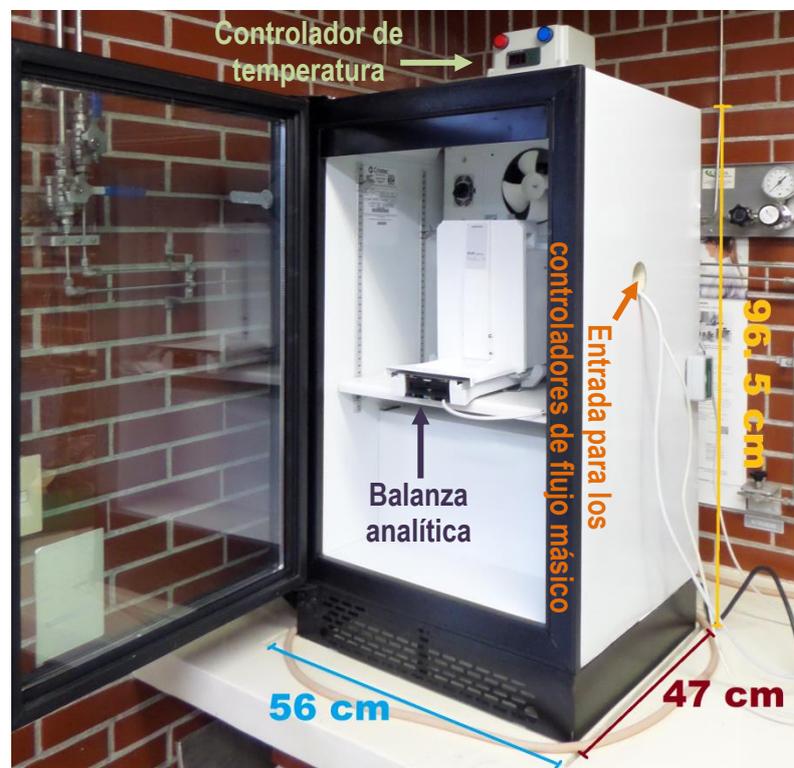
Se utilizó una humedad relativa de 30.0 % ya que el método es insensible a este parámetro (Drelich *et al.*, 2013). Se fijó la temperatura efectiva de vida en 18 °C. La ELT que se utilizó corresponde a la temperatura promedio de la región de Aguascalientes que se determinó a partir de los registros históricos (que abarcan desde el año de 1900), del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México. Los datos de la ganancia de masa se recolectaron durante un tiempo suficiente (alrededor de 4-6 días) para permitir que la razón de ganancia de masa sea constante. Para determinar la edad de la pieza, se usó la ecuación [1-3] y [1-4]. De los datos gravimétricos del proceso de rehidroxilación, se tiene que

$$m(t) = \alpha(T)t^{1/4} + m_b \quad 2-2$$

donde  $m(t)$  es la masa de la pieza a un tiempo  $t$  y  $m_b$  es el intercepto. La fecha estimada de la muestra es  $t_a = [(m_l - m_b)/\alpha(T)]^4$ . De acuerdo con la ecuación [1-4],  $m_l$  corresponde a la masa de la pieza original o  $m_l = m_r - m_{w0}$  y el intercepto es  $m_b = m_r - m_{nrc} - m_a$ . Estos parámetros se derivan del ajuste de los datos del incremento en masa debido a la rehidroxilación en función de  $(\text{tiempo})^{1/4}$ . Bajo la suposición de que existe una relación lineal entre las variables, se obtuvo la recta de regresión y la estadística asociada. Los cálculos involucrados se efectuaron con la herramienta de análisis de datos implementado en el ambiente de Microsoft Excel<sup>®</sup> 2010.

## 2.4 Diseño de un prototipo de instrumento de datación

Se diseñó un prototipo de instrumento de datación por el proceso de rehidroxilación de bajo costo, en comparación con los instrumentos comerciales que actualmente se emplean para realizar los mismos experimentos (Fig. 2-3). El sistema consta de una balanza analítica modelo XS105DU de Mettler-Toledo con capacidad máxima de 120 g y legibilidad de 0.1 mg. La repetibilidad con carga nominal es de 0.1 mg (100 g) y tiene una sensibilidad a la deriva térmica de 0.00015 %/°C en el intervalo de temperatura de 10 a 30 °C. Cuenta con un dispositivo para pesar bajo la balanza y de una terminal gráfica sensible al tacto con comunicación al software LabX<sup>®</sup> para la colección y manejo de los datos a través de la comunicación con un equipo de cómputo, por medio de una interfaz RS-232C.



**Figura 2-3. Diseño de instrumento para experimentos de datación por el proceso de rehidroxilación (no se muestran los controladores de flujo másico).**

La balanza analítica se encuentra instalada en una cámara para mantener la temperatura controlada, la cual se diseñó con base en un refrigerador comercial Ojeda Modelo RVP-145-*ni*, un sistema de calentamiento óhmico y un sistema de ventilación. La combinación de estos tres elementos permite incrementar o reducir la temperatura del sistema a libertad. La construcción de esta cámara se realizó con la ayuda de la empresa “Cámaras Frías y Aire Acondicionado, S.A. de C.V.”. Los experimentos se pueden realizar en el intervalo de 10 a 40 °C con una variación de ~ 0.3 °C. Además, se utilizó un controlador digital MT-543Ri *plus* y un convertidor Conv32, ambos de Full Gauge<sup>®</sup>, para fijar la temperatura y convertir la interfaz RS-485 del controlador a USB,

respectivamente. Para evaluar, configurar y almacenar continuamente los datos de temperatura, humedad relativa y tiempo se instaló el Software SITRAD<sup>®</sup> 4.11 de Full Gauge<sup>®</sup> que permite el acceso de forma local y remota.

Los niveles de humedad relativa dentro de la cámara climatizada se fijan por medio de dos controladores de flujo másico tipo capilar serie 100 modelo C100L Smart-Trak de Sierra Instruments<sup>®</sup>. Los controladores funcionan en intervalos de flujo de 0 a 10 sccm y de 0 a 1 000 slpm con una precisión de  $\pm 1.0$  %. La comunicación a un equipo de cómputo se hace por medio de la interfaz RS-485. La estabilidad de temperatura y % HR que proporciona el instrumento son adecuados para efectuar experimentos de datación por RHX (Wilson *et al.*, 2009; Wilson *et al.*, 2012)

## Capítulo 3. Resultados y discusión

En este capítulo se examinan y pormenorizan los resultados experimentales de las muestras objeto de estudio. Mediante espectroscopia en el infrarrojo por transmisión se identificó la presencia de filosilicatos en las cerámicas. Por difracción de rayos X en polvos se determinó fases minerales no arcillosas asociadas. Con los análisis simultáneos de termogravimetría y calorimetría de barrido diferencial se caracterizó el proceso de rehidroxilación. Con base en la información anterior, se determinó que datar las cerámicas de la actual región de Aguascalientes con la metodología actualmente empleada no es viable. Finalmente, se dataron dos muestras por el proceso de rehidroxilación, subrayando las complejidades y limitaciones de la técnica.

### 3.1 Caracterización por espectroscopia en el infrarrojo

La datación por el proceso de rehidroxilación requiere que las cerámicas de arcilla cocida hayan sido totalmente deshidroxiladas en su proceso de manufactura y que su rehidroxilación sea parcial (Wilson *et al.*, 2009). La forma más eficiente de detectar la meta-arcilla rehidroxilada es identificar las bandas que corresponden a las vibraciones de los grupos hidroxilo en sus espectros en el infrarrojo medio. La detección de dichos grupos se puede realizar rápidamente y sin contaminación de la muestra empleando la espectroscopia de reflectancia atenuada total en el infrarrojo.

En el espectro de la muestra S-02 (Fig. 3-1) se identifica una banda ancha alrededor de  $1000\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a las vibraciones de tensión para los enlaces Si-O, esta banda es característica de los silicatos. No se detectaron las bandas que corresponden a las vibraciones de deformación de H-O-H y a las de tensión de los grupos -OH (característicos de las arcillas). Estas deben aparecer alrededor de  $1600\text{ cm}^{-1}$  y en el intervalo de  $3800$  a  $3400\text{ cm}^{-1}$ ; respectivamente (Schroeder, 2002).

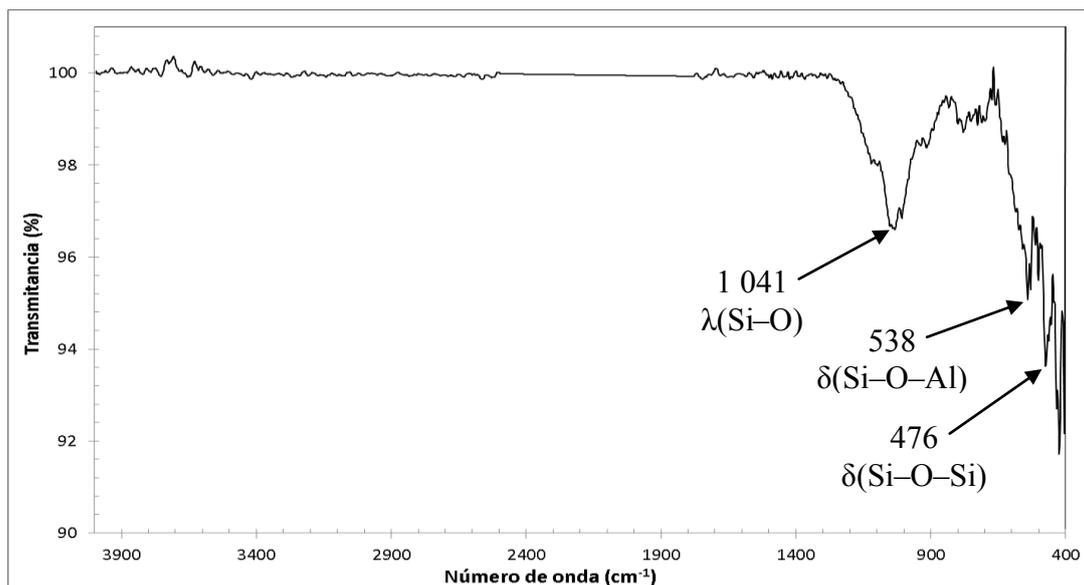
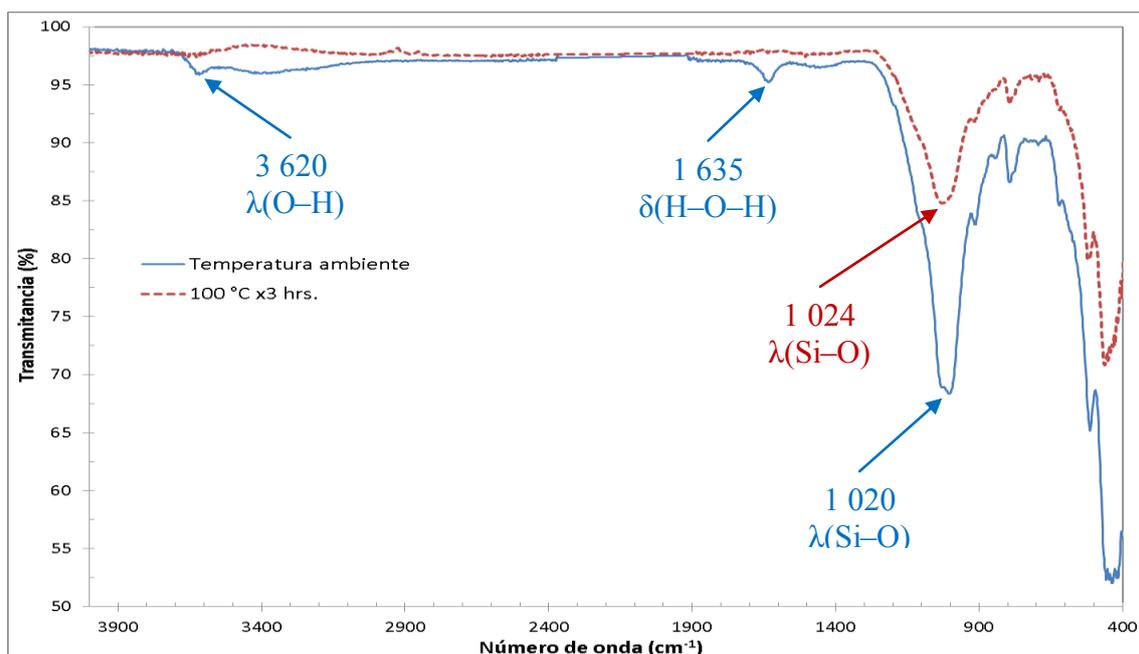


Figura 3-1. Espectro FTIR-ATR de la muestra S-02 en la región de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$

La ausencia de las bandas que corresponden a las vibraciones de tensión de los grupos  $\text{-OH}$  y de deformación de  $\text{H-O-H}$  se repitió en todas las muestras analizadas. Por lo tanto, se decidió comprobar la efectividad de la técnica para detectar dichas vibraciones. Para ello, se utilizó la arcilla bentonítica de referencia (descrita en la sección 2.1). Las bandas que corresponden a la vibración de tensión de los grupos OH estructurales en las bentonitas se presenta alrededor de  $3\,630\text{ cm}^{-1}$  (Sakizci *et al.*, 2010). En el espectro en el infrarrojo se observa, a temperatura ambiente, una banda a  $1\,635\text{ cm}^{-1}$  y una banda ancha entre, aproximadamente,  $3\,600$  y  $3\,200\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 3-2).

Las moléculas de agua enlazadas por puentes de hidrógeno exhiben propiedades vibracionales diferentes de aquellas que están enlazadas débilmente a los átomos de oxígeno de los aniones silicato (Petit & Madejová, 2013). Los sobretonos y modos de combinación pueden ser útiles en la identificación y distinción entre: el agua coordinada a cationes entrecapa, agua adsorbida en los poros y grupos OH. Sin embargo, el traslape entre los modos de vibración fundamentales complica su distinción. Por lo tanto, deshidratar la arcilla bentonítica resulta más adecuado para la adecuada identificación de los grupo hidroxilo.

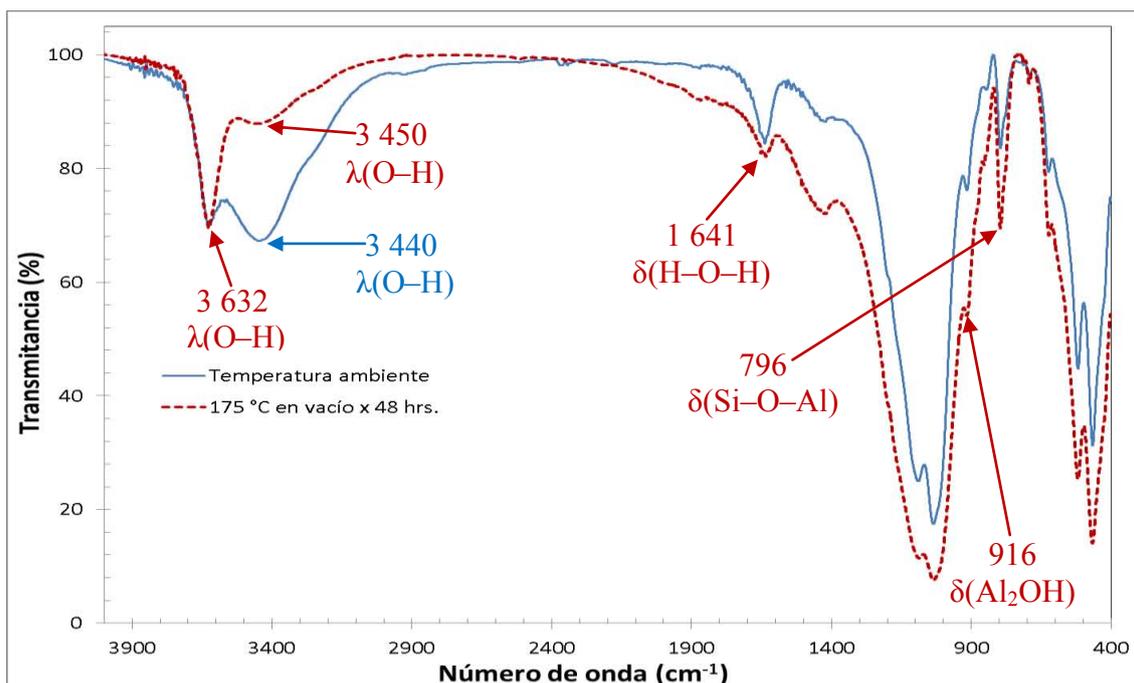
En consecuencia, se calentó la arcilla bentonítica a  $100\text{ °C}$  durante un tiempo aproximado de 3 h y se obtuvo su espectro FTIR-ATR (Fig. 3-2). No se observó la banda representativa de las vibraciones de tensión O-H a  $3\,620\text{ cm}^{-1}$ , lo cual indica que las bandas del espectro IR a temperatura ambiente se deben a las vibraciones de  $\text{H}_2\text{O}$ . Por lo tanto, la penetración del haz de radiación infrarroja durante el proceso de reflexión, entre el cristal de reflectancia atenuada total y el material cerámico, no permite el adecuado estudio de los grupos OH estructurales de las arcillas.



