



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**CARACTERIZACION DE CERAMICAS MEDIANTE
LAS TECNICAS PIXE Y XRD**

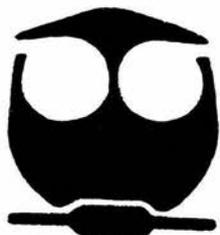
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

ROSANGELA AGUIRRE RODRIGUEZ



MEXICO, D.F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

2004



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Prof. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz

VOCAL: Prof. Lauro Bucio Galindo

SECRETARIO: Prof. José Luis Ruvalcaba Sil

1er. SUPLENTE: Prof. Juana Judith Chávez Espin

2do. SUPLENTE: Prof. Juan Gabriel Morales Morales

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio Acelerador Peletrón. Departamento de Física Experimental. Instituto de Física, UNAM.

Asesor del tema:



Dr. Ruvalcaba Sil José Luis

Sustentante:



Rosangela Aguirre Rodríguez

*A mi mamá ANGELA
por ser la mejor del mundo, porque he aprendido mucho a través de sus consejos y por su
gran amor.*

*A mi hermanito ALBERTO (Pimpollo)
por apoyarme siempre, por ser único y porque lo quiero mucho.*

*A mi abue CALIXTA
por los momentos felices que compartimos juntas.*

*A mis tíos FRANCISCO e ISRAEL
Por ayudarme cuando lo necesito y que aunque estén lejos siempre pienso en ellos.*

*Cuando estés triste ponte a cantar.
Cuando estés alegre, a llorar.
Cuando estés vacío, de verdad vacío,
ponte a observar.
Entonces verás que en la vida
no todo es tan difícil.
No hay que tener miedo de saber demasiado.*

Jaime Sabines

AGRADECIMIENTOS

A la *Universidad Nacional Autónoma de México* por ser mi segundo hogar durante toda mi carrera y hacer posible mi sueño de estudiar en ella.

A mi asesor, Dr. *José Luis Ruvalcaba Síl* por su indicación en esta tesis, por manifestarme sus conocimientos con paciencia y por su gran amistad.

A la M en C. *Margarita E. Gutiérrez* por su tiempo dedicado a la revisión de mi tesis, así como su gran ayuda con sus sugerencias.

Al Dr. *Lauro Bucio* por su valiosa colaboración y asistencia para los análisis de XRD y por la observación y corrección de mi tesis.

A la Mtra. *Edith Ortiz*, Inv. del Inst. de Inv. Antropológicas, por su asesoría sobre la comunidad alfarera.

A los técnicos *Karim López* y *Francisco Jaimes* por su colaboración durante los análisis de PIXE en el laboratorio del acelerador Peletrón del IFUNAM.

Al proyecto IN403302 de la DGAPA-UNAM por la beca que apoyó la realización de esta tesis.

Al proyecto CONACYT G30704 el cual proporcionó las muestras de la comunidad alfarera para la elaboración de esta tesis.

De forma especial al I.Q. *Alejandro Zaragoza Morales* por sus gestos sinceros de aliento, por estar conmigo siempre, por su cariño, comprensión, preocupación, confianza y sobre todo por su amor perpetuo. You're so fucking special.

A todos los que integran el departamento de física experimental en el instituto de física que estuvieron conmigo durante la realización de esta tesis, por sus sugerencias, por su amistad y por esos agradables momentos de despreocupación, júbilo y recreación.

A todos mis compañeros y amigos de la Facultad de Química que estudiaron la gran parte de la carrera a mi lado, por compartir instantes de desesperación agradables y divertidos.

A mis amigas *Andrea, Nallely, Fabiola, Karina* y *Nidia* por conllevar lindos momentos de felicidad, reunión y risa.

Finalmente a Dios por permitirme culminar exitosamente mi profesión.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
I. ANTECEDENTES	
1.1 MATERIALES CERÁMICOS	
1.1.1 Introducción	4
1.1.2 Antecedentes sobre la fabricación cerámica	5
1.1.3 La cerámica	9
1.1.4 Arcillas y desgrasantes	11
1.1.5 Minerales arcillosos	14
1.1.6 Técnicas y procesos de fabricación de cerámicas	16
1.1.6.1 Técnicas de trabajo	16
1.1.6.2 Técnicas de acabado: Engobe	21
1.1.6.3 Cocción	23
1.1.6.4 Tipos de hornos	24
1.1.6.5 Tipos de decoración	33
1.1.7 Aspectos relevantes para el análisis de cerámicas	35
1.2 FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA PIXE	
1.2.1 Generalidades	40
1.2.2 Principio físico de PIXE	41
1.2.3 Parámetros importantes para PIXE	43
1.2.3.1 Poder de frenado	43
1.2.3.2 Sección eficaz de producción de rayos X	46
1.2.3.3 Atenuación de rayos X en la materia	49
1.2.4 Análisis cuantitativo mediante PIXE	52
1.2.5 Dispositivos experimentales para PIXE	56
1.2.5.1 Análisis al vacío	58
1.2.5.2 Análisis a la atmósfera	59

1.3 FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA XRD	
1.3.1 Generalidades	62
1.3.2 Principio físico de XRD	64
1.3.3 Análisis cuantitativo mediante XRD	67
1.3.3.1 Ley de Bragg	69
1.3.4 Análisis mediante XRD	72
II. PARTE EXPERIMENTAL	
2.1 Descripción de la zona de muestreo	74
2.2 Metodología de análisis y muestreo	81
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1 Análisis mediante PIXE	92
3.2 Análisis mediante XRD	112
IV. CONCLUSIONES	114
REFERENCIAS	117

INTRODUCCIÓN

El estudio de la producción de cerámica constituye un vasto campo del arte y de la técnica. La comprensión cabal de la técnica cerámica y la posibilidad de resolver muchos de los problemas que surgen incesantemente durante su producción, tiene por base el conocimiento de sus materias primas y transformaciones. En todos sus aspectos existen posibilidades de perfeccionamiento y de conseguir resultados completamente nuevos.

La cerámica es uno de los indicadores más importantes de tecnología, comercio y cambios sociales en comunidades antiguas, ya que forma parte de la vida cotidiana del hombre desde el inicio de su proceso de sedentarización. Debido a su abundancia y facilidad de muestreo ha sido ampliamente estudiada, ya que se encuentra en contextos domésticos, ornamentales, funerarios y rituales.

El análisis de los materiales cerámicos empieza con una descripción de la cerámica y sus propiedades. Esto se realiza mediante la caracterización de los materiales involucrados y sus procesos.

Dicha caracterización se refiere a una descripción cualitativa y cuantitativa de la composición y estructura de una cerámica, así como la evaluación de sus propiedades y usos y reproducción del material. Numerosas características de una cerámica pueden formar parte del enfoque de la caracterización, incluyendo composición mineralógica, composición química, microestructura y rasgos superficiales.

El desarrollo de metodologías de análisis y de caracterización para este tipo de materiales son fundamentales para mejorar sus propiedades y estudiar los procesos de transformación involucrados en su fabricación, así como las tecnologías y materias primas utilizadas.

El presente trabajo de tesis se enfoca al estudio de los materiales cerámicos y de sus procesos, con implicaciones que abarcan aspectos culturales y tecnológicos. En particular, se propone llevar a cabo un estudio de producción cerámica considerando el análisis de arcillas y piezas cerámicas procedentes de una población alfarera de Oaxaca (Santa María Tavehua en la Sierra Juárez) que son empleadas para obtener utensilios para distintos fines (decorativo, uso doméstico de almacenaje y cocción). Cabe señalar que el objetivo principal de este estudio es sentar las bases metodológicas para el desarrollo de modelos de producción de cerámicas analizando la composición mineral y elemental de las arcillas de base, desgrasantes y materiales agregados para determinar el uso de esas arcillas, de sus fuentes, el proceso de producción cerámica, su distribución en culturas antiguas y modernas, así como las estrategias de comercialización de los productos.

El trabajo de campo y muestreo de las arcillas y cerámicas fue previamente realizado por el grupo de investigación de la Mtra. E. Ortiz del Instituto de Investigaciones Antropológicas de la UNAM. Los materiales recolectados fueron utilizados para llevar a cabo una serie de experimentos en los laboratorios del Instituto de Física de la UNAM dirigidos a la caracterización por diversas técnicas analíticas de las arcillas y pastas cerámicas, en particular mediante las que se basan en el uso de aceleradores de partículas.

Al aplicar la metodología de análisis en comunidades alfareras modernas, donde se controlan las variables arqueológicas, se prueban y establecen los alcances de la metodología.

Los productos terminados y las muestras tratadas en el laboratorio fueron analizados específicamente mediante dos técnicas analíticas: la **Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE)** y la **Difracción de**

Rayos X (XRD). Dichas técnicas han sido utilizadas para el análisis de cerámicas arqueológicas.

La espectroscopía de Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE) permite distinguir sutiles diferencias en la composición elemental de las arcillas utilizadas en la elaboración de las cerámicas, ya que se determinan concentraciones de elementos mayores o ligeros y trazas.

La Difracción de Rayos X (XRD) es una técnica apropiada para caracterizar cerámicas arqueológicas ya que es posible determinar las fases minerales presentes en las pastas cerámicas y arcillas.

Así, con base en los resultados del análisis de la producción cerámica en una comunidad alfarera tradicional mediante el uso combinado de PIXE y XRD se propone una metodología general en cuanto a usos de arcillas y procesos de producción, productos terminados y su distribución por comercio, para estudiar el uso de recursos y fabricación de cerámicas, la cual puede ser extendida al estudio de áreas de influencia y rutas de intercambio en investigaciones arqueológicas donde no pueden controlarse las variables de fuentes de arcillas, procedencia de piezas y temporalidad.

Puesto que en este caso se abordó el problema de la producción local de cerámica y con el análisis se llevó a cabo una evaluación de la producción cerámica y las arcillas empleadas. La aproximación analítica se puede considerar como un estudio de control de calidad de la producción de cerámica mediante la eficiencia de las muestras de arcillas para llegar a un producto cerámico con iguales características al consumidor, es decir, para determinar algunas características del sistema de producción, consumo, tecnología y desecho de los materiales cerámicos.

I. ANTECEDENTES

1.1 MATERIALES CERÁMICOS

1.1.1 Introducción

La identificación de los minerales y la composición elemental de cerámicas pueden ser utilizadas para determinar las fuentes de materias primas y caracterizar el proceso de fabricación de piezas cerámicas. La composición mineral y elemental contiene la información de las arcillas de base, desgrasantes y materiales agregados. Por ello la identificación de los minerales, sus asociaciones, sus cantidades relativas, y características de tamaño, color y forma, reflejan los materiales de origen con los cuales la arcilla fue preparada. Las combinaciones de estas características, y en ocasiones características distintivas, pueden ser utilizadas como indicadores de fuentes. Mediante la comparación con bases de datos de colecciones de muestras de museos o por referencias en muestras geológicas, es posible decidir si las materias primas probablemente se han obtenido del lugar o si han venido fuera del área. Algunas veces los minerales presentes pueden ser lo suficientemente distintivos para sugerir una geología particular u origen geográfico regular [Barclay C., 2001].

Los materiales cerámicos se pueden clasificar según la materia prima, la técnica de manufactura, el acabado, la forma, la decoración y la función. Por lo que el estudio macroscópico de la cerámica requiere evaluar materias primas distintas, determinar el aspecto tecnológico por la técnica de manufactura, relacionar la función con la forma y el acabado del objeto, así como permitir abordar problemas estilísticos gracias a la decoración. En este caso el análisis propuesto involucra aspectos más profundos mediante la caracterización del material mismo, como un elemento más para contrastar, y como un conocimiento primordial para la clasificación del material cerámico y de su fabricación.

1.1.2 Antecedentes sobre la fabricación cerámica

Las primeras manifestaciones de la alfarería en el mundo, muestran el uso de la arcilla sin cocción en objetos artísticos de uso cotidiano. Se han encontrado vasijas con estas características en tumbas de Nubia (al sur del actual Egipto). Con respecto a la primera evidencia de objetos cerámicos sometidos a cocción, es proporcionada por figuras de terracota que datan de alrededor de 24,000 años de antigüedad, encontradas en Dolne Vestocine (Moldavia) en la República Checa [Rosales I., 2002].

El fin del tercer milenio y los comienzos del segundo a.n.e constituyen una importante etapa en la evolución de las sociedades de la América media. Se generalizan los modos de vida sedentaria en aldeas permanentes. Por primera vez, se nota el nítido predominio de las plantas cultivadas en el régimen alimenticio. Finalmente, en el plano tecnológico, se observan la aparición y el desarrollo de figurillas y de recipientes de barro cocido.

Estos desarrollos conciernen únicamente a las regiones centrales y meridionales de la América media, que muy pronto emergerá como una región nuclear (sede de una civilización compleja), conocida hoy con el nombre de Mesoamérica, donde se han identificado ocho áreas culturales principales: Huasteca, Totonaca, Olmeca, Zapoteca, Mixteca, Maya, de Occidente y del Altiplano Central. Entre las labores artesanales, una de las principales era la fabricación de cerámica.

La más antigua figurilla en barro cocido descubierta hasta hoy en la América media ha sido hallada en el sitio arqueológico de Tlapacoya-Zohapilco, en la cuenca de México [Niederberger C., 1976]. Las características morfológicas de esta pequeña figura son notables. La cabeza y el cuerpo forman un fuste cilíndrico continuo sin brazos, rematado en dos piernas embrionarias cortas y bulbosas. El rostro, sin boca, se caracteriza por un conjunto de cejas y nariz modelado en forma

de T, mientras que dos incisiones de dos puntos marcan los ojos. Los restos de carbón asociados a esta figurilla, y a una zona de hogares contiguos, dieron la fecha del 2300 de antigüedad. Por lo que es preciso notar que esta región posee, en este nivel cronológico, un conjunto cerámico cuyo repertorio es sensiblemente más rico en formas y modos decorativos.

Sin embargo, los conjuntos cerámicos que corresponden a las épocas siguientes presentan ya un elevado grado de complejidad.

Sobre la costa pacífica de Guatemala y del Sur de México, en la región de Ocos, el complejo cerámico Barra (1600-1400 a.n.e.) muestra, en efecto, un grado marcado de sofisticación con un rico repertorio decorativo que incluye el uso de engobe rojo y de pintura iridiscente, la impresión de cuerda, los motivos incisos y las formas globulares con finas acanaladuras. Por lo que el uso de la alfarería llevó a un modo de vida particularmente elaborado [Lowe G., 1975].

Hacia el 1500 a.n.e., el registro arqueológico ofrece, por primera vez, un importante *corpus* de datos que indican que la vida aldeana, asociada a una economía agraria, a la manufactura de vasijas, al tejido y al desarrollo de estructuras públicas, es un fenómeno ampliamente extendido en la Mesoamérica naciente.

Hacia el 1400 a.n.e., al principio de la fase Tierras Largas, el valle de Oaxaca estaba ocupado por 17 caseríos permanentes de 3 a 10 casas cada uno. La casa campesina, de planta rectangular, estaba construida con materiales vegetales (postes de pinos, cañas, gramíneas). Las paredes, hechas de adobe, estaban revestidas de una capa de material arcilloso, a veces blanqueado con cal. Las paredes se apoyaban, a menudo, sobre un cimiento de piedras. Cada unidad doméstica se extendía sobre una superficie de unos 300 m² e incluía la casa propiamente dicha y un

espacio doméstico externo. En este último se situaban unas fosas de forma tronco-cónica (cuya primera función era almacenar cereales), las zonas de entierros familiares, los hornos de barro, así como las áreas dedicadas a la molienda de maíz, a la cocción de alimentos y a la fabricación de vasijas.

La producción cerámica está representada por ollas monocromas de color bayo o café, rojo y naranja, tazones hemisféricos con decoraciones geométricas de color rojo sobre engobe bayo. Se nota también la presencia de ollas sin cuello (*tecomates*) y de platos de fondo plano y bordes divergentes, entre los temas más comunes de decoración plástica se nota la impresión de mecedora.

Los alfareros precolombinos desconocieron el torno y los métodos que emplearon fueron: el modelado consistente en darle a la pasta la forma deseada manualmente, el rollo o tirabuzón, también llamado espiral, consistente en hacer rollos largos que se superponían enrollándolos y alisando las uniones a medida que se elaboraba la vasija. El sistema de moldes se empleó en zonas que poseían una cerámica más evolucionada, como la de Tumaco. Consistía en elaborar moldes huecos con las formas deseadas y la arcilla se introducía en ellos para reproducir la forma. Una vez elaborados los objetos o vasijas, se producía el acabado final, para lo cual usaban los dedos, paletas, piedras llamadas pulidores, pedazos de corteza de calabaza, hojas y fragmentos de textiles; afinaban la superficie humedeciendo la arcilla constantemente. El objeto pulido se bañaba luego con agua arcillosa, a la cual se le agregaba un pigmento colorante. Los colores más usados fueron rojo, negro, ocre, amarillo, café y blanco [Pérez A., 1996].

Dos factores notables de la alfarería desarrollada en el nuevo mundo comparada con la del viejo mundo son: su posterior aparición por 500 años o más de diferencia con respecto al viejo mundo y, la carencia de

indicios de vidrios y tornos en las producción cerámica durante el precolombino [Piña Chan, 1992].

Además en el nuevo mundo los hornos cerámicos no eran ampliamente usados, la cerámica se sometía a cocción en hogueras abiertas estando las temperaturas de cocción en el intervalo de 700 a 900 °C. El uso intensivo de hornos y vidriado es debido a la Colonización a partir del siglo XVI.

Gradualmente, según la inventiva y laboriosidad de cada pueblo, se fue desarrollando una técnica más compleja en manufactura, decoración y función, que culminó con piezas que revelan un exquisito gusto artístico y plástico del artista que las produjo, y hoy son un valioso documento para conocer las culturas anteriores a la nuestra.

Un aspecto común para todos los pueblos que utilizaron la alfarería fue el paso del amasado de la arcilla, con secado al sol, decoración a base de impresiones digitales e instrumentos simples, la selección de las mejores arcillas, para obtener una mayor finura en la pasta, el uso del fuego para cocerla y el conocimiento de los colorantes vegetales y minerales para decorarlas.

Por lo tanto los materiales cerámicos, desde épocas antiguas han tenido un lugar preponderante en todas las civilizaciones Americanas por sus características físicas y químicas, que aún en la actualidad, como en el caso de ciertos acabados, les permiten competir con los nuevos materiales.

1.1.3 La cerámica

Se considera a una cerámica como toda pieza de arcilla (material de grano fino, terroso, que se hace plástico al ser mezclado con algo de agua) modelada y cocida, esté o no esmaltada, incluyendo las piezas cocidas a baja temperatura como las de alta; este término abarca desde la terracota hasta la porcelana. Las cerámicas están constituidas por un grupo de sustancias cristalinas denominadas minerales de la arcilla, y que son, en esencia, silicatos aluminicos hidratados. En algunos de ellos, el aluminio está parcialmente sustituido por magnesio o hierro y los álcalis y alcalinotérreos pueden estar presentes como constituyentes esenciales. Aunque una arcilla puede estar formada por un único mineral de la arcilla, por lo general hay varios mezclados con otros minerales tales como feldespatos, cuarzo, carbonatos y micas [Cornelius S., 1991].

La cerámica es dura e impermeable, y aunque es porosa, puede ser utilizada para los procesos más diversos de la actividad humana, al mismo tiempo es frágil y por su facilidad de ruptura debe ser producida continuamente. En los basureros arqueológicos se hallan toneladas de tuestos o fragmentos de cerámica como ejemplo del uso extensivo y amplio de la cerámica desde épocas antiguas [Sánchez M., 1988].

La elaboración de la cerámica exige un proceso de selección de la arcilla, lavado y eliminación de impurezas, adición de un material desgrasante o antiplástico para permitir su modelado, secado al sol y cocción. No todas las poblaciones o lugares utilizan los mismos tipos de arcillas ni las mismas clases de desgrasantes, ni las cuecen de la misma manera. Los acabados son también muy variados, y las superficies pintadas o engobadas (cubiertas por una fina capa de arcilla muy diluida y coloreada), alisadas o pulidas, llanas o modeladas, se hacen patentes en los registros arqueológicos y modernos. Además, las formas, de enorme

variedad, se deben tanto a su utilidad funcional como a modas cambiantes. La variabilidad de la decoración puede ser infinita. La imposición cultural puede ser determinante e incluso alcanzar grados espectaculares en la que se denomina cerámica suntuaria o de lujo, realizada para fines ceremoniales y rituales y muchas veces objeto de comercio a larga distancia por sus características especiales que la hacen objeto deseable de las clases de élite. Esta cerámica de lujo, con estilos muy definidos, es fácilmente atribuible a una determinada época y a determinadas culturas o fases temporales dentro de las mismas, por lo que su hallazgo en determinados contextos puede ser significativa.

La cerámica recoge, además, los procesos de cambio que tienen lugar en la cultura a través de los cambios en las pautas decorativas, en la aparición de nuevos tipos y estilos, en la mezcla con estilos de procedencia foránea, y tipos de arcilla.

La cerámica constituye también una manifestación artística. La magnificencia de la calidad técnica en el acabado de un vaso de cerámica, unida a la complejidad de su decoración en la que se pueden detectar escenas de muy variada índole, trazadas con indudable maestría y cargadas de una simbología a veces difícil de apreciar, es evidente la existencia de verdaderos artistas en el sentido tradicional del término, especialistas de tiempo completo que dedican todo su trabajo y maestría, lograda al cabo de muchos años de aprendizaje, a la elaboración de complicados vasos utilizados exclusivamente por las élites, ya sean de índole civil o religiosa, en ceremonias de carácter sagrado o cívico, o empleados para acompañar a sus poseedores a la última morada mortuoria.

Así, la cerámica aparece como uno de los principales instrumentos de acceso al conocimiento de la realidad cultural indígena americana.

1.1.4 Arcillas y desgrasantes

Las arcillas y los desgrasantes son los materiales que componen la materia prima para la ejecución del trabajo del alfarero.

La arcilla es el material principal de que se compone una cerámica, es una sustancia mineral plástica compuesta principalmente de silicatos de aluminio hidratados, es decir, siendo plástica cuando está mojada y volviéndose dura y sin plasticidad cuando se seca y cuece. El valor de la arcilla como materia prima para la producción de tan variados objetos, radica en su plasticidad en estado húmedo, cualidad apenas superada por otros materiales y su dureza al ser cocida [Hald P., 1986].

La mayoría de las arcillas poseen mezclas de otros minerales que en estado puro no muestran propiedades plásticas, pero que con su presencia en la mezcla natural o artificial con la arcilla, pueden con frecuencia mejorar las propiedades del material y aumentar considerablemente sus aplicaciones. Estos materiales, como veremos más adelante en este capítulo, pueden ser fundentes, que rebajan la temperatura de cocción, o pueden ser medios que disminuyen la contracción y fragilidad de la arcilla, facilitando su moldeo.

Por la utilización de las distintas clases de arcillas las podemos dividir en dos grupos:

- Arcillas de alfarería.
- Arcillas para loza (dentro de este grupo existen las variedades que se denominan gres, refractarias y porcelana).

Las calidades y cualidades obtenidas por las distintas arcillas después de cocidas, se diferencian de la siguiente manera [Avgustinik A. I., 1983]:

- a) Cuando tienen un color rojo o amarillento y su textura es porosa, se denomina terracota o de alfarería.
- b) Cuando el color tiende al blanco y su textura es porosa recibe el nombre de loza.
- c) Cuando presenta un color entre el amarillento y el gris, habiéndose vitrificado algunos elementos de su composición, presentando una textura poco porosa, recibe el nombre de gres.
- d) Cuando presenta un color blanco semitransparente, mostrando una textura impermeable, recibe el nombre de porcelana.

Los tipos de arcilla correspondientes al primer grupo están a baja temperatura de cocción entre 900° y 1000°C, compuestas por pastas de grano fino de gran plasticidad. A este grupo pertenecen, la arcilla azul (llamada así, por su gran contenido en cal, aunque una vez cocida adquiriera un color amarillento) y la arcilla roja (denominada así, por su color rojo debido a su alto contenido en hierro), ésta última puede ser utilizada para cocción a 1100°C. Al grupo b pertenecen las pastas para loza que tienen como característica el ser muy plásticas, de color blanco o marfil que pueden cocer hasta 1200° C. Al grupo c pertenecen todas las pastas a las que se les añaden materias no plásticas o materiales cerámicos que han sido cocidos, molidos y reducidos a granos de varios grosores que se utiliza como desgrasante, que tienen como característica común ser muy resistentes a las altas temperaturas, con variable plasticidad, dependiendo de la composición de la arcilla original y, con una disminución en el tamaño de las piezas en el proceso de secado y cocción. A este grupo pertenecen el gres y las cerámicas refractarias. Al grupo d pertenecen todas las cerámicas a base de caolín, feldespato y cuarzo que

tras la cocción se forman de un color blanco, un tacto sonoro y una superficie vitrificada, son las llamadas porcelanas [Romero L., 2003].

Todos los tipos de arcilla, durante el tiempo de secado y de cocción, sufren un proceso de encogimiento, de reducción de tamaño debido a la pérdida de agua en forma de vapor, ya que se cierran los poros de la masa esponjosa de la arcilla y la masa se encoge. Esta disminución de tamaño es mayor, cuanto menor sea el contenido de materias no plásticas de la arcilla que se utiliza.

Existen arcillas muy plásticas, de grano finísimo, que sufren un encogimiento muy grande, hasta del 20%, en el proceso de secado. Es el caso de la arcilla de bola que, por la razón anteriormente mencionada, no es de gran utilidad sola, pero es extraordinaria para mezclar con otros tipos de arcillas que carecen de plasticidad. Cuando se tienen arcillas excesivamente plásticas o muy grasas, se deben modificar y para desengrasarlas se añaden las arcillas antiplásticas. Cuando una arcilla es muy plástica decimos que es una arcilla grasa y, por el contrario, si le falta plasticidad, decimos que es poco grasa.

El desgrasante, aglutinante o antiplástico es el material que se añade a la arcilla para hacerla maleable y evitar que las piezas se resquebrajen; el más común es la arena cuarcítica o granítica, pero también se encuentran las micas, conchas trituradas, tiestos molidos, paja, polvo de carbón, espículas de esponja de agua dulce, cenizas de árboles y fibras vegetales. Así, los desgrasantes funcionan como auxiliares para operar cambios en el material principal, se agregan a la arcilla para hacerla más cohesionable y lograr someterla a mayores presiones durante el moldeado o modelado, además de evitar que se agriete y resista los cambios térmicos al momento de la cocción [Lackey L., 1982]. La selección de estos materiales responde

entonces a las necesidades que estipulan la forma, las técnicas de manufactura y el tamaño de las piezas a realizar [Rice P., 1987].

1.1.5 Minerales arcillosos

El estudio de las estructuras mineralógicas que conforman las arcillas permiten comprender las propiedades físicas y químicas que estas presentan, tales como su tenacidad, porosidad, color, etc.