**Figura 3-2. Espectro de ATR de una muestra de arcilla bentonítica, una a temperatura ambiente y otra después de calentar a  $100\text{ °C}$  por 3hrs a para eliminar el agua adsorbida.**

Debido a que la cinética de rehidroxilación es lenta, debe de existir una mayor proporción de meta-arcilla en relación a la arcilla presente en el material. Además, la profundidad de penetración efectiva<sup>31</sup> de la onda evanescente, menor a 1  $\mu\text{m}$  en el intervalo de longitud de onda de 4 000 a 3 000  $\text{cm}^{-1}$ , no permite el estudio adecuado de los grupos hidroxilo. En consecuencia, la combinación entre la baja proporción de grupos OH y la baja profundidad de penetración explica el por qué la espectroscopia FTIR-ATR no es adecuada. Para demostrarlo, se comparó con la técnica de transmisión, empleando discos de bromuro de potasio.

Los espectros en el infrarrojo de transmisión de la arcilla bentonítica (Fig. 3-3), muestra bandas en las regiones de 3 700-3 500  $\text{cm}^{-1}$  y 950-650  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones de tensión y deformación de los grupos OH, respectivamente. La banda de 3 632  $\text{cm}^{-1}$  es típica en esmectitas con alto contenido de aluminio en los sitios octaédricos (Madejová, 2003). Las bandas en la región entre 1 050-980  $\text{cm}^{-1}$  se deben a los modos de tensión de Si-O en los tetraedros de  $\text{SiO}_4$  de la lámina tetraédrica. Además, entre 550-400  $\text{cm}^{-1}$  se observan las bandas que corresponden a las vibraciones de deformación más intensas. Finalmente, se observa el cambio en intensidad de la banda en 1 641  $\text{cm}^{-1}$  que se debe a la vibración  $\delta\text{H}_2\text{O}$ .

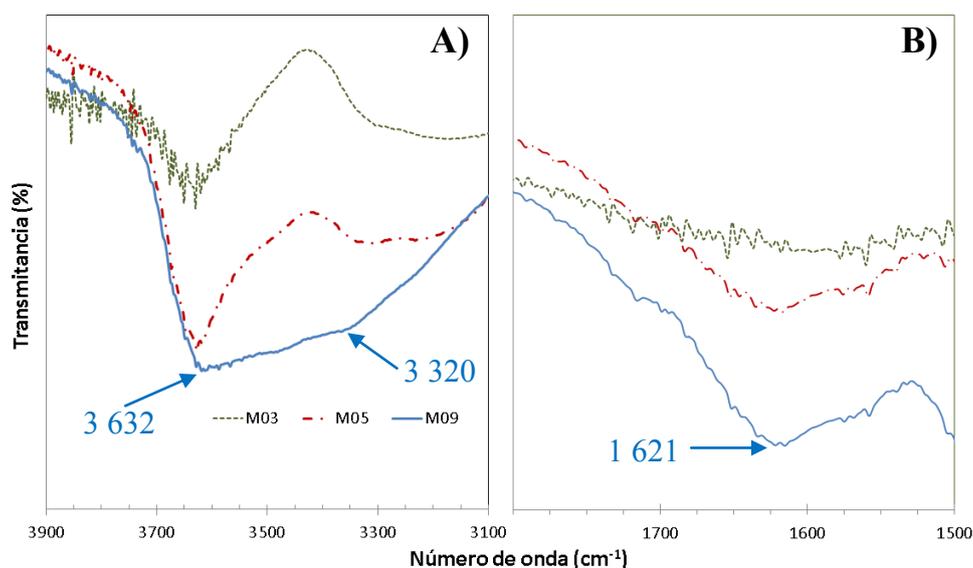


**Figura 3-3. Espectro IR de transmisión de una muestra de arcilla bentonítica, a temperatura ambiente y después de calentar a 175 °C en vacío durante 48 horas para deshidratar el material.**

<sup>31</sup> Esta distancia,  $d_p$ , depende de la longitud de onda (con la cual varía linealmente),  $\iota$ , y del ángulo de incidencia del haz con la interfase,  $\zeta$ . Además de los índices de refracción del elemento de reflexión interna,  $n_1$  (en este caso, se utilizó diamante con  $n_1 = 2.41$ ) y el índice refractivo de la muestra,  $n_2$ . Sin embargo, la profundidad de penetración nunca excede  $\sim 60\%$  de  $\iota$  y usualmente es mucho menor (Griffiths & de Haseth, 2007).

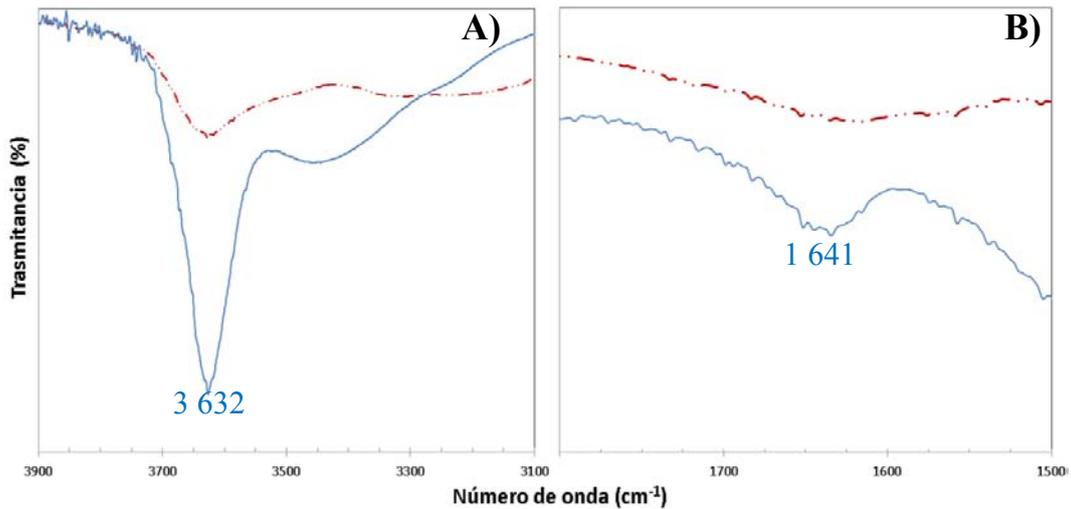
La técnica de FTIR por transmisión resulta idónea en la identificación de grupos hidroxilo. Por lo tanto, con esta técnica se obtuvieron los espectros IR para las muestras de la actual región de Aguascalientes. Para las muestras de la Montesita, se observa una banda de absorción en  $3\,632\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de tensión de los grupos OH octaédricos (Fig. 3-4A). Además de una banda ancha en  $3\,320\text{ cm}^{-1}$  que se debe a las vibraciones de tensión H–O–H de agua adsorbida, la cual es más evidente en la muestra M-09.

Las bandas que corresponden a las vibraciones de deformación H–O–H (Fig. 3-4B), que se deben a las moléculas de agua adsorbidas en el material cerámico, persisten después del calentamiento en condiciones de vacío mecánico. Es decir, la deshidratación completa del material se debe de dar a temperaturas más elevadas posiblemente porque el agua es absorbida dentro de la extensa superficie activa de la fase pseudo-amorfa del material cerámico. Cabe resaltar que no se observan desplazamientos en la posición de las bandas, lo que puede estar correlacionado a la similitud composicional de las muestras debido a que pertenecen al mismo sitio.



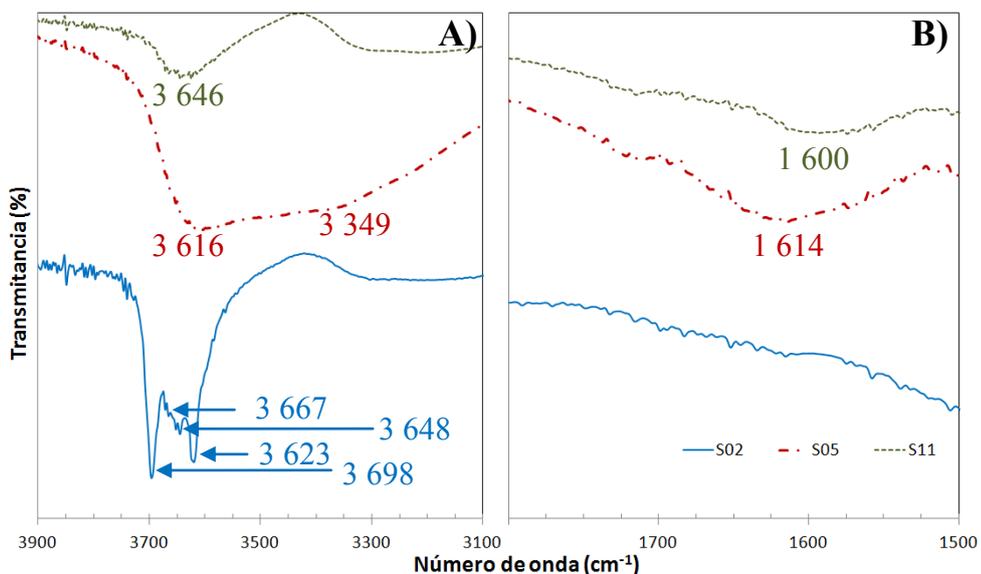
**Figura 3-4. Espectros FTIR en las regiones de, A) tensión OH y B) deformación H<sub>2</sub>O para las muestras del sitio “La Montesita”.**

El ancho en las bandas de las muestras cerámicas es indicio del bajo grado de cristalinidad del material (Shoval *et al.*, 1991). La intensidad de estas bandas no son proporcionales respecto a las bandas del espectro en el infrarrojo de la arcilla bentonítica (Fig. 3-5). Aunque el incumplimiento de la ley de Beer-Lambert-Bouguer es habitual con radiación infrarroja, con equipos FTIR se mejora la desviación con respecto a la relación lineal entre la absorbancia y la concentración. Por ende, en forma cualitativa y sin implicar los errores analíticos asociados, el cambio en intensidades muestra que la concentración de arcilla en el material cerámico es baja.



**Figura 3-5. Comparación entre los espectros FTIR de la arcilla bentonítica y la muestra M-05 en las regiones de, A) tensión OH y B) deformación H<sub>2</sub>O.**

La mayoría de las muestras presentan la banda de tensión OH, aunque con intensidad variable. Sin embargo, debido a las características de su espectro en el infrarrojo, cabe resaltar las particularidades de la muestra S-02 (Fig. 3-6). Los grupos hidroxilo internos, que se sitúan entre las láminas tetraédricas y octaédricas, dan origen a la absorción de  $3\,623\text{ cm}^{-1}$ . La banda más intensa, en  $3\,698\text{ cm}^{-1}$ , se relaciona con la vibración de tensión simétrica y las absorciones a  $3\,667$  y  $3\,648\text{ cm}^{-1}$  se asignan a las vibraciones de estiramiento fuera del plano; las tres se deben a los grupos OH superficiales de la lámina octaédrica. Por lo tanto, se identificó que la arcilla presente en la muestra S-02 corresponde a una caolinita con gran cantidad de Al (Madejová, 2003).



**Figura 3-6. Espectros FTIR en las regiones de, A) tensión OH y B) deformación H<sub>2</sub>O para algunas muestras representativas que pertenecen al sitio “Cerro de Santiago”.**

El espectro IR de la loseta del conjunto conventual de San Diego (Fig. 3-7) presenta notable diferencias en relación con las piezas prehispánicas de los diferentes sitios de Aguascalientes. La coloración blanca de las inclusiones de la pasta cerámica de color crema sugiere la presencia de calcita. Sin embargo, la banda principal que se debe a  $\text{CO}_3^{2-}$ , la cual se localiza entre  $1\,430$  y  $1\,445\text{ cm}^{-1}$  de forma amplia y asimétrica (Shoval *et al.*, 2011), no se observa. Asimismo, no se presenta la banda de tensión de los grupos hidroxilos estructurales de una arcilla alrededor de  $3\,630\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda se observa en materiales cerámicos arqueológicos en la cual la meta-arcilla ha regenerado sus grupos OH por el proceso de deshidroxilación.

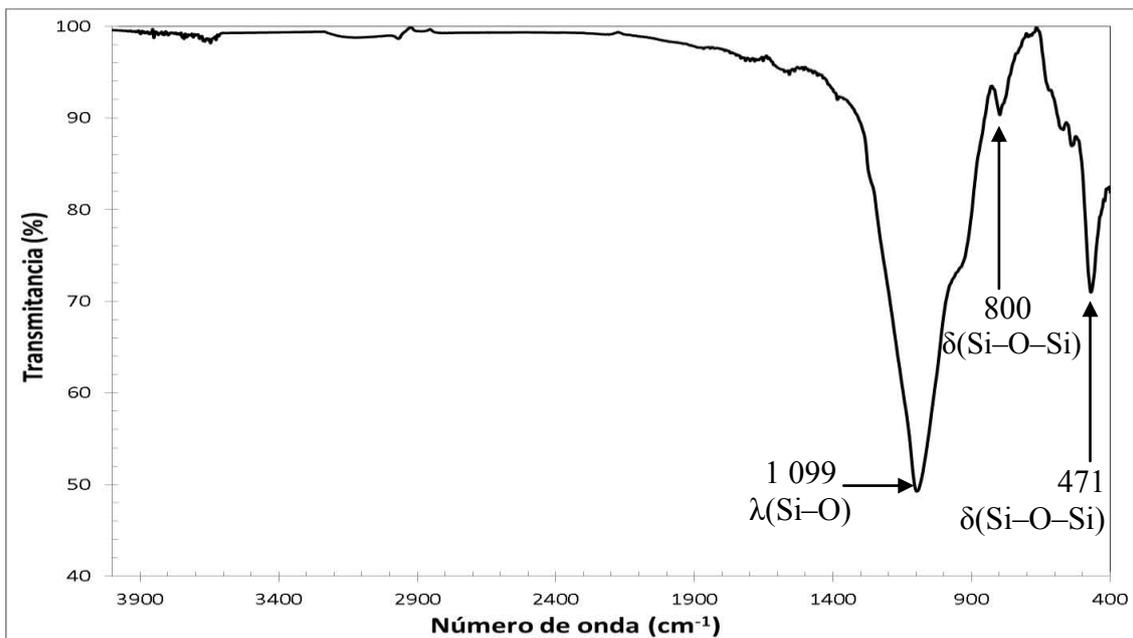


Figura 3-7. Espectro IR de la muestra T-03.