Las distintas arcillas se formaron a partir de la descomposición de las formaciones rocosas y, por la acción de distintos factores como presión tectónica, movimientos sísmicos, distintos tipos de erosión, etc., así como por la adquisición, durante el transporte hasta su lugar de sedimentación, de diferentes impurezas de origen mineral. Por lo tanto, dependiendo de las características de la roca de origen, existen innumerables tipos de arcillas, cada una de las cuales posee propiedades particulares. Entre los componentes básicos de las arcillas se deben destacar los materiales plásticos como el caolín y la arcilla base, y los no plásticos o antiplásticos como el cuarzo, la arena o la pegmatita, las micas y los feldespatos que prestan un papel fundamental en el proceso de transformación de los materiales dentro del horno, actuando como fundentes [Avgustinik A., 1983].

Caolín

El caolín, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, es una arcilla blanca muy pura que se utiliza principalmente en la fabricación de la porcelana. Este ha surgido del vidriado de feldespato o de rocas feldespáticas, como el granito.

Cuarzo

El cuarzo es una de las formas cristalinas del óxido de silicio, SiO_2 , que se presenta en cristales con simetría hexagonal o en masas cristalinas o compactas, con diversos colores según sus impurezas y grados de transparencia, y es uno de los constituyentes del granito y otras rocas (figura 1-1). El cuarzo es un mineral duro que crece con el calentamiento, disminuyendo su densidad. Para facilitar su trituración y molido, se suele calcinar previamente. El cuarzo pulverizado entra como parte esencial en la masa de la porcelana y de muchas otras mezclas cerámicas, empleándose también en la fabricación de la mayoría de los barnices.

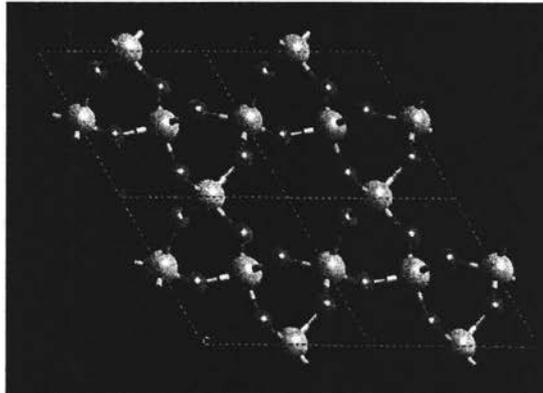


Figura 1-1. Estructura cristalina de un material inorgánico: cuarzo.

Micas (moscovita)

Una mica es un silicato nativo múltiple, de coloraciones diversas, caracterizado por separarse en láminas transparentes y elásticas. A altas temperaturas, la mica obra como vitrificante en las masas cerámicas.

Dentro de las micas se encuentra la moscovita, $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, la cual es una mica potásica, de brillo nacarado, con reflejos metálicos de plata, incolora, utilizada como aislante eléctrico.

Feldespatos (albita y anortita)

Un feldespato está formado por un silicato de aluminio y un metal alcalino (potasio, calcio, sodio o, raramente, bario), cuyas numerosas variedades son los constituyentes esenciales de las rocas endógenas y metamórficas.

Los feldespatos participan en el proceso tecnológico de la cerámica fina y en la elaboración de esmaltes y barnices en calidad de fundente universal. La corteza terrestre está formada en más de su 50% por rocas feldespáticas; no obstante, los depósitos de feldespato de explotación industrial son muy escasos y en su mayoría se encuentran agotados. Las rocas feldespáticas de mayor difusión son los granitos-rocas de origen plutónico (teoría geológica que atribuye la formación de la corteza terrestre a la acción del fuego interior, del cual son efecto los volcanes) [Norton F. H., 1983].

Entre los feldespatos la albita $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ y la anortita $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ pertenecen al sistema triclinico, son silicatos, blancos, colorados, amarillentos, rojos o grises, constituyentes del granito y otras rocas ígneas. Estos minerales no son muy frecuentes en la naturaleza y se consideran de valor mineralógico. Con el vidriado del feldespato se forma el caolín.

1.1.6 Técnicas y procesos de fabricación de cerámicas**1.1.6.1 Técnicas de trabajo**

Una aproximación tradicional al estudio de las cerámicas se basa principalmente en el análisis de la función, decoración, distribución de las piezas, distribución del espacio doméstico o de talleres, tipos de almacenaje, desecho, reciclaje de objetos, hornos, fuentes de materias primas, etc., es decir, no sólo el aspecto del material. Esto es para entender bajo que condiciones existe una producción alfarera.

En la fabricación de objetos cerámicos se emplean diversas técnicas de entre ellas, vamos a destacar las siguientes [Romero L., 2003]:

a) Técnica de la pella o bola. Con toda seguridad es la técnica más antigua, la que primero usó el hombre para hacer sus útiles. Se parte de una pella o bola de barro (fig. 1-2), al introducir el dedo pulgar en el centro de la bola (fig. 1-3), se va presionando con los dedos, dándole la forma deseada, formando unas paredes más o menos gruesas (fig. 1-4). A veces, por la evaporación y la absorción del agua, por el calor de las manos, surgen una serie de grietas en la pieza que se solucionan humedeciendo la pasta con la mano, con un trapo o con una esponja, alisando, al mismo tiempo, la masa.

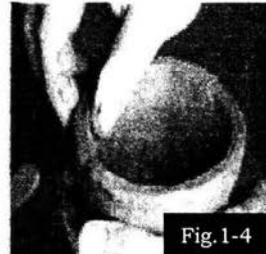
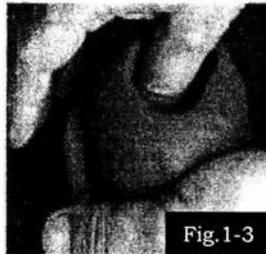
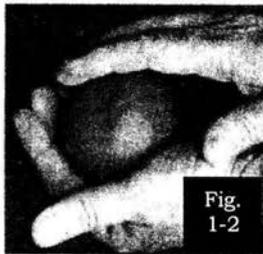


Figura 1-2, 1-3 y 1-4. Pasos para elaborar una cerámica mediante la técnica de la pella o bola. Elaboración de la pella o bola, formación de la figura deseada y alisamiento.

b) Técnica de los rollos. A esta técnica también se le conoce con el nombre del "colombin". Junto con la anterior, es una técnica muy antigua. La cerámica prehistórica, descubierta en muchos lugares, fue elaborada de esta manera. Se utilizan unos rollos o churros de arcilla, de un grosor variable, según el tipo y volumen de la pieza. Estos cilindros se hacen presionando una porción de barro contra una superficie usando los dedos extendidos y la palma de la mano, hasta lograr estirar la pella con la longitud y el grosor deseados (fig. 1-5).

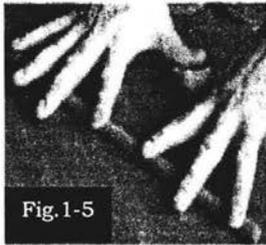


Fig. 1-5

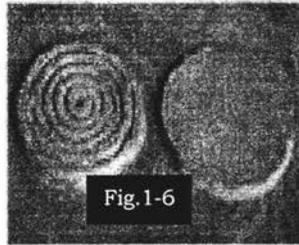


Fig. 1-6

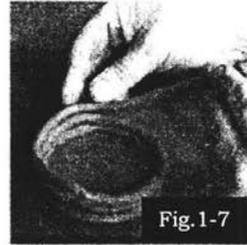


Fig. 1-7

Figura 1-5, 1-6 y 1-7. Pasos para elaborar una cerámica mediante la técnica de los rollos. Estiramiento de la masa, unión de rollos y colocación de la base.

Partiendo de una base, que puede ser de cualquier forma, fabricada a partir de una plancha o mediante la unión de churros o macarrones (fig. 1-6), se van añadiendo rollos superponiéndolos a la base (fig. 1-7). Entre los churros o rollos que se vayan añadiendo se debe de poner una pasta que está formada por arcilla del mismo tipo con la que ha sido fabricado el objeto y que se prepara para encolar dos piezas del mismo objeto (podríamos decir un pegamento de las pastas arcillosas), para que actúe como elemento de unión.

Para curvar una pieza hacia afuera, se va dando más amplitud al rollo de barro de la parte superior y, al revés (fig. 1-8), cuando se quiere curvar hacia adentro, estrechar su forma, se debe deslizar, en esa dirección el macarrón sobre el que se haya colocado con anterioridad, hasta conseguir la forma diseñada. A medida que se vaya avanzando en la obra, con el dedo o cualquier palillo de modelar (estique), se hace descender pasta del rollo superior hasta el inmediatamente inferior, tratando de hacerlo de forma alternativa de manera que no coincidan las incisiones o bajadas de pasta. Este proceso hay que realizarlo tanto por el interior de la obra como por fuera de la misma (fig. 1-9 y 1-10).

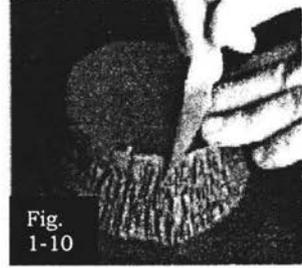
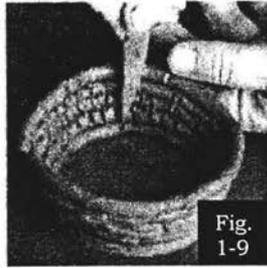
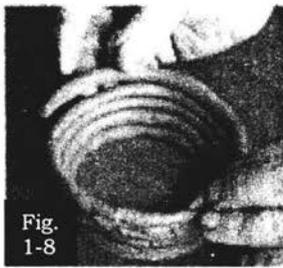


Figura 1-8, 1-9 y 1-10. Pasos para elaborar una cerámica mediante la técnica de los rollos. Deslizamiento del rollo y modelado de la figura por dentro y por fuera.

Con esta técnica se pueden realizar cualquier tipo forma y tamaño. Se recomienda que, si el tamaño de la pieza fuese muy grande, se haga por partes, uniéndolas cuando la pasta adquiriera cierta consistencia, pero evitando que se seque demasiado. De esta forma se evitará que la obra se derrumbe por el peso. Con esta técnica se obtienen muy buenos resultados para los no iniciados.

c) Técnica de planchas, placas o tortas. Las planchas o placas de arcilla se obtienen partiendo de una porción de pasta a la que se le aplica una presión mediante un rodillo o bien, usando dos reglas de igual grosor (fig. 1-11), poner pasta entre ellas y pasar una tercera por encima de tal forma que allane e iguale toda la masa. Si se necesitan varias planchas, deben hacerse todas seguidas, dejándolas reposar durante un tiempo para que pierdan parte de su humedad y adquieran cierta consistencia a fin de poder manipularlas.

Después se cortan las distintas piezas (fig. 1-12), utilizando un estique que tenga un borde afilado. También se pueden utilizar estiques hechos de caña de bambú, son fáciles de hacer y dan excelentes resultados. Hay que vigilar que la humedad perdida no sea excesiva, pues la unión entre las distintas planchas sería defectuosa y se rompería en el proceso de secado

o de cocción. Todas las juntas se deben unir minuciosamente y reforzarse con un cordón de arcilla que se soldará con el pegamento de las pastas arcillosas que se mencionó previamente (fig.1-13). Esta técnica da muy buenos resultados, pero resulta difícil para los inexpertos.

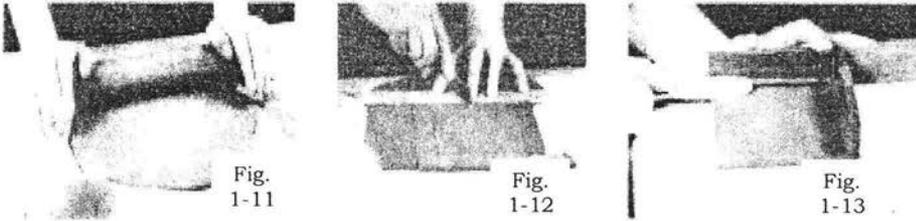


Figura 1-11, 1-12 y 1-13. Pasos para elaborar una cerámica mediante la técnica de planchas. Compresión mediante un rodillo, disgregación mediante un estique y unión de fragmentos.

d) El torno. Empezó a usarse a partir de la época colonial en Mesoamérica. Aunque no es imprescindible para ser ceramista, sí lo es para el alfarero y es el reto más difícil al que debe de enfrentarse, ya que, para dominar esta herramienta, se necesita de paciencia, una cierta habilidad y mucha práctica, como en la siguiente foto (fig. 1-14), que nos muestra como las manos expertas del alfarero le dan forma y convierten el barro en estiladas ánforas, maravillosas vajillas o humildes botijos, mediante el torno.



Figura 1-14.
Transformación
del barro en una
figura mediante
el torno.

e) Moldes de escayola o yeso de París. Los moldes de escayola se emplean cuando se desea producir piezas exactas o cuando la producción tiene que ser alta, por lo que, aunque no se descarta el empleo en un taller de ceramista, la utilización de los moldes está casi reservado a la industria. En la actualidad, muchas industrias cerámicas emplean moldes automáticos a presión.

1.1.6.2 Técnicas de acabado: Engobe

El engobe o recubrimiento, también se le conoce como Ingobbio por su influencia italiana, es una papilla normalmente de pasta blanca o tierra de consistencia pastosa a base de caolín, coloreada con óxidos metálicos o colorantes disueltos en la misma que se aplica a una pieza cuando se encuentra en la fase de dureza (primer secado de la pieza de cerámica, antes de la primera cocción) o después de la primera cocción a la que es sometido el objeto de cerámica cruda.

En el caso que el engobe y la pasta sobre la que se le aplica, no tuvieran el mismo coeficiente de dilatación o encogimiento, se producirían descascarillados o grietas tras la primera cocción, por lo tanto se debe tener en cuenta lo siguiente [Romero L., 2003]:

a) Se trata de conseguir una buena pasta blanca para engobes. Suele utilizarse la greda (carbonato de calcio terroso, tipo de arcilla de aspecto blanco y poca plasticidad). Si la arcilla es poco grasa, el engobe, tras la primera cocción, se descascarilla y se dice que el engobe es demasiado "grande". Para corregirlo, se procede a añadir una arcilla más grasa, hasta conseguir un equilibrio perfecto. Por el contrario, si el engobe se agrieta, es a consecuencia que la arcilla es demasiado grasa y tiene un coeficiente de encogimiento o reducción más grande que la pasta de engobe, por lo que se tiene que añadir, a la arcilla, materias

desgrasantes, como por ejemplo feldespatos, gretas o materiales cerámicos que han sido cocidos, molidos y reducidos a granos de varios grosores.

- b) La pasta de engobe debe tener suficiente opacidad para conseguir el color deseado.
- c) En el caso que posteriormente se ponga una cubierta transparente (barniz), se debe asegurar que mantenga una buena tolerancia entre ambos: engobe-barniz.
- d) Los óxidos o colorantes disueltos, tienen que estar bien incorporados en la pasta de engobe para evitar posteriores disoluciones, en el caso que se coloque una cubierta transparente. Hay que advertir, que algunas sustancias empleadas en cerámica son tóxicas y se deben manejar con prudencia, sirva como ejemplo el óxido de antimonio que resulta bastante tóxico.

En los engobes para cerámica de cocción hasta 1020°C, lo que se usa como base para preparar un engobe es la greda y, como quiera que la calidad de este tipo de pasta es muy variable, se deben hacer unas cuantas pruebas de secado y cocción con el fin de comprobar el ajuste entre las dos pastas cerámicas, es decir conseguir que el coeficiente de dilatación sea similar.

La técnica del esgrafiado sobre engobe, consiste en raspar, con cualquier tipo de herramienta, la capa de engobe, hasta llegar a la capa original, pudiéndose ejecutar dibujos de bella factura. Una vez conseguido se da por finalizado el proceso de elaboración y se procede a la cocción.

1.1.6.3 Cocción

Durante el proceso de secado desaparece el agua mezclada mecánicamente. La arcilla se endurece, conservando la forma que tiene y adquiriendo un color más claro. Al mismo tiempo se vuelve frágil. Con la evaporación del agua se cierran los poros de la masa esponjosa de la arcilla, y la masa se encoge. La contracción es máxima en las arcillas grasas y mínima en las magras, como se mencionó anteriormente en esta tesis. Gradualmente los poros quedan vacíos y se llenan de aire. La merma es mayor en el primer tiempo del secado, y cesa al llegar al llamado límite de merma.

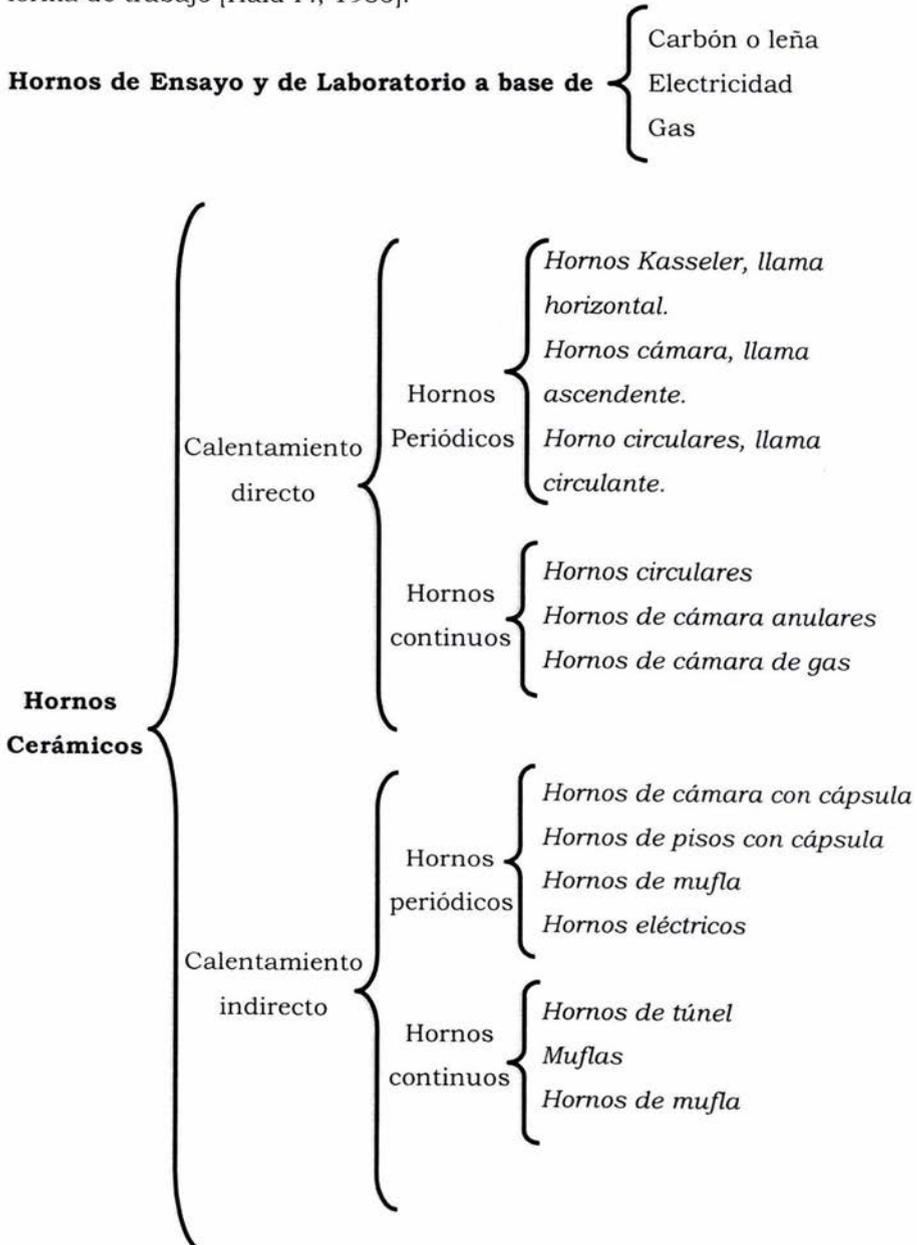
De 125° a 350°C, prosigue la merma en el peso, aunque es sumamente pequeña. Una evaporación mayor tiene lugar entre 350° y 500°C. Si una masa cerámica contiene 50% de sustancia arcillosa evaporará antes de su cocción total un 7% de agua. Por este motivo los hornos de arcilla no cierran herméticamente, sino que están provistos de un tubo de respiración. Más allá de los 500°C, todavía se desprende un poco de agua, y a los 900°C, la evaporación es completa.

El desprendimiento de toda el agua ligada químicamente significa que la molécula de caolín se descompone. La materia adquiere nuevas propiedades. La plasticidad de la arcilla se pierde. La arcilla a fuego suave, todavía puede ser atacada por ácidos y bases. En este estado, es muy frágil. A una temperatura mayor, que depende del contenido de fundentes en la pasta, la transformación química prosigue a causa de reacciones entre los componentes de la pasta. Con ello, sufre ésta una merma adicional de cocción y la pasta se hace dura y fuerte [Hald P., 1986].

Existen métodos rústicos para la cocción de piezas (sin hornos) y otros mediante hornos como veremos a continuación.

1.1.6.4 Tipos de hornos

Los hornos cerámicos se pueden clasificar en diferentes grupos, según su forma de trabajo [Hald P., 1986]:



Antes de enunciar algunas características de cada tipo de horno, cabe mencionar, de manera general, que el *Hogar* es la parte del horno donde se produce la combustión. Según el tipo de horno, los combustibles usados pueden ser leña, carbón vegetal o mineral, de aceite o de gas. En el caso de los hornos que usan combustibles sólidos, van provistos de una parrilla y un depósito donde se recogen los detritus, las cenizas.

Hornos experimentales o de ensayo.

Estos hornos se usan para hacer pequeñas pruebas de cocción de cualquier tipo de pasta o barniz, comprobar la temperatura de fusión, frita o muestra de un pigmento o colorante. Se dividen en tres sistemas: Carbón o leña, eléctricos y de gas.

- El primer sistema es el más antiguo y el que sigue siendo más empleado en la pequeña industria pero para las empresas con grande y constante producción, una cocción continuada ofrece grandes ventajas, siendo la principal el ahorro de energía.
- Los hornillos eléctricos son especialmente prácticos, sin embargo se requiere de la energía eléctrica.
- Los pequeños hornos de gas usan unos quemadores del tipo Bunsen o quemadores Méker para alcanzar una temperatura de 1200 a 1300° C. Con ventiladores se pueden alcanzar temperaturas más elevadas. En los hornos industriales que usan gas para su combustión, el gas y el aire pueden mezclarse en un canal de alimentación con el fin de que la llama adquiera su máximo potencial energético.

Hornos cerámicos.

Existen dos tipos de hornos cerámicos: los hornos de calentamiento directo y los hornos de calentamiento indirecto, los cuales se subdividen en hornos de calentamiento periódico y hornos de calentamiento continuo:

- Los hornos de calentamiento directo o llama directa son los que se emplean para cocer manufacturas bastas, normalmente sin barniz, como pueden ser ladrillos, tejas, macetas de pasta de arcilla y desgrasante, algunos tubos, etc. Los objetos aquí cocidos pueden someterse a la llama directa.

- Los hornos de calentamiento indirecto o llama indirecta son los empleados en el caso de que las manufacturas estén barnizadas ya que, las mismas, no deben exponerse a la llama directa, humo o cenizas, pues influiría negativamente en el resultado final, por lo que, los objetos cocidos en este tipo de hornos, deben aislarse en cápsulas cerradas que se estiban una encima de otra, o bien se emplea un horno que tenga un departamento interior, donde las llamas no tengan ningún tipo de incidencia dentro de esta cámara y solamente, las llamas incidirán en las paredes exteriores de este compartimiento calentando el interior de la cámara. El calentamiento indirecto requiere siempre un mayor consumo térmico.

- Los hornos de calentamiento periódico son aquellos que deben calentarse en cada cocción, dejándose enfriar antes de colocar la siguiente.

- Los hornos de calentamiento continuo o ininterrumpido, como su nombre indica, son aquellos que nunca dejan enfriarse.

Ahora se dará una breve descripción de cada uno de los hornos de acuerdo al diagrama de divisiones por tipos de horno:

Dentro de los hornos de calentamiento directo o llama directa están:

Hornos Kasseler, llama horizontal. Un tipo de horno antiguo para la cocción de tejas y alfarería, es el llamado horno Kasseler. El espacio interior es alargado y se extiende del hogar a la chimenea. La llama es horizontal y pasa por encima o a través de un puente en el fogón (fig.1-15).

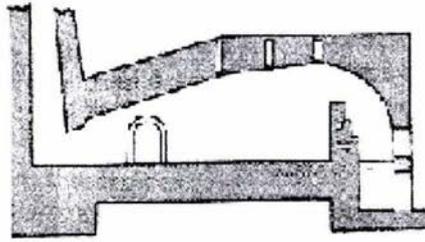


Figura 1-15. Horno Kasseler de llama horizontal, tipo de horno periódico de calentamiento directo.

Hornos de cámara, llama ascendente (fig. 1-16) y *hornos redondos o circulares, llama circulante* (fig. 1-17). Estos hornos pueden tener distintas formas (redondos o cuadrados) y usar los principios de llama ascendente o de llama reversible. Con los que usan el principio de llama ascendente no se obtiene un calentamiento homogéneo, por lo que es más práctico usar hornos de llama reversible que distribuyen de forma más uniforme el calor obteniendo un calentamiento uniforme. Los hornos de llama reversible se usan, especialmente, para la cocción de gres.

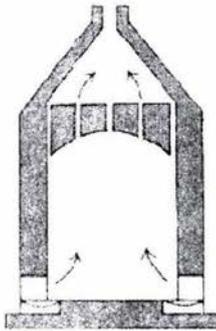


Fig. 1-16

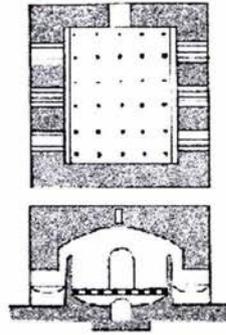


Fig. 1-17

Figura 1-16 y 1-17. Horno de cámara de llama ascendente y horno circular de llama circulante, respectivamente; tipos de hornos periódicos de calentamiento directo.

Hornos de cámara anulares (fig. 1-18). En las fábricas de ladrillos y tejas el horno anular ocupa un lugar preponderante entre las demás construcciones de hornos. Fue diseñado en 1838 por Fr. Hoffmann. Es un horno que quema continuamente, con zona de fuego viajera, y con gran aprovechamiento de calor. Originalmente se construyó con canal de calentamiento circular; ahora, casi siempre en forma alargada, y con una longitud de 60 a 100 metros. El canal está dividido en 12 a 20 cámaras las que no se separan con paredes sino con planchas de papel que se colocan libremente entre los ladrillos y tapan un lado y otro de una o dos cámaras. Cada cámara tiene un portal en la pared exterior, que se cierra durante la cocción, y un respiradero que puede cerrarse desde arriba, y que conduce al canal de humo y chimenea.

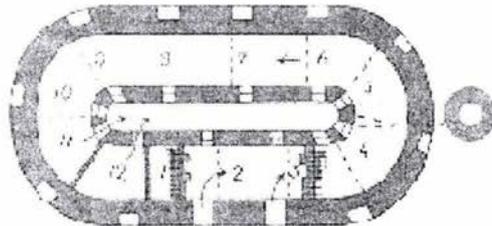


Figura 1-18. Horno de cámara anular, tipo de horno continuo de calentamiento directo.

Hornos de cámara de gas (Fig. 1-19). La técnica, cada vez más avanzada, permite conceder a los hornos de gas un papel destacado en el uso, mostrándose muy eficaces, tanto por que los tiempos de cocción y los gastos se ven reducidos, como por su manejo. Es fácil regular la atmósfera interior del horno, simplemente variando la inyección de la mezcla de gas y aire, por lo que son muy útiles para hacer reducciones. Otra ventaja digna de mención es que se pueden alcanzar altas temperaturas en menos tiempo. El inconveniente más destacable que presentan estos hornos, es que las botellas de gas tienen que estar debidamente aisladas y separadas del horno, normalmente colocadas en el exterior.

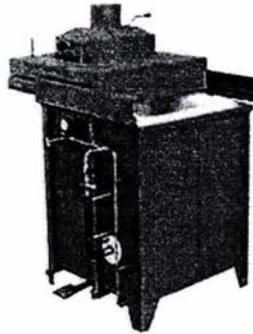


Figura 1-19.
Horno de cámara
de gas, tipo de
horno continuo de
calentamiento
directo.

Dentro de los hornos de calentamiento indirecto o llama indirecta están:

Los *hornos de pisos con cápsula* (fig. 1-20), hallan especialmente empleo para cocer loza y porcelana. En la cámara inferior y más cálida se hace la primera cocción (a 1250°C). En torno a este piso inferior, hay un número de hogares, de los que el fuego pasando por puentes, desciende al suelo y se reúne en canales verticales practicados en el muro, que conducen al piso o, a la cámara para la cocción de cápsulas o de barniz de 1000 a 1100°C. Puede regularse la temperatura del horno abriendo directamente los canales del piso inferior.

Algunos hornos, de carbón, aceite o gas (fig. 1-21) que se dedican a la cocción de la porcelana, son unos hornos muy especializados. Constan de tres pisos o cámaras, las cuales se dedican para distintas funciones. El fuego se conduce desde el suelo, a través de conductos verticales, hacia la chimenea, calentando todas las cámaras.

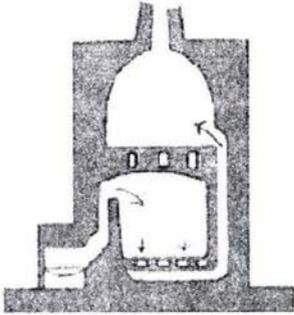


Fig. 1-20

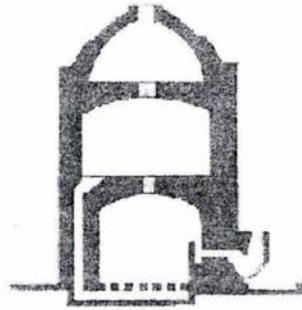


Fig. 1-21

Figura 1-20 y 1-21. Horno de piso con cápsula y horno de cámara con cápsula de tres pisos o cápsulas, respectivamente; tipo de hornos periódicos de calentamiento indirecto.

Hornos de mufla. Una mufla, en realidad es una cámara cerrada construida con materiales refractarios. Su construcción es relativamente sencilla empleándose todo tipo de combustibles. Consta de una puerta por la que se accede al interior de la cámara de cocción, en la que existe un pequeño orificio de observación. En el techo se ubica un agujero por donde salen los gases de la cámara. Las paredes de la misma están hechas de placas de un desgrasante, planchas de carborundo y/o manta de material aislante. Cuando se carga la mufla los objetos se estiban por medio de planchas de acero especial para hornos cerámicos y tubos de arcilla y desgrasante cocidos.

Estos hornos pueden usarse para la cocción de arcilla, mayólica (loza común de esmalte metálico), para el cocido de pinturas encima del barniz

en la porcelana, para artículos de loza, porcelana y de gres (fig. 1-22 y fig. 1-23).

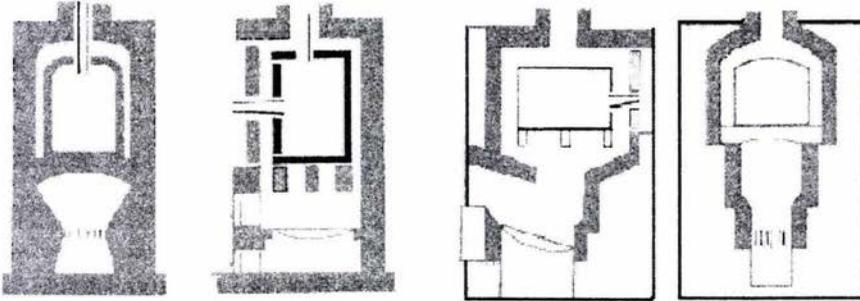


Fig. 1-22

Fig. 1-23

Figura 1-22 y 1-23. Diversos hornos de mufla, tipos de hornos periódicos de calentamiento indirecto.

Hornos eléctricos. Los hornos alimentados con energía eléctrica son de un uso muy extendido por su comodidad y fácil manejo. En la actualidad con los sistemas de programación que se incorporan son muy útiles y fiables. En las cámaras de estos hornos van alojadas, en unos surcos o vías de las paredes, unas espirales de hilo conductor de energía eléctrica, que actúan de resistencia formadas por aleaciones de cromo-níquel y de otros metales cuya característica es la buena conductibilidad, según las temperaturas que se quieran alcanzar (Fig. 1-24).

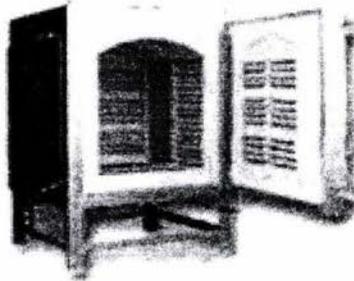


Figura 1-24. Horno eléctrico, tipo de horno periódico de calentamiento indirecto.

Un Kilovatio hora desarrolla, aproximadamente, 850 cal/kg. Aunque parezca que el uso de esta energía eléctrica resulta demasiado cara, si contamos todas las ventajas que puede proporcionarnos, todos estos inconvenientes se ven reducidos e incluso resultan ventajosos.

Como norma general y guía se puede decir que en hornos para temperaturas de 1000° a 1100°C, con una capacidad de 0.25 a 1 m², tienen una duración de calentamiento de 7 a 12 horas. Para temperaturas mayores hasta 1450°C se emplea la silita o similares (carburo de silicio). La cocción eléctrica tiene lugar en aire puro, o sea, en atmósfera oxidante, aunque existen algunos tipos de hornos, especialmente los de silla y de hilo de níquel-cromo, que toleran la introducción en su cámara de medios reductores con el fin de provocar una reducción de oxígeno y cambiar los efectos colorantes de los distintos óxidos. En la cocción de barnices, debe cuidarse no colocar las piezas cerca de las resistencias, pues éstas emiten calor que puede quemar el barniz.

Hornos de túnel. Al contrario de los hornos anulares, en los que los artículos a cocer permanecen quietos y el fuego se mueve, el principio del horno de túnel es que la zona de fuego es fija, mientras la mercancía a cocer se mueve, atravesando dicha zona. Por lo demás, los dos métodos tienen muchas características comunes. Estos hornos consisten en un largo canal por el que se empuja un tren de carros sobre rieles. El armazón inferior de los carros está protegida por un grueso revestimiento de material aislante y refractario, y tiene un tope que resbala en una correspondiente ranura en las paredes del horno. Una plancha en el canto inferior del carro resbala encima de arena para crear mayor hermeticidad. Para proteger enteramente las ruedas contra el calor, se puede dar acceso a aire frío debajo de los carros, a lo largo de los rieles y las ruedas. Igualmente los carros están ajustados unos a otros, sin espacios libres intermedios, y se empujan en el túnel mediante un dispositivo especial.

Los hornos de túnel se emplean principalmente para loza y porcelana, para la primera cocción de porcelana, o también pueden disponerse para la cocción final de la misma. También se emplean estos hornos, de grandes dimensiones, en las fábricas de arcilla desgrasante. El calentamiento es mejor con gas, petróleo o electricidad.

1.1.6.5 Tipos de decoración

La decoración es algo muy personal y cultural, por lo tanto, existe un sinnúmero de posibilidades de ornamentar las obras, aunque cada ceramista trata de imprimir carácter a su obra, eligiendo y evolucionando en una de ellas. Se debe prever como va a ser la decoración, tratando que forme parte de la obra misma, constituyendo un conjunto armónico. Según en que estado o en que fase de la ejecución quiera hacerse la decoración, se pueden aplicar varios métodos, a saber [Norton F. H., 1982]:

a) Decoración de arcilla plástica húmeda. Es una técnica muy utilizada que la emplean con asiduidad los alfareros. Consiste en hacer incisiones con cualquier útil o palillo de modelar mientras el barro está tierno y la pieza sigue girando en el torno o simplemente, en una plancha, se pueden imprimir estructuras como el bordado de un encaje, una tela metálica o cualquier otro tipo de textura. Incluso se pueden emplear distintas formas recortadas en cartón o chapa que se aplican sobre la pasta todavía húmeda ejerciendo una leve presión con el fin de dejar impresa la figura en la pasta. Si en vez de la figura recortada, se emplea el negativo de la misma, el resultado sería de un relieve o repujado. Cuando la pieza ha perdido parte de su humedad, se pueden utilizar cuños y rodillos de madera, yeso o arcilla cocida, consiguiendo distintos tipos de grabados. En fin, las posibilidades son ilimitadas.

Otra manera de obtener compacidad es el empleo de barnices o esmaltes, con los que los objetos adquieren una superficie dura y lisa, que es fácil de limpiar y al mismo tiempo puede adornarse con decoraciones en colores, como es el caso de la siguiente técnica de decoración.

b) Decoración sobre arcilla seca cocida. Después de la primera cocción, se procede a la decoración usando colorantes, óxidos o esmaltes, bien aplicados a pincel, por inmersión (fig. 1-25), por vertido (fig. 1-26) o mediante pulverización. Hemos de tener en cuenta que no se pueden seguir los principios comunes para la obtención de colores.

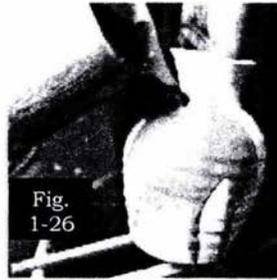
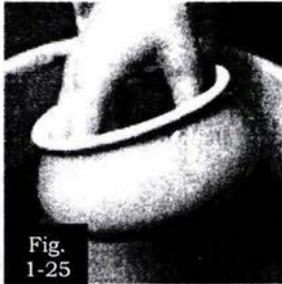


Figura 1-25 y 1-26. Decoración sobre arcilla seca cocida por inmersión y por vertido, respectivamente.

Sobre la arcilla seca, en principio, se pueden aplicar dos formas:

1. Decoración bajo cubierta, cuando se decora por medio de colorantes u óxidos directamente sobre la obra cocida y después se le añade una cubierta transparente o barniz.
2. Decoración sobre cubierta, como su nombre indica la decoración se efectúa encima de la cubierta definitiva, aunque se puede actuar de dos formas:

- a) Sobre cubierta en crudo (sobre esmalte crudo), es decir, aplicando los colorantes, óxidos o esmaltes, antes de la cocción de la cubierta.

- b) Sobre cubierta que ha sido cocida previamente (Sobre esmalte cocido). Estos objetos, fabricados normalmente con pastas blancas, barnizados generalmente al estaño, se denomina de mayólica, destacando en la ciudad de Faenza (Italia).

- c) Sobre cubierta que ha sido previamente cocida a medio fuego (Sobre esmalte semicocido), es decir se somete la pieza, a la que se le ha aplicado una cubierta (esmalte o barniz), a una cocción de 400° a 600°C. para endurecer esta capa y facilitar el trabajo de decoración por medio de los óxidos o colorantes [Romero L., 2003].

Como se ha podido apreciar, en este primer capítulo se mencionaron las bases o materias primas para elaborar una cerámica y a su vez algunos de los diferentes tipos de técnicas y fabricación de cerámicas para obtener así esa aproximación tradicional, entender mejor el tema central de esta tesis y bajo que condiciones existen las industrias de elaboración de cerámica.

1.1.7 Aspectos relevantes para el análisis de cerámicas

Dado que las cerámicas son algunos de los indicadores más importantes de tecnología, comercio y cambios sociales en comunidades antiguas y debido a su abundancia y facilidad de muestreo han sido ampliamente estudiadas.

A través del estudio de materiales cerámicos en una población con tradición alfarera, se pueden establecer metodologías generales de análisis para caracterizar su cerámica, controlando variables como: la preparación

de arcillas, la presencia de cerámicas foráneas y la distribución de las piezas por comercio o intercambio, y la secuencia geológica de las regiones. Con ello se pueden inferir los alcances e implicaciones del procedimiento de análisis y su vínculo con el entorno social, económico, político y físico para culturas antiguas.

El desarrollo de metodologías de análisis y de caracterización son por lo tanto fundamentales para mejorar sus propiedades, estudiar los procesos de transformación involucrados en su fabricación, las tecnologías y el uso de materias primas.

Además de la composición mineral y elemental pueden tomarse en cuenta las características macroscópicas siguientes:

Pasta. Después de romper una sección de la pieza de cerámica, se observa qué tan porosa y compacta es la pasta; qué tan fina o gruesa es su textura y el tipo de inclusiones no plásticas que tiene (arena, mica, concha molida, tiestos molidos, etcétera).

Acabado. Dentro de las técnicas de manufactura, se distinguen aquéllas que se emplean para formar la pieza (modelado a mano, enrollado, moldeado o torneado, las cuales se usaron en Mesoamérica) y las que se utilizan para dar un acabado a la vasija (alisado, pulido y bruñido). En ocasiones, estas últimas están en relación con la función a la que está destinado el recipiente: si va a contener líquidos debe tener un acabado que impermeabilice la superficie; si va a servir para cocer alimentos tendrá características que permitan la mejor conducción del calor y disminuyan el choque térmico.

Color. En ocasiones se aplica encima de la pasta un engobe (como se mencionó previamente en el capítulo 1) que consiste de arcilla más fina,

mezclada con pigmento. Sin embargo, el color de un recipiente depende no sólo de la aplicación de esta capa, sino de la cocción misma, y las tonalidades varían según la atmósfera en la que fue cocido.

Forma. La forma de la cerámica en general depende de la función a la que está destinado el objeto. Así, las ánforas y grandes ollas sirven para almacenar o transportar agua o alimentos; las ollas medianas y los comales, para cocerlos; los platos, cajetes y cuencos son vasijas de servicio, sea para consumir los alimentos, o para ofrendarlos; los braseros sirven para encender fuego y colocar encima las ollas y comales; los incensarios, se usan para sahumar con copal, etcétera.

Decoración. Aunque ésta puede tener relación con su destino ritual, también hay objetos domésticos de uso diario que están decorados. La decoración puede ser incisa, grabada o excavada, pintada, al pastillaje, etcétera.

Estas características son de utilidad cuando se desea averiguar el uso de la arcilla en la fabricación de cierta cerámica.

Ahora bien, en estudios de identificación y caracterización de materiales, particularmente de cerámica, se han empleado con éxito una gran variedad de técnicas analíticas. En este trabajo se abordaron dos en particular, la técnica Emisión de Rayos X Inducido por Partículas (PIXE, por sus siglas en inglés) y la técnica Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés).

XRD se usa para identificar y determinar las características cristalinas de las arcillas. Se requiere de una pequeña cantidad del material pulverizado. Se usa para el estudio de arcillas y materiales cristalinos y es una herramienta útil para el análisis preliminar de cerámicas.

PIXE permite distinguir diferencias en la composición de las arcillas utilizadas en la elaboración de las cerámicas a través de la composición elemental de trazas y elementos menores. La misma muestra pulverizada para XRD puede ser empleada para PIXE.

Cabe señalar que otras técnicas han sido utilizadas tradicionalmente para el análisis de la composición elemental de cerámica, algunas de ellas mucho más sensibles que PIXE pero mucho más costosas y con un mayor tiempo invertido en el análisis por muestra como se observa en la tabla 1:

Tabla 1
Técnicas de análisis

Técnica de análisis	Siglas en inglés	Sensibilidad	Tiempo de análisis por muestra	Costos por muestra aproximados
Fluorescencia de Rayos X	XRF	Partes por millón	1 hora	\$400 ¹
Análisis por Activación de Neutrones	NAA	Partes por billón	1 mes	\$2000 ²
Espectroscopia de Masas de Plasma Acoplado por Inducción	ICP	Partes por trillón	15 minutos	\$400 ³
Retrodispersión Elástica de Partículas	RBS	0.1 %	10 minutos	\$200 ⁴
Emisión de Rayos X Inducido por Partículas	PIXE	Partes por millón	3 minutos	\$200 ⁴

1. Instituto de Geología, UNAM.
2. Universidad de Misuri, E.U., con subsidio.
3. Facultad de Química, UNAM.
4. Instituto de Física, UNAM.

De igual forma se pueden comparar otras técnicas analíticas con XRD, como el análisis de minerales translúcidos por técnicas de Microscopía Óptica, Difracción de Neutrones, Microscopía Electrónica de Transición, Espectroscopía Infrarroja, Métodos Térmicos, etc., que requieren de un mayor tiempo de análisis y/o son de más difícil acceso.

Por lo tanto, la novedad de la propuesta de análisis de este trabajo involucra el uso de técnicas, PIXE y XRD, que pueden considerarse relativamente convencionales, de una mayor accesibilidad y menor costo, de una sensibilidad intermedia, que son cuantitativas y rápidas, con una preparación de muestra sencilla que requiere cantidades mínimas de muestra, al menos 100 mg (además de que la misma puede ser utilizada para ambas técnicas).

Así, con base en el uso combinado de XRD y PIXE se propone una metodología general para caracterizar cerámicas y estudiar el uso de recursos, áreas de influencia y rutas de intercambio.

1.2 FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA PIXE

1.2.1 Generalidades

Antes de la década de 1960, se usaban espectrómetros por dispersión de onda (Difracción de Bragg). El arribo de detectores de Silicio da origen a la espectroscopia por dispersión en energía, por lo que hasta 1970 Johansson publica el primer artículo acerca de PIXE (Particle Induced X-Ray Emission Spectroscopy) o Espectroscopia de Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (en aerosoles). Por lo que hasta la fecha se han realizado nueve conferencias internacionales sobre PIXE y sus aplicaciones analíticas.

Las técnicas de origen nuclear se han aplicado en la caracterización de la composición superficial de materiales y pueden combinarse para llevar a cabo un análisis simultáneo y muy completo del material. Permiten determinar la composición de los materiales por elementos (no por compuestos), así como sus perfiles de concentración. La técnica PIXE es una de las más versátiles de todas las técnicas de origen nuclear. Sus aplicaciones además de la ciencia de materiales conciernen a la biología, la medicina, la geología, la contaminación ambiental, arte y arqueología y procesos industriales [Rado P., 1988].

Esta técnica ofrece ventajas porque permite la obtención de resultados rápidos y confiables, tiene carácter multielemental, y en la mayoría de los casos se considera una prueba no destructiva. Por lo anterior, puede ser una alternativa para realizar análisis, ya que las industrias, y en general, cada vez se buscan métodos analíticos que cumplan con las características antes mencionadas para la detección y cuantificación de los elementos presentes en materias primas o en productos terminados.

Por cuestiones ligadas al sistema de detección de los rayos X, en general con PIXE sólo es posible el análisis de los elementos de número atómico superior a once (sodio), ya que los rayos X de menor energía producidos por los elementos ligeros son absorbidos en la ventana de los detectores de rayos X utilizados usualmente. La sensibilidad de la técnica alcanza algunos $\mu\text{g/g}$ (ppm). Asimismo en ciertos casos es posible llevar a cabo un perfil de la composición elemental de los materiales. Las intensidades (áreas) de los picos del espectro de rayos X están relacionadas directamente con la concentración de los elementos en el material.

Para llevar a cabo el estudio de los materiales mediante esta técnica se requiere de un acelerador de partículas para producir un haz de iones. El ión más utilizado para PIXE son los protones o núcleos de H.

El dispositivo experimental es un acelerador electrostático tipo Tandem (llamado Peletrón y que se encuentra ubicado en el Instituto de Física de la UNAM) que posee la ventaja de producir haces de mayor energía (3 MeV) con el mismo potencial en la terminal que otros aceleradores, como el Van de Graff, ya que el Tandem funciona con un proceso de doble aceleración de los iones.

El arreglo experimental que se utiliza para la aplicación de la técnica PIXE depende del tipo de análisis que se desee efectuar; en este caso se llevó a cabo un análisis bajo condiciones atmosféricas empleando un sistema de haz externo para efectuar la irradiación de las muestras de cerámica (ya que es rápido y de fácil manejo de muestras durante la irradiación).

1.2.2 Principio físico de PIXE

Un átomo tiene un núcleo con carga positiva, alrededor de este núcleo se encuentran los electrones distribuidos en niveles de energía (figura 1-27).

Cuando el haz de partículas incide sobre el átomo se lleva a cabo la expulsión de los electrones de las capas internas del mismo, dejando al átomo ionizado y excitado. Para regresar a su estado estable, los electrones de las capas más externas del átomo tienden a ocupar el lugar de los electrones expulsados, produciéndose como consecuencia la emisión de fotones de rayos X en cada transición. Las energías de los fotones emitidos es característica del elemento en cuestión, por lo cual es posible, mediante la medición de dichas energías la identificación del elemento. Este fenómeno es la base de la técnica PIXE. De hecho, a partir del conjunto de rayos X característicos producidos y sus intensidades es posible llevar a cabo un análisis cualitativo y cuantitativo del material irradiado [Johansson S. et al, 1988 y 1995].

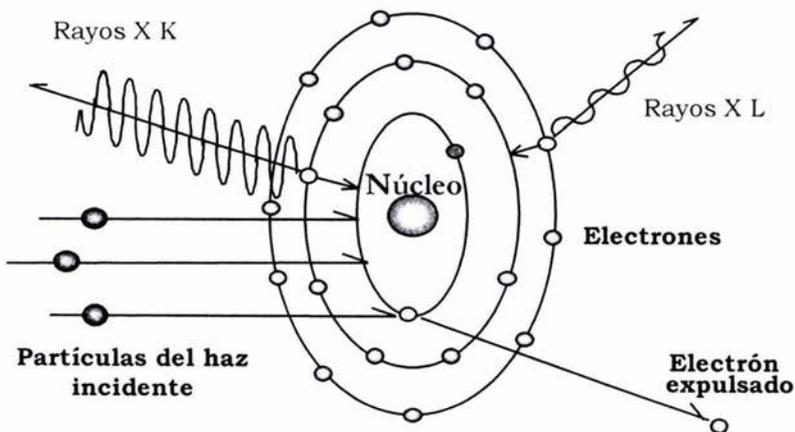


Figura 1-27. Diagrama del proceso de emisión de rayos X durante la desexcitación del átomo.

Debido a la existencia de niveles de energía discretos en un átomo, el electrón expelido en el proceso descrito previamente corresponde a capas específicas, al igual que el electrón que ocupa la vacante. Esto da origen a

grupos de rayos X bien determinados, y que tienen una denominación acorde con la capa de la cual se removió el electrón original.

Los fotones o rayos X emitidos en una transición se agrupan en relación con la capa hacia la cual se realiza la transición y el subnivel desde el cual se produce. Así, el grupo de rayos X debidos a una vacante en la capa K (número cuántico principal $n = 1$), se denomina rayos X K, y se pueden tener rayos X $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$ y $K\beta_2$, donde α_1 , α_2 , β_1 y β_2 corresponden a las transiciones que ocurren de L_2 a K, de L_3 a K, de M_2 a K y de M_3 a K, respectivamente. También es usual nombrar a estas transiciones de rayos X como líneas, teniendo así la línea $K\alpha$ y la línea $K\beta$. En cuanto a sus características, los rayos X K son de mayor energía que los rayos X L ($n=2$). Igualmente, los rayos X $K\alpha$ son de menor energía que los $K\beta$, sin embargo, los rayos X $K\alpha$ tienen mayor intensidad que los $K\beta$; esto se debe a que las transiciones $K\alpha$ son más probables de ocurrir que las transiciones $K\beta$.

1.2.3 Parámetros importantes para PIXE

1.2.3.1 Poder de frenado [Monroy P., 2002].

La importancia de conocer cómo se frenan a los iones del haz dentro del material al perder su energía radica en la profundidad alcanzada y la resolución de este fenómeno. Las magnitudes que dependen de la energía de los iones del haz se ven afectadas por la pérdida de ésta dentro de la muestra, por ejemplo, las secciones eficaces de dispersión de los iones y de ionización, entre otras. Además, es necesario conocer la pérdida de energía por unidad de distancia atravesada dE/dx de los iones para poder realizar una cuantificación de la composición del material.

Los iones del haz pierden energía dentro de un material principalmente mediante su interacción con los electrones y los núcleos atómicos. A la primera se le conoce como frenado electrónico, mientras que la segunda es

llamada frenado nuclear. La relevancia de estas interacciones en el frenado de una partícula del haz depende de manera importante de la velocidad de ésta [Rahuala E., 1995].

Cabe notar que la pérdida de energía es proporcional al número atómico del proyectil, de manera que mientras más pesado sea mayor será su pérdida. Además, mientras mayor sea su energía y, por lo tanto, su velocidad, menor será la pérdida de energía pues ésta es inversamente proporcional a la velocidad del ión al cuadrado (v^2).

La figura 1-28 muestra las diferentes contribuciones a la pérdida de energía. El ión pierde sus electrones en un proceso de captura y la pérdida de energía dE/dx como función de la energía E del proyectil. [Chu W. et al, 1978].

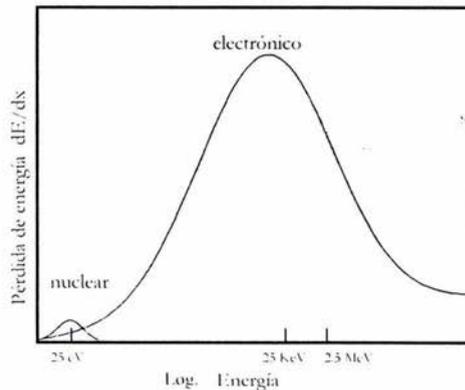


Figura 1-28. Contribuciones a la pérdida de energía como función de la energía de la partícula incidente. en este caso protones.

Suponiendo que el material que se analiza es monoelemental, la pérdida de energía es producida por las interacciones entre los iones incidentes y los átomos del material, por lo tanto, es proporcional a su densidad atómica N . La constante de proporcionalidad entre ambas es llamada sección eficaz de frenado \mathcal{E} y se define como:

$$\varepsilon(E) = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad (1-1)$$

Sus unidades son $eV \cdot cm^2 / 10^{15} \text{ átomos}$. La sección eficaz de frenado es una propiedad atómica que no depende de la densidad del material. También se define el poder de frenado S :

$$S(E) = \frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx} \quad (1-2)$$

y ρ es la densidad del material, por lo que las unidades del poder de frenado son $eV \cdot cm^2 / g$. La sección eficaz de frenado y el poder de frenado son proporcionales y la relación entre ellas es:

$$S = \frac{N_0}{A} \varepsilon \quad (1-3)$$

Existen diferentes modelos que toman en cuenta los enlaces químicos y el estado físico del material para realizar las correcciones necesarias a los valores de las secciones eficaces de poder de frenado [Rahuala E., 1995 y Chu W. et al, 1978].