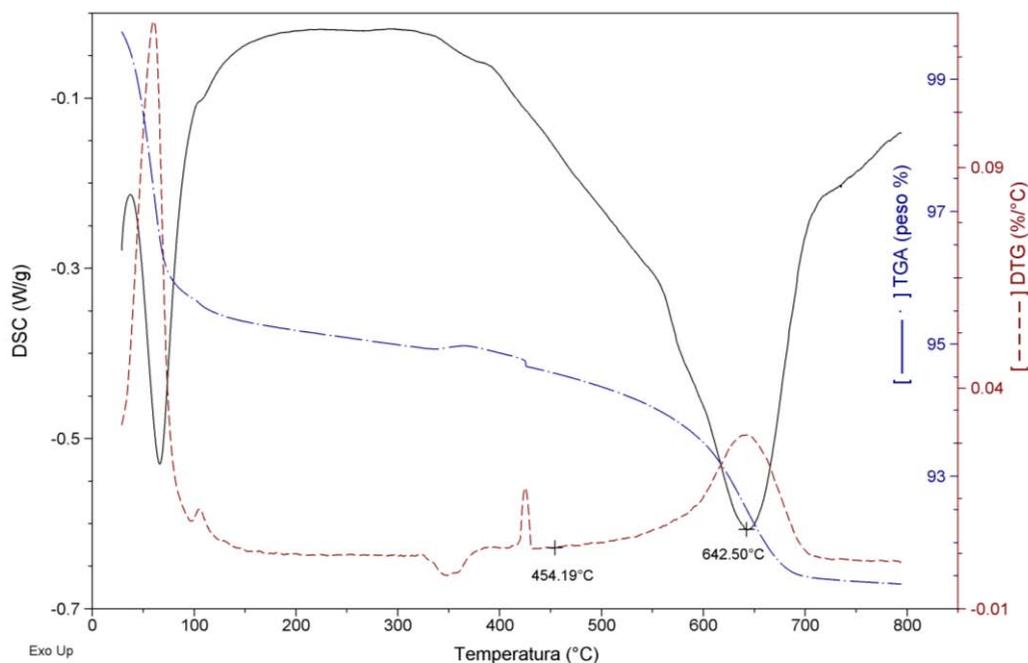
La vibración de tensión de Si-O se encuentra en  $1099\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda se encuentra más correlacionada con la vibración de la sílice ( $\text{SiO}_2$ ) amorfa que con la vibración Si-O de un flosilicato. Esto se confirma con la presencia de las bandas en  $800$  y  $471\text{ cm}^{-1}$ , características de  $\text{SiO}_2$  amorfo. Aunque en este tipo de materiales es común la presencia de cuarzo, no se observa el doblete característico en  $778$  y  $797\text{ cm}^{-1}$ . Con base en esta información, se sugiere una temperatura de quema equivalente<sup>32</sup> más elevada que las otras piezas (mayor a  $950\text{ °C}$ ), en donde el mineral de arcilla presente se transformó a otras fases porque se superó la temperatura crítica de amorfización. Esto indica que la muestra T-03, en particular, no es buena candidata para la aplicación de la técnica de datación por el proceso de rehidroxilación.

<sup>32</sup> Consiste en una aproximación indirecta de la temperatura de quema por medio de su relación con las transformaciones de fase inducidas térmicamente que experimentan los minerales que conforman una pasta cerámica (García *et al.*, 2006)

### 3.2 Caracterización del proceso de deshidroxilación por análisis térmico

Se realizaron mediciones simultáneas de flujo de calor y cambio de masa para determinar la temperatura, además de los cambios estructurales asociados, del proceso de deshidroxilación en las muestras cerámicas. Aunque los análisis requeridos con DSC y TGA son de tiempos prolongados y de naturaleza destructiva, son técnicas que proporcionan información relevante para determinar la viabilidad de la datación por rehidroxilación. Para esto, se utilizó la arcilla bentonítica como referencia para examinar la fiabilidad de los análisis térmicos en la detección del proceso de deshidroxilación.

En las curvas de análisis térmico de la arcilla bentonítica natural (Fig. 3-8), se presenta una primera pérdida de masa de 4.3 %, desde temperatura ambiente a 130 °C, que se asocia a la evolución de las moléculas de agua adsorbidas en la superficie del material y en la región entrecapa de la arcilla. Un segundo evento térmico con una pérdida del 3.1 % en peso, cuyo intervalo de temperatura de 450 °C a 750 °C se estableció con ayuda de la curva DTG<sup>33</sup>. En el mismo intervalo de temperaturas, la curva DSC presenta una señal endotérmica con mínimo en 642 °C. La entalpía de este evento fue de 162 kJ/mol H<sub>2</sub>O, lo cual concuerda con la reportado para la entalpía de deshidroxilación de una montmorillonita natural, que corresponde a 166 kJ/mol H<sub>2</sub>O (Ogorodova *et al.*, 2013).



**Figura 3-8. Curva termogravimétrica (TGA), su curva derivada (DTG) y curva de calorimetría de barrido diferencial (DSC) de la muestra de arcilla bentonítica de referencia.**

<sup>33</sup>Del inglés, *Derivative Thermogravimetric analysis*. Está gráfica de la derivada del TGA no es un termograma diferencial como el que se obtiene en los análisis térmicos diferenciales, pero proporciona información cualitativa similar. A menudo se le refiere como gráfica sencilla de análisis térmico diferencial (Skoog *et al.*, 2008).

La arcilla bentonítica es, predominantemente, una montmorillonita *cv* debido a que la descomposición térmica experimental concuerda con la teórica. Este filosilicato, al igual que otros aluminosilicatos dioctaédricos 2:1, se caracteriza por un amplio intervalo de temperaturas de deshidroxilación. Las montmorillonitas *cv* tienen una señal endotérmica cerca de 700 °C, mientras que las *tv* exhiben una señal cerca de 500 °C (Emmerich & Kahr, 2001). Este cambio de temperatura se debe a que la reacción requiere de una energía mayor en la variedad *cis*-vacante debido a que la distancia entre grupos hidroxilo (2.85 a 2.88 Å) es mayor que en la *trans*-vacante (Wolters & Emmerich, 2007).

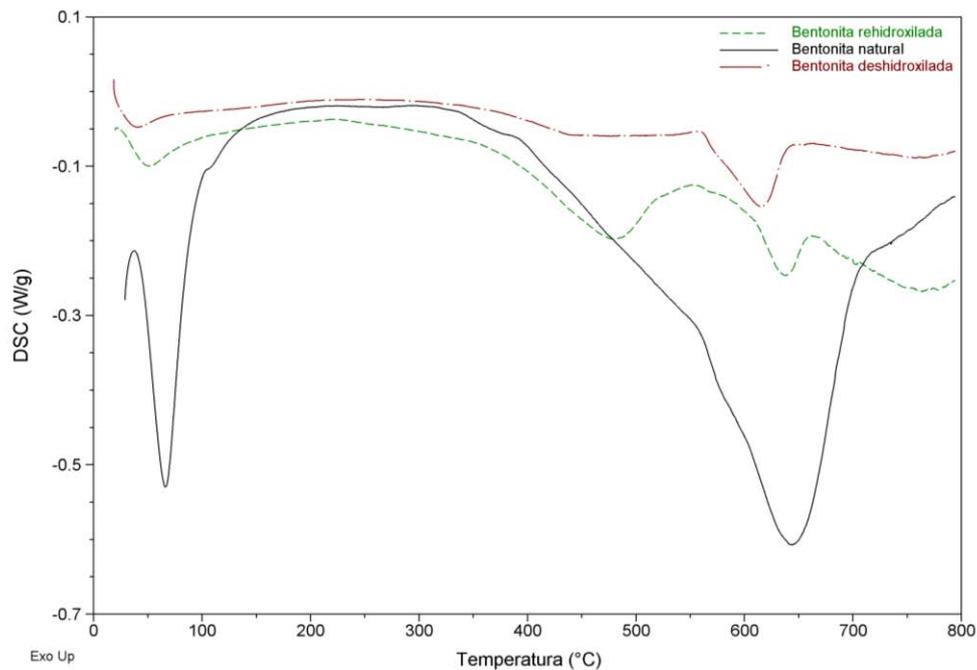
Se estudió el proceso de rehidroxilación-deshidroxilación para simular los eventos térmicos en una muestra cerámica arqueológica. Se eligió la arcilla bentonítica porque es una de las arcillas más comunes en las pastas cerámicas y se conoce su evolución térmica. La rehidroxilación de una meta-montmorillonita produce una estructura preferentemente *tv*, sin importar su estereoquímica inicial. Cualquier ciclo posterior de deshidroxilación en esta montmorillonita *tv* ocurre entre 450 y 550 °C. Por esta razón, en la actual metodología de datación de cerámicas de arcilla cocida, se utiliza una temperatura de deshidroxilación de 500 °C (Wilson *et al.*, 2009). Para deshidroxilar la bentonita<sup>34</sup> se calentó a una razón de 100 °C/h, de temperatura ambiente hasta 700 °C, durante 24 h. Por otro lado, la rehidroxilación de la muestra deshidroxilada se llevó en condiciones hidrotermales<sup>35</sup> debido a que la cinética del proceso es muy lenta.

La bentonita deshidroxilada presenta una pérdida de 0.9 % en peso y entalpía de asociada de 47.8 kJ/mol H<sub>2</sub>O. En cambio, en la muestra rehidroxilada se observan dos eventos endotérmicos (sin contar la deshidratación): el primero, con mínimo en 473 °C, pierde 1.9 % en peso con una entalpía de 48.2 kJ/mol H<sub>2</sub>O; el segundo, con mínimo en 633 °C, pierde 1.1 % en peso con una entalpía de 27.1 kJ/mol H<sub>2</sub>O. De las curvas DSC (Fig. 3-9), se observa que la deshidroxilación no es completa, además de que la bentonita es una mezcla de montmorillonitas *cv* y *tv*, lo que se relaciona con el proceso endotérmico tan amplio que presenta. Aunque el proceso no es reversible en este caso, se confirma que la estructura rehidroxilada es principalmente *cv* por la posición del mínimo de la señal endotérmica alrededor de 500 °C.

---

<sup>34</sup> La deshidroxilación de una montmorillonitas *cv* no es completa si se realiza a una razón de calentamiento mayor a 150 °C/h hasta 700 °C durante menos de 12 h (Emmerich, 2000).

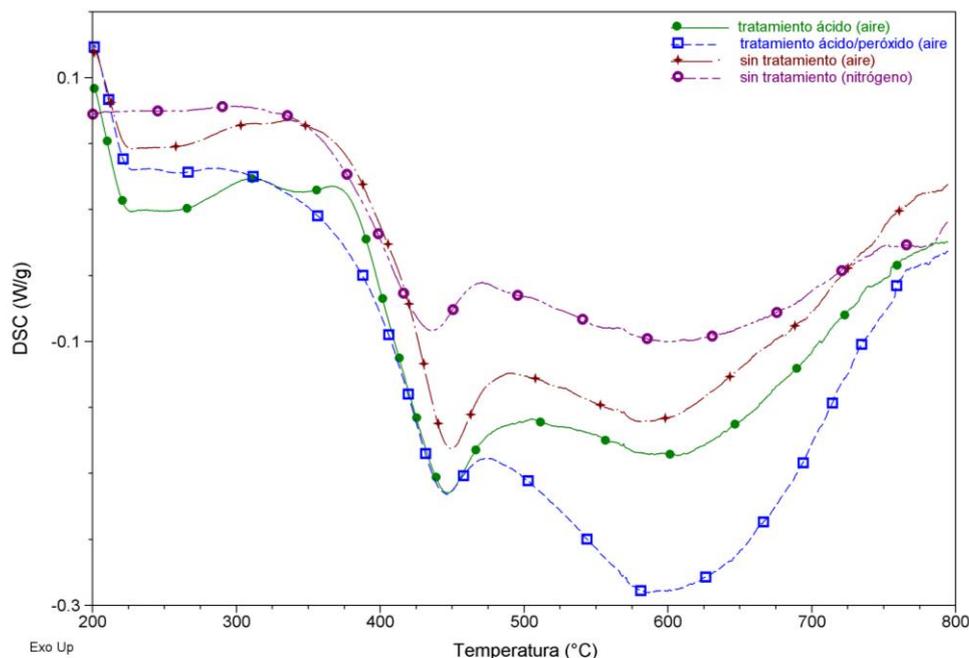
<sup>35</sup> 1g de la bentonita deshidroxilada se colocó en un autoclave de acero inoxidable recubierto de teflón y se adicionó un 1ml de agua desionizada. La autoclave se calentó a 270 °C durante 148 h (~6 días).



**Figura 3-9. Comparación entre las curvas DSC de la bentonita natural, deshidroxilada y rehidroxilada.**

Con base en los anteriores resultados, la elección de una temperatura de 500 °C en la metodología de datación no es el adecuado para el proceso de deshidroxilación de las piezas cerámicas. Sin embargo, la solución no consiste en aumentar la temperatura porque se espera una amplia variabilidad en las temperaturas de deshidroxilación (Tabla 1-4), pese a la transformación estructural de la estereoquímica  $cv \rightarrow tv$  en las distintas especies de filosilicatos. Además, como el proceso de deshidratación a 105 °C no asegura eliminar por completo el agua absorbida en el material, es típico el traslape de ambos procesos. Por lo tanto, es necesaria la previa identificación de los intervalos de deshidratación y deshidroxilación de cada una de las muestras.

El espectro en el infrarrojo de la muestra cerámica S-02, sin evidencia de cocción, permitió identificar a la caolinita como fase mayoritaria (Madejová, 2003). Está es un filosilicato 1:1 dioctaédrico de fórmula  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  que se forma por láminas de  $[SiO_4]^{4-}$  y de  $[Al(OH)_6]^{9-}$  alternadas periódicamente. Cada celda unidad contiene cuatro grupos hidroxilo. Su deshidroxilación ocurre a temperaturas entre 450 y 600 °C, transformando la caolinita en meta-caolinita ( $Al_2Si_2O_7$ ) con una pérdida teórica de aproximadamente 14 % en masa (Zemenová *et al.*, 2014). Por esta caracterización, se utilizó como referencia la muestra S-02 para estudiar el efecto de diferentes condiciones experimentales en las curvas de análisis térmico, como cambios de la atmósfera en el análisis y diferentes tratamientos químicos en la arcilla (Fig. 3-10).