A partir de la sección eficaz de frenado se puede obtener la distancia atravesada por un proyectil que incide sobre el material a un ángulo ϕ con respecto a la normal a la superficie y con una energía E_0 mediante la siguiente relación:

$$x \cos \phi = - \frac{1}{N} \int_{E_0}^E dE \quad (1-4)$$

El alcance R de una partícula cargada dentro de la muestra se define como la proyección (con respecto a la normal a la superficie de la muestra) de la trayectoria recorrida hasta que la partícula se frena completamente.

$$R = -\frac{\cos\phi}{N} \int_{E_0}^0 dE \varepsilon(E) \quad (1-5)$$

La máxima profundidad que se puede analizar con un haz de iones a una energía de incidencia E_0 generalmente es menor o igual que el alcance de los iones.

Es importante enfatizar que las trayectorias recorridas por cada ion son diferentes entre sí. Se considera que cada una de las partículas incidentes del haz cambia su dirección mediante colisiones elásticas binarias con los núcleos del blanco y que su trayectoria es en línea recta entre colisiones. Puesto que la energía de los iones disminuye como resultado de los frenados electrónico y nuclear, las trayectorias se terminan cuando éstos pierden toda su energía en un material.

1.2.3.2 Sección eficaz de producción de rayos X [Monroy P., 2002].

La sección eficaz de producción de rayos X es la probabilidad de producir fotones de rayos X de una línea en particular; es una magnitud física que depende de varios factores, como son la partícula incidente, su energía de incidencia y el átomo blanco en particular.

Para la emisión de rayos X por transiciones a la capa K desde la capa i, la sección eficaz de producción de rayos X, $\sigma_{\lambda K_i}$, puede escribirse a través de la ecuación:

$$\sigma_{\lambda K_i}(E) = \sigma_{I,K}(E) \omega_K P_i \quad (1-6)$$

donde $\sigma_{I,K}$ es la sección eficaz de ionización, ω_K es la fluorescencia y P_i es la intensidad relativa de todas las posibles transiciones que producen

radiación en la línea i . La fluorescencia es el cociente del número total de fotones X emitidos entre el número total de vacantes en la capa K.

Para la capa L (y capas superiores) las expresiones son más complicadas, ya que además de las transiciones radiativas de electrones procedentes de capas más altas, pueden ocurrir transiciones no radiativas entre las subcapas L_1 , L_2 y L_3 . De esta forma, si se crea una vacante en la subcapa L_1 , ésta puede ocuparse por un electrón de la subcapa L_2 , dejando a su vez una vacante que puede ocuparse con otro electrón de la subcapa L_3 . En este caso, el efecto neto es una vacante en L_3 . A estas transiciones no radiativas se les conoce como transiciones Coster-Kronig [Williams E., 1984]. En estos casos es necesario conocer las secciones de ionización y las fluorescencias para cada subcapa.

Así, se tiene para la sección de producción de las líneas L más comunes en el análisis PIXE:

$$\sigma_{\text{V.L}_i} = (\sigma_{l_1} f_{13} + \sigma_{l_2} f_{12} f_{23} + \sigma_{l_3}) \omega_3 F_{3,i} \quad (1-7)$$

$$\sigma_{\text{V.L}_2} = \sigma_{l_1} \omega_1 F_{1,2} + (\sigma_{l_1} f_{12} + \sigma_{l_2}) \omega_2 F_{2,2} + (\sigma_{l_1} f_{13} + \sigma_{l_2} f_{12} f_{23} + \sigma_{l_3} f_{23} + \sigma_{l_3}) \omega_3 F_{3,2} \quad (1-8)$$

$$\sigma_{\text{V.L}_1} = \sigma_{l_1} \omega_1 F_{1,1} + (\sigma_{l_1} f_{12} + \sigma_{l_2}) \omega_2 F_{2,1} \quad (1-9)$$

$$\sigma_{\text{V.L}_3} = (\sigma_{l_1} f_{13} + \sigma_{l_2} f_{12} f_{23} + \sigma_{l_3} f_{23} + \sigma_{l_3}) \omega_3 F_{3,3} \quad (1-10)$$

donde las σ_{l_i} son las secciones de ionización de las subcapas i ; ω_i son las fluorescencias, f_{ij} es la probabilidad de una transición Coster-Kronig de la capa j a la i ; F_{nx} es la probabilidad de que ocurra una transición radiativa, tomada como la fracción de rayos X originados por una vacante en la subcapa L_n y que contribuya a la línea L_x .

Las ecuaciones (1-7 a 1-10) nos indican que se requiere de un conocimiento de las secciones de ionización de cada subcapa, separadamente, para poder calcular las sección de producción de rayos X de cada una de las líneas L. No obstante, en ocasiones se puede definir una fluorescencia promedio y utilizar una intensidad relativa de la línea i, en analogía con el caso de la capa K, por lo que tenemos entonces:

$$\sigma_{X,L_i} = \sigma_{I,L} \bar{\omega}_L P_i \quad (1-11)$$

donde $\sigma_{I,L}$ es la sección de ionización total de la capa L, $\bar{\omega}_L$ es la fluorescencia promedio y P_i es la intensidad relativa. La utilización de esta ecuación es limitada porque P_i depende de la energía de incidencia del ión.

Las secciones eficaces de ionización se incrementan significativamente con la energía del ión. La figura 1-29 muestra dicha variación. Así a mayor energía del ión la probabilidad de generar más rayos X es mayor.

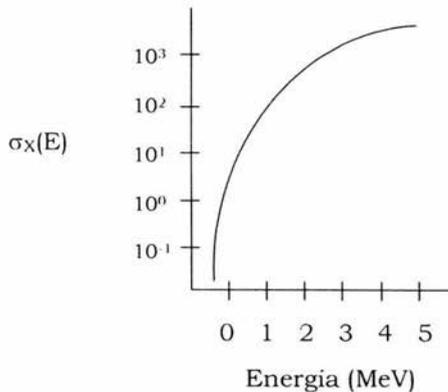


Figura 1-29. Incremento de la sección eficaz de ionización al aumentar la energía del ión. Y por lo tanto incremento en la probabilidad de generación de rayos X.

Por lo tanto el conocimiento preciso de las secciones eficaces de ionización y de producción de rayos X es indispensable para poder realizar un análisis cuantitativo mediante PIXE.

1.2.3.3 Atenuación de rayos X en la materia

Un factor muy importante que se debe considerar en un análisis por PIXE es la atenuación de los rayos X al salir del material y en el caso del análisis a la atmósfera además atenuación en ésta. Los fotones (rayos X o γ) interactúan con la materia por absorción y por dispersión. La absorción ocurre cuando el fotón cede toda su energía al medio y desaparece en una única interacción (efecto fotoeléctrico o producción de pares). En la dispersión el fotón cede una parte de su energía a los electrones del medio por lo que después de la interacción la energía del fotón es menor y cambia su dirección (efecto Compton).

Al atravesar un material monoelemental cualquiera, la intensidad I de un haz monocromático de rayos X disminuye de manera exponencial con la distancia atravesada x como se muestra a continuación [Markowicz A., 1993]:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1-12)$$

donde I_0 es la intensidad del haz incidente y μ es el coeficiente de atenuación másico del elemento y sus unidades son cm^{-1} . Los rayos X transmitidos en un medio de espesor x son:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\mu x} \quad (1-13)$$

El coeficiente de atenuación másico μ expresa la probabilidad de interacción por unidad de longitud de los fotones en el medio y se

relaciona con las secciones eficaces de efecto fotoeléctrico σ_f , efecto Compton σ_c y producción de pares σ_p mediante la siguiente expresión:

$$\mu = (\sigma_f + \sigma_c + \sigma_p) \rho \frac{N_0}{A} \quad (1-14)$$

La constante de proporcionalidad involucra a la densidad del material (ρ), al número de Avogadro (N_0), y a la masa atómica del elemento (A) expresada en gramos (g).

La importancia de cada uno de los procesos mencionados anteriormente depende de la energía del fotón. Para PIXE el fenómeno predominante es el efecto fotoeléctrico. Como las secciones eficaces dependen de la energía del fotón, el coeficiente de atenuación lineal μ también es una función de dicha energía.

El coeficiente de atenuación másico se define como μ/ρ y no depende del estado físico o químico del material. Cuando se emplea el coeficiente de atenuación másica, la ley de atenuación de los rayos X en la materia se expresa de la forma:

$$I = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} \rho x} \quad (1-15)$$

Si se trata de un material homogéneo compuesto por diferentes elementos, se puede emplear la aditividad lineal de los coeficientes de atenuación másica:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i C_i \frac{\mu_i}{\rho_i} \quad (1-16)$$

donde C_i es la concentración en masa del elemento i .

Cabe mencionar que en la regla de aditividad anterior no importan los efectos moleculares, químicos o cristalinos del material.

En la figura 1-30 se presenta la dependencia del coeficiente de atenuación másica con la energía para Ag. Como se puede observar el coeficiente de atenuación decrece con la energía pero tiene saltos abruptos cuando la energía es ligeramente superior a la energía de ionización de la capa K o L ($E_{i,K}$ y $E_{i,L}$ respectivamente). Los coeficientes de atenuación tanto teóricos como experimentales se pueden consultar en diferentes publicaciones [Hubbell J., Seltzer S., 1995].

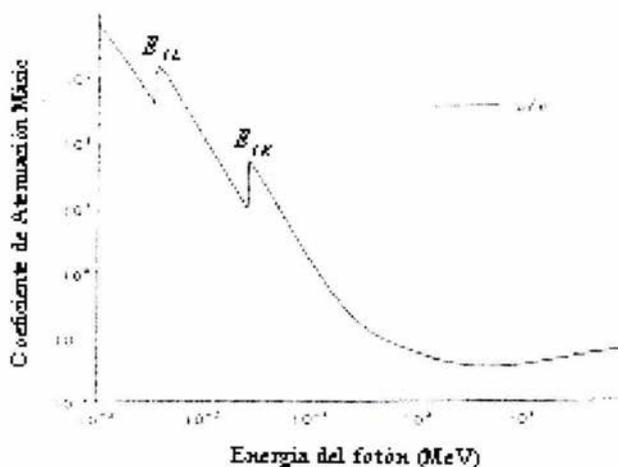


Figura 1-30. Dependencia del coeficiente de atenuación másica con la energía para Ag. Se observan los frentes de absorción para las capas K y L .

En un análisis mediante PIXE, además de considerar la absorción de los rayos X al salir del material, se debe tomar en cuenta que los rayos X de un determinado elemento (emitidos por la interacción con el haz) pueden inducir rayos X de elementos más ligeros en la muestra. A este fenómeno se le conoce como fluorescencia secundaria. La absorción se considera como uno de los efectos de matriz más importantes y su inclusión es relevante en el cálculo de concentraciones [Ruvalcaba J., 1997] como se verá más adelante.

1.2.4 Análisis cuantitativo mediante PIXE

Como resultado de la detección de los rayos X emitidos por la ionización se obtienen espectros con picos o señales características de los átomos del material. La relación que hay entre las áreas de los picos del espectro y las concentraciones de los elementos en la muestra es la base del análisis cuantitativo con PIXE. Una vez que se obtiene el espectro de PIXE el primer paso para realizar un análisis cuantitativo es el cálculo de las áreas correspondientes a los picos de interés. Para hacer esto, se modela el espectro mediante una función analítica que simula los picos mediante gaussianas modificadas y el fondo mediante funciones polinomiales o exponenciales. Algunas veces se elimina el fondo mediante procedimientos matemáticos.

Para realizar la cuantificación generalmente se utilizan las líneas K para los elementos con número atómico $Z < 50$ y para elementos con $Z > 50$ se utilizan las líneas L , ya que se superponen en la región de mayor eficiencia de los detectores de rayos X.

Para una transición i , el número de rayos X $dN_X(Z)$ producidos por la interacción entre un elemento de número atómico Z y las partículas del haz en una sección dx de su trayectoria en la muestra es proporcional a la distribución de dicho elemento en la sección irradiada y a la sección eficaz de producción de rayos X $\sigma_i^X(E)$. En un material homogéneo, la distribución del elemento en la muestra es:

$$\frac{N_0 C_Z \rho}{A_Z} \quad (1-17)$$

donde N_0 es el número de Avogadro, A_Z es la masa atómica del elemento, ρ es la densidad del material y C_Z es la concentración en masa del elemento. Por lo tanto se tiene que:

$$dN_X(Z) \propto \sigma_i^X(E) \frac{N_0 C_Z \rho}{A_Z} dx \quad (1-18)$$

La constante de proporcionalidad entre estas cantidades involucra las condiciones de irradiación y de detección así como la transmisión de los rayos X en la muestra $T_z(x)$ desde una profundidad x . Mientras más partículas interaccionen con los átomos del material, mayor será el número de rayos X emitidos, por lo que $dN_X(Z)$ también es proporcional a la carga incidente en la muestra Q . La detección de rayos X depende de la eficiencia del detector ϵ_z para el elemento de interés y del ángulo sólido de detección $\frac{\Omega}{4\pi}$.

La geometría de análisis PIXE más general se ilustra en la figura 1-31, donde ϕ es el ángulo de incidencia del haz y θ es el ángulo de detección.

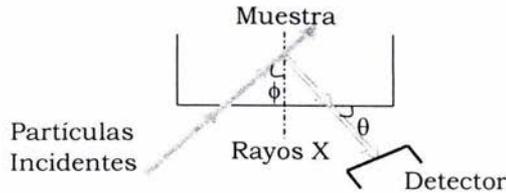


Figura 1-31. Representación de la geometría general de irradiación y detección para un análisis mediante PIXE.

Se puede relacionar la distancia dx con la energía a través del poder de frenado de la matriz M (elementos mayores de la muestra) $S_M(E)$ definido en la ecuación (1-2) de manera que la transmisión de los rayos X sea una función de la energía de las partículas del haz. De esta manera, la transmisión de los rayos X en la muestra está descrita por la siguiente expresión:

$$T_z(E) = e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_M \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \int_{E_0}^E \frac{dE}{S_M(E)}} \quad (1-19)$$

donde $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_M$ es el coeficiente de atenuación másica de la matriz M calculado a partir de la ecuación (1-16) y E_0 es la energía de incidencia de las partículas del haz. Asimismo, la sección eficaz de producción de rayos X se puede poner en términos del rendimiento de fluorescencia $\omega_{i,z}$, la intensidad relativa de las líneas de rayos X $b_{i,z} = \frac{\Gamma_{i,p}}{\Gamma_i}$ y la sección eficaz de ionización $\sigma_z^i(E)$ según sea el caso.

Finalmente integrando sobre todas las contribuciones de la trayectoria de las partículas del haz, desde la energía de incidencia E_0 , la intensidad de rayos X de un elemento $N_X(Z)$ está determinada por [Campbell J., 1995]:

$$N_X(Z) = \frac{\Omega}{4\pi} Q \epsilon_z \omega_{i,z} b_{i,z} \frac{N_0 C_Z}{A_Z} \int_{E_0}^{E_i} \frac{\sigma_z^i(E) T_z(E)}{S_M(E)} dE \quad (1-20)$$

En la expresión anterior la integral está relacionada con los efectos de matriz, es decir, la influencia de los elementos mayores en la determinación de la concentración del elemento de interés. Esta ecuación es la base del análisis cuantitativo mediante PIXE y es válida para materiales homogéneos. Se cuenta con tantas ecuaciones (1-20) como elementos se encuentran presentes en el material.

La cuantificación se puede hacer de manera directa, pero se requiere conocer todas las variables involucradas y se debe caracterizar el dispositivo experimental de manera muy precisa.

Otra manera de realizar la cuantificación es mediante el uso de materiales de referencia certificados que pueden ser monoelementales o con una matriz similar a la de la muestra que se analiza. Si se irradia el material de referencia del cual se conocen las concentraciones de los elementos de interés bajo las mismas condiciones que la muestra se pueden simplificar los cálculos y los problemas inherentes a la caracterización del dispositivo experimental. Asimismo es factible determinar la eficiencia de detección para los elementos involucrados; lo cual es necesario en el caso de cálculos iterativos convergentes.

Dado que tanto el coeficiente de atenuación másico como el poder de frenado involucran un conocimiento de la matriz M (ecuaciones (1-2) y (1-16)), se utilizan procedimientos iterativos para conocer las concentraciones C_j . Primero se propone un conjunto de concentraciones iniciales y a partir de ellas se calculan la integral de la ecuación (1-20). Después se comparan con las intensidades de rayos X obtenidas experimentalmente y se calcula un nuevo conjunto de concentraciones. El procedimiento sigue hasta que se obtiene la convergencia entre los valores calculados y los experimentales considerando que las concentraciones sean consistentes. Para tal efecto se emplean programas de cálculo como el PIXEINT [Miranda J. et al, 2001].

Una vez que se incluyen las correcciones pertinentes en los cálculos, se pueden obtener las concentraciones de los elementos mayores y traza en la muestra con precisiones que pueden alcanzar el 3%, en los mejores casos, y usualmente son del 5-8%. Esto es debido a que en los cálculos se incluyen magnitudes medidas o ajustadas que involucran una cierta incertidumbre (poder de frenado, secciones eficaces, coeficientes de atenuación, etc.). Además del PIXEINT existen otros programas de

cómputo que realizan el ajuste al espectro así como el cálculo de concentraciones [Campbell J., 1995].

1.2.5 Dispositivos experimentales para PIXE

Para llevar a cabo el estudio de materiales mediante PIXE se requiere de un acelerador de partículas para producir un haz de iones. Las partículas del haz son producidas en la fuente de iones del acelerador (figura 1-32) para luego ser aceleradas y enfocadas para producir un haz o rayo de partículas, el cual es conducido a través de una línea al vacío hasta una cámara donde el objeto de estudio se irradia, o bien a través de una ventana delgada para llevar a cabo el análisis del objeto a la atmósfera.

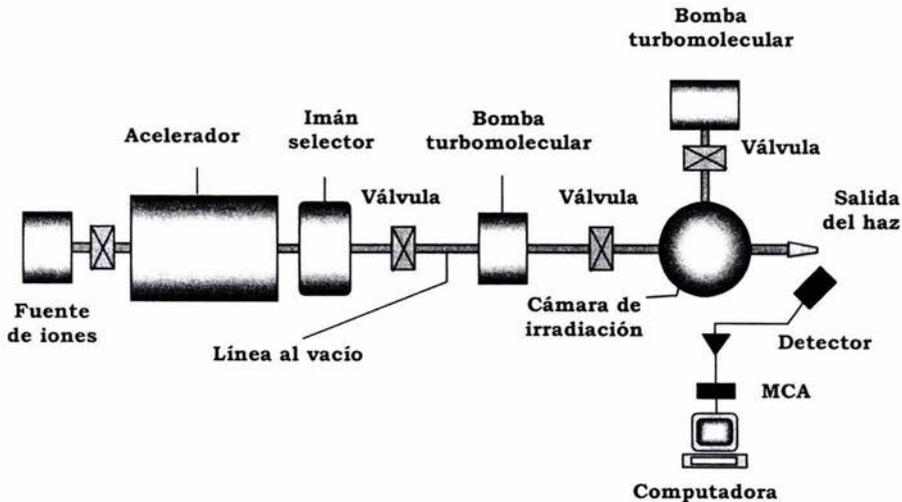


Figura 1-32. Diagrama del acelerador de partículas. Se puede observar el acelerador, la línea por donde se conduce el haz hasta la cámara de experimentación.

La respuesta del material a la irradiación es detectada, el detector de rayos X está constituido por un cristal de silicio o germanio con impurezas de litio. Este debe ser enfriado por un dedo de cobre sumergido en un

recipiente de aire líquido o por efecto Peltier, según el tipo de detector que se utilice.

Un parámetro importante es la resolución, que se define como el ancho medido a la altura media del pico de Fe ($K\alpha$), pues este determina la posibilidad de diferencias, señales o picos de elementos superpuestos.

La señal recibida por el detector es enviada a un preamplificador, y después a un amplificador (figura 1-33). La señal de salida del amplificador es proporcional a la energía de los fotones detectados. Ese conjunto de señales son enviadas a un multicanal, donde son ordenadas según su intensidad, dando lugar a gráficas, de número de rayos X vs energía, llamadas espectros. Esos espectros son subsiguientemente registrados para su posterior análisis.

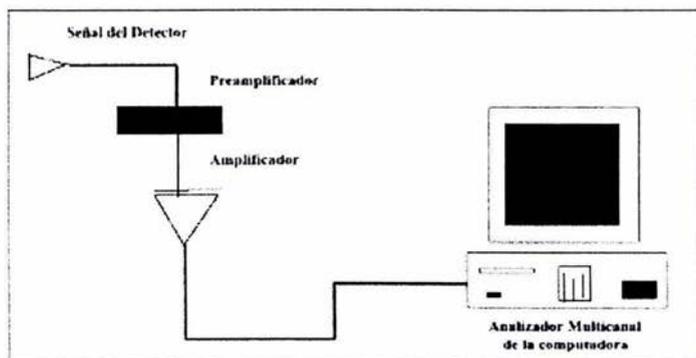


Figura 1-33. Arreglo de unidades electrónicas para el análisis con PIXE

Dado que el dispositivo experimental que se utiliza para la aplicación de la técnica PIXE depende del tipo de análisis que se este realizando y del tipo de muestra, es posible analizar la muestra en vacío o bien a presión atmosférica.

1.2.5.1 Análisis al vacío

La muestra se introduce en una cámara especial construida de acero inoxidable (figura 1-34) que alcanza un vacío del orden de 10^{-6} torr. La cámara está provista de un portamuestras con capacidad para 7 muestras, diseñado así con la finalidad de agilizar el análisis, pues cada vez que el portamuestras se introduce a la cámara debe hacerse vacío en la misma mediante una bomba turbomolecular, de tal manera que al cerrar ésta ya no se vuelve a mover manualmente la muestra sino que se controla desde la computadora, donde se observa su movimiento y colocación. El haz incide directamente sobre la muestra y es colimado por un sistema electro-óptico, proveniente de un acelerador electrostático. Dentro de la cámara se encuentra el detector Si(Li), que opera en conjunto con un sistema electrónico, específicamente un preamplificador, un amplificador, un analizador multicanal y una computadora que almacena la información, para obtener el espectro de rayos X característicos.

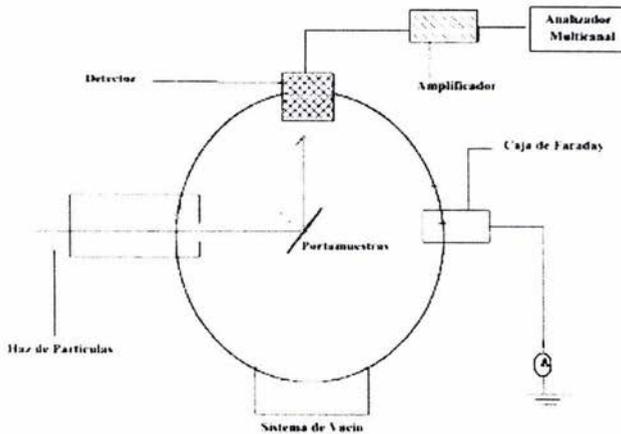


Figura 1-34. Cámara de irradiación al vacío para el análisis con PIXE.

Como por ejemplo, no se pueden introducir materiales que contengan elementos volátiles, ya que a bajas presiones se pueden evaporar y causar daño o simplemente resultaría difícil su análisis.

La geometría de irradiación está con frecuencia limitada, no obstante, sólo al vacío se pueden utilizar distintos iones como partícula de análisis. El uso de éstos depende, comúnmente, del elemento o elementos que se pretendan detectar en la muestra, la profundidad que se desea analizar así como del conocimiento de sus secciones eficaces de producción de rayos X y frenado. Bajo estas condiciones, la partícula de análisis normalmente utilizada es el protón, siguiéndole las partículas alfa (^4He).

1.2.5.2 Análisis a la atmósfera

En el caso de análisis a presión atmosférica, el haz de partículas es conducido hasta una ventana delgada de un material ligero. En general se utiliza únicamente un haz de protones, los cuales atraviesan la ventana y se proyectan en la atmósfera con una cierta dispersión. La muestra se coloca frente al haz de manera que mediante un sistema de láseres es factible determinar la región de irradiación. En este sistema no está limitado por la forma y tamaño del objeto proporcionando una gran versatilidad en el análisis de prácticamente cualquier material, incluso en el caso de los líquidos. La muestra puede estar fija o incluso girar delante del haz.

El monitoreo de la muestra se lleva a cabo mediante una microcámara a color colocada en la parte superior de la ventana de salida del haz, de tal forma que se pueda ver la imagen de cada una de las cámaras en dos monitores mediante un conmutador.

La respuesta del material a la irradiación es captada mediante dos detectores, uno de silicio con el que se detectan rayos X con energías entre

1 y 90 KeV y se utiliza para medir los rayos X de los elementos ligeros, y otro de germanio tipo LEGe con el que se detectan rayos X con energías desde 2 KeV hasta 1 MeV, por lo que se utiliza para la detección de los rayos X de los elementos mayores, menores y traza según se requiera, pero generalmente se elimina la contribución de los elementos ligeros mediante el uso de absorbedores, interponiendo láminas delgadas de algún material (por lo regular Al y Cu) entre la muestra y el detector las cuales absorben los rayos X de los elementos ligeros y se disminuyen las intensidades de los rayos X de mayores energías de los elementos que conforman el objeto de estudio; gracias a esto se puede aumentar la sensibilidad en la detección de los elementos traza (figura 1-35).

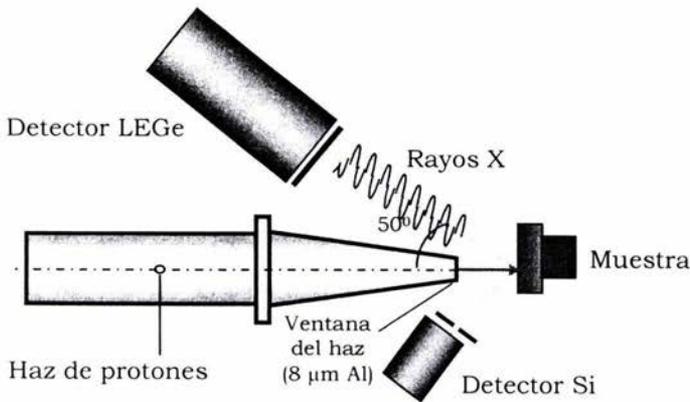


Figura 1-35. Análisis de un material por medio de un dispositivo de haz de iones externo.

Después de la atenuación de los rayos X, éstos se procesan electrónicamente para obtener el espectro respectivo de PIXE de la región irradiada.

La energía del haz controlada desde el acelerador permanece constante. La variación de ésta, es decir, las energías de análisis, se obtienen por la interposición de láminas delgadas de un mismo material entre la ventana

de salida del haz y la muestra. La energía inicial del haz decrece con cada lámina del material, obteniendo así el cambio en la profundidad de análisis. El material normalmente es un metal ligero (comúnmente aluminio) o un polímero (kaptón) y el espesor de las láminas es de algunos micrómetros. Se debe hacer notar que al ir introduciendo las láminas del material atenuador para reducir la energía del haz, se produce una dispersión espacial del mismo, lo cual no es grave y puede corregirse mediante el uso de conos antidispersión y colimadores. Esto es aceptable debido a la rapidez con que se realizan las mediciones.

1.3 FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA XRD

1.3.1 Generalidades

Una de las aplicaciones de la técnica de Difracción de Rayos X (XRD) es la identificación cualitativa o cuantitativa de fases (composición mineralógica) de una muestra cristalina, y es el fenómeno físico a través del cual se manifiesta la interacción fundamental de los rayos X con los cristales (materia ordenada).

La difracción de Rayos X resulta de utilidad en análisis de fases en cementos, suelos, aceros, y en general en la resolución de estructuras de sólidos cristalinos, orgánicos e inorgánicos.

La difracción está basada en la interferencia de ondas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación.

La técnica XRD es no destructiva y global, ya que analiza grandes áreas de la muestra, hasta una penetración del orden de 10 mm, pero al mismo tiempo aporta información a escala atómica.

El empleo de la técnica de Difracción de Rayos X (XRD), en la caracterización de las arcillas permite determinar su composición mineralógica, a través de la identificación de fases cristalinas, parámetros microestructurales, así como la cristalinidad de los minerales presentes. Tal información se obtiene, cuando los electrones de los átomos ordenados periódicamente en tres dimensiones en los cristales dispersan los rayos X originando patrones de difracción debido a las interferencias constructivas y destructivas de las ondas dispersadas [Bucio L., 1994].

El equipo de que se dispone es un Bruker AXS modelo D8-Advance que está provisto de un cátodo de cobre y un filtro de níquel, una carcasa de protección total para la radiación, un portatubos con piezas de montaje del tubo para medidas de 150 mm de altura, un goniómetro Theta/Theta vertical con railes de precisión para el ajuste continuo del círculo de medida con posición de ajuste estándar a 435, 500 y 600 mm de diámetro y un generador de rayos X KRISTALLOFLEX K 760-80F con una potencia de 3000W y estabilidad de $\pm 0,001\%$ (figura 1-36). Desde la computadora se controlan las condiciones de medida obteniéndose así el difractograma. Se dispone además de una base de datos de protones de difracción para comparación con materiales conocidos JCPDF.

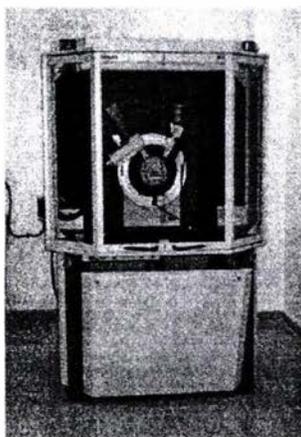


Figura 1-36. Difractómetro que se encuentra en el departamento de Física Teórica del Instituto de Física.

La difracción de Rayos X de Alta Resolución (HRXRD) se basa en la definición de la dirección de los fotones de Rayos X y en la monocromaticidad de su energía. Usando HRXRD se pueden obtener espectros de difracción de estructuras periódicas (multicapas). Se pueden hacer simulaciones con gran detalle, y estudiar además procesos de crecimiento.

Los métodos de Difracción de Rayos X pueden aplicarse a sustancias pulverizadas cristalinas (Método de polvos), la cual resulta ser una técnica sumamente práctica para la identificación cualitativa y cuantitativa de compuestos cristalinos en una muestra.

1.3.2 Principio físico de XRD

En la técnica XRD (Difracción de Rayos X), los rayos X se producen en un tubo al bombardear un metal con electrones de alta energía. Cuando los electrones penetran en el metal se desaceleran y emiten radiación en un intervalo de longitudes de onda. Esta radiación es continua y sobre este continuo aparecen sobrepuestos unos cuantos agudos de alta intensidad. Estos picos tienen origen en la ionización debida a la interacción de los electrones incidentes con los electrones de las capas internas de los átomos: una colisión expulsa un electrón y un electrón de mayor energía desciende a la vacante, emitiendo el exceso de energía como un fotón de rayos X. Estos rayos se llaman “característicos”, por su energía y longitud de onda, dependen del elemento que los origina [Heredia B., 2000].

La radiación característica que usualmente se emplea es la radiación $K\alpha_1$ del cobre Cu, cuyos fotones tienen una energía de 8 KeV y una longitud de onda $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$.

Con esta energía, cuando el haz se hace incidir en la materia, se presenta principalmente el efecto fotoeléctrico (absorción de los rayos X) y en menor medida, se presenta el efecto Compton, el cual para las energías de los rayos X, se puede considerar prácticamente como un proceso elástico que da lugar a la dispersión clásica de Thompson (dispersión de rayos X) [Bucio L., 1994].

La difracción es debida fundamentalmente a la existencia de ciertas relaciones de fase entre 2 o más ondas, que provienen de la diferencia de camino recorrido por dichas ondas y que a su vez implican un cambio en la amplitud de las ondas difractadas.

De una forma muy simple, la difracción de Rayos X por un cristal y la reflexión de luz por un espejo son parecidas, ya que en ambos fenómenos el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. Difieren, al menos, en 3 aspectos:

- ★ El haz difractado por un cristal está constituido por rayos dispersados por todos los átomos del cristal que están en el camino del haz incidente. La reflexión de luz visible tiene lugar en una capa fina de la superficie solamente.
- ★ La difracción de Rayos X monocromáticos (con una única longitud de onda) tiene lugar sólo para algunos ángulos de incidencia que satisfacen la Ley de Bragg. La reflexión de luz visible tiene lugar para cualquier ángulo de incidencia.
- ★ La reflexión de luz visible en un buen espejo tiene casi un 100% de eficiencia. La intensidad de un haz difractado de Rayos X es extremadamente pequeña comparada con la del haz incidente (incluso cuando el cristal es de una extraordinaria calidad).

Las direcciones de difracción están determinadas por la ley de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$), la cual se mencionará en el punto siguiente, y por tanto sólo dependen del aspecto (estructura cristalina) y el tamaño de la celda unidad del cristal, por lo que midiendo las direcciones de los haces difractados por un cristal, sólo podemos conocer el aspecto y tamaño de la celda unidad.

Las intensidades de los haces difractados están determinadas por las posiciones de los átomos dentro de la celda unidad, por lo que debemos medir las intensidades si queremos obtener cualquier información sobre las posiciones atómicas.

La Difracción de Rayos X en monocristal es una técnica que permite determinar la estructura tridimensional de las moléculas. Si se hace incidir un haz estrecho de Rayos X sobre un cristal, algunos de los haces se dispersan en una serie de direcciones diferentes. Los haces difractados pueden ser registrados en un detector electrónico que proporciona un patrón de difracción constituido por una serie de puntos o manchas. La medida de la posición y de la intensidad de estas manchas constituye la información base que se registra (figura 1-37).

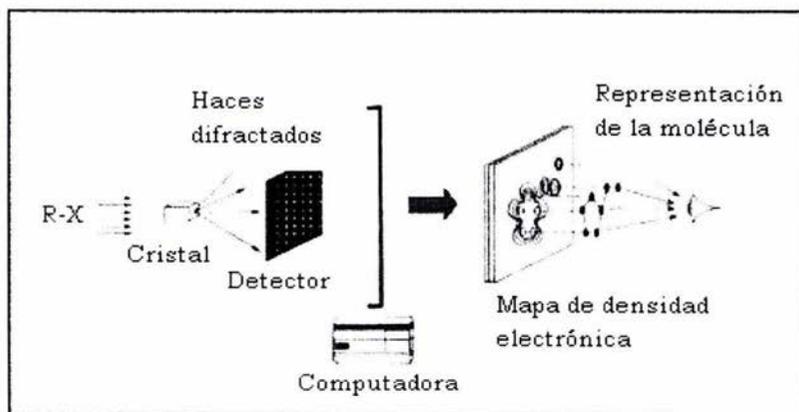


Figura 1-37. Difracción de Rayos X en monocristal.

Para la resolución de estructuras cristalinas, las técnicas cristalográficas, utilizan cálculos denominados síntesis de Fourier, los cuales no pueden realizarse de modo directo. El resultado del análisis conduce a la obtención de mapas de densidad electrónica, cuya interpretación proporciona un modelo tridimensional de la estructura del material.

1.3.3 Análisis cuantitativo mediante XRD

Los rayos X interactúan con la materia a través de los electrones que la forman y que se están moviendo a velocidades mucho menores que la de la luz. Cuando la radiación electromagnética X alcanza un electrón cargado éste se convierte en fuente de radiación electromagnética secundaria dispersada. Según la longitud de onda y de las relaciones de fase de esta radiación dispersada, nos podemos referir a procesos elásticos, o inelásticos (dispersión Compton), como se mencionó en el punto 3.2, dependiendo de que no cambie, o cambie, la longitud de onda, y de coherencia o incoherencia según que las relaciones de fase se mantengan en el tiempo y en el espacio, o no [Hirst H., 1943].

Los intercambios de energía y momento que se producen pueden incluso dar lugar a la expulsión de un electrón fuera del átomo, seguido de la ocupación del nivel de este electrón por electrones de niveles superiores.

Por lo tanto, cuando un haz de rayos X (fotones) interactúa con la materia, pueden presentarse los siguientes fenómenos:

- Interacción con los electrones atómicos
- Interacción con los nucleones
- Interacción con el campo eléctrico que circunda los núcleos o los electrones siendo el efecto de la interacción:
 - Δ Absorción completa
 - Δ Dispersión elástica (coherente)
 - Δ Dispersión inelástica (incoherente)

En el fenómeno de la Difracción de Rayos X con energías del orden de 10 keV, como se mencionó anteriormente, se presenta tanto la absorción

como la dispersión elástica del haz de fotones con la materia, a través de los efectos fotoeléctrico y la dispersión Thompson clásica principalmente [Du Pont, 1987].

El efecto Compton (figura 1-38) es un proceso en el cual se tiene un fotón incidente con energía $h\nu_0$ y un momento $\hbar K_0$, junto con un electrón en reposo, durante el estado inicial.

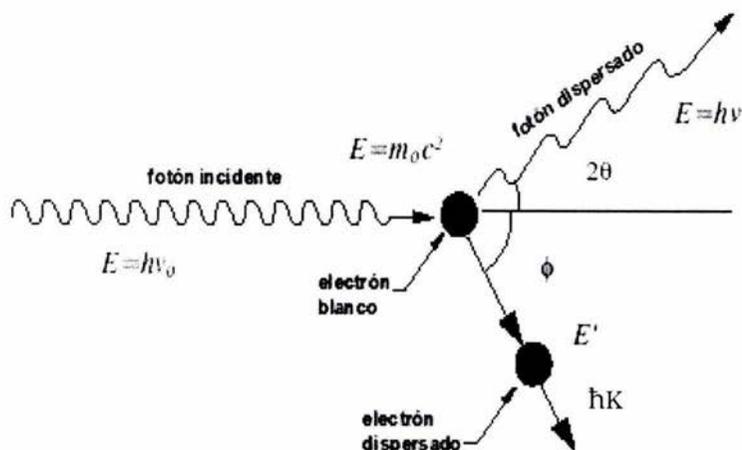


Figura 1-38. Efecto Compton. Un haz de electrones incide sobre un blanco provocando con ello un fotón y un electrón dispersados.

En el estado final se tiene tanto un fotón dispersado con energía $h\nu$ y momentum $\hbar K$, así como otro electrón con momentum $\hbar(K_0 - K)$. Los cuales van a presentar el fenómeno de la difracción de rayos X, siempre y cuando se tenga en consideración los efectos de interferencia de haces dispersados, por un arreglo periódico tridimensional de átomos (el sólido cristalino).

Si la magnitud de la amplitud es la misma para dos haces dispersados desfasados entre sí en π , se va a generar una interferencia destructiva

[Bucio L., 1994]. En el caso opuesto, las ondas en fase se reforzarán una a la otra. En una red cristalina de átomos dispersores, tal condición de interferencia constructiva se expresa a través de la ley de Bragg.

1.3.3.1 Ley de Bragg [Cullity B., 1978]

La dispersión es el fenómeno que se presenta cuando un haz interactúa con un obstáculo, sea este un átomo o una molécula con dimensiones del orden de la longitud de onda de 1.54056 \AA . Al darse tal interacción, el haz incidente se dispersa en todas direcciones (dispersión Thompson clásica), generándose ondas dispersadas las cuales al interferir, dan información referente a la geometría y arreglo de los obstáculos dispersores. Cuando se tiene un arreglo (periódicamente tridimensional), de esos obstáculos, la interferencia constructiva de las ondas dispersadas se expresa matemáticamente por medio de la ley de Bragg.

William Lawrence Bragg, en 1912 dio la primera interpretación matemática de las posiciones de los puntos en un patrón de Difracción de Rayos X de un cristal.

Esta ley involucra dos factores importantes:

1. El haz incidente, que es el que se refleja en el plano en todas direcciones, y el haz difractado, son siempre coplanares.
2. El ángulo entre el haz difractado y el haz transmitido es siempre 2θ .

Este último se conoce como ángulo de difracción, el cual es usualmente medido experimentalmente.

Como se observó previamente, la difracción, en general, ocurre sólo cuando la longitud de onda del movimiento de onda (λ) es del mismo orden de magnitud que la distancia continua entre los centros dispersores (obstáculos) o puntos de la red de un cristal (d).

En la figura 1-39 podemos observar que inicialmente los dos rayos incidentes están en fase entre sí (esto es, su máximo y su mínimo ocurren en las mismas posiciones).

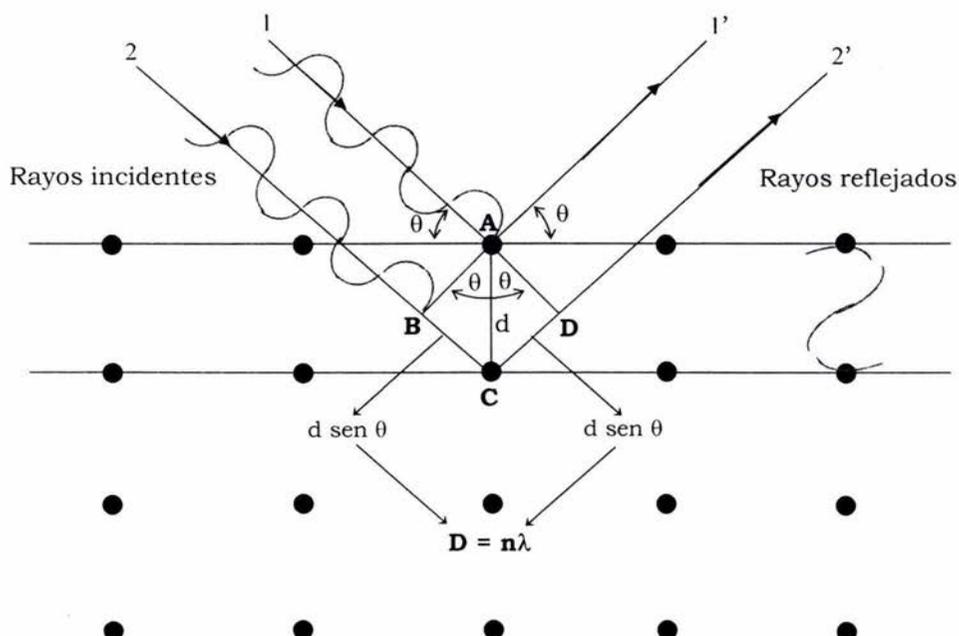


Figura 1-39. Reflexión de rayos X de dos capas de átomos. La onda inferior viaja a una distancia $2d \sin \theta$ más larga que la onda superior. Para que las dos ondas estén en fase de nuevo, después de la reflexión, debe cumplirse que $2d \sin \theta = n\lambda$, donde λ es la longitud de onda de los rayos X y $n = 1, 2, 3, \dots$

La onda superior se dispersa o refleja por un átomo de la primera capa, mientras que la onda inferior se dispersa por un átomo de la segunda capa. Para que estas dos ondas dispersadas queden en fase otra vez, la

distancia extra que viaja la onda inferior debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda (λ) del rayo X; esto es,

$$D = BC + CD = n\lambda \quad (1-21)$$

donde θ es el ángulo entre los rayos X y el plano del cristal.

Por lo tanto por trigonometría en la figura 1-39 y mediante la ecuación (1-21) se tiene que:

$$\text{sen } \theta = \frac{D/2}{d} = \frac{n\lambda}{2d} \quad (1-22)$$

donde d es la distancia entre los planos adyacentes.

Entonces puesto que $\text{sen } \theta$ no puede exceder la unidad,

$$\frac{n\lambda}{2d} = \text{sen } \theta < 1 \quad (1-23)$$

Sin embargo, $n\lambda$ puede ser menor que $2d$. Por difracción, el valor más pequeño de n es 1. ($n = 0$ corresponde al haz difractado en la misma dirección que el haz transmitido y esto no puede ser observado). Pero la condición para la difracción a cualquier ángulo observable 2θ es:

$$\lambda < 2d \quad (1-24)$$

Para la mayoría de los grupos de cristales planos d es del orden de 3 \AA o menos, lo cual significa que λ no puede exceder los 6 \AA . Tampoco es posible que un cristal pueda difractar radiación ultravioleta, por ejemplo, de longitud de onda de 500 \AA . Por otro lado, si λ es muy pequeña, los ángulos de difracción son demasiado pequeños para ser medidos convenientemente.

Así, de la ecuación (1-22) la ley de Bragg puede ser escrita en la forma:

$$\lambda = 2 \frac{d}{n} \sin \theta \quad (1-25)$$

El coeficiente de λ es ahora unidad, nosotros podemos considerar una reflexión de cualquier orden, como una reflexión de primer orden de planos, real o ficticia, espaciada a una distancia $1/n$ del espaciado previo. Esto puede ser una conveniencia, entonces se puede establecer la ley de Bragg en la forma:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1-26)$$

1.3.4 Análisis mediante XRD

El método de rayos X conocido como método de polvos, por el uso de un espécimen policristalino que la mayoría de veces se pulveriza, se emplea para identificar las fases cristalinas (minerales) en cada una de las muestras, para la determinación de las fases presentes en las mezclas y, cada vez más, en análisis estructurales. Para ello se requiere de un difractómetro (figura 1-40) el cual consta de un tubo de rayos X donde se produce el fotón de rayos X mismo que incide en los átomos contenidos en el polvo colocado en el portamuestras. Los rayos X incidentes son reflejados no sólo por la superficie del cristal sino también por su interior; los rayos reflejados en el interior tienen que entrar al cristal para ser reflejados y luego salir de él, por lo que una vez afuera del cristal estos rayos han viajado más que los rayos reflejados en la superficie del cristal. Unos y otros rayos interferirán entre sí destruyéndose unos a otros, excepto cuando al encontrarse vayan parejos, es decir, cuando el exceso de distancia recorrida por el rayo que penetró al cristal, sea un múltiplo (igual, doble, triple, etc.) del tamaño de los rayos X usados. En esta

condición de excepción, los rayos X reflejados en el interior y en la superficie del cristal, se refuerzan uno a otro aumentando notablemente su intensidad, y emergiendo entonces del cristal un haz intensísimo llamado *haz difractado*, a un ángulo θ con respecto al plano del cristal. Este es captado mediante un detector y registrados en una computadora originando patrones de difracción en un gráfico de intensidad de rayos X vs el ángulo 2θ . El portamuestras gira un ángulo θ , mientras que el detector de rayos X gira un ángulo 2θ de tal manera que el ángulo de incidencia y el de la medición de la reflexión son siempre θ . Esto para 2θ de algunos grados hasta 85° .

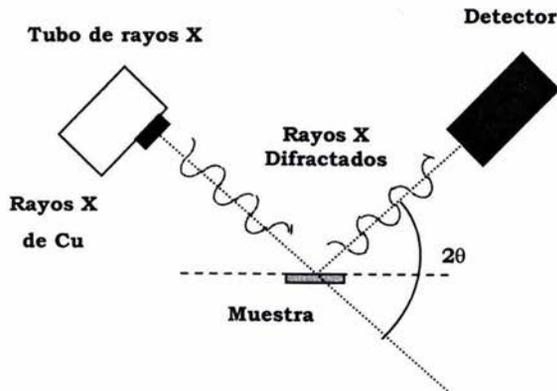


Figura 1-40. Disposición experimental en un difractómetro.

Cabe señalar que la cámara donde se encuentra el difractómetro debe estar cerrada durante la operación para no provocar perturbaciones y evitar la irradiación del usuario. También, el material que se coloca en el portamuestras debe de estar perfectamente molido, ya que el tamaño grande de partícula de la muestra puede provocar diferentes orientaciones en el cristal que podrían dar lugar a variaciones en la intensidad de las reflexiones (orientación preferencial).

II. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Descripción de la zona de muestreo

La antigua tradición de la cerámica y la alfarería en el estado de Oaxaca, es cultivada y preservada principalmente por las comunidades indígenas y pueblos frecuentemente aislados, como es el caso de Santa María Tavehua en la Sierra Juárez (figura 2-1). En dicha comunidad la alfarería comenzó desde la época prehispánica y posteriormente se continuó llevando a cabo en la época colonial, pero con mayor énfasis a finales del siglo XIX debido en gran parte al movimiento mercantil hacia el golfo de México. Además cabe destacar que en las comunidades zapotecas a lo largo del tiempo la unidad básica de producción ha sido la familia, donde se ha manifestado una marcada división del trabajo en cuanto a sexo y edad y actualmente en Tavehua siguen existiendo esas actividades exclusivas tanto del hombre como de la mujer a pesar de que las especializaciones han ido aumentando.



Figura 2-1. Mapa de la comunidad Santa María Tavehua.

La actividad alfarera es sin duda parte muy importante en la vida del hombre desde tiempos muy antiguos, en ella no sólo se ha plasmado el contenido utilitario de los objetos como tal, también se encuentra plasmada la parte simbólica e ideológica de los individuos. La actividad cerámica es parte de una experiencia y especialidad que el hombre va adquiriendo a través del tiempo; ello hace que de su entorno físico tome todo aquello que haga más ágil y productivo su trabajo.

La continuidad del trabajo alfarero en una comunidad dada, en este caso Tavehua, a lo largo del tiempo, a pesar de la competencia que existe con productos modernos industrializados y de mayor durabilidad, se debe a que es parte del modo de vida. La perdurabilidad entonces corresponde a ciertas constantes, entre las que destaca el hecho de que provee de los objetos cerámicos necesarios para la subsistencia de la comunidad y que al ser distribuidos es un complemento del sustento económico de las familias, en esta región donde por las características físicas y ambientales, la agricultura y otras formas de subsistencia ofrecen pocos ingresos económicos, pero donde existe accesibilidad a recursos propios para la producción de la cerámica.

En este sentido la distribución de los productos cerámicos corresponde a diversos factores, como la producción de excedentes y la especialización en la producción (calidad, durabilidad y estética de las piezas), así como las condiciones para transportar los productos a otras localidades donde se encuentran los consumidores, lo cual determina el alcance en la distribución de los productos, su demanda y las particularidades de la distribución.

Por lo tanto, como la vida económica de esta comunidad gira en torno principalmente de la agricultura y de la producción de la cerámica, se

puede visualizar el proceso productivo y las técnicas de manufactura mediante el procedimiento siguiente:

a) Recolección de la arcilla

En primer lugar la arcilla se recoge en un terreno comunal a la orilla de la carretera cercano a la población (figura 2-2) con palas, se vacía en costales y se transporta en camionetas, animales de carga o en la espalda del alfarero, hasta llegar a su casa. La arcilla se deja secar en el patio del alfarero al sol, y después se remoja (figura 2-3) para limpiarla y homogeneizarla.



Fig. 2-2



Fig. 2-3

Figura 2-2 y 2-3. Recolección de la arcilla y homogenización.

b) Preparación del barro

Luego se amasa junto con una tierra que recogen de algún terreno, esta tierra se criba para que quede fina y se usa como desgrasante (figura 2-4). Hay que recordar que el desgrasante es el material que al agregarlo a la arcilla mejora sus propiedades plásticas e impide que el barro preparado se quiebre o fracture, como observamos en la sección 1.1.4.

Una vez que se tiene la arcilla con la tierra, se le llama barro (figura 2-5) y lo ponen en bolsas de plástico para que conserve su humedad.



Fig. 2-4



Fig. 2-5

Figura 2-4 y 2-5. Preparación del barro.

c) Moldeado de las piezas

Ese barro se utiliza para moldear (en el caso de ser piezas grandes) y modelar las vasijas (figura 2-6) que se dejan secar al sol posteriormente. En época de lluvias se colocan dentro de la casa del alfarero y tarda más el proceso de secado.



Fig. 2-6

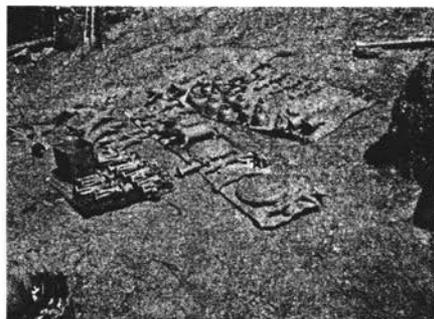


Fig. 2-7

Figura 2-6 y 2-7. Modelado y moldeado de las piezas, y pintado y secado.

d) Preparación antes de la cocción

Enseguida se utiliza una tierra roja para pintar las piezas y se colocan al sol nuevamente (figura 2-7).

e) Cocción de las piezas

La cocción de las piezas se realiza en un horno abierto donde se prepara con una base de estiércol de ganado vacuno, encima se colocan trozos de vasijas rotas para cubrir las piezas, así como alrededor del horno; se procede a colocar las piezas secas y pitadas y por último se le agrega follaje de los pinos y se enciende (figura 2-8).

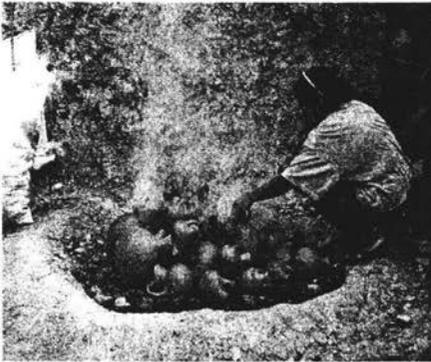


Fig. 2-8

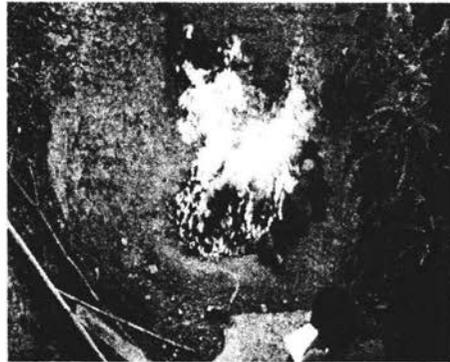


Fig. 2-9

Figura 2-8 y 2-9. Preparación del horno y cocción.

El tiempo de cocción es aproximadamente de 45 minutos a 900°C, según se midió en el trabajo de campo (figura 2-9). Durante el transcurso de ese tiempo se le van colocando piñitas de los pinos a la hoguera para tener una cocción más uniforme.