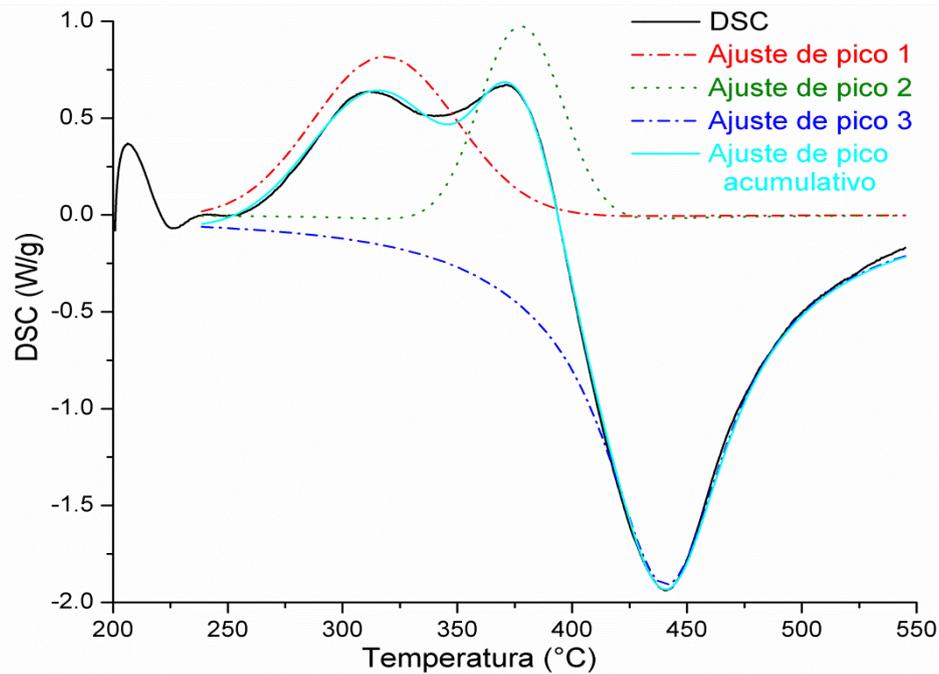


**Figura 3-10. Efecto de diferentes tratamientos químicos (con  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) y de diferentes atmósferas durante el análisis DSC (aire y nitrógeno) en los termogramas de la muestra S-02.**

El análisis termogravimétrico presenta diferentes pérdidas en el intervalo de 450 a 600 °C en dependencia de las condiciones experimentales de análisis. Se presenta una pérdida de 0.8 % para la muestra S-02 sin tratamiento en atmósfera de nitrógeno y de 0.7 % en atmósfera de aire. La pérdida en peso disminuye de 0.6 %, para la muestra tratada sólo con  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , a 0.5 % para la que se trató químicamente con  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En las curvas de DSC, los eventos endotérmicos, que se asocian al proceso de deshidroxilación, mantienen el mismo perfil aunque la entalpía asociada a cada uno varía en función de las condiciones experimentales de la muestra. Además, el evento exotérmico asociado a la oxidación de materia orgánica en la muestra S-02 se resuelve mejor en la muestra con tratamiento de ácido acético en atmósfera de aire, con máximos en 311 y 374 °C.

Las señales de interés en DSC son aquellas que se desvían de la línea base. Sin embargo, como se aprecia en los termogramas experimentales, ésta no siempre está bien establecida y se traslapan diferentes eventos térmicos. Los picos no se pueden separar completamente porque su forma no sigue ninguna distribución matemática en particular (Gabbott, 2008). No obstante, se realizó un procedimiento de deconvolución, usando una función Voigt<sup>36</sup>, para las señales exotérmicas y endotérmicas de la muestra S-02 con tratamiento de ácido acético que se traslapan con el evento con mínimo en 600 °C (Fig. 3-11). Esto permite asignar adecuadamente la entalpía que se asocia al proceso de deshidroxilación.

<sup>36</sup> Por el físico alemán Woldemar Voigt; es el resultado de una convolución de funciones gaussianas y lorentzianas, de diferentes anchos, que permite modelar la asimetría de la señal.

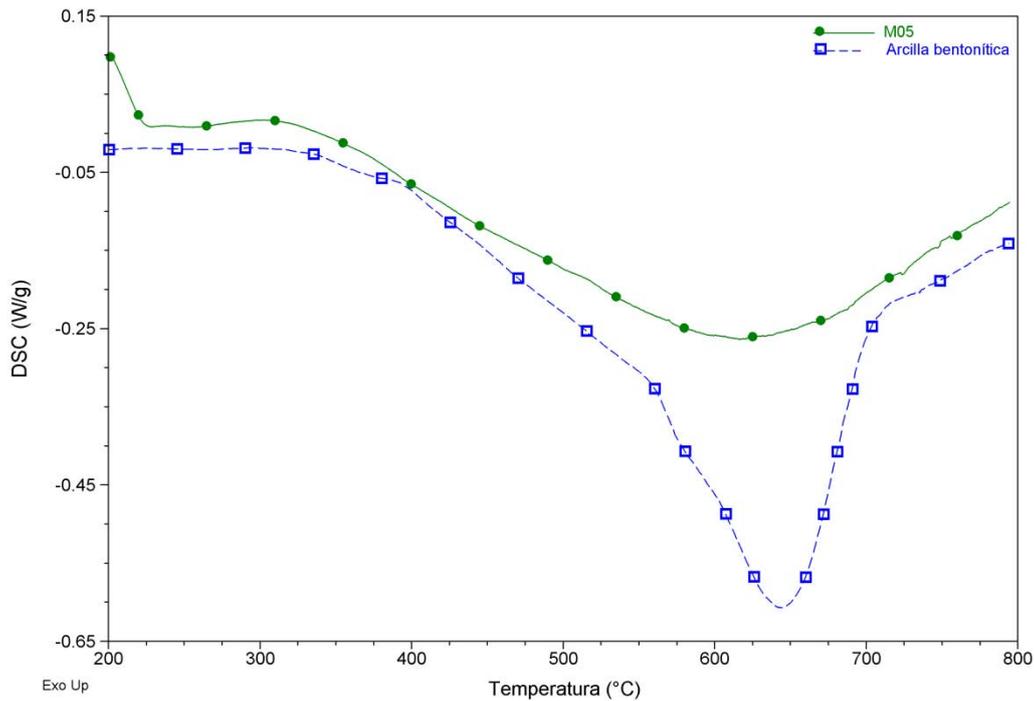


**Figura 3-11. Deconvolución de la curva DSC de la muestra S-02 mediante un perfil de Voigt para la muestra S-02 con tratamiento de ácido acético.**

A partir del área del pico 3, que cubre un intervalo de 250 a 550 °C con mínimo en 440 °C, se calculó la entalpía de deshidroxilación en 173 kJ/ mol H<sub>2</sub>O. Además, resulta necesario descartar la contribución a la entalpía de los picos 1 y 2, que se asocian a la oxidación de la materia orgánica. Es posible separar, por medio de diferentes tratamientos químicos, los diferentes constituyentes de una pieza cerámica de la fase de arcilla mayoritaria que la compone. Sin embargo, se corre el riesgo de modificar la estructura del filosilicato e identificar inapropiadamente el proceso de deshidroxilación.

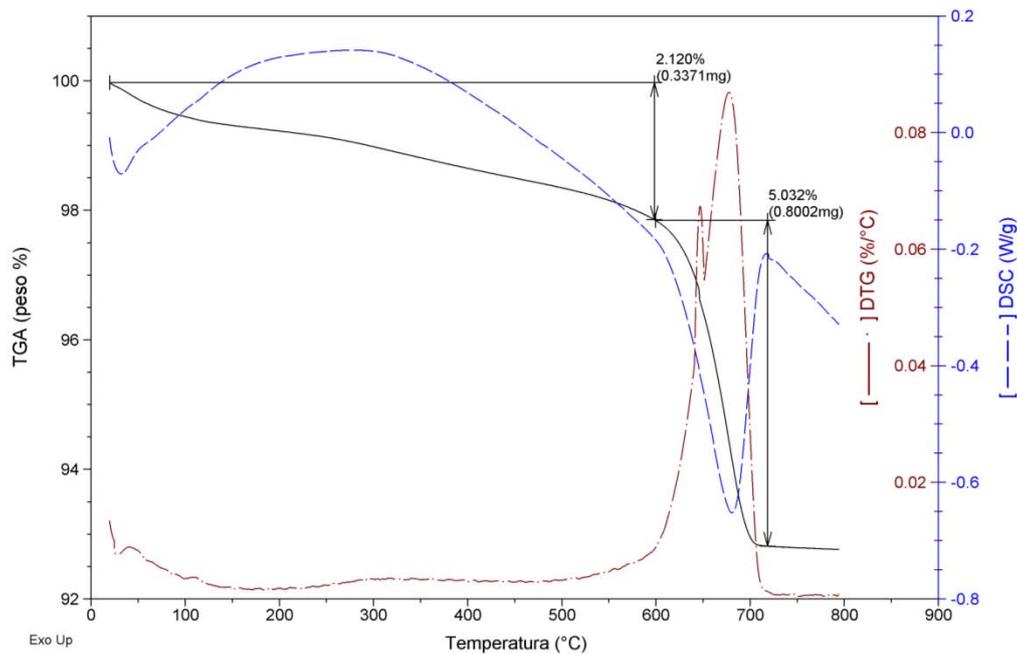
La curva DSC de la muestra M-05 (Fig. 3-12), presentó el efecto endotérmico debido a la deshidroxilación más pronunciado entre las cerámicas de Aguascalientes. Por esta razón la pieza sirve como diagnóstico de dicho proceso. La entalpía asociada a él es de 322 kJ/ mol H<sub>2</sub>O a 616 °C y sugiere un traslape parcial de los procesos de deshidroxilación y deshidratación, los cuales no pudieron ser resueltos con la deconvolución del termograma.

Asimismo, en la muestra M-05 no hay una transformación estereoquímica completa de *cv* a *tv* de la arcilla que compone la pieza. Esto se puede deber a que en la materia prima de la pasta cerámica original existía arcilla *tv* y que la temperatura de quema equivalente fuera menor a 800 °C. Esto discrepa con la elección de la metodología reportada de calentar a 500 °C ya que con esta temperatura no se asegura la deshidroxilación completa. No obstante, a mayores temperaturas se corre el riesgo de alcanzar la temperatura crítica de amorfización, lo que cual se traduce en una transformación de fase irreversible.



**Figura 3-12. Comparación entre las curvas DSC de la arcilla bentonítica y la muestra M-05.**

En el análisis térmico de la muestra T-03 (Fig. 3-13), se delimitan dos eventos térmicos cuyos intervalos se establecieron con la curva DTG. Una primera pérdida continua de 2.1 % en peso, que comprende el intervalo de temperatura ambiente a 550 °C, se puede asociar, en primera instancia, al traslape de los procesos de deshidratación y deshidroxilación (Drebushchak *et al.*, 2011; Shoal & Paz, 2013). Sin embargo, el proceso de deshidroxilación no se identificó por otras técnicas analíticas. Consecuentemente, el evento térmico con mínimo en 680 °C se asocia a la descarbonatación de la muestra, con una entalpía asociada de 6.5 kJ/ mol CO<sub>2</sub>. Por lo anterior, para evitar la asignación incorrecta de los eventos térmicos, en muestras calcáreas se debe de eliminar los carbonatos presentes por medios químicos.



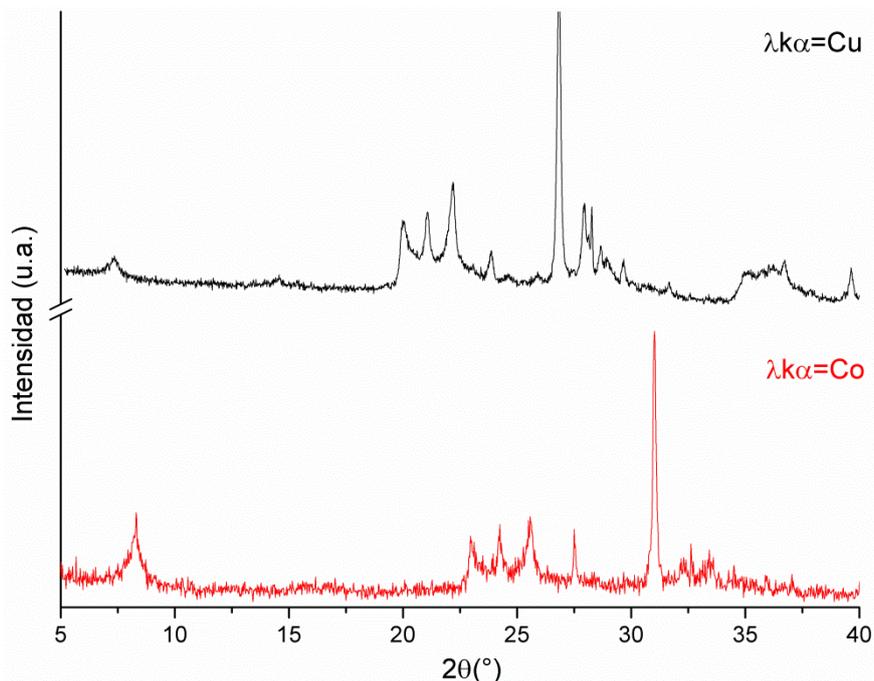
**Figura 3-13. Curvas de análisis térmico (TGA y DSC) de la muestra T-03, la cual pertenece al Templo de San Diego, Aguascalientes.**

En las curvas DSC para muestras que contienen cuarzo, existe la reacción de inversión del cuarzo  $\alpha \rightarrow \beta$  que contribuye a la entalpía con 5.4 J/g a una temperatura de 573 °C (Plante *et al.*, 2009). Aunque se demuestra la presencia de filosilicatos en las cerámicas por la evidencia del proceso de deshidroxilación, necesario en la técnica de datación, la elección de esta temperatura resulta en un punto crítico del método y delimitar los intervalos en los que diferentes eventos térmicos ocurren en el material no siempre es posible.

Hasta el momento se han registrado dos tipos de cocción en el material cerámico de la región de Aguascalientes, en atmósfera oxidante y reductora (Puch Ku, 2014). De las curvas de análisis térmico de las diferentes muestras analizadas, se estimó que la temperatura de quema equivalente de las cerámicas prehispánicas de arcilla cocida está comprendida entre 500 °C y 800 °C, con base en que la temperatura de deshidroxilación corresponde a una mezcla de fases de filosilicatos con estereoquímica *cv* y *tv*. Los datos anteriores concuerdan con las tecnologías de cocción prehispánicas (García & Calvo, 2006). Además, la loseta colonial presenta una temperatura de quema equivalente mayor a 900 °C con base en su composición mineralógica.

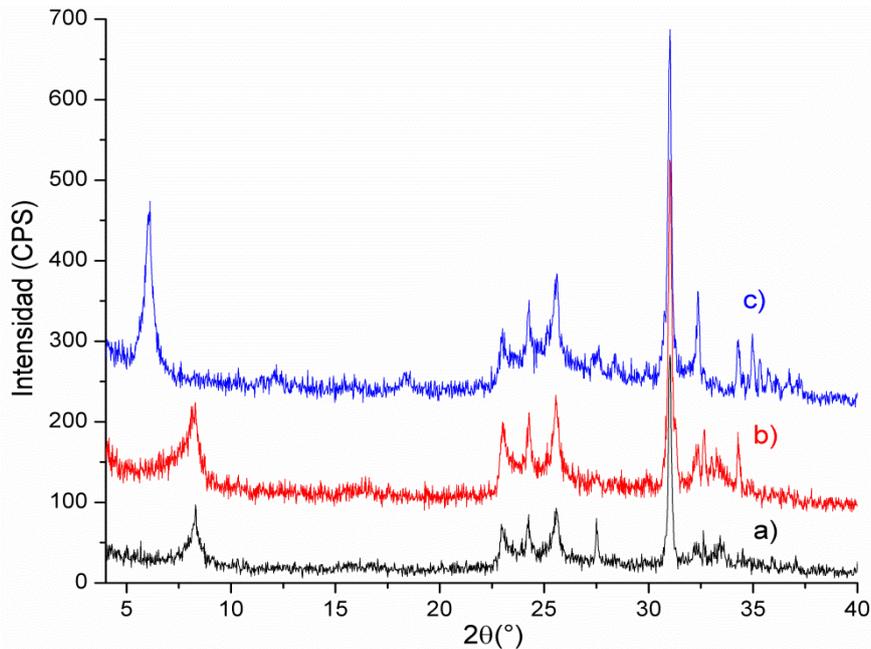
### 3.3 Análisis por difracción de rayos-X en polvos

Se utilizó la arcilla bentonítica como material de referencia en los análisis rutinarios de PXRD. La detección cualitativa de los filosilicatos presentes en las cerámicas se realizó identificando la reflexión 001 en sus patrones de difracción. Para su obtención, se utilizaron dos equipos, un difractómetro provisto con lámpara de ánodo de cobre y otro con ánodo de cobalto. Aunque el primero posee mayor intensidad y requiere un menor tiempo de análisis, con respecto al segundo, presenta problemas a bajos ángulos debido a la óptica del detector de área (Fig. 3-14). Por lo tanto, se decidió utilizar el difractómetro con lámpara de ánodo de cobalto para el análisis de todas las muestras cerámicas.