Por último se dejan enfriar las piezas y se van separando de los residuos de materiales quemados (figura 2-10). Y finalmente tenemos una pieza terminada (cántaro de dos bocas) (figura 2-11).



Fig. 2-10



Fig. 2-11

Figura 2-10 y 2-11. Enfriamiento de las piezas. Pieza terminada (cántaro de dos bocas).

Las cerámicas obtenidas sólo se someten a un proceso de cocción y no son vidriadas. Para obtener el vidriado debe de llevarse a cabo una segunda cocción.

A lo largo de las distintas fases del proceso de producción de cerámica se observa que esta actividad es un reflejo de la vida social, donde la participación activa de cada miembro de la familia hace que la comunidad se distinga por su trabajo cerámico. En Tavehua se encuentra que en la producción se identifica una intervención, en su mayoría, de todos los miembros de una familia, observándose una organización y una división del trabajo bien definidas, lo cual hace posible una producción que responde a la demanda. Y aunque de forma habitual, el proceso de producción de la cerámica es llevado a cabo principalmente por las mujeres, hay una importante participación brindada por los hombres jóvenes o ancianos al comercializar las piezas.

El modo de trabajo es el que distingue a una época de otra y por lo tanto, marca los rumbos de una sociedad, es la forma en que las sociedades transforman un objeto determinado en un producto o bien útil. En dicha transformación interviene factores como los instrumentos de trabajo,

recursos naturales o materia prima y la fuerza de trabajo. Dentro de este rubro podemos entender que un modo de trabajo o particularidad que se da entre los grupos sociales en Mesoamérica y en México lo constituye el modo de trabajo dedicado a la producción alfarera, la cual hace que se formen estilos propios, similitudes y diferencias en cuanto a las técnicas de manufactura y mecanismos de distribución [Villegas M., 2002].

Las características de la distribución de la cerámica producida pueden corresponder al grado de accesibilidad a los artefactos cerámicos, las vías de comunicación, y las estrategias de comercialización de los productos.

A partir de que se tienen los objetos terminados mediante las fases de producción y los sistemas de organización, el artesano busca los métodos más adecuados de distribución. En esta comunidad su distribución es pocas veces interregional, más que nada la comercialización es fuera de la comunidad a través de un intermediario que se dedica a la reventa.

En el interior de esta sociedad hay algunas modalidades de intercambio, una de ellas es a través de la centralización de la producción y redistribución de los valores de uso específicos requeridos para la satisfacción de necesidades subsistenciales concretas.

Pero no existe un intercambio de cerámica bien estipulado a nivel interno en la comunidad, éste sólo se da bajo ciertas condiciones como son la especialización en determinado tipo de piezas que elaboran pocos alfareros.

La demanda de los productos ha crecido en esta población pese a que las piezas son cotizadas en altos precios ya que se les puede dar un uso diferente al que se les tiene destinado.

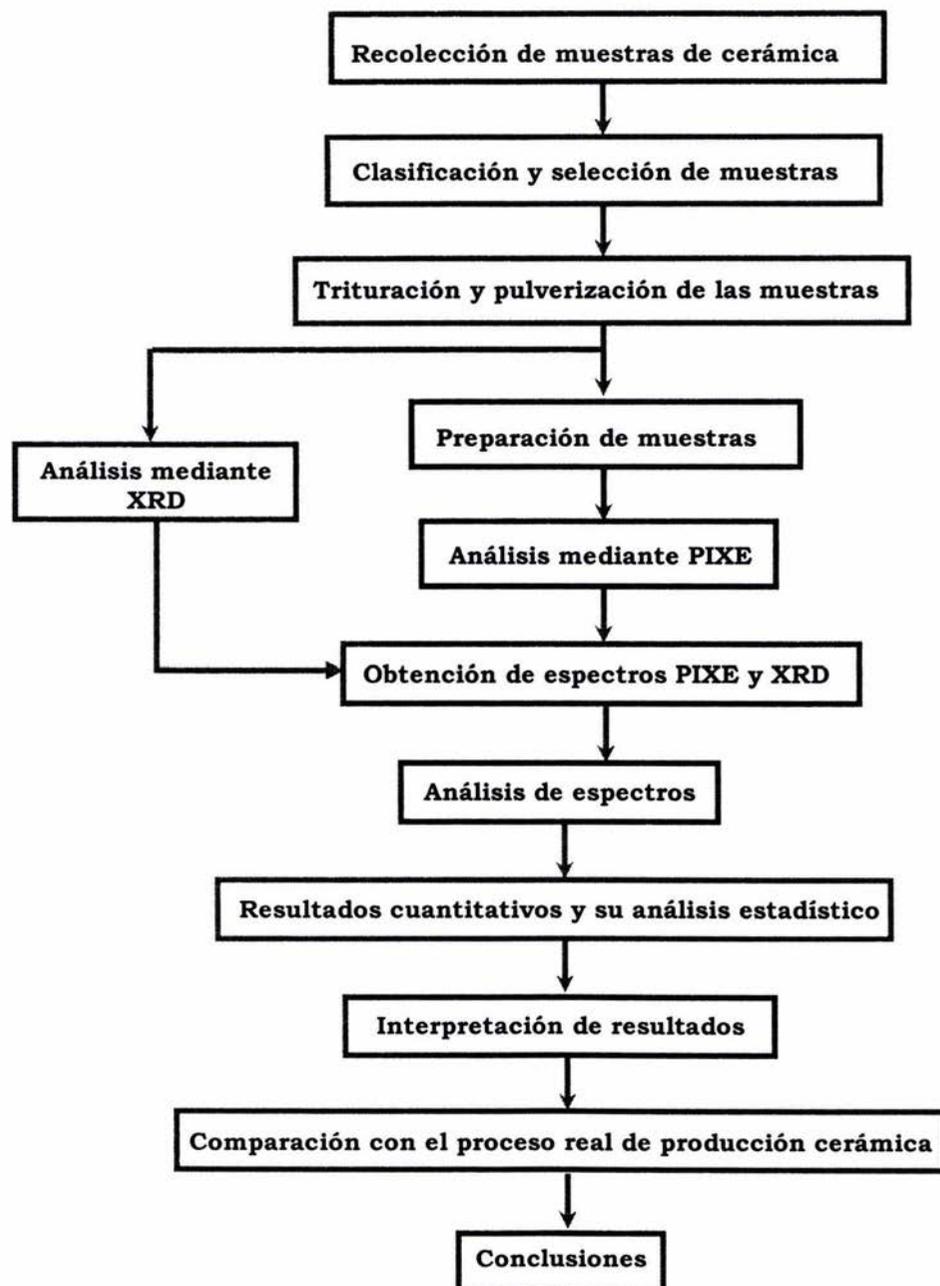
A fin de cuentas, la distribución de la cerámica responde distintos factores entre los que se incluyen los métodos de manufactura, la especialización, los mecanismos de comercialización, la eficacia de los medios de transporte y vías de comunicación, así como la demanda de los productos cerámicos.

2.2 Metodología de análisis y muestreo

Tal y como se mencionó previamente, para establecer un esquema general de caracterización de la cerámica, se trabajó con piezas y materiales de una zona con tradición alfarera actual, como lo es la localidad de Santa María Tavehua en el estado de Oaxaca, de donde se obtuvo la información para poder realizar el estudio de los alcances, las implicaciones e interpretaciones de la metodología PIXE-XRD en cuanto a usos de arcillas, técnicas de fabricación y procesos de producción dentro de la población alfarera, productos terminados y su distribución por comercio o intercambio.

Así, se desea establecer en este estudio hasta que punto esta metodología permite inferir información relevante sobre las fuentes de arcilla usadas y puede distinguir entre talleres de un mismo centro de producción. Con ello se plantea el refinamiento de la metodología de análisis examinando las variaciones de composición en una pieza de cerámica completa, en una colección idéntica de un mismo productor y en una serie de piezas de un grupo de productores de la misma región.

La metodología de análisis experimental es la siguiente:



♦ **Recolección de muestras de cerámica**

Las muestras de cerámica y arcillas recolectadas se describen en la tabla 2, mismas que se obtuvieron tomando en cuenta su representatividad dentro de la comunidad alfarera.

Tabla 2
Descripción de las muestras

No. Muestra	Descripción	Taller de fabricación
1	Pza. sin pintar y sin cocer	Eulogio Martinez
2a	Pzas. cocidas y pintadas	Reyna Salvador
2b	Pzas. cocidas y pintadas	Reyna Salvador
3	Barro o tierra azul	Fam. Luna Santiago
4	Desgrasante o tierra azul	Fam. Luna Santiago
5	Pza. cocida y pintada	Fam. Luna Santiago
6	Pza. cocida y pintada	Hilda Garcia
7	Pza. cocida y pintada	Fam. Pérez Sandoval
8	Pza. cocida y pintada	Sra. Ignacia Fernández
9	Pza. cocida y pintada	Viviana Castro
10	Pza. cocida y pintada	Maria Martinez
11a	Pza. cocida y pintada	Fam. Martinez Jiménez
11b	Pza. cocida y pintada	Fam. Martinez Jiménez
12	Pza. cocida y pintada	Fam. Dominguez Garcia
13	Pza. cocida y pintada	Adriana Salvador
14	Pza. cocida y pintada	Leonides Sandoval
15	Cerám. Con defecto de fabricación (explosión)	Victoria Martinez
17	Pza.cerám.cocida y pintada	Graciela Juárez
18a	Pza.cerám.cocida y pintada	Celia Garcia
18b	Pza.cerám.cocida y pintada	Celia Garcia
19	Pza. cocida y pintada	Maria Martinez
20	Tierra roja para pintar	Fam. Pérez Sandoval
21	Tierra roja	Banco arcilla de a un lado carretera
22	Muestra de arcilla a 60 cms	Banco de arcilla 2
23	Muestra color rojo a 97cms	Banco material rojo (yeso)
24	Muestra choyech gona 70 cms	Banco arcilla de a un lado carretera
25	Tierra color rojo	Banco material rojo
26	Tierra fina	Tierra fina o colorada
27	Arcilla que no sirve para cerámica	Banco choyech gona
35	Tierra roja para pintar	Banco material rojo

✦ Clasificación y selección de muestras

Se trabajó en total con 91 muestras, tomando de 2 a 3 muestras de distintas partes o lados de la misma pieza de cerámica y de los bancos de arcilla, teniendo en cuenta que en total son 20 piezas y 11 arcillas diferentes (ver tabla 2). Estas proceden del muestreo realizado por el grupo de arqueólogos en la comunidad de Santa María Tavehua. Las muestras se analizaron de 3 formas diferentes mediante la técnica PIXE con el fin de evaluar las variaciones en su composición:

1. Por tipo de arcilla

- ✦ Arcillas
- ✦ Desgrasantes
- ✦ Tierra roja para pintar
- ✦ Cerámica previa a la cocción
- ✦ Cerámica después de la cocción

2. Por taller de fabricación

- ✦ Familia Martínez Jiménez
- ✦ Familia Salvador
- ✦ Familia Domínguez García
- ✦ Familia Pérez Sandoval
- ✦ Banco de material rojo

3. Por pieza individual

- ✦ Variaciones de composición en una pieza
- ✦ 3 muestras de la misma pieza

En contraste, mediante la técnica XRD sólo se analizaron 6 muestras por tipo de arcilla y cerámica de manera aleatoria, ya que los límites de detección no permiten diferencias entre muestras de una misma arcilla. No

obstante, con esta técnica es factible determinar los procesos de preparación del barro y la transformación de las arcillas hasta obtener las cerámicas.

♦ Trituración y pulverización de las muestras

Después de la recolección y separación de muestras, se procede a la trituración de las mismas mediante un mortero de ágata con pistilo (figura 2-12), tomando aproximadamente 10 gramos de la arcilla o pieza. No obstante bastan 100 mg de muestra para los análisis por cada técnica.

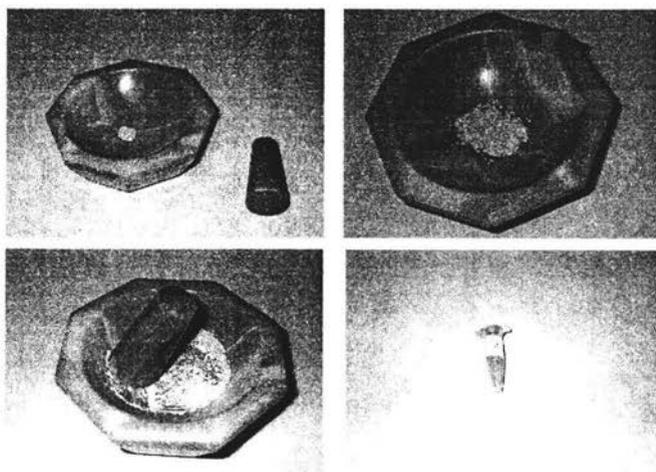


Figura 2-12. Trituración de las muestras.

Se sigue moliendo hasta obtener un polvo fino y homogéneo. La muestra pulverizada es útil para ambas técnicas: PIXE y XRD.

♦ Preparación de muestras

En el caso del análisis de muestras mediante la técnica PIXE, ya teniendo el polvo, se toman 100 mg de éste, se introducen en una empastilladora de acero inoxidable aplicando 4 toneladas /cm² de presión con una prensa

hidráulica para obtener una pastilla de 1 cm de diámetro la cual se fija junto con las demás en una placa porta muestras con cinta adhesiva para poder someterlas a la irradiación directa mediante haz externo.

En el caso de análisis mediante la técnica XRD se toman 100 mg del polvo de cada muestra aproximadamente, se pasa esa cantidad por un tamiz muy fino para eliminar las partículas no molidas y se coloca directamente en un porta muestras pequeño para ser irradiadas en el difractómetro.

♦ Irradiación mediante XRD

En la irradiación mediante XRD, la muestra en polvo que se encuentra en el porta muestras, se coloca en la cámara del difractómetro (figura 2-13) para la irradiación y se realiza la detección de las reflexiones de los rayos X en función del ángulo 2θ de cada muestra para obtener su patrón de difracción.

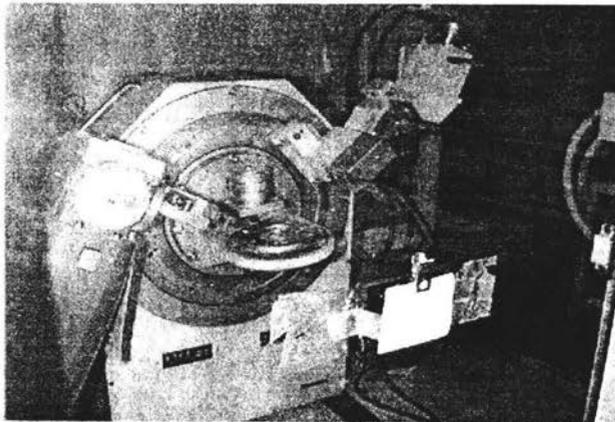


Figura 2-13. Irradiación mediante la técnica XRD.

♦ Irradiación mediante PIXE

Para la irradiación mediante PIXE, las pastillas ya adheridas en el porta muestras se colocan en un soporte vertical con movimiento en X-Y-Z y se

lleva a cabo el análisis en el laboratorio Peletrón del Instituto de Física. Con el acelerador de iones se enfoca el haz de protones de 3 MeV sobre una pastilla y se realiza la detección de los rayos X característicos de las muestras para obtener su espectro respectivo, tal como se muestra en la figura 2-14.

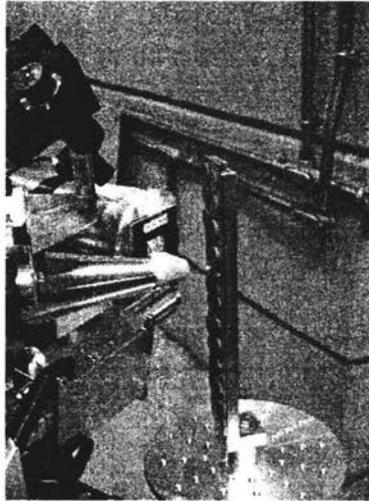


Figura 2-14. Irradiación mediante la técnica PIXE.

♦ Obtención de espectros PIXE y XRD

La adquisición de un espectro de RX consiste en recoger durante un determinado tiempo, normalmente del orden de minutos, los fotones de RX que proceden de la muestra, clasificándolos según su energía.

Un espectro de dispersión de energías se presenta usualmente como un histograma en donde el eje horizontal son unidades de energía, en keV, y el eje vertical número de cuentas o intensidad, que corresponde al mismo de eventos de la energía correspondiente.

La energía de las diferentes señales tiene un valor determinado para cada elemento, por ejemplo, a la $K\alpha$ del Fe le corresponde 6.4 keV, se forma un

pico en la posición de cada una de las señales. La anchura de los picos a mitad de su altura dan una indicación de la resolución del detector que será tanto mejor cuanto menor sea esta anchura. La multitud de pequeños picos por encima de todo el espectro representan fluctuaciones estadísticas. Todas estas características están superpuestas a un ruido de fondo que decae lentamente de izquierda a derecha.

En los espectros obtenidos mediante la técnica PIXE se visualizan los diferentes elementos contenidos en cada muestra con sus respectivas intensidades del haz, los cuales se reciben en dos ventanas, una para determinar elementos ligeros con detector de silicio (figura 2-15) y el otro para los pesados y trazas con detector de germanio (figura 2-16), el análisis dura aproximadamente 3 minutos por muestra o más dependiendo del funcionamiento del aparato y se guarda el espectro en un disco para poder analizarlo. Una vez obtenidos los espectros PIXE, se puede realizar de forma automática el análisis cualitativo, es decir, la identificación de picos empleando el Software AXIL[®] que determina las intensidades de rayos X de los elementos detectados. A partir de una comparación de las intensidades obtenidas se lleva a cabo un análisis semicuantitativo de las cerámicas y arcillas irradiadas y se determina la presencia de elementos particulares. Para el análisis cuantitativo se irradia para las mismas condiciones materiales de referencia certificados, NIST 2704 y NIST 2711, en este caso de sedimentos, para poder obtener el cálculo de la concentración de los diferentes elementos (tras determinar las eficiencias de detección de los rayos X de los elementos detectados mediante el programa PIXEINT).

En general se midieron las concentraciones de los siguientes elementos: Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Pb. Cada medición es el resultado del promedio de la irradiación de tres muestras.

FIGURA 2-15. ESPECTRO DE UNA CERÁMICA (CANAL 2)

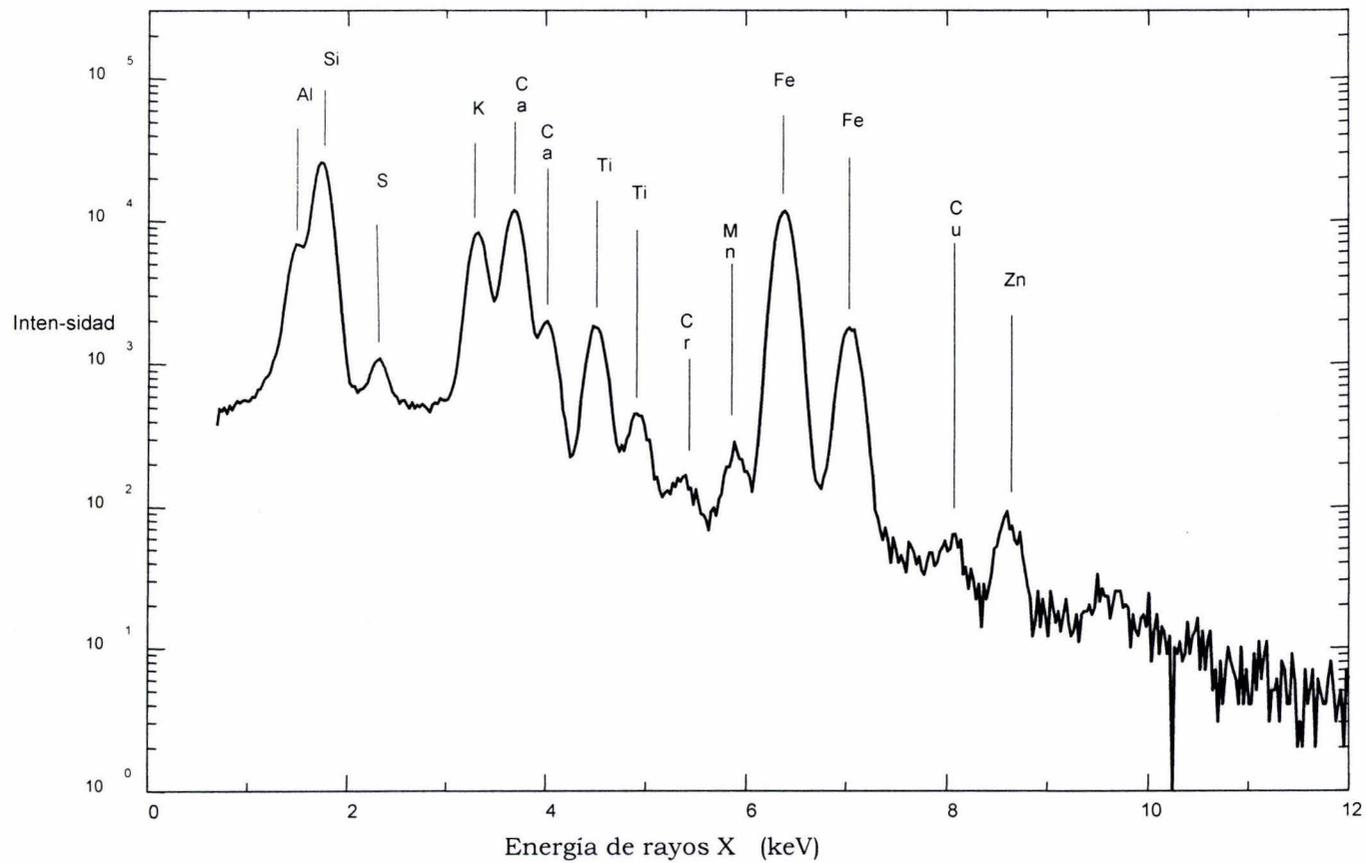
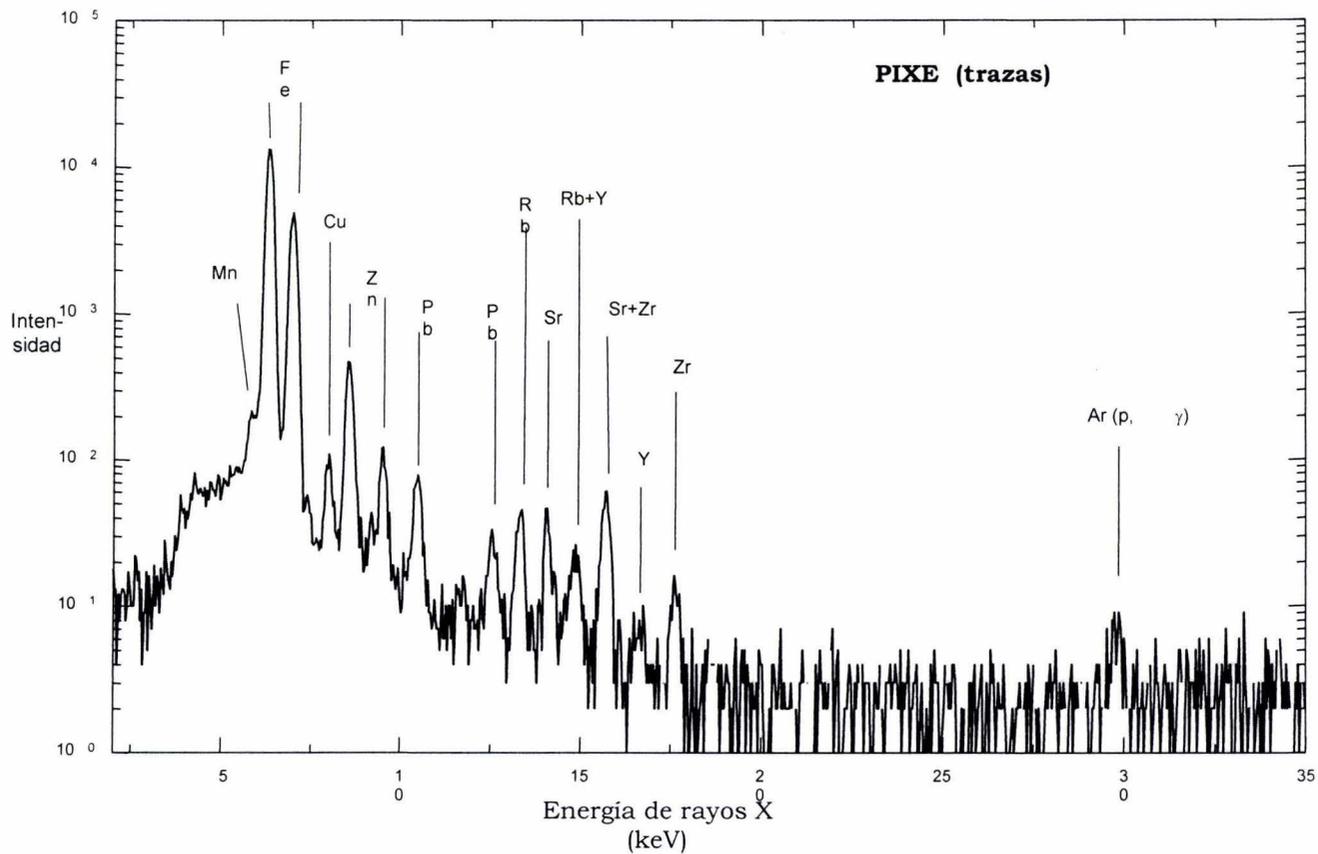


FIGURA 2-16. ESPECTRO DE UNA CERÁMICA (CANAL 4)



Por otra parte, mediante la técnica XRD se obtuvieron los patrones de difracción en un gráfico de intensidad de rayos X vs el ángulo 2θ . Esto se registra para poder analizarlo posteriormente mediante la comparación de los picos obtenidos con los picos de referencia de los minerales cristalinos conocidos e identificar así los minerales contenidos en la muestra y sus proporciones.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis mediante PIXE

Para el análisis estadístico mediante PIXE, se tabularon los elementos contenidos en las arcillas, desgrasantes, tierras rojas, piezas sin cocer y piezas cocidas (ver tabla 3). Se calcularon los valores promedios de las intensidades de los rayos X de cada elemento y sus diferencias para cada pieza. Con base en estos datos se determinaron los valores promedio para las arcillas, desgrasantes y pigmentos, barro preparado sin cocer y cerámicas. También se calcularon los valores promedio y sus desviaciones porcentuales para cada taller (ver tabla 4). Asimismo, se llevó a cabo una comparación entre los valores promedio de intensidades con respecto al tamaño de las piezas para determinar si existe alguna correlación con su composición (ver tabla 5).

Se consideró que los elementos que tenían un porcentaje de desviación mayor a 15% en sus intensidades de rayos X no son apropiados para llevar a cabo una comparación entre arcillas y cerámicas por ser ésta una variación estadísticamente significativa.

Para todas estas comparaciones se utilizan solamente las intensidades de los rayos X de los espectros ya que estas cantidades tienen una incertidumbre asociada menor a la de las concentraciones elementales por la propagación de incertidumbre involucrada en este cálculo, de esta manera aumenta la precisión.

SEPARACIÓN POR TIPO DE ARCILLA
T a b l a 3
ARCILLA

Muestra	Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
27	Promedio	0.0392	0.2934	0.0458	0.0149	0.0233	0.0071	0.5132	0.0006	0.0029	0.0108	0.0037	0.0004	0.0071	0.0104	0.0030	0.0192	0.0049
24	Promedio	0.0391	0.1975	0.0547	0.0120	0.0208	0.0085	0.6050	0.0009	0.0025	0.0112	0.0036	0.0007	0.0075	0.0097	0.0032	0.0181	0.0050
22	Promedio	0.0470	0.1694	0.0649	0.0282	0.0078	0.0076	0.5741	0.0016	0.0031	0.0163	0.0052	0.0000	0.0115	0.0369	0.0033	0.0202	0.0030
Promedio total		0.0392	0.2454	0.0503	0.0135	0.0220	0.0078	0.5591	0.0008	0.0027	0.0110	0.0037	0.0006	0.0073	0.0100	0.0031	0.0186	0.0049
Desviación total		9E-05	0.0678	0.0063	0.002	0.0018	0.0009	0.0649	0.0002	0.0003	0.0003	3E-05	0.0002	0.0003	0.0005	0.0001	0.0008	0.0001
%desviación total		0.2257	27.631	12.466	15.113	8.0052	11.866	11.604	29.815	9.6668	2.3057	0.9411	35.237	4.1459	4.7823	4.0745	4.4197	2.6074

DESGRASANTE

Muestra	Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
4	Promedio	0.0357	0.0733	0.0806	0.0035	0.0155	0.0086	0.7197	0.0051	0.0040	0.0135	0.0034	0.0000	0.0132	0.0026	0.0047	0.0124	0.0041
3	Promedio	0.0338	0.0769	0.0801	0.0132	0.0136	0.0097	0.7155	0.0054	0.0031	0.0101	0.0031	0.0000	0.0123	0.0037	0.0047	0.0115	0.0033
Promedio total		0.0347	0.0751	0.0804	0.0084	0.0146	0.0092	0.7176	0.0053	0.0036	0.0118	0.0032	0.0000	0.0128	0.0032	0.0047	0.0119	0.0037
Desviación total		0.0013	0.0025	0.0004	0.0068	0.0014	0.0008	0.003	0.0002	0.0007	0.0024	0.0002	0.0000	0.0006	0.0008	4E-05	0.0007	0.0006
%desviación total		3.8709	3.3589	0.4725	81.791	9.3846	8.4325	0.4164	3.7642	18.47	20.334	5.1983	0.0000	4.6264	24.839	0.884	5.4638	16.801

TIERRA ROJA PARA PINTAR

Muestra	Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
35	Promedio	0.0419	0.0953	0.0986	0.0082	0.016	0.0066	0.6728	0.0054	0.0028	0.0139	0.0038	0.0000	0.0128	0.0047	0.0057	0.0103	0.0013
26	Promedio	0.04	0.0721	0.0952	0.0047	0.0166	0.0133	0.6951	0.003	0.0036	0.0131	0.0036	0.0002	0.0141	0.0035	0.0049	0.0119	0.0049
25	Promedio	0.0355	0.1101	0.0869	0.0058	0.015	0.0115	0.6743	0.0041	0.0106	0.0105	0.0037	0.0004	0.0128	0.0019	0.0041	0.0102	0.0026
23	Promedio	0.0374	0.0746	0.0554	0.0024	0.0106	0.0068	0.7692	0.004	0.0038	0.0084	0.0033	0.0002	0.0112	0.0007	0.0025	0.0067	0.003
21	Promedio	0.0392	0.1579	0.0461	0.0115	0.0248	0.0088	0.6526	0.0025	0.0023	0.0115	0.0033	0.0000	0.0068	0.0092	0.0025	0.0163	0.0049
20	Promedio	0.0393	0.0823	0.0597	0.0025	0.0126	0.0071	0.7504	0.0044	0.0045	0.0069	0.0036	0.0000	0.011	0.0008	0.0037	0.008	0.0033
16	Promedio	0.0377	0.0697	0.0935	0.0031	0.0142	0.0122	0.7075	0.0042	0.0041	0.0128	0.0036	0.0000	0.0136	0.0033	0.0047	0.01	0.0059
Promedio total		0.0387	0.0946	0.0765	0.0054	0.0157	0.0094	0.7031	0.0039	0.0045	0.0110	0.0036	0.0001	0.0118	0.0035	0.0040	0.0105	0.0037
Desviación total		0.0021	0.0314	0.0219	0.0034	0.0045	0.0028	0.0428	0.001	0.0028	0.0026	0.0002	0.0002	0.0025	0.0029	0.0012	0.0031	0.0016
%desviación total		5.4037	33.23	28.672	61.978	28.917	29.932	6.085	24.157	61.452	23.312	5.4631	139.35	21.008	85.228	30.123	29.218	42.92

T a b l a 3 (c o n t .)

SIN PINTAR NI COCER

Muestra	Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
1	Promedio	0.0364	0.1051	0.0704	0.0078	0.0154	0.0099	0.6945	0.0048	0.0031	0.0128	0.0031	0.0003	0.0112	0.0005	0.0041	0.0125	0.0035
Promedio total		0.0364	0.1051	0.0704	0.0078	0.0154	0.0099	0.6945	0.0048	0.0031	0.0128	0.0031	0.0003	0.0112	0.0005	0.0041	0.0125	0.0035
Desviación total		0.0009	0.0013	0.003	0.0006	0.0002	0.0006	0.0038	0.0006	0.0003	0.0001	0.0002	0.0003	0.0001	0.0002	0.0004	0.0008	0.0002
%desviación total		2.5056	1.253	4.2284	8.103	1.4043	5.6035	0.5526	12.189	9.4991	0.9842	6.8942	87.103	1.2706	4.5324	9.2092	6.6471	7.0008

COCIDA Y PINTADA

Muestra	Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
19	Promedio	0.0362	0.1135	0.0622	0.0118	0.0169	0.01	0.6904	0.0038	0.0035	0.0128	0.0033	0.0000	0.0095	0.0052	0.0035	0.0131	0.0045
18b	Promedio	0.0373	0.1287	0.0725	0.0089	0.0155	0.0107	0.6646	0.0036	0.0034	0.0129	0.0033	0.0000	0.0104	0.0043	0.0043	0.0152	0.0044
18a	Promedio	0.0388	0.1261	0.0741	0.0086	0.0163	0.0094	0.6663	0.0034	0.0037	0.0126	0.0033	0.0000	0.0105	0.0047	0.0038	0.0137	0.0045
17	Promedio	0.0344	0.1055	0.0578	0.0097	0.015	0.0096	0.7147	0.0043	0.0046	0.0124	0.0032	0.0000	0.0098	0.0031	0.0035	0.0088	0.0036
15	Promedio	0.0354	0.0999	0.0641	0.0071	0.0153	0.0103	0.7114	0.0041	0.0033	0.0119	0.0031	0.0000	0.0106	0.0038	0.004	0.0115	0.004
14	Promedio	0.0375	0.107	0.0702	0.0064	0.0148	0.0088	0.6877	0.0044	0.0028	0.0234	0.0032	0.0000	0.0107	0.0045	0.0035	0.0109	0.0043
13	Promedio	0.0368	0.1054	0.0703	0.0066	0.0155	0.01	0.6981	0.0044	0.0032	0.014	0.0033	0.0000	0.0104	0.0042	0.0038	0.0097	0.0044
12	Promedio	0.0324	0.1051	0.058	0.0097	0.0151	0.0096	0.7113	0.0043	0.0035	0.0124	0.0031	0.0000	0.0098	0.0048	0.004	0.0127	0.0043
11b	Promedio	0.0307	0.0841	0.0665	0.0043	0.0139	0.0116	0.7244	0.0052	0.0034	0.014	0.0034	0.0000	0.0129	0.0044	0.0058	0.0123	0.0033
11a	Promedio	0.036	0.1188	0.0572	0.009	0.0115	0.0097	0.6967	0.0049	0.0026	0.0138	0.0033	0.0000	0.0093	0.0054	0.003	0.014	0.0048
10	Promedio	0.034	0.0907	0.0679	0.0082	0.0132	0.0092	0.7138	0.005	0.0032	0.0142	0.0033	0.0000	0.0121	0.0065	0.0039	0.011	0.0038
9	Promedio	0.0341	0.1016	0.0621	0.004	0.0161	0.0101	0.7095	0.0049	0.0029	0.0144	0.0034	0.0000	0.0105	0.0036	0.0038	0.0146	0.0044
8	Promedio	0.0322	0.1178	0.065	0.0113	0.0146	0.0102	0.6848	0.0046	0.0047	0.0127	0.0033	0.0000	0.0097	0.0052	0.0035	0.0151	0.0053
7	Promedio	0.0325	0.1041	0.0618	0.0138	0.0112	0.0104	0.6942	0.0045	0.0034	0.0137	0.0033	0.0000	0.0119	0.0085	0.0038	0.0194	0.0034
6	Promedio	0.0371	0.0973	0.067	0.0081	0.012	0.01	0.7055	0.0052	0.0034	0.0131	0.0037	0.0000	0.0117	0.0056	0.0037	0.0126	0.004
5	Promedio	0.0342	0.0955	0.066	0.0087	0.0152	0.009	0.7109	0.0051	0.0031	0.0131	0.0036	0.0000	0.0113	0.0045	0.0038	0.0118	0.0042
2b	Promedio	0.0351	0.0965	0.0645	0.0098	0.0123	0.0099	0.7068	0.0048	0.0033	0.0137	0.0033	0.0000	0.0102	0.0099	0.0033	0.0124	0.0042
2a	Promedio	0.0359	0.1047	0.0683	0.0082	0.014	0.0098	0.6898	0.005	0.0032	0.0186	0.0035	0.0001	0.0116	0.0063	0.0039	0.0127	0.0043
Promedio total		0.0350	0.1057	0.0653	0.0086	0.0144	0.0099	0.6989	0.0045	0.0034	0.0141	0.0033	0.0000	0.0107	0.0052	0.0038	0.0129	0.0042
Desviación total		0.0022	0.0117	0.0049	0.0024	0.0017	0.0006	0.0163	0.0005	0.0005	0.0027	0.0001	3E-05	0.001	0.0017	0.0006	0.0024	0.0005
%desviación total		6.1653	11.087	7.5059	28.449	11.735	6.4754	2.3389	11.721	15.17	19.359	4.4547	424.26	9.2381	32.268	15.08	18.471	11.435

SEPARACIÓN POR TALLER DE FABRICACIÓN

T a b l a 4

FAM. (EULOGIO, MARIA, VICTORIA) MARTINEZ JIMENEZ

Muestra	Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
19	Promedio	0.0362	0.1135	0.0622	0.0118	0.0169	0.01	0.6904	0.0038	0.0035	0.0128	0.0033	0.000	0.0095	0.0052	0.0035	0.0131	0.0045
11b	Promedio	0.0307	0.0841	0.0665	0.0043	0.0139	0.0116	0.7244	0.0052	0.0034	0.014	0.0034	0.000	0.0129	0.0044	0.0058	0.0123	0.0033
11a	Promedio	0.036	0.1188	0.0572	0.009	0.0115	0.0097	0.6967	0.0049	0.0026	0.0138	0.0033	0.000	0.0093	0.0054	0.003	0.014	0.0048
10	Promedio	0.034	0.0907	0.0679	0.0082	0.0132	0.0092	0.7138	0.005	0.0032	0.0142	0.0033	0.000	0.0121	0.0065	0.0039	0.011	0.0038
Promedio total		0.0342	0.1017	0.0635	0.0083	0.0139	0.0101	0.7063	0.0047	0.0032	0.0137	0.0033	0.000	0.011	0.0054	0.004	0.0126	0.0041
Desviación total		0.0025	0.017	0.0048	0.0031	0.0022	0.001	0.0156	0.0006	0.0004	0.0006	4E-05	0.000	0.0018	0.0009	0.0012	0.0013	0.0007
%desviación total		7.3715	16.672	7.5922	37.22	16.051	10.011	2.2111	12.965	11.698	4.5664	1.2444	0.000	16.619	16.087	30.523	10.026	17.117

(REYNA, ADRIANA) SALVADOR

Muestra	Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
13	Promedio	0.0368	0.1054	0.0703	0.0066	0.0155	0.01	0.6981	0.0044	0.0032	0.014	0.0033	0.000	0.0104	0.0042	0.0038	0.0097	0.0044
2b	Promedio	0.0351	0.0965	0.0645	0.0098	0.0123	0.0099	0.7068	0.0048	0.0033	0.0137	0.0033	0.000	0.0102	0.0099	0.0033	0.0124	0.0042
2a	Promedio	0.0359	0.1047	0.0683	0.0082	0.014	0.0098	0.6898	0.005	0.0032	0.0186	0.0035	0.0001	0.0116	0.0063	0.0039	0.0127	0.0043
Promedio total		0.0359	0.1022	0.0677	0.0082	0.014	0.0099	0.6982	0.0047	0.0032	0.0154	0.0033	5E-05	0.0107	0.0068	0.0037	0.0116	0.0043
Desviación total		0.0009	0.005	0.0029	0.0016	0.0016	0.0001	0.0085	0.0003	9E-05	0.0027	0.0001	8E-05	0.0007	0.0029	0.0004	0.0017	9E-05
%desviación total		2.4003	4.8687	4.3366	20.073	11.15	1.1971	1.214	5.987	2.6302	17.625	3.9096	173.21	6.9645	42.5	9.756	14.278	2.0688

FAM. (HILDA, CELIA) DOMINGUEZ GARCIA

Muestra	Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
18b	Promedio	0.0373	0.1287	0.0725	0.0089	0.0155	0.0107	0.6646	0.0036	0.0034	0.0129	0.0033	0.000	0.0104	0.0043	0.0043	0.0152	0.0044
18a	Promedio	0.0388	0.1261	0.0741	0.0086	0.0163	0.0094	0.6663	0.0034	0.0037	0.0126	0.0033	0.000	0.0105	0.0047	0.0038	0.0137	0.0045
12	Promedio	0.0324	0.1051	0.058	0.0097	0.0151	0.0096	0.7113	0.0043	0.0035	0.0124	0.0031	0.000	0.0098	0.0048	0.004	0.0127	0.0043
6	Promedio	0.0371	0.0973	0.067	0.0081	0.012	0.01	0.7055	0.0052	0.0034	0.0131	0.0037	0.000	0.0117	0.0056	0.0037	0.0126	0.004
Promedio total		0.0364	0.1143	0.0679	0.0088	0.0147	0.0099	0.6869	0.0041	0.0035	0.0127	0.0034	0.000	0.0106	0.0048	0.004	0.0135	0.0043
Desviación total		0.0028	0.0155	0.0073	0.0007	0.0019	0.0006	0.0249	0.0008	0.0001	0.0003	0.0002	0.000	0.0008	0.0006	0.0003	0.0012	0.0002
%desviación total		7.6379	13.561	10.721	7.6409	13.014	6.0826	3.6259	19.026	4.0694	2.3649	7.3486	0.000	7.4148	11.793	6.3337	8.9239	4.7298

FAM. PEREZ SANDOVAL

Muestra	Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
14	Promedio	0.037	0.107	0.07	0.006	0.015	0.009	0.688	0.004	0.003	0.023	0.003	0.000	0.011	0.004	0.003	0.011	0.004
7	Promedio	0.032	0.104	0.062	0.014	0.011	0.01	0.694	0.005	0.003	0.014	0.003	0.000	0.012	0.009	0.004	0.019	0.003
Promedio total		0.035	0.106	0.066	0.01	0.013	0.01	0.691	0.004	0.003	0.019	0.003	0.000	0.011	0.007	0.004	0.015	0.004
Desviación total		0.004	0.002	0.006	0.005	0.003	0.001	0.005	1E-04	4E-04	0.007	8E-05	0.000	8E-04	0.003	2E-04	0.006	6E-04
%desviación total		10.08	1.971	8.951	52.34	19.82	11.77	0.665	2.57	14.22	37	2.522	0.000	7.28	43.72	6.032	39.66	15.74

SEPARACIÓN POR TAMAÑOS

T a b l a 5

GRANDES																		
Muestra	Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
19	Promedio	0.04	0.11	0.06	0.01	0.02	0.01	0.69	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
11b	Promedio	0.03	0.08	0.07	0.00	0.01	0.01	0.72	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00
Promedio total		0.03	0.10	0.06	0.01	0.02	0.01	0.71	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
Desviación total		0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%desviación total		11.4	21.1	4.63	66	13.8	10	3.41	21.6	2.44	6.42	0.6	0.00	21.5	11.7	36.2	4.31	22.3
MEDIANAS																		
Muestra	Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
11a	Promedio	0.04	0.12	0.06	0.01	0.01	0.01	0.70	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
2b	Promedio	0.04	0.10	0.06	0.01	0.01	0.01	0.71	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
2a	Promedio	0.04	0.10	0.07	0.01	0.01	0.01	0.69	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
18a	Promedio	0.04	0.13	0.07	0.01	0.02	0.01	0.67	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
6	Promedio	0.04	0.10	0.07	0.01	0.01	0.01	0.71	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
Promedio total		0.04	0.11	0.07	0.01	0.01	0.01	0.69	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
Desviación total		0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%desviación total		3.89	12.2	9.29	8.06	14.9	2.44	2.37	15.1	12.1	16.8	5.52	224	9.3	32.2	10.6	5.53	7.04
PEQUEÑAS																		
Muestra	Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
13	Promedio	0.04	0.11	0.07	0.01	0.02	0.01	0.70	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
18b	Promedio	0.04	0.13	0.07	0.01	0.02	0.01	0.66	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00
12	Promedio	0.03	0.11	0.06	0.01	0.02	0.01	0.71	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
14	Promedio	0.04	0.11	0.07	0.01	0.01	0.01	0.69	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
7	Promedio	0.03	0.10	0.06	0.01	0.01	0.01	0.69	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00
10	Promedio	0.03	0.09	0.07	0.01	0.01	0.01	0.71	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
Promedio total		0.04	0.11	0.07	0.01	0.01	0.01	0.69	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
Desviación total		0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%desviación total		6.87	11.5	8.47	30.7	12	7.46	2.58	10.1	7.79	27.3	2.46	0.00	8.34	31.7	6.65	27.4	9.46

Con base en las variaciones porcentuales medidas para cada elemento se descartaron a los elementos Br, Zr, Cu, Ni, Ti y Ca para cualquier comparación entre las piezas.

Ya que tenemos las tablas de datos con sus respectivas correcciones se procede a graficar los valores promedio de rayos X y sus variaciones para cada elemento. Las figuras 2-17, 2-18 y 2-19 muestran dichos resultados.

Asimismo, para realizar una comparación entre cerámicas se procede a evaluar los datos por medio del método de cúmulos (cluster analysis), el cual es un método estadístico de clasificación a priori de una serie de objetos o sujetos y que tiene la finalidad de buscar la optimización y que por su facilidad de categorización de grupos lo más homogéneos posibles en base a las variables observadas, se utiliza en muy diversas disciplinas.

Entonces se tabulan las variables (las diferentes muestras separadas por taller de fabricación) y mediante el programa STATISTICA (el cual calcula la similitud de la composición a través de la distancia euclídea) se obtiene el dendrograma de cerámicas agrupadas por su similitud en composición (ver figura 2-20).

De manera similar se procedió con los resultados cuantitativos derivados del programa PIXEINT (ver sección 1.2.4), obteniéndose las tablas 6, 7 y 8 de separación por tipo de arcilla, taller de fabricación y tamaño de la cerámica. Las figuras 2-21, 2-22 y 2-23 muestran dichos resultados. Del mismo modo se obtuvo otro dendrograma (ver figura 2-24) de la composición de cerámicas. En este caso se incluyeron todos los elementos, pero además se consideró el logaritmo de las concentraciones para tomar en cuenta la diferencia entre los elementos mayores, los menores y trazas.