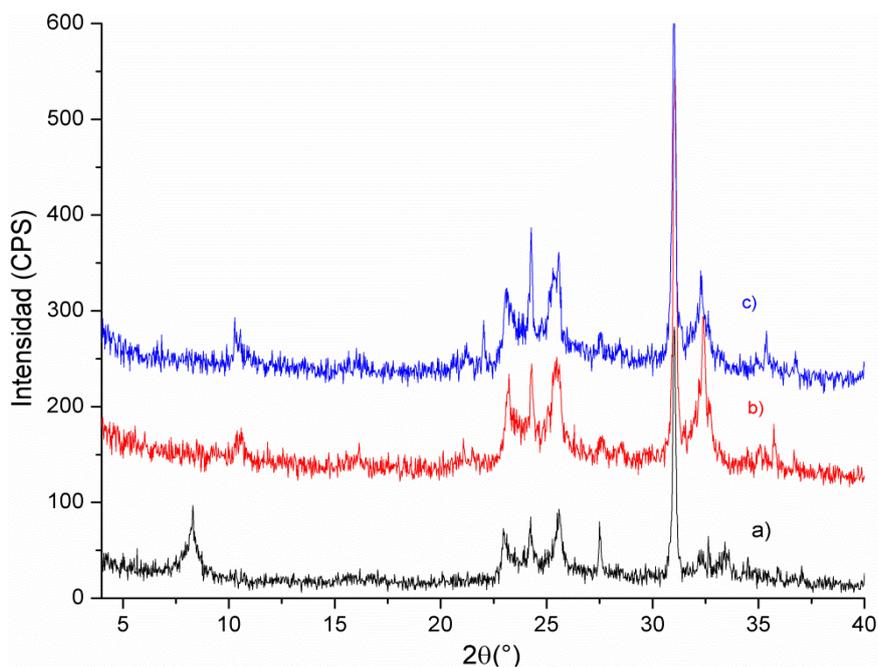
**Figura 3-14. Comparación entre los patrones de difracción de la arcilla bentonítica en un difractómetro equipado con lámpara de rayos-X con ánodo de cobre y otro con ánodo de cobalto.**

Debido a que la reflexión 001 es dependiente del estado de hidratación o de la acción de otras moléculas polares, las esmectitas se identifican comparando los perfiles de difracción en diferentes condiciones de solvatación (Fig. 3-15). La muestra secada al aire da una reflexión en  $2\zeta = 8.3^\circ$ , esta aumenta de intensidad cuando se hidrata debido, posiblemente, al ordenamiento de las láminas que intensifican las reflexiones con índices de Miller 001. Sin embargo, esta orientación provoca que el número de otros planos  $hkl$  en posición de difractar los rayos X disminuya, lo cual puede derivar en la atenuación o desaparición de ciertas reflexiones, como la que se observa en  $2\zeta = 27.5^\circ$ . Por otro lado, la muestra solvatada con etilenglicol se desplaza a  $6.1^\circ$  en  $2\zeta$  lo que muestra que el espaciado basal cambia de  $12.4 \text{ \AA}$  a  $16.8 \text{ \AA}$ .



**Figura 3-15. Patrones de difracción de la arcilla bentonítica en condiciones de a) secado al aire, b) hidratación y c) solvatación con etilenglicol.**

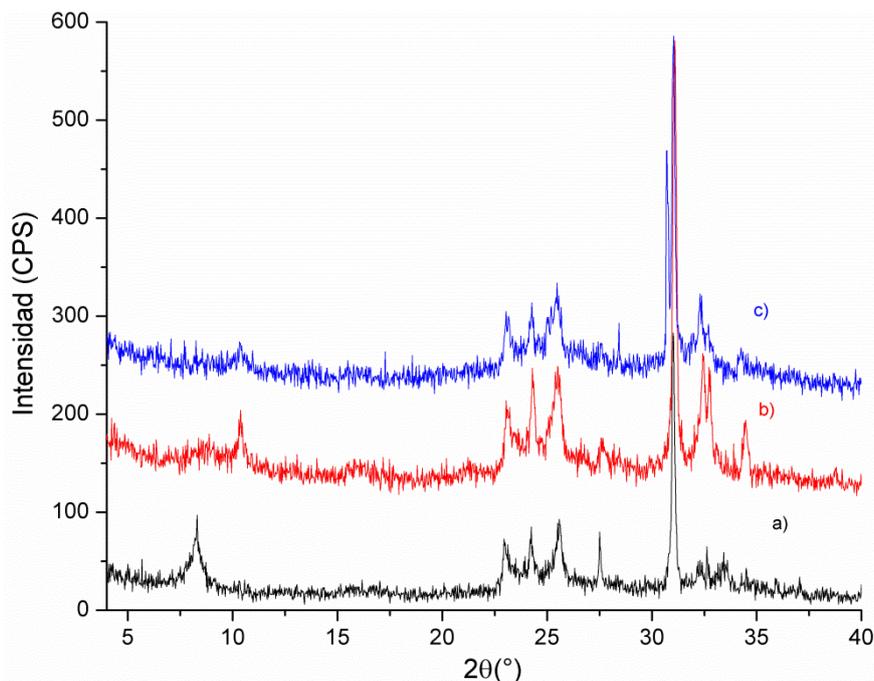
No obstante, debido a que la identificación de la naturaleza di- o trioctaédrica requiere de las reflexiones 060 y a las fallas de apilamiento sobre el eje  $c$  en las montmorillonitas, no se puede distinguir mediante estos análisis de PXRD entre la naturaleza *cis* o *trans* de las láminas. Pese a esto, la reflexión 001 sirve para determinar la relación con respecto a los procesos de deshidroxilación-rehidroxilación. En la bentonita deshidroxilada (Fig. 3-16) no se observa la reflexión 001 en la misma posición, en su lugar aparece en  $10.3^\circ$  en  $2\zeta$ . Lo anterior se relaciona con el colapso de la estructura a  $9.9 \text{ \AA}$ , lo cual concuerda con la presencia de una montmorillonita.



**Figura 3-16. Comparación entre PXRD de la arcilla bentonítica a) sin tratar, b) deshidroxilada e hidrata y c) deshidroxilada y solvatada con etilenglicol.**

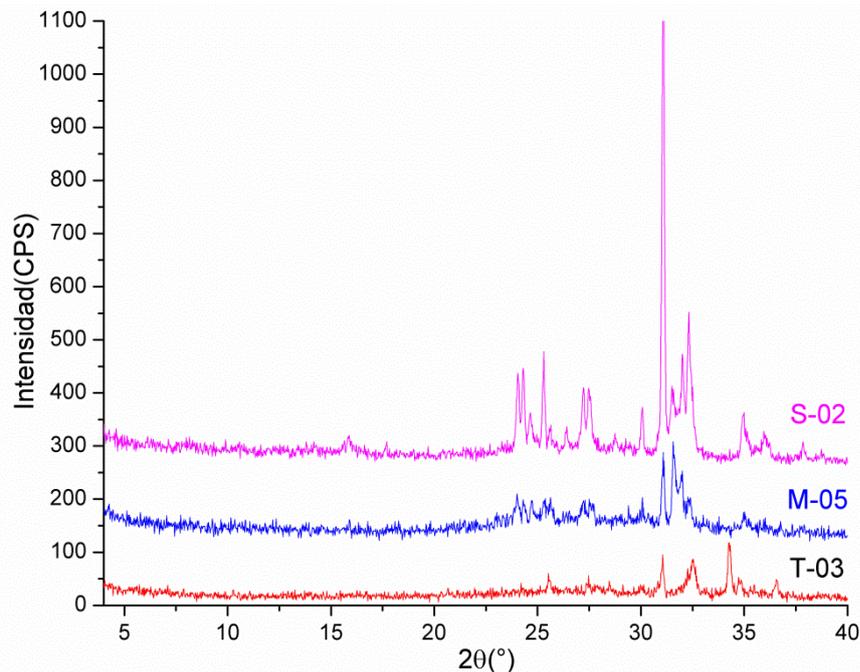
En el difractograma de la bentonita rehidroxilada (Fig. 3-17), se observa la reflexión 001 en  $10.3^\circ$  de  $2\zeta$  (al igual que en el caso de la bentonita deshidroxilada). Todas las arcillas adsorben agua, pero sólo algunas la absorben, como es el caso de la montmorillonita. El cambio de volumen, que se debe a la hidratación, es función del equilibrio entre la atracción electrostática entre el catión entrecapa y la energía de hidratación del catión. La absorción de agua es un proceso reversible y se puede entender como una serie de pasos discretos que incrementa la sucesión de capas de agua dentro del espacio entrecapa. La expansión inicia cuando las moléculas de agua se posicionan en el centro de la entrecapa. Entonces, los átomos de oxígeno del  $H_2O$  se coordinan al catión entrecapa y el hidrógeno se enlaza a los átomos de oxígeno de la superficie de la arcilla vía puente de hidrógeno (Hensen & Smit, 2002).

La expansión de la arcilla termina por medio de hidratación osmótica. La propiedad de absorción de moléculas polares en las arcillas expandibles está marcadamente relacionada con la existencia de cargas superficiales descompensadas que determinan su reactividad superficial. La carga superficial se da por sustituciones isomórficas de los iones en las láminas tetraédricas y octaédricas, así como defectos en la estructura cristalina. Además, por la ruptura de los enlaces en los bordes de las superficies cristalinas (Carretero & Pozo, 2007). Por lo tanto, en una arcilla parcialmente rehidroxilada, con una cantidad considerable de defectos, no se supera el potencial electrostático de atracción en las capas únicamente por la energía asociada a la hidratación completa de los cationes entrecapa. Por esta razón, el perfil de difracción de la arcilla rehidroxilada presenta la estructura de una arcilla colapsada por calentamiento.



**Figura 3-17. Comparación entre PXR de la arcilla bentonítica a) sin tratar, b) rehidroxilada e hidratada y c) rehidroxilada y solvatada con etilenglicol.**

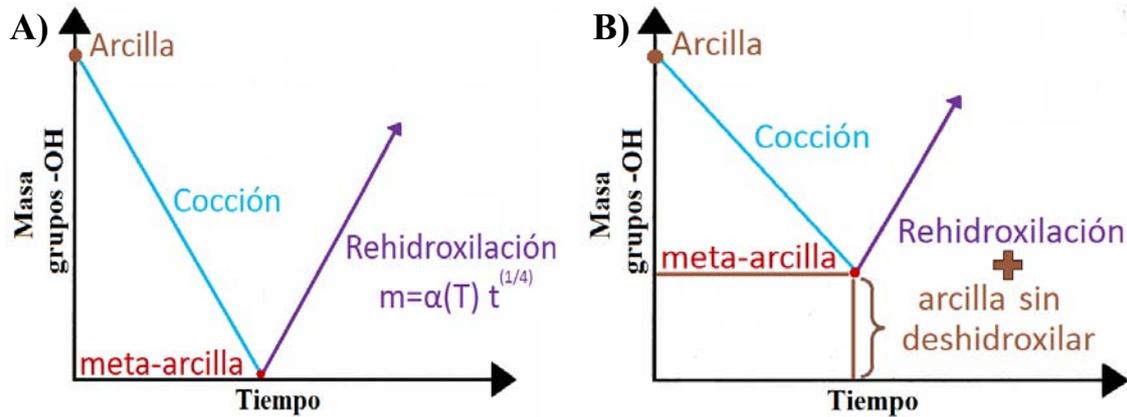
La transformación estructural entre la arcilla bentonítica deshidroxilada y la rehidroxilada es un proceso cuasi estático, aunque no necesariamente reversible. Sin embargo, la reflexión diagnóstica de la arcilla es detectable, por lo cual se analizaron los fragmentos cerámicos por PXR. El máximo de difracción que se debe al plano 001 en los filosilicatos no se observa en ninguna de las muestras. Los perfiles de difracción son muy heterogéneos entre las cerámicas. Por ejemplo, la reflexión con distancia interplanar de 3.34 Å en la muestra S-02 se debe a la presencia de cuarzo. En la muestra T-03 se identificó la presencia de calcita y en la muestra M-05 hay evidencia de feldespatos plagioclasas de composición intermedia, es decir, algún miembro de la serie de soluciones sólidas entre la albita,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , y la anortita,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (Fig. 3-18).



**Figura 3-18. Comparación entre los difractogramas en condiciones de solvatación con etilenglicol para algunas muestras cerámicas de Aguascalientes.**

### 3.4 Viabilidad de la metodología de datación por RHX

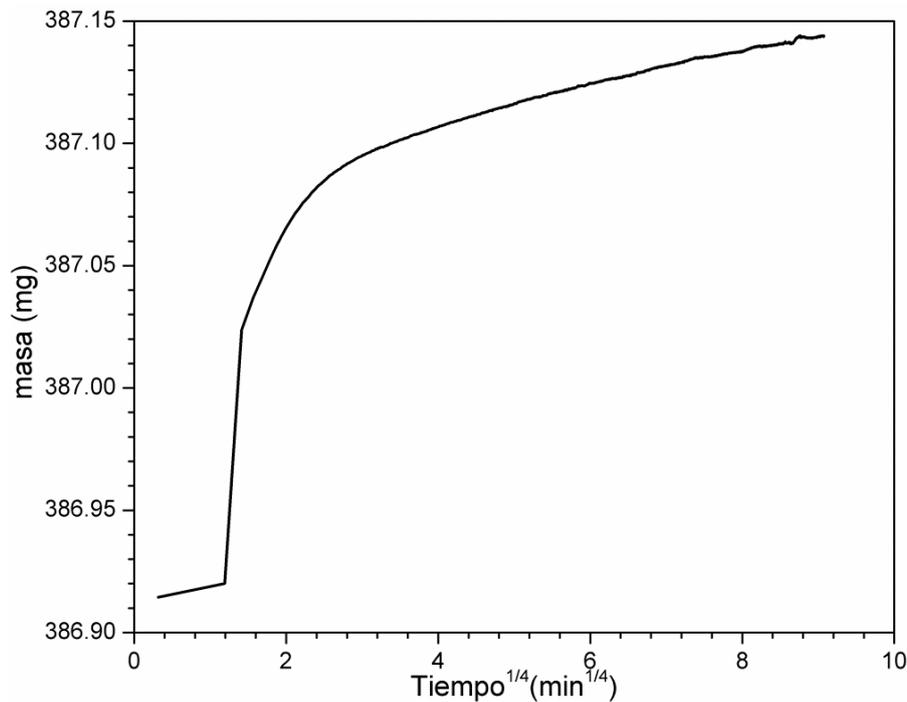
La metodología de datación por el proceso de rehidroxilación que actualmente se emplea (Wilson *et al.*, 2009) no es idónea para su aplicación en las muestras cerámicas de la actual región de Aguascalientes. La implementación de la técnica supone que la deshidroxilación del mineral de arcilla presente en la pasta cerámica es completa (Fig. 3-19A). Sin embargo, con base en la información de las técnicas empleadas, la deshidroxilación de la cerámicas de arcilla cocida de esta región es parcial (Fig. 3-19B). En este caso, no es posible diferenciar entre el filosilicato sin deshidroxilar de la pasta cerámica con respecto a la meta-arcilla rehidroxilada. Por lo tanto, no es posible fijar un punto de inicio (o cero en el “reloj arqueológico”) mediante el proceso de rehidroxilación.



**Figura 3-19. Principio de la técnica de datación por el proceso de rehidroxilación (sin tomar en cuenta la rehidratación de la pieza). A) Diagrama del comportamiento ideal de la masa de grupos hidroxilo durante la cocción de la pasta cerámica. B) Diagrama de variación que presentan las cerámicas prehispánicas de arcilla cocida de la actual región de Aguascalientes.**

Los resultados de los análisis térmicos son el fundamento principal que pone de manifiesto que no es posible utilizar el proceso de rehidroxilación como técnica de datación en las piezas cerámicas estudiadas. Los termogramas de la arcilla bentonítica de referencia demuestran que la transformación estereoquímica  $cv \rightarrow tv$  no es completa, lo que determina que la temperatura de quema equivalente de las piezas cerámicas puede estar entre 500 y 800 °C. Con esta temperatura, dada la mineralogía de las pastas cerámicas, no permite deshidroxilar completamente el material. Sin embargo, no existe ningún parámetro para determinar la cantidad de filosilicato inicial en la pasta cerámica que se deshidroxila durante su cocción. Por lo tanto, no se puede utilizar el proceso de rehidroxilación en estas cerámicas.

Es posible determinar las implicaciones que conlleva no identificar anticipadamente el proceso de rehidroxilación y la importancia de cotejar la información de los registros arqueológicos. Para esto, se registró la cinética de la ganancia de masa función de  $(\text{tiempo})^{1/4}$  de la muestra S-02 (Fig. 3-20). Esta muestra es una cerámica compuesta por caolinita de la cual no hay evidencia que fuera sometida a un proceso de cocción. La evolución temporal de la masa, en primera instancia, se adapta a la representación de dos estados (rehidratación y rehidroxilación) de la metodología de datación propuesto por Wilson *et al.* (2009).



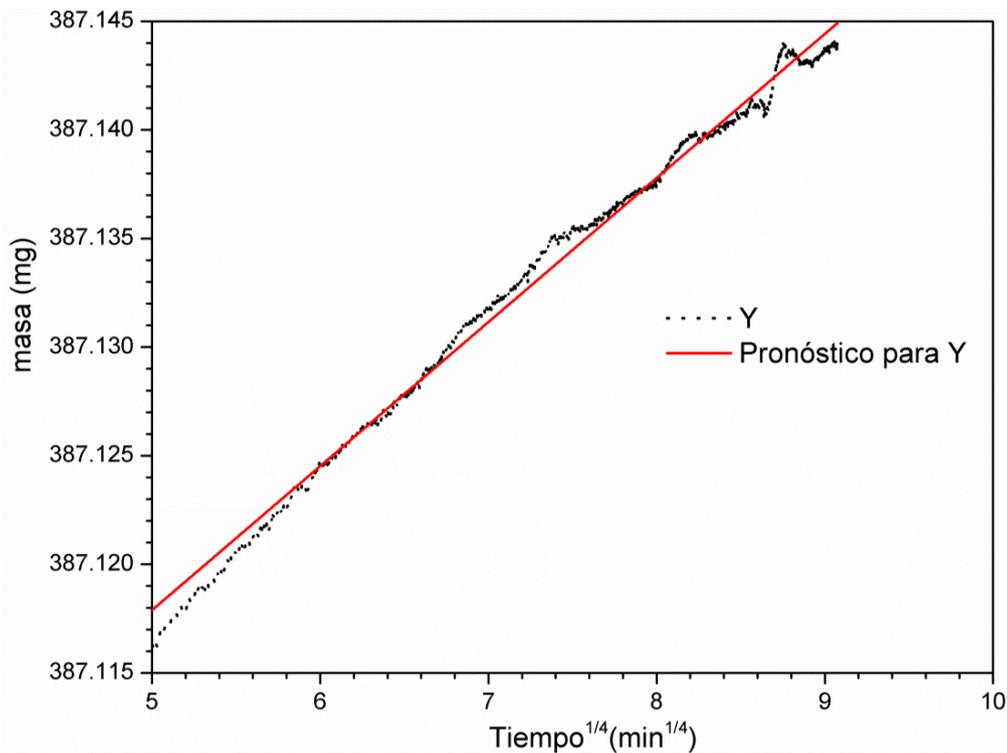
**Figura 3-20** Cinética de rehidroxilación de la muestra S-02 a 30 %HR y 18 °C, monitorizada durante 4.7 días.

La hipótesis básica en el modelo de la técnica de datación es la linealidad de la relación entre el incremento de la masa de la muestra durante el proceso de rehidroxilación y el  $(\text{tiempo})^{1/4}$ , conforme a la ecuación cinética [1-3]. Como la relación entre las variables sólo es lineal en un intervalo limitado, se representa los puntos con respecto a la derivada de segundo orden para definir el dominio lineal de la cinética de rehidroxilación. Por tanto, se representaron gráficamente los datos de la variable de respuesta posteriores a  $5 \text{ min}^{1/4}$ .

Se utilizó el modelo de regresión lineal bajo el criterio de mínimos cuadrados en el ajuste de la cinética de rehidroxilación. En este caso, al estimar parámetros a partir de este modelo de regresión se asume el cumplimiento de que los residuales de las variables verifican las condiciones de Gauss-Markov<sup>37</sup> y son normales. Por consiguiente, los parámetros en la ecuación lineal serán insesgados, de varianza mínima y consistentes. Además, serán de máxima verosimilitud; es decir, sus valores tienen la máxima probabilidad de ser los verdaderos (Martínez *et al.*, 2014).

De la recta del modelo de regresión lineal (Fig. 3-21), se obtiene un valor del coeficiente de correlación momento-producto  $r$  (se conoce también como coeficiente de correlación de Pearson), de 0.9659. La ordenada en el origen es 387.1286 mg con un intervalo de confianza al 95% de 387.1284 inferior y 387.1288 superior. La pendiente es  $9.3529 \cdot 10^{-5} \text{ mg/min}^{1/4}$  con un intervalo de confianza al 95% de  $9.2210 \cdot 10^{-6}$  y  $9.48481 \cdot 10^{-6}$ , inferior y superior, respectivamente.

<sup>37</sup> Así se conocen a los supuestos de que los residuales son independientes, tienen esperanza nula y su varianza es siempre constante u homocedástica (Carmona, 2005).



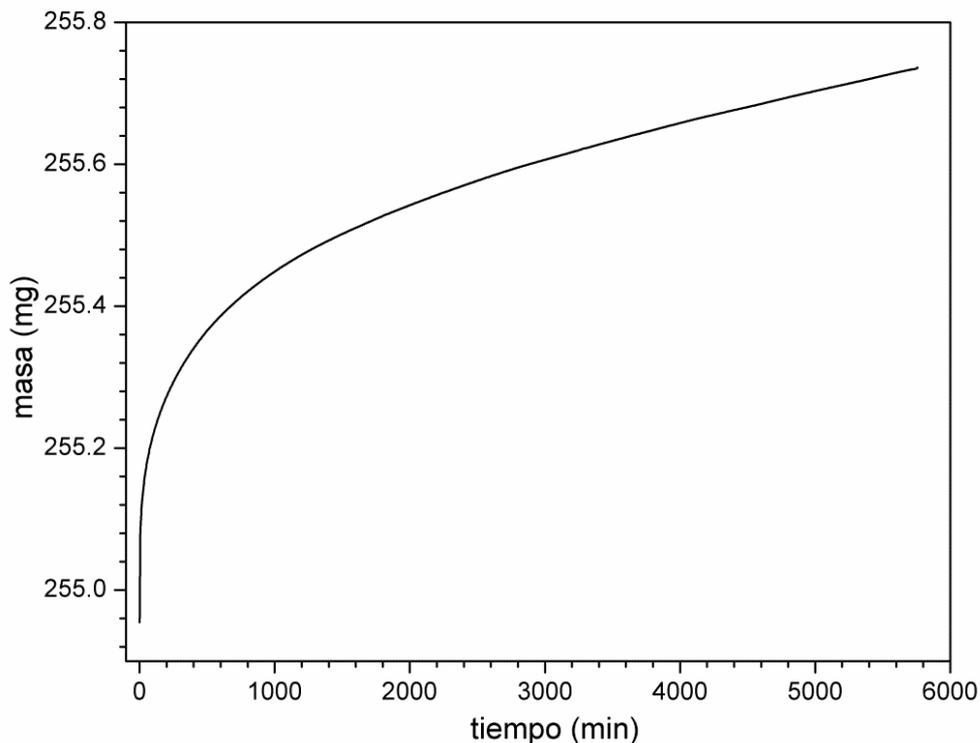
**Figura 3-21. Ajuste por el método de mínimos cuadrados de la ganancia de masa contra tiempo<sup>1/4</sup> en el segundo estado para la muestra S-02.**

Al elevar el cuadrado el coeficiente de correlación momento-producto se obtiene  $r^2 = 0.9330$ . Este es el coeficiente de determinación, parámetro que indica el porcentaje de la varianza explicada por el modelo de regresión y su valor corresponde a un buen ajuste lineal. Sin embargo, es necesario emplear un contraste estadístico para evaluar si es realmente significativo, teniendo en cuenta el número de puntos que se utilizaron en su cálculo. Con este fin, se calcula un valor de  $t$ , bajo la hipótesis: no hay correlación (Carmona, 2005). El valor de  $t$  calculado se comparó con el valor tabulado al nivel de significancia del 95 % utilizando un contraste  $t$  de dos colas y  $(n-2)$  grados de libertad. El valor calculado de  $t$  es mayor que el de tablas, por lo cual se rechaza la hipótesis nula y se concluye que existe correlación lineal significativa.

Por lo tanto, de la recta de regresión lineal se extraen los parámetros involucrados en la ecuación cinética [1-3] del proceso de rehidroxilación. Se tiene que  $m_1 = 0.3874$  g y, después de calentar a 510 °C para eliminar los componentes de agua T01, T2 y los que contribuyen a  $m_{nrc}$ , la masa de la muestra es  $m_0 = 0.3862$  g. La edad de la muestra se establece con la ecuación [2-2], en donde se determina el tiempo necesario para que la masa de la pieza cerámica sea nuevamente  $m_1$ . Con lo anterior, se calcula que la pieza tiene 492.37 días, lo cual no concuerda con la información de los registros arqueológicos.

La muestra S-02 es una cerámica arqueológica de la que no hay evidencia que haya sido sometida a un proceso de cocción. Por ende, la caolinita que conforma la pieza no sufrió un proceso de deshidroxilación al momento de su elaboración. El proceso de rehidroxilación que se observa (Fig. 3-20), y que posteriormente se utiliza para datar la pieza, corresponde a la meta-caolinita que se formó durante el calentamiento a 510 °C (la cual no asegura la deshidroxilación de la caolinita). Por lo anterior, la fecha de registros arqueológicos y la que se obtiene por esta técnica de datación no concuerdan.

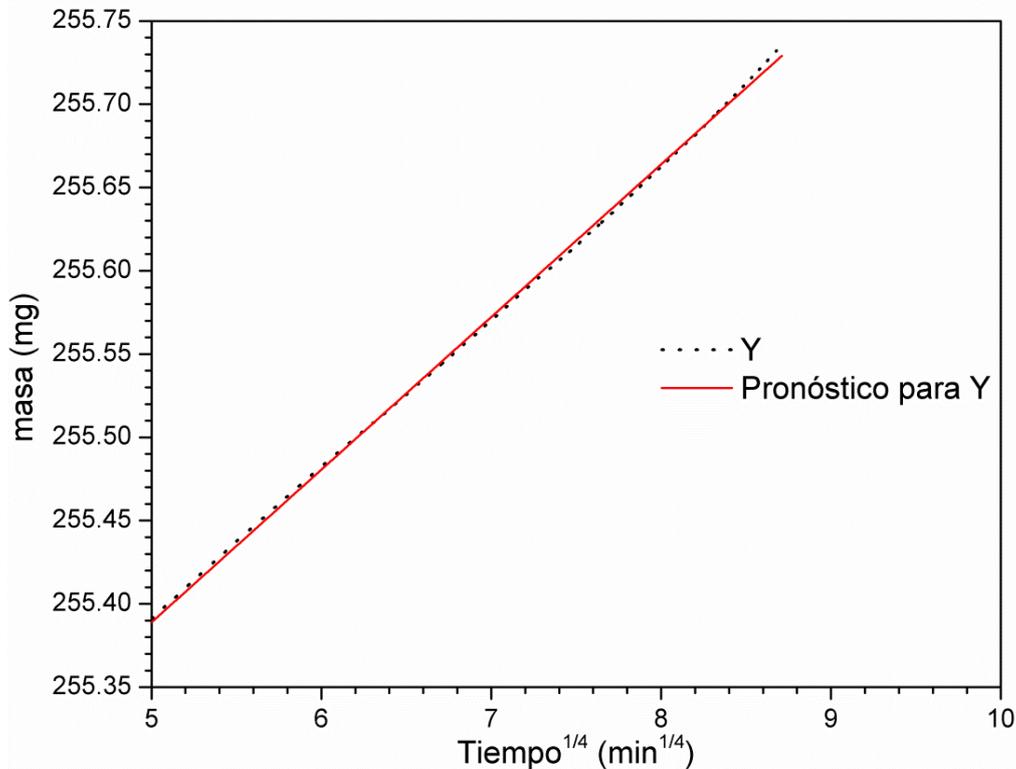
También se aplicó la metodología de datación por el proceso de rehidroxilación a la muestra T-03 porque en su termograma (Fig. 3-13) se observó una pérdida continua de temperatura ambiente hasta ~600 °C. Este evento térmico, si no se identifica adecuadamente con el soporte de otras técnicas, se puede asociar erróneamente al proceso de deshidroxilación. Además, la tecnología de cocción que se utilizó en esta pieza es diferente de las cerámicas prehispánicas. Para la datación de la pieza, se cortó un pequeño fragmento de  $m_r = 0.3054$  g. Después de calentar a 105 °C, hasta masa constante, se tiene  $m_l = 0.2689$  g y a 550 °C se obtiene  $m_0 = 0.2540$  g. Después, se obtuvo la cinética de la ganancia de masa en función del tiempo (Fig. 3-22), el cual se ajusta a la descripción de la cinética de rehidroxilación (Wilson *et al.*, 2009).



**Figura 3-22. Ganancia en masa de la muestra T-03 a 30 %HR y 18 °C, monitorizada durante 4 días.**

Para asegurar el que únicamente se tomaran los datos del segundo estado (la parte lineal), se representaron los datos con respecto a la derivada de segundo orden, en el que se observa una buena linealidad entre los datos. Con base en los datos anteriores, se

representó la masa en función de  $(\text{tiempo})^{1/4}$  y se obtuvo el modelo de regresión lineal simple para el regresor (Fig. 3-23). En la gráfica se aprecia la linealidad en el intervalo de datos seleccionado, confirmado por la estadística del coeficiente de correlación momento-producto de 0.9996 y el valor del estadístico t para dos colas.



**Figura 3-23. Análisis de regresión lineal simple de la cinética de rehidroxilación para la muestra T-03.**

Con base en los datos de la ecuación de regresión lineal, se obtiene la edad de la pieza cerámica en minutos utilizando la ecuación [2-2]. Así que, el tiempo transcurrido desde la última cocción de la muestra hasta la actualidad es de 9 122.16 años. Claramente, esto contrasta con las fechas determinadas por registros documentales, que sitúa la pieza de loseta del conjunto conventual de San Diego entre los siglos XVII y XIX. Esto se debe a que la temperatura de quema equivalente es superior a los 900 °C, lo cual concuerda con las tecnologías de cocción de la época. Por tanto, el mineral de arcilla de la pasta cerámica se transformó irreversiblemente a fases de alta temperatura, como se determinó anteriormente. La ganancia de masa que se observa se debe a un proceso de difusión lento de agua dentro de la matriz cerámica.

Los dos ejemplos de dataciones que se presentaron, demuestran la necesidad de realizar estudios preliminares en la selección de cerámicas de arcilla cocida óptimas para emplear la metodología de datación por el proceso de rehidroxilación que se utiliza actualmente (Wilson *et al.*, 2009; Wilson *et al.*, 2012). Los métodos instrumentales de análisis que se emplearon en el presente estudio son adecuados para la identificación de

filosilicatos en la cerámica y de la temperatura de deshidroxilación. Asimismo, con base en esta información, determinan si el proceso de rehidroxilación se puede utilizar con fines de datación.

La espectroscopia en el infrarrojo permite identificar adecuadamente la presencia de los grupos hidroxilo que forman parte de la estructura de las diferentes especies de minerales de arcilla. La determinación de minerales de arcilla en una muestra cerámica de arcilla cocida se puede deber al proceso de rehidroxilación de la meta-arcilla presente, el cual es necesario en la aplicación de la metodología de datación por RHX. Mediante análisis térmico es posible identificar los intervalos de temperatura idóneos para la deshidratación y deshidroxilación de las piezas. Además, la posibilidad de separar el traslape que pudiera ocurrir con otros eventos térmicos. Por difracción de rayos X en polvos es posible identificar fases asociadas que pueden interferir en el proceso de deshidroxilación, siendo necesario el tratamiento químico de las muestras.

Finalmente, con respecto al diseño del prototipo de instrumento de datación, la estabilidad de temperatura de  $\sim 0.3$  °C resulta adecuado para propósitos de datación por RHX. Aunque, por el momento, es necesario completar la fabricación del mismo y realizar pruebas concernientes a la estabilidad de la humedad relativa. Asimismo, como las muestras del estado de Aguascalientes que se estudiaron no son adecuadas para datarlas con esta técnica, no fue posible verificar la utilidad del equipo en cerámicas arqueológicas dentro del presente estudio.

## CONCLUSIONES

La metodología propuesta por Wilson *et al.* (2009) para la datación por rehidroxilación (RHX) de cerámicas de arcilla cocida no se puede emplear para datar las muestras de la actual región del estado de Aguascalientes que se analizaron. El implementar la metodología de datación sin efectuar análisis previos para la caracterización del proceso de deshidroxilación conduce a discrepancias con las cronologías establecidas por registros arqueológicos, aunque la evolución temporal de la ganancia de masa se ajusta a la descripción de la cinética de rehidroxilación.

La técnica de FTIR-ATR, en las muestras estudiadas, no permite la identificación de los grupos –OH de la meta-arcilla reformada o en minerales de arcilla naturales. Sin embargo, la espectroscopia en el infrarrojo de transmisión, con la adecuada preparación de las muestras por el método de formación de pastillas de KBr, permite identificar adecuadamente los grupos hidroxilo. Además, dependiendo de la complejidad de la matriz cerámica, esta técnica analítica permite diferenciar especies de filosilicatos.

Los estudios simultáneos de análisis termogravimétrico y calorimetría de barrido diferencial fueron los más adecuados para identificar el proceso de deshidroxilación del filosilicato presente en las piezas cerámicas. Se determinó la temperatura y entalpía de deshidroxilación, con lo cual se puede distinguir la estereoquímica de las láminas octaédricas de los filosilicatos constituyentes. Asimismo, se identificaron eventos térmicos asociados a otras fases (por ejemplo, calcita). Al mismo tiempo, estas técnicas dan información concerniente con la temperatura de quema equivalente de las piezas. Para el caso de cerámicas prehispánicas corresponde a temperaturas inferiores a 800 °C.

Los métodos instrumentales de análisis que se emplearon en el presente estudio permiten identificar el proceso de deshidroxilación. Con base en estos, se determinó que el proceso de rehidroxilación no es adecuado como método de datación en las piezas estudiadas.

Se diseñó un prototipo de instrumento de datación de bajo costo, el cual es adecuado para desarrollar los experimentos gravimétricos concernientes a la evaluación de la cinética de rehidroxilación.

## RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

A partir de los resultados de la presente investigación de tesis y con base en un proceso de inducción, se detallan los lineamientos de las investigaciones a seguir, los cuales se identificaron en el transcurso del trabajo:

1. Determinar la viabilidad y utilidad de diferentes técnicas de análisis no destructivas, para minimizar el impacto en la estética de las piezas cerámicas de arcilla cocida que se estudien, en la caracterización del proceso de deshidroxilación.
2. Identificar de forma cualitativa por difracción de rayos-X en polvos, con muestras orientadas y completamente aleatorias, la mineralogía de las muestras cerámicas. Además, determinar cuantitativamente los filosilicatos que forman la matriz cerámica por medio del método de Rietveld.
3. Terminar la fabricación del prototipo de equipo de datación por rehidroxilación y validar su uso con muestras que puedan ser datadas por este método.

## REFERENCIAS

- Aitken, M.J., 1999. Archaeological dating using physical phenomena. *Rep. Prog. Phys.*, 62(9), pp.1333-76.
- Atkins, P. *et al.*, 2010. *Inorganic Chemistry*. Great Britain: W.H. Freeman.
- Avgustinik, A., 1983. *Cerámica*. España: Reverté.
- Bailey, S.W., 1980. Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals. *American Mineralogist*, 65, pp.1-7.
- Bauluz, B. *et al.*, 2004. TEM study of mineral transformations in fired carbonated clays: relevance to brick making. *Clay Minerals*, 39(3), pp.333-44.
- Becker, H., Göksu, H.Y. & Regulla, D.F., 1994. Combination of archaeomagnetism and thermoluminescence for precision dating. *Quaternary Science Reviews*, 13, pp.563-67.
- Bergaya, F. *et al.*, 2013. Clay Science: A young discipline and a great perspective. In Bergaya, F. & Lagaly, G. *Handbook of Clay Science*. UK: Elsevier. Ch. 15. pp.819-55.
- Bergaya, F. & Lagaly, G., 2013a. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. In Bergaya, F. & Lagaly, G. *Handbook of Clay Science*. UK: Elsevier. Ch. 1. pp.1-19.
- Bergaya, F. & Lagaly, G., 2013b. Purification of Natural Clays. In Bergaya, F. & Lagaly, G. *Handbook of Clay Science*. UK: Elsevier. Ch. 7.1. pp.213-21.
- Besoain, E., 1985. *Mineralogía de arcillas de suelos*. Costa Rica: IICA.
- Bowen, P.K., Drelich, J. & Scarlett, T.J., 2013. Modeling Rehydration/Rehydroxylation Mass-Gain Curves from Davenport Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 96(3), pp.885-91.
- Bowen, P.K., Ranck, H.J., Scarlett, T.J. & Drelich, J.W., 2011. Rehydration/Rehydroxylation kinetics of reheated XIX-Century Davenport (Utah) Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94(8), pp.2585-91.
- Brigatti, M.F., Galán, E. & Theng, B.K.G., 2013. Structures and mineralogy of clay minerals. In Bergaya, F. & Lagaly, G. *Handbook of Clay Science*. UK: Elsevier. Ch. 2. pp.21-81.
- Bronk, C., 2008. Radiocarbon dating: revolutions in understanding. *Archaeometry*, 50(2), pp.249-75.
- Burakov, K.S. & Nachasova, I.E., 2013. Archaeomagnetic study and rehydroxylation dating of fired-clay ceramics. *Izvestiya, Physics of the Solid Earth*, 49(1), pp.105-12.
- Cabrero G., T., 2012. Presencia de la cerámica pseudo-cloisonné en la cultura Bolaños, Jalisco y Zacatecas. *Arqueología Iberoamericana*, 16, pp.11-24.
- Carmona, F., 2005. *Modelos lineales*. España: Univesitat de Barcelona.
- Carretero, M.I., Dondi, M., Fabbri, B. & Raimondo, M., 2002. The influence of shaping and firing technology on ceramic properties of calcareous and non-calcareous illitic-chloritic clays. *Applied Clay Science*, 20, pp.301-06.
- Carretero, M.I. & Pozo, M., 2007. *Mineralogía aplicada: salud y medio ambiente*. España: Paraninfo.

- Carter, C.B. & Norton, M.G., 2013. *Ceramic Materials, science and engineering*. 2nd ed. USA: Springer.
- Castellanos, E., 1994. *Identificación y catalogación de sitios arqueológicos en el estado de Aguascalientes*. Atlas arqueológico. Aguascalientes: Consejo de arqueología Centro INAH.
- Chipera, S.J. & Bish, D.L., 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Powder X-ray diffraction analyses. *Clay and Clay Minerals*, 49(5), pp.398-409.
- Clelland, S.J., Wilson, M.A., Carter, M.A. & Batt, C.M., 2014. RHX Dating: Measurement of the activation energy of rehydroxylation for fired-clay ceramics. *Archaeometry*. doi: 10.1111/arcm.12118.
- de Araújo, J.H. & da Silva, N.F., 2004. Thermal Decomposition of Illite. *Materials Research*, 7(2), pp.359-61.
- De Benedetto, G.E., Laviano, R., Sabbatini, L. & Zambonin, P.G., 2002. Infrared spectroscopy in the mineralogical characterization of ancient pottery. *Journal of Cultural Heritage*, 3, pp.177-86.
- Deerkowski, A., Drits, V.A. & McCarty, K., 2012. Nature of rehydroxylation in dioctahedral 2:1 layer clay minerals. *American Mineralogist*, 97(4), pp.610-29.
- Denio, A.A., 1980. Chemistry for Potters. *J. Chem. Educ.*, 57(4), pp.272-75.
- Drebushchak, V.A., Mylnikova, L.N. & Drebushchak, T.N., 2011. The mass-loss diagram for the ancient ceramics. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 104(2), pp.459-66.
- Drelich, J., Bowen, P.K. & Scarlett, T.J., 2013. Effect of Humidity Instability on Rehydroxylation in Fired Clay Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 96(4), pp.1047-50.
- Drits, V.A., Derkowski, A. & McCarty, D.K., 2011. New insight into the structural transformation of partially dehydroxylated pyrophyllite. *American Mineralogist*, 96(1), pp.153-71.
- Drits, V.A. & Zviagina, B.A., 2009. Trans-vacant and Cis-vacant 2:1 layer silicates: Structural features, identification, and occurrence. *Clays and Clay Minerals*, 57(4), pp.405-15.
- Ehrenreich, R.M., 1995. Archaeometry into archaeology. *Journal of Archaeological Method and Theory*, 2(1), pp.1-6.
- Emmerich, K., 2000. Spontaneous rehydroxylation of a dehydroxylated cis-vacant montmorillonite. *Clay and Clay Minerals*, 48(3), pp.405-08.
- Emmerich, K. & Kahr, G., 2001. The cis- and trans-vacant variety of a montmorillonite: an attempt to create a model smectite. *Applied Clay Science*, 20(3), pp.119-27.
- Emmerich, K., Madsen, F.T. & Kahr, G., 1999. Dehydroxylation behavior of heat-treated and steam-treated homoionic cis-vacant montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, 47(5), pp.591-604.
- Fahrenholtz, W.G., 2008. Clays. In J.F. Shackelford & R.H. Doremus, eds. *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*. USA: Springer. Ch. 7. pp.111-34.
- Figueruelo, J.E. & Marino, M., 2004. *Química Física del ambiente y de los procesos medioambientales*. España: Reverté.

- Földvári, M., Paulik, F. & Paulik, J., 1988. Possibility of thermal analysis of different types of bonding of water in minerals. *J. Thermal Anal.*, 33(1), pp.121-32.
- Francovich, R. & Manacorda, D., 2001. *Diccionario de arqueología: temas, conceptos y métodos*. España: Crítica.
- Frost, R.L. & Ding, Z., 2003. Controlled rate thermal analysis and differential scanning calorimetry of sepiolites and palygorskites. *Thermochimica Acta*, 397(1-2), pp.119-28.
- Frost, R.L., Kristóf, J. & Horváth, E., 2009. Controlled rate thermal analysis of sepiolite. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 98(3), pp.423-28.
- Gabbott, P., 2008. A practical introduction to differential scanning calorimetry. In P. Gabbott, ed. *Principles and Applications of Thermal Analysis*. UK: Blackwell Publishing. Ch. 1. pp.1-50.
- Galwey, A.K. & Brown, M.E., 1995. A theoretical justification for the application of the Arrhenius equation to kinetics of solid state reactions (mainly ionic crystals). *Proc. R. Soc. Lond. A*, 450(1940), pp.501-12.
- García, J. & Calvo, M., 2006. Análisis de las evidencias macroscópicas de cocción en la cerámica prehistórica: una propuesta para su estudio. *Mayurqa*, 31, pp.83-112.
- García, M. *et al.*, 2006. Estudio arqueométrico de figurillas cerámicas mayas de Calakmul (Campeche, México). *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 45(4), pp.245-54.
- Griffiths, P.R. & de Haseth, J.A., 2007. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. USA: John Wiley & Sons.
- Gualtieri, A.F. & Ferrari, S., 2006. Kinetics of illite dehydroxylation. *Phys. Chem. Minerals*, 33(7), pp.490-501.
- Guggenheim, S. & Koster van Gross, A.F., 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Thermal analysis. *Clays and Clay minerals*, 49(5), pp.433-43.
- Hall, C., Hamilton, A. & Wilson, M.A., 2013. The influence of temperature on rehydroxylation [RHX] kinetics in archaeological pottery. *J. Archaeol. Sci.*, 40(1), pp.305-12.
- Hamilton, A. & Hall, C., 2012. A Review of Rehydroxylation in Fired-Clay Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 95(9), pp.2673-78.
- Hensen, E.J.M. & Smit, B., 2002. Why Clays Swell. *J. Phys. Chem. B*, 106(49), pp.12664-67.
- Hirono, T. & Tanikawa, W., 2011. Implications of the thermal properties and kinetic parameters of dehydroxylation of mica minerals for fault weakening, frictional heating, and earthquake energetics. *Earth and Planetary Science Letters*, 307(1-2), pp.161-72.
- Khawam, A. & Flanagan, D.R., 2006. Solid-state kinetics models: basics and mathematical fundamentals. *J. Phys. Chem. B*, 110(35), pp.17315-28.
- Klein, C. & Hurlbut, C.S., 1997. *Manual de mineralogía*. 4th ed. España: Reverté.
- Kozaris, I.A. *et al.*, 2013. Identification Techniques I. In E.A. Varella, ed. *Conservation Science for the Cultural Heritage, Applications of Instrumental Analysis*. UK: Springer. Ch. 3. pp.37-90.

- Le Goff, M. & Gallet, Y., 2014a. Evaluation of the rehydroxylation dating method: Insights from a new measurement device. *Quaternary Geochronology*, 20, pp.89-98.
- Le Goff, M. & Gallet, Y., 2014b. Evidence for complexities in the RHX dating method. *Archaeometry*. doi: 10.1111/arcm.12137.
- Liebau, F., 1985. *Structural chemistry of silicates: structure, bonding and classification*. Germany: Springer-Verlag.
- Mackenzie, R.C. & Mitchell, B.D., 1966. Clay mineralogy. *Earth-Sci. Rev.*, 2, pp.47-91.
- Madejová, J., 2003. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31(1), pp.1-10.
- Madejová, J. & Komadel, P., 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Infrared methods. *Clay and Clay minerals*, 49(5), pp.410-32.
- Manzanilla, L. & Barba, L., 1994. *La arqueología: Una visión científica del pasado del hombre*. México: Fondo de Cultura Económica.
- Martínez, A. & Bade, C., 2004. Dos décadas de arqueología en México. *Estudios Mexicanos*, 20(2), pp.187-220.
- Martínez, M.R., Hernández, M.J. & Hernández, M.V., 2014. *Psicometría*. España: Alianza.
- Martini, M. & Sibilía, E., 2001. Radiation in archaeometry: archaeological dating. *Radiation Physics and Chemistry*, 61, pp.241-46.
- McIntosh, G. & Catanzariti, G., 2006. An introduction to archaeomagnetic dating. *Geochronometria*, 25, pp.11-18.
- Meunier, A., 2005. *Clays*. Germany: Springer.
- Meyers, K.S. & Speyer, R.F., 2003. Thermal analysis of clays. In M.E. Brown & P.K. Gallagher, eds. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. UK: Elsevier. Ch. 6. pp.261-306.
- Moore, D.M. & Reynolds, R.C., 1997. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. 2nd ed. USA: Oxford University Press.
- Morales, J., 2005. *Tecnología de los materiales cerámicos*. España: Ediciones Díaz de Santos.
- Moropoulou, A., Bakolas, A. & Bisbikou, K., 1995. Thermal analysis as a method of characterizing ancient ceramic technologies. *Thermochimica Acta*, 269-270, pp.743-53.
- Muller, F., Plançon, A. & Drits, V.A., 2000. Studies of the dehydroxylated-rehydroxylated montmorillonite: Structure of the layers and intercalation of water molecules. *J. Phys. IV France*, 10(3), pp.481-87.
- Murad, E. & Wagner, U., 1998. Clays and clay minerals: The firing process. *Hyperfine Interactions*, 117(1), pp.337-56.
- Nayak, P.S. & Singh, B.K., 2007. Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR. *Bull. Mater. Sci.*, 30(3), pp.235-38.
- Ogorodova, L.P. et al., 2013. Thermochemical study of natural montmorillonite. *Geochem. Int.*, 51(6), pp.484-94.

- Ogorodova, L.P. *et al.*, 2012. Calorimetric measurement of the enthalpy of formation, dehydration, and dehydroxylation of vermicullite. *Geochemistry International*, 50(10), pp.878-83.
- Ogorodova, L.P. *et al.*, 2014. Natural sepiolite: enthalpies of dehydration, dehydroxylation and formation derived from thermochemical studies. *American Mineralogist*, in press..
- Ostrom, M.E., 1961. Separation of clay minerals from carbonate rocks by using acid. *J. Sed. Petrol.*, 31(1), pp.123-29.
- Pansu, M. & Gautheyrou, J., 2003. *Handbook of soil Analysis. Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*. UK: Springer.
- Pelz, A.M. & Jiménez, J., 2007. La arqueología de Aguascalientes, El Ocote. In V.M. González Esparza, ed. *La reinvención de la memoria. Ensayos para una nueva historia en Aguascalientes*. México: Instituto Cultural de Aguascalientes. pp.83-108.
- Petit, S. & Madejová, J., 2013. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In Bergaya, F. & Lagaly, G. *Handbook of Clay Science*. UK: Elsevier. Ch. 2.7. pp.213-31.
- Plante, A.F., Fernández, J.M. & Leifeld, J., 2009. Application of thermal analysis techniques in soil science. *Geoderma*, 153(1-2), pp.1-10.
- Puch Ku, E., 2014. *Análisis cerámico e interacción cultural en el sitio Cerro Santiago, Aguascalientes durante el Epiclásico*. Tesis de Maestría. México: Instituto de Investigaciones Filológicas, UNAM.
- Renfrew, C. & Bahn, P., 2007. *Arqueología. Teorías, métodos y práctica*. 3rd ed. España: Akal.
- Rice, P.M., 2005. *Pottery analysis: a sourcebook*. USA: University of Chicago Press.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J. & Llewellyn, P.L., 2013. Thermal analysis. In Bergaya, F. & Lagaly, G. *Handbook of Clay Science*. UK: Elsevier. Ch. 2.12. pp.361-79.
- Rusell, J.D. & Fraser, A.R., 1994. Infrared methods. In M.J. Wilson, ed. *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. UK: Chapman & Hall. Ch. 2. pp.11-67.
- Sabau García, M.L., ed., 1994. *México en el mundo de las colecciones de arte*. México: UCOL.
- Sakizci, M., Alver, B.E., Alver, Ö. & Yörükoğullari, E., 2010. Spectroscopic and thermal studies of bentonites from Ünye, Turkey. *Journal of Molecular Structure*, 969, pp.187-91.
- Savage, S.D. *et al.*, 2008. Mass gain due to the chemical recombination of water in fired clay brick. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91(10), pp.3396-98.
- Schomburg, J., 1991. Thermal reactions of clay minerals: their significance as "archaeological thermometers" in ancient potteries. *Applied Clay Science*, 6(3), pp.215-20.
- Schroeder, P.A., 2002. Infrared Spectroscopy in Clay Science: In CMS Workshop Lectures. In A. Rule & S. Guggenheim, eds. *Teaching Clay Science*. USA: The Clay Mineral Society. pp.181-206.
- Šesták, J., 2005. *Science of Heat and Thermophysical Studies: A generalizad Approach to Thermal Analysis*. The Netherlands: Elsevier.

- Shoval, S. *et al.*, 1991. Rehydroxylation of clay minerals and hydration in ancient pottery from the "Land of Geshur". *J. Thermal. Anal.*, 37, pp.1579-1592.
- Shoval, S. & Paz, Y., 2013. A study of the mass-gain of ancient pottery in relation to archaeological ages using thermal analysis. *Applied Clay Science*, 82, pp.113-20.
- Shoval, S., Yadin, E. & Panczer, G., 2011. Analysis of thermal phases in calcareous Iron Age pottery using FT-IR and Raman spectroscopy. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 104(2), pp.515-525.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. & Crouch, S.R., 2008. *Principios de análisis instrumental*. 6th ed. México: Cengage Learning.
- Šrodoň, J., 2013. Identification and Quantitative Analysis of Clay Minerals. In Bergaya, F. & Lagaly, G. *Handbook of Clay Science*. Elsevier. Ch. 2.2. pp.25-49.
- Stackhouse, S., Coveney, P.V. & Benoit, D.M., 2004. Density-Functional-Theory-Based study of the dehydroxylation behavior of aluminous dioctahedral 2:1 layer-type clay minerals. *J. Phys. Chem. B*, 108(28), pp.9685-94.
- Sternberg, R.S., 2008. Archaeomagnetism in archaeometry-- A semi-centennial review. *Archaeometry*, 50(6), pp.983-98.
- Suitch, P.R., 1986. Mechanism for the dehydroxylation of kaolinite, dickite, and nacrite from room temperature to 455°C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 69(1), pp.61-65.
- Vázquez, E.d.C., 2005. *Materiales Cerámicos. Propiedades, aplicaciones y elaboración*. México: UNAM.
- Vyazovkin, S. & Wight, C.A., 1997. Kinetics in solids. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 48, pp.125-49.
- Wilson, M.A. *et al.*, 2009. Dating fired-clay ceramics using long-term power law rehydroxylation kinetics. *Proc. R. Soc. A*, 465(2108), pp.2407-2415.
- Wilson, M.A. *et al.*, 2012. Rehydroxylation (RHX) dating of archaeological pottery. *Proc. R. Soc. A*, 468(2147), pp.3476-96.
- Wilson, M.A. *et al.*, 2003. Kinetics of Moisture Expansion in Fired Clay Ceramics: A (Time)<sup>1/4</sup> Law. *Phys. Rev. Lett.*, 90(12), pp.125503(1-4).
- Wintle, A.G., 2008. Fifty years of luminescence dating. *Archaeometry*, 50(2), pp.276-312.
- Wolters, F. & Emmerich, K., 2007. Thermal reactions of smectites- Relation of dehydroxylation temperature to octahedral structure. *Thermochimica Acta*, 462, pp.80-88.
- Wulfsberg, G., 2000. *Inorganic Chemistry*. USA: University Science Books.
- Zemenová, P., Kloužková, A., Kohoutková, M. & Král, R., 2014. Investigation of the first and second dehydroxylation of kaolinite. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 116(2), pp.633-39.

## APÉNDICES

### A1. Arqueología de la región del estado de Aguascalientes

La actual región que comprende el estado de Aguascalientes se ubica en el altiplano de la meseta central; limita al norte, noreste y oeste con Zacatecas; al sureste y sur con Jalisco. Es una entidad federativa de la República Mexicana con una superficie que supera los 5 600 km<sup>2</sup>, lo cual representa el 0.3% de la superficie del país. Su división política consta de once Municipios: Aguascalientes, Asientos, Calvillo, Cosío, Jesús María, Pabellón de Arteaga, Rincón de Romos, San José de Gracia, Tepezalá, San Francisco de los Romo y El Llano (Valencia, 1991).

La génesis del estado comenzó en 1575 con la fundación de su capital que se llamaba Villa de Nuestra Señora de la Asunción de las Aguas-calientes (Herrera, 1996). Como resultado de sus condiciones geográficas, el territorio, hasta la llegada de los españoles, fue de ocupación predominantemente chichimeca que pertenecían a las parcialidades de los huachichiles, tecuexes y zacatecos. También se conformaba por otros grupos indígenas, como los caxcanes del pueblo de Teocaltiche y un pequeño asentamiento en el puesto de Tepezalá (Rojas, 1998).

Aguascalientes es independiente a partir del año de 1835 y categorizado como estado desde la promulgación de la Constitución de 1857. Debido a que la información arqueológica disponible era exigua por la limitada investigación en la zona, en 1991 se creó el proyecto “Identificación y catalogación de sitios arqueológicos en el estado de Aguascalientes”, financiado por el Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH) a través de su Centro Regional en el Estado de Aguascalientes (Castellanos, 1994).

La principal referencia arqueológica del estado es el sitio<sup>38</sup> *El Ocote* (que se asocia al curso fluvial del río Verde Grande), se localiza 2 km, aproximadamente, del poblado de Santiago, en el Municipio de Pabellón de Arteaga, muy cerca de la capital. Este sitio es un asentamiento prehispánico compuesto de numerosos elementos arquitectónicos, con las estructuras de mayor tamaño ubicadas en la parte alta, en las laderas y partes bajas del cerro de los Tecuanes. En la parte oriental del cerro se encuentra un conjunto de pinturas rupestres en un gran panel de roca.

Con base en dataciones relativas cruzadas a materiales cerámicos del sitio, se estableció que la ocupación del sitio fue durante el periodo Epiclásico (Valencia, 1993). El Epiclásico, o Clásico Superior, constituye una forma genérica de referirse al periodo que comprende del año 700 al 900 d.C. y se caracterizó principalmente por la movilidad

---

<sup>38</sup>Se entiende como el espacio físico que constituye una serie de elementos, materiales y culturales, interconectados cronológica y temporalmente. Se establece como una unidad de estudios arbitrarios y metodológicos cuyo objetivo es simplificar la aproximación con el objeto de estudio

de grupos humanos debido a los constantes conflictos bélicos que provocó cambios modales en los patrones culturales (Cortina, 2011).

El sitio *Cerro de Santiago* está ubicado alrededor de dos kilómetros del poblado de Santiago, que pertenece al municipio de Pabellón de Arteaga, al norte de la ciudad de Aguascalientes. La cronología del sitio, que se ha relacionado con el periodo Epiclásico, se realizó mediante analogías comparativas con tipos cerámicos diagnósticos donde destacan la decoración al pseudo-cloisonné y algunas variantes de negativo. La zona monumental de este asentamiento prehispánico se extiende sobre la cima del cerro Santiago y se compone de los siguientes sectores:

1. Sector A. Concierno a la parte alta del cerro, donde se ubican las estructuras de mayor dimensión, además de plazas, patios y un juego de pelota.
2. Sector B y C. Ubicados en la parte media y baja del cerro, respectivamente; parece ser una zona de habitación debido a sus componentes arquitectónicos en superficie.

El sitio *La Montesita* se ubica en el municipio de Asientos, al este del estado de Aguascalientes, en la frontera con Jalisco. En un gran frente rocoso, orientado al norte y noroeste del sitio, se encuentran dispersas tres conjuntos de pinturas que cuentan, principalmente, con motivos zoomorfos, antropomorfos y geométricos de colores anaranjados, rojos y blancos. Sin embargo, debido a que todas las estructuras han sido excavadas por saqueadores, las investigaciones en el lugar son escasas.

Finalmente, se encuentra el templo conventual y claustro de San Diego, que con base en fuentes históricas se inauguró a mediados del siglo XVII en el centro de la actual ciudad de Aguascalientes. La primera etapa constructiva corresponde a la edificación de la iglesia, que se llevó a cabo por la orden mendicante de Carmelitas descalzos y financiada por Don Agustín Rincón de Ortega. Posteriormente, se construyó el claustro por la orden de los Franciscanos Dieguinos.

El estilo arquitectónico del templo es barroco impregnado de estilos característicos de la escuela de Felipe de Ureña, que se distingue por el uso de estípites poco ornamentado, más bien plano, de líneas geométricas claras contrastadas con suaves molduras onduladas, rematadas por roleos y volutas, integrando círculos esotéricos, rocallas, guardamalletas, borlas y cortinajes en sus cuerpos y en los interestípides mismos (Sifuentes *et al.*, 1998).

## A1.1 Referencias

Castellanos, E., 1994. *Identificación y catalogación de sitios arqueológicos en el estado de Aguascalientes*. Atlas arqueológico. Aguascalientes: Consejo de arqueología Centro INAH.

- Cortina, C., 2011. *Historia de México; época prehistórica, época prehispánica*. México: Panorama.
- Herrera, E., 1996. *Aguascalientes: sociedad, economía, política y cultura*. México: UNAM.
- Rojas, B., 1998. *Las instituciones de gobierno y la élite local: Aguascalientes del siglo XVIII hasta la independencia*. México: El Colegio de Michoacán A.C.
- Sifuentes, M.A., García, J.L. & Medina, M.R.M.d.C., 1998. *El Camarín de San Diego y su geometría simbólica*. México: Universidad Autónoma de Aguascalientes.
- Valencia, D.J., 1991. *Informe proyecto de Identificación, catalogación y conservación de sitios con pintura rupestre en el estado de Aguascalientes*. Informe técnico. Aguascalientes: Centro INAH Aguascalientes.
- Valencia, D., 1993. El Ocote. Identificación y conservación de un sitio con pintura rupestre en el estado de Aguascalientes. *Barro Nuevo*, 3(12), pp.15-18.

## A2. Muestras estudiadas del estado de Aguascalientes



Figura A2-1. Muestra O-01, cuerpo de olla monocromo bayo.



Figura A2-2. Muestra O-04, bola de material cerámico sin cocción que se conoce como *masacote*.



Figura A2-3. Muestra O-05, tiesto cerámico de un cuerpo negativo<sup>39</sup> café.

<sup>39</sup> Término general, en relación con la técnica decorativa, que tiene dos procesos distintos: a) Batik, en la cual los diseños se cubren con materiales resistentes a la cocción y b) pintura por reserva, donde el diseño se deja del color del engobe (barro diluido en agua y, a veces, mezclado con pigmento), tratando el resto con pintura más oscura.



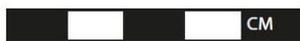
Figura A2-4. Muestra M-03, cuerpo de olla de color natural de la pasta.



Figura A2-5. Muestra M-05, cuerpo de cajete monocromo café.



Figura A2-6. Muestra M-09, cuerpo de cajete con exterior de color café e interior de color rojo y crema.



**Figura A2-7. Muestra S-02, fragmento de bajareque.**



**Figura A2-8. Muestra S-05, cuerpo de olla monocromo rojo.**



**Figura A2-9. Muestra S-08, borde de olla rojo.**



Figura A2-10. Muestra S-11, borde de olla monocromo rojo.

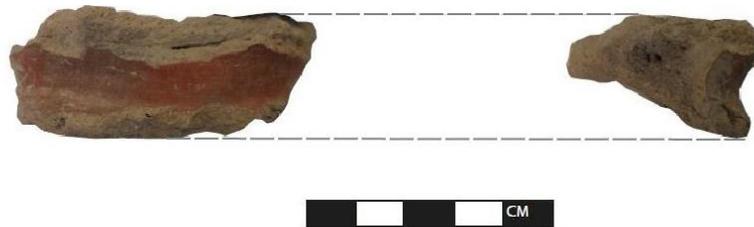


Figura A2-11. Muestra S-12, base anular de cajete (o escudilla), monocroma roja.



Figura A2-12. Muestra T-03, fragmento de loseta vidriada, en blanco y rojo con grabados fitomorfos, proveniente de las catacumbas del Templo de San Diego.