FIGURA 2-17
ANÁLISIS POR TIPO DE ARCILLA

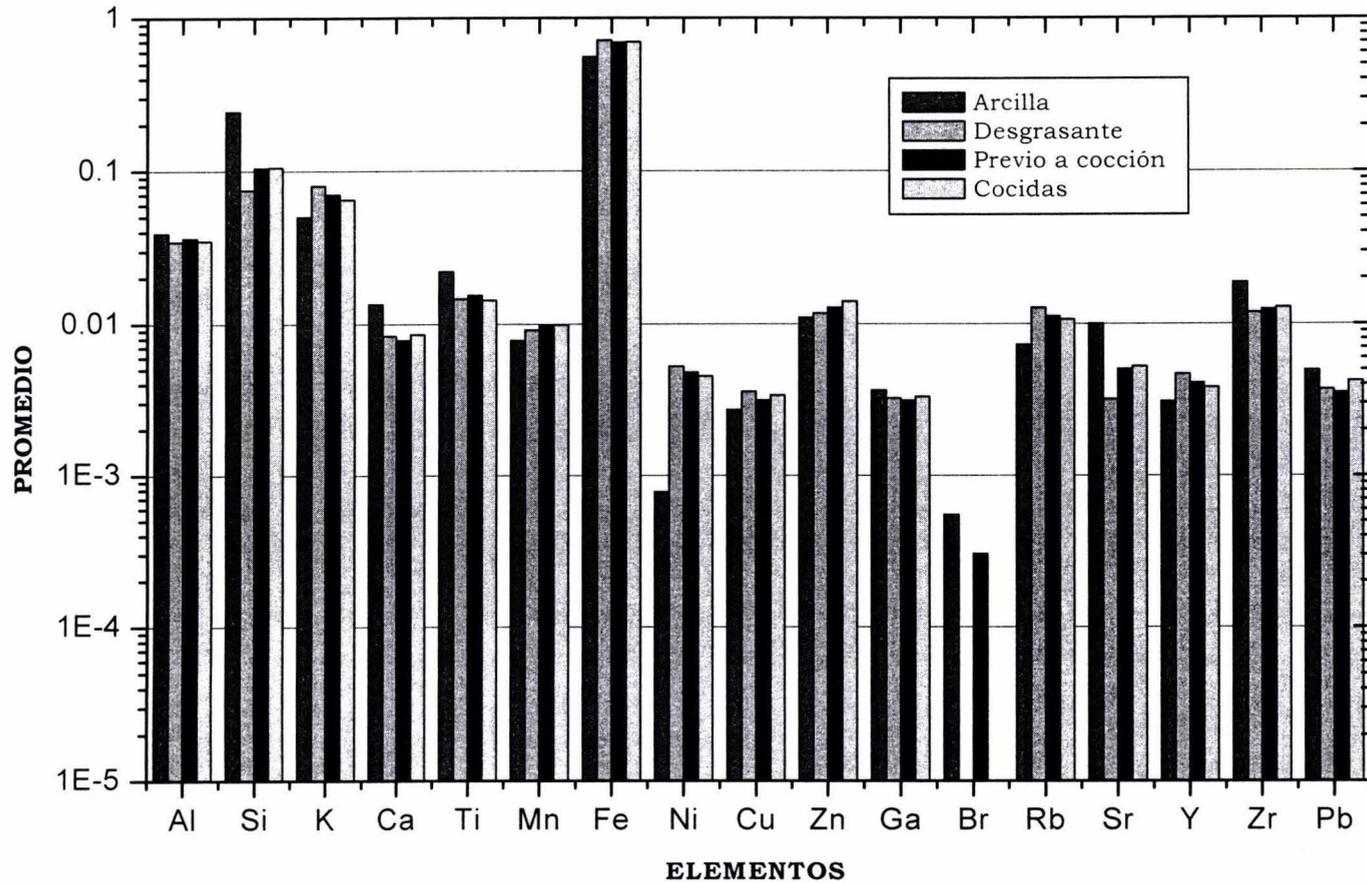


FIGURA 2-18
ANÁLISIS POR TALLER DE FABRICACIÓN

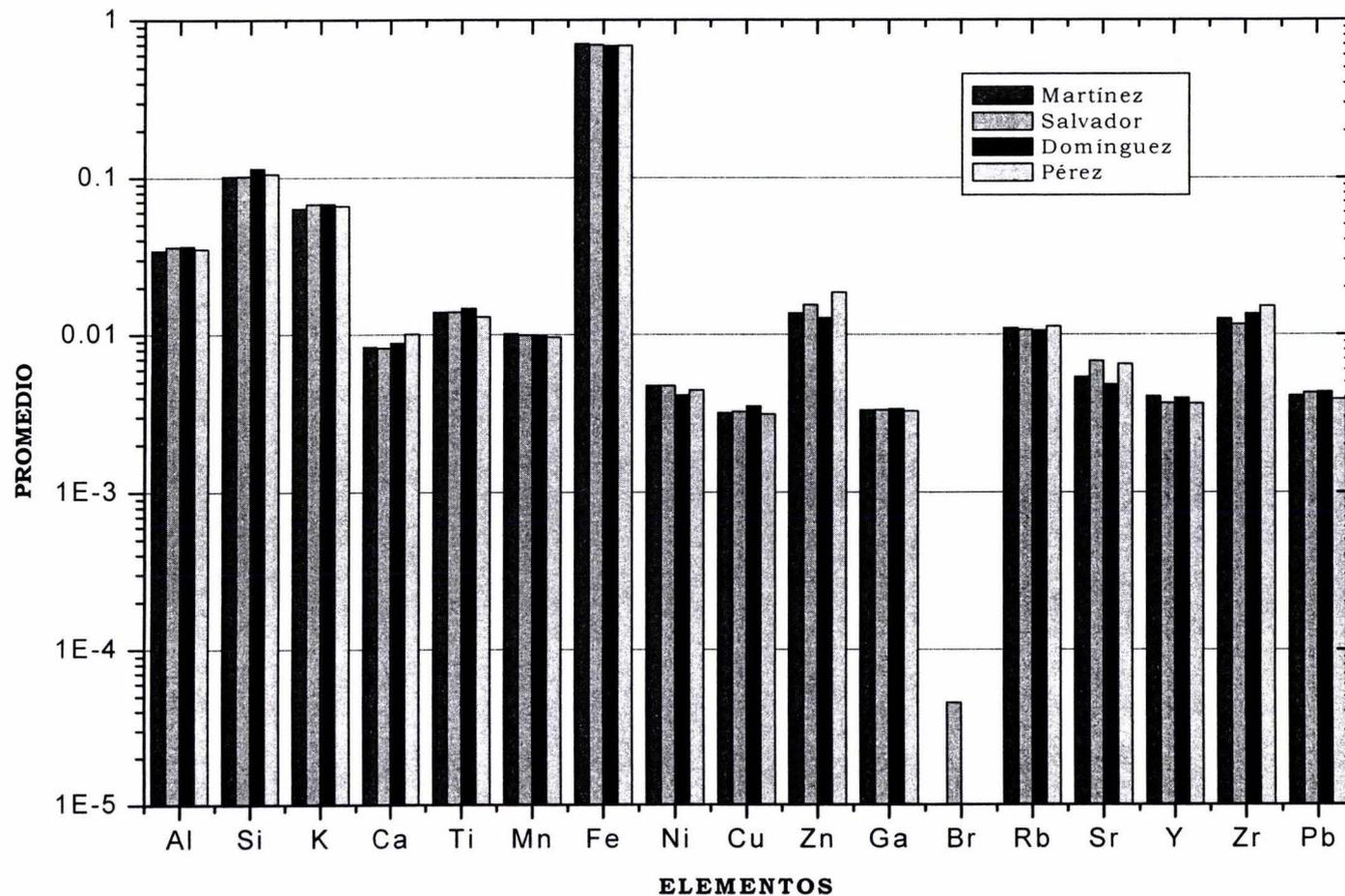


FIGURA 2-19
ANÁLISIS POR TAMAÑO EN PIEZAS COCIDAS

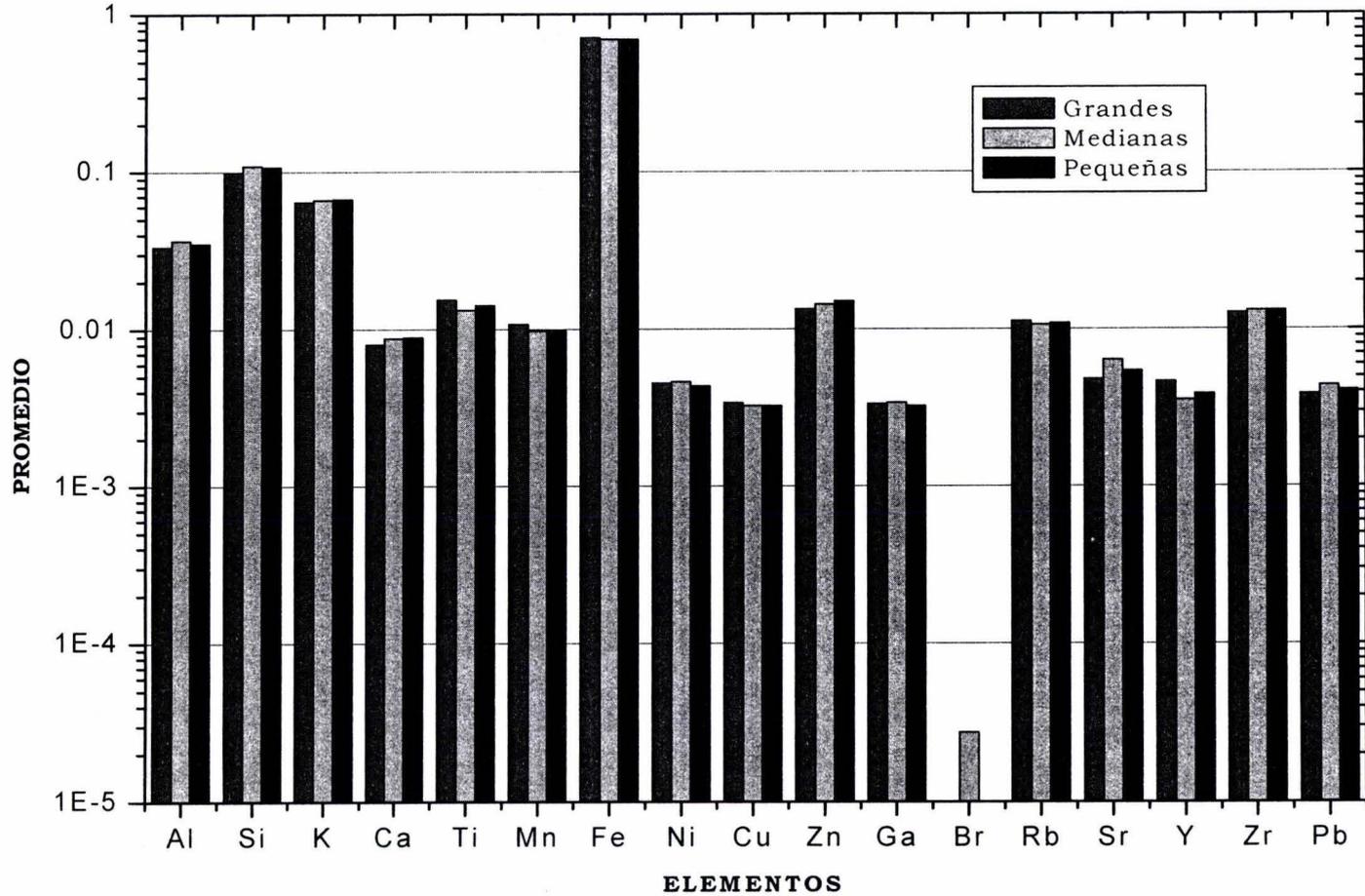
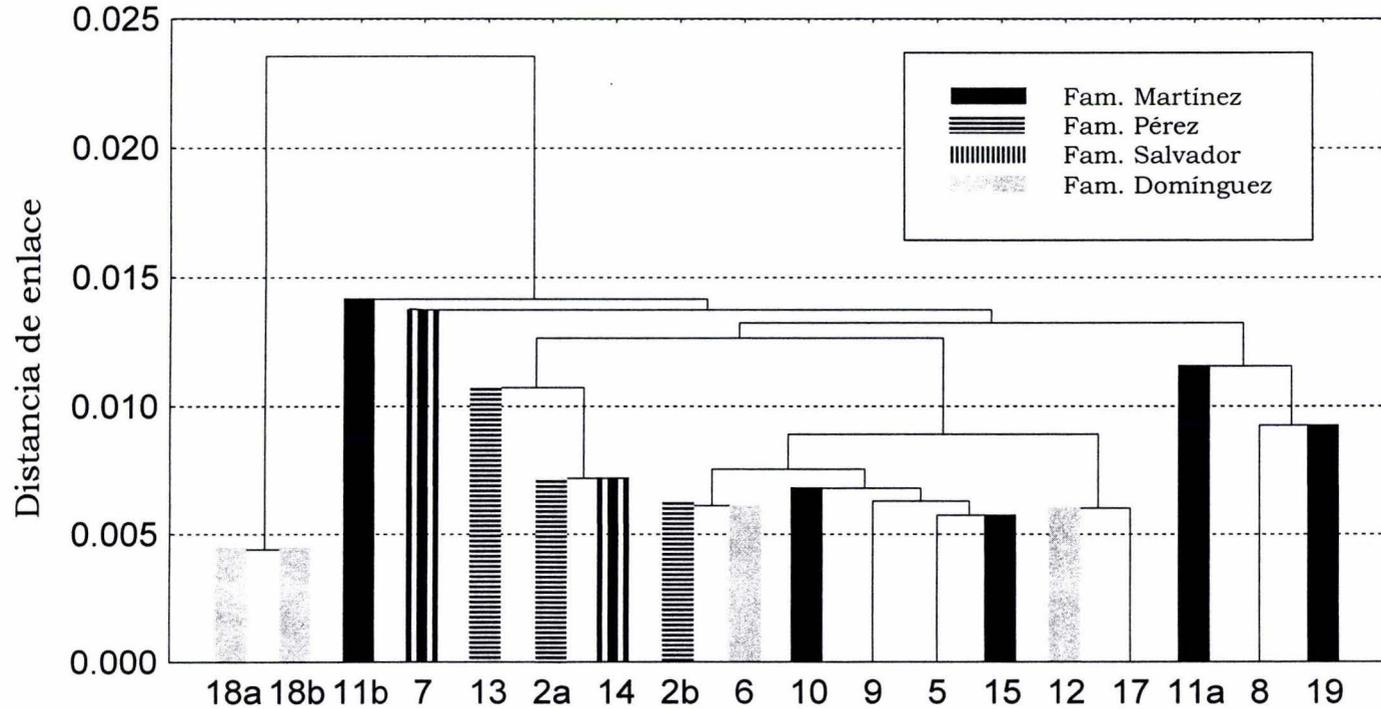


FIGURA 2-20
 Dendrograma de cerámicas
 Rayos X normalizados



T a b l a 6

SEPARACION POR TIPO DE ARCILLA

Concentraciones

ARCILLA																		
Muestra	Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
27	Promedio	5.73	38.6	1.28	0.3733	0.7349	0.0339	2.30	0.0005	0.0018	0.0049	0.0011	0.0002	0.0058	0.0100	0.0011	0.0183	0.0048
24	Promedio	7.32	36.3	1.78	0.3702	0.7817	0.0491	3.32	0.0010	0.0019	0.0066	0.0012	0.0004	0.0077	0.0114	0.0014	0.0201	0.0061
22	Promedio	8.47	35.2	2.14	0.8701	0.3135	0.0423	3.12	0.0017	0.0024	0.0090	0.0018	-	0.0114	0.0436	0.0015	0.0223	0.0035
Promedio total		6.52	37.4	1.53	0.3718	0.7583	0.0415	2.81	0.0007	0.0019	0.0058	0.0011	0.0003	0.0068	0.0107	0.0013	0.0192	0.0054
Desviacion total		1.13	1.7	0.35	0.0022	0.0331	0.0108	0.72	0.0004	0.0001	0.0012	0.0001	0.0001	0.0013	0.0010	0.0002	0.0013	0.0009
%desviacion total		17.3	4.5	23.0	0.6	4.4	26.0	25.6	48.1	4.9	20.6	7.3	48.1	19.7	9.3	15.0	6.6	17.3
DESGRASANTE																		
Muestra	Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
4	Promedio	11.61	29.7	3.95	0.1709	0.9325	0.0732	5.74	0.0086	0.0050	0.0122	0.0018	-	0.0206	0.0050	0.0031	0.0226	0.0075
3	Promedio	11.59	29.6	3.75	0.6420	0.7763	0.0804	5.73	0.0090	0.0038	0.0092	0.0017	-	0.0189	0.0066	0.0031	0.0205	0.0062
Promedio total		11.60	29.7	3.85	0.4064	0.8544	0.0768	5.73	0.0088	0.0044	0.0107	0.0018	-	0.0198	0.0058	0.0031	0.0215	0.0069
Desviacion total		0.01	0.0	0.14	0.3331	0.1104	0.0051	0.01	0.0003	0.0008	0.0021	0.0001	-	0.0012	0.0011	0.0000	0.0015	0.0009
%desviacion total		0.1	0.1	3.6	82.0	12.9	6.6	0.1	3.4	19.4	20.1	6.3	-	6.3	19.7	0.0	6.8	13.4
TIERRA ROJA PARA PINTAR																		
Muestra	Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
35	Promedio	11.39	30.5	3.87	0.3422	0.7917	0.0514	4.87	0.0076	0.0029	0.0103	0.0017	-	0.0175	0.0075	0.0032	0.0158	0.0022
26	Promedio	12.98	28.4	4.15	0.2326	0.9175	0.1080	5.62	0.0051	0.0045	0.0119	0.0019	0.0002	0.0206	0.0065	0.0033	0.0197	0.0087
25	Promedio	10.00	32.0	3.52	0.2482	0.7779	0.0832	4.76	0.0058	0.0109	0.0083	0.0018	0.0003	0.0175	0.0031	0.0023	0.0152	0.0042
23	Promedio	12.41	29.9	2.61	0.1112	0.5966	0.0556	5.92	0.0066	0.0046	0.0075	0.0018	0.0002	0.0179	0.0013	0.0017	0.0117	0.0057
21	Promedio	8.25	35.0	1.67	0.3887	0.9985	0.0511	3.85	0.0029	0.0019	0.0074	0.0013	-	0.0077	0.0125	0.0012	0.0199	0.0062
20	Promedio	12.00	30.5	2.63	0.1094	0.6601	0.0547	5.45	0.0072	0.0052	0.0059	0.0018	-	0.0161	0.0014	0.0023	0.0129	0.0059
16	Promedio	13.27	28.2	4.10	0.1410	0.8429	0.0985	5.81	0.0070	0.0050	0.0111	0.0019	-	0.0216	0.0061	0.0033	0.0166	0.0107
Promedio total		11.47	30.7	3.22	0.2248	0.7979	0.0718	5.18	0.0060	0.0050	0.0089	0.0017	0.0002	0.0170	0.0055	0.0025	0.0160	0.0062
Desviacion total		1.79	2.3	0.94	0.1114	0.1394	0.0243	0.74	0.0016	0.0029	0.0022	0.0002	0.0001	0.0045	0.0040	0.0008	0.0031	0.0028
%desviacion total		15.6	7.6	29.1	49.6	17.5	33.9	14.2	27.1	57.4	24.8	13.0	42.6	26.5	72.5	34.0	19.5	44.9

T a b l a 6 (C o n t .)

Concentraciones

SIN PINTAR NI COCER

Muestra	Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
1	Promedio	10.06	32.3	2.93	0.3112	0.7432	0.0719	4.80	0.0070	0.0033	0.0093	0.0014	0.0002	0.0146	0.0077	0.0024	0.0176	0.0056
Promedio total		10.06	32.3	2.93	0.3112	0.7432	0.0719	4.80	0.0070	0.0033	0.0093	0.0014	0.0002	0.0146	0.0077	0.0024	0.0176	0.0056
Desviacion total		0.00	0.0	0.00	0.0006	0.0002	0.0006	0.00	0.0006	0.0003	0.0001	0.0002	0.0003	0.0001	0.0002	0.0004	0.0008	0.0002
%desviacion total		2.5	1.3	4.2	8.1	1.4	5.6	0.6	12.2	9.5	1.0	6.9	87.1	1.3	4.5	9.2	6.6	7.0

COCIDA Y PINTADA

Muestra	Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
19	Promedio	9.52	33.0	2.50	0.4561	0.8167	0.0697	4.62	0.0053	0.0035	0.0092	0.0014	-	0.0127	0.0077	0.0020	0.0179	0.0066
18b	Promedio	8.87	33.8	2.70	0.3513	0.6982	0.0682	4.30	0.0049	0.0033	0.0086	0.0013	-	0.0129	0.0065	0.0022	0.0202	0.0062
18a	Promedio	9.73	33.0	2.71	0.3244	0.7660	0.0622	4.33	0.0045	0.0036	0.0087	0.0014	-	0.0125	0.0066	0.0019	0.0192	0.0068
17	Promedio	9.77	32.6	2.48	0.4062	0.7998	0.0715	4.97	0.0063	0.0046	0.0100	0.0015	-	0.0137	0.0052	0.0022	0.0133	0.0059
15	Promedio	10.07	32.1	2.69	0.3158	0.8278	0.0740	5.15	0.0065	0.0036	0.0099	0.0015	-	0.0142	0.0062	0.0024	0.0175	0.0067
14	Promedio	10.45	32.0	2.81	0.2723	0.7476	0.0638	4.88	0.0062	0.0031	0.0173	0.0015	-	0.0147	0.0073	0.0021	0.0158	0.0067
13	Promedio	9.74	32.5	2.85	0.2766	0.7976	0.0713	4.96	0.0063	0.0034	0.0105	0.0015	-	0.0137	0.0066	0.0022	0.0139	0.0068
12	Promedio	9.09	33.1	2.64	0.3932	0.8111	0.0725	5.04	0.0063	0.0037	0.0098	0.0016	-	0.0139	0.0080	0.0024	0.0189	0.0069
11b	Promedio	10.29	31.2	3.31	0.2015	0.8429	0.0993	5.77	0.0088	0.0040	0.0122	0.0018	-	0.0192	0.0080	0.0037	0.0206	0.0062
11a	Promedio	9.15	33.6	2.43	0.3459	0.5630	0.0670	4.66	0.0065	0.0026	0.0098	0.0014	-	0.0118	0.0082	0.0017	0.0192	0.0076
10	Promedio	10.41	31.6	3.05	0.3748	0.7045	0.0762	5.30	0.0077	0.0037	0.0122	0.0016	-	0.0171	0.0108	0.0024	0.0181	0.0066
9	Promedio	9.78	32.6	2.63	0.1725	0.8009	0.0716	4.98	0.0069	0.0031	0.0110	0.0015	-	0.0138	0.0060	0.0022	0.0217	0.0074
8	Promedio	8.47	33.9	2.57	0.4414	0.6924	0.0737	4.70	0.0063	0.0047	0.0094	0.0014	-	0.0130	0.0078	0.0021	0.0213	0.0082
7	Promedio	9.44	32.7	2.73	0.5749	0.6142	0.0760	5.04	0.0070	0.0038	0.0110	0.0016	-	0.0161	0.0136	0.0022	0.0287	0.0060
6	Promedio	10.73	31.7	2.88	0.3546	0.6060	0.0721	5.02	0.0077	0.0038	0.0106	0.0017	-	0.0154	0.0088	0.0022	0.0197	0.0068
5	Promedio	9.75	32.2	2.93	0.3816	0.8005	0.0707	5.16	0.0076	0.0034	0.0107	0.0018	-	0.0157	0.0075	0.0022	0.0186	0.0071
2b	Promedio	10.47	31.8	2.89	0.4136	0.6518	0.0759	5.09	0.0075	0.0035	0.0106	0.0016	-	0.0142	0.0158	0.0020	0.0183	0.0070
2a	Promedio	10.15	32.2	2.93	0.3480	0.7111	0.0698	4.79	0.0071	0.0035	0.0135	0.0016	0.0001	0.0160	0.0097	0.0023	0.0185	0.0068
Promedio total		9.77	32.5	2.76	0.3558	0.7362	0.0725	4.93	0.0066	0.0036	0.0108	0.0015	0.0001	0.0145	0.0084	0.0022	0.0190	0.0068
Desviacion total		0.61	0.8	0.22	0.0930	0.0851	0.0077	0.34	0.0010	0.0005	0.0021	0.0001	-	0.0018	0.0027	0.0004	0.0033	0.0006
%desviacion total		6.2	2.4	8.0	26.1	11.6	10.6	7.0	15.8	13.7	18.9	8.3	-	12.7	32.4	18.3	17.4	8.3

T a b l a 7
Concentraciones

SEPARACION POR TALLER DE FABRICACIÓN

FAM. (DULCIO, MARIA, VICTORIA) MARTINEZ JIMÉNEZ

Muestra	Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
19	Promedio	9.52	33.0	2.50	0.4561	0.8167	0.0697	4.62	0.0053	0.0035	0.0092	0.0014	-	0.0127	0.0077	0.0020	0.0179	0.0066
11b	Promedio	10.29	31.2	3.31	0.2015	0.8429	0.0993	5.77	0.0088	0.0040	0.0122	0.0018	-	0.0192	0.0080	0.0037	0.0206	0.0062
11a	Promedio	9.15	33.6	2.43	0.3459	0.5630	0.0670	4.66	0.0065	0.0026	0.0098	0.0014	-	0.0118	0.0082	0.0017	0.0192	0.0076
10	Promedio	10.41	31.6	3.05	0.3748	0.7045	0.0762	5.30	0.0077	0.0037	0.0122	0.0016	-	0.0171	0.0108	0.0024	0.0181	0.0066
Promedio total		9.84	32.3	2.82	0.3446	0.7318	0.0780	5.09	0.0071	0.0035	0.0109	0.0016	-	0.0152	0.0087	0.0025	0.0189	0.0068
Desviacion total		0.61	1.1	0.43	0.1062	0.1275	0.0147	0.55	0.0015	0.0006	0.0015	0.0002	-	0.0035	0.0014	0.0009	0.0012	0.0006
%desviacion total		6.2	3.5	15.1	30.8	17.4	18.8	10.8	21.5	16.6	14.3	10.4	-	23.3	16.3	35.7	6.5	9.2

IREYVA, ADRIANA) SALVADOR

Muestra	Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
13	Promedio	9.74	32.5	2.85	0.2766	0.7976	0.0713	4.96	0.0063	0.0034	0.0105	0.0015	-	0.0137	0.0066	0.0022	0.0139	0.0068
2b	Promedio	10.47	31.8	2.89	0.4136	0.6518	0.0759	5.09	0.0075	0.0035	0.0106	0.0016	-	0.0142	0.0158	0.0020	0.0183	0.0070
2a	Promedio	10.15	32.2	2.93	0.3480	0.7111	0.0698	4.79	0.0071	0.0035	0.0135	0.0016	0.0001	0.0160	0.0097	0.0023	0.0185	0.0068
Promedio total		10.12	32.2	2.89	0.3461	0.7202	0.0723	4.95	0.0069	0.0035	0.0115	0.0016	0.0001	0.0146	0.0107	0.0022	0.0169	0.0069
Desviacion total		0.37	0.4	0.04	0.0685	0.0733	0.0032	0.15	0.0006	0.0000	0.0017	0.0000	-	0.0012	0.0047	0.0002	0.0026	0.0001
%desviacion total		3.6	1.2	1.3	19.8	10.2	4.4	3.0	8.9	1.0	15.1	2.0	-	8.1	44.0	8.4	15.3	1.7

LAVEREDIA, CERRA) DOMINGUEZ GARCIA

Muestra	Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
18b	Promedio	8.87	33.8	2.70	0.3513	0.6982	0.0682	4.30	0.0049	0.0033	0.0086	0.0013	-	0.0129	0.0065	0.0022	0.0202	0.0062
18a	Promedio	9.73	33.0	2.71	0.3244	0.7660	0.0622	4.33	0.0045	0.0036	0.0087	0.0014	-	0.0125	0.0066	0.0019	0.0192	0.0068
12	Promedio	9.09	33.1	2.64	0.3932	0.8111	0.0725	5.04	0.0063	0.0037	0.0098	0.0016	-	0.0139	0.0080	0.0024	0.0189	0.0069
6	Promedio	10.73	31.7	2.88	0.3546	0.6060	0.0721	5.02	0.0077	0.0038	0.0106	0.0017	-	0.0154	0.0088	0.0022	0.0197	0.0068
Promedio total		9.61	32.9	2.73	0.3559	0.7203	0.0687	4.67	0.0059	0.0036	0.0094	0.0015	-	0.0137	0.0075	0.0022	0.0195	0.0067
Desviacion total		0.84	0.9	0.11	0.0283	0.0893	0.0047	0.41	0.0014	0.0002	0.0010	0.0002	-	0.0013	0.0011	0.0002	0.0006	0.0003
%desviacion total		8.7	2.7	3.9	8.0	12.4	6.9	8.8	24.2	5.5	10.1	12.0	-	9.3	15.0	8.3	2.9	4.5

FAM. PEREZ SANDOVAL

Muestra	Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
14	Promedio	10.45	32.0	2.81	0.2723	0.7476	0.0638	4.88	0.0062	0.0031	0.0173	0.0015	-	0.0147	0.0073	0.0021	0.0158	0.0067
7	Promedio	9.44	32.7	2.73	0.5749	0.6142	0.0760	5.04	0.0070	0.0038	0.0110	0.0016	-	0.0161	0.0136	0.0022	0.0287	0.0060
Promedio total		9.94	32.4	2.77	0.4236	0.6809	0.0699	4.96	0.0066	0.0035	0.0142	0.0015	-	0.0154	0.0105	0.0021	0.0222	0.0063
Desviacion total		0.71	0.5	0.05	0.2140	0.0943	0.0087	0.11	0.0006	0.0005	0.0045	0.0001	-	0.0010	0.0044	0.0001	0.0091	0.0005
%desviacion total		7.2	1.6	1.9	50.5	13.9	12.4	2.2	8.8	15.7	31.5	4.7	-	6.4	42.3	5.1	40.9	7.4

T a b l a 8
Concentraciones

SEPARACION POR TAMAÑOS

GRANDES

Muestra	Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
19	Promedio	9.52	33.0	2.50	0.4561	0.8167	0.0697	4.62	0.0053	0.0035	0.0092	0.0014	-	0.0127	0.0077	0.0020	0.0179	0.0066
11b	Promedio	10.29	31.2	3.31	0.2015	0.8429	0.0993	5.77	0.0088	0.0040	0.0122	0.0018	-	0.0192	0.0080	0.0037	0.0206	0.0062
Promedio total		9.91	32.1	2.91	0.3288	0.8298	0.0845	5.19	0.0071	0.0038	0.0107	0.0016	-	0.0160	0.0079	0.0029	0.0192	0.0064
Desviacion total		0.55	1.2	0.57	0.1801	0.0185	0.0210	0.81	0.0025	0.0003	0.0021	0.0002	-	0.0046	0.0002	0.0012	0.0019	0.0003
%desviacion total		5.5	3.9	19.7	54.8	2.2	24.8	15.7	35.1	8.8	19.4	14.8	-	28.9	2.9	41.4	9.8	5.1

MEDIANAS

Muestra	Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
11a	Promedio	9.15	33.6	2.43	0.3459	0.5630	0.0670	4.66	0.0065	0.0026	0.0098	0.0014	-	0.0118	0.0082	0.0017	0.0192	0.0076
2b	Promedio	10.47	31.8	2.89	0.4136	0.6518	0.0759	5.09	0.0075	0.0035	0.0106	0.0016	-	0.0142	0.0158	0.0020	0.0183	0.0070
2a	Promedio	10.15	32.2	2.93	0.3480	0.7111	0.0698	4.79	0.0071	0.0035	0.0135	0.0016	0.0001	0.0160	0.0097	0.0023	0.0185	0.0068
18a	Promedio	9.73	33.0	2.71	0.3244	0.7660	0.0622	4.33	0.0045	0.0036	0.0087	0.0014	-	0.0125	0.0066	0.0019	0.0192	0.0068
6	Promedio	10.73	31.7	2.88	0.3546	0.6060	0.0721	5.02	0.0077	0.0038	0.0106	0.0017	-	0.0154	0.0088	0.0022	0.0197	0.0068
Promedio total		10.05	32.4	2.77	0.3573	0.6596	0.0694	4.78	0.0066	0.0034	0.0106	0.0015	0.0001	0.0140	0.0098	0.0020	0.0190	0.0070
Desviacion total		0.63	0.8	0.20	0.0335	0.0810	0.0052	0.30	0.0013	0.0004	0.0018	0.0001	-	0.0018	0.0035	0.0002	0.0006	0.0004
%desviacion total		6.2	2.5	7.4	9.4	12.3	7.5	6.3	18.9	12.7	16.9	8.9	-	12.8	36.0	11.1	3.0	5.2

PEQUEÑAS

Muestra	Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
13	Promedio	9.74	32.5	2.85	0.2766	0.7976	0.0713	4.96	0.0063	0.0034	0.0105	0.0015	-	0.0137	0.0066	0.0022	0.0139	0.0068
18b	Promedio	8.87	33.8	2.70	0.3513	0.6982	0.0682	4.30	0.0049	0.0033	0.0086	0.0013	-	0.0129	0.0065	0.0022	0.0202	0.0062
12	Promedio	9.09	33.1	2.64	0.3932	0.8111	0.0725	5.04	0.0063	0.0037	0.0098	0.0016	-	0.0139	0.0080	0.0024	0.0189	0.0069
14	Promedio	10.45	32.0	2.81	0.2723	0.7476	0.0638	4.88	0.0062	0.0031	0.0173	0.0015	-	0.0147	0.0073	0.0021	0.0158	0.0067
7	Promedio	9.44	32.7	2.73	0.5749	0.6142	0.0760	5.04	0.0070	0.0038	0.0110	0.0016	-	0.0161	0.0136	0.0022	0.0287	0.0060
10	Promedio	10.41	31.6	3.05	0.3748	0.7045	0.0762	5.30	0.0077	0.0037	0.0122	0.0016	-	0.0171	0.0108	0.0024	0.0181	0.0066
Promedio total		9.67	32.6	2.79	0.3738	0.7289	0.0713	4.92	0.0064	0.0035	0.0116	0.0015	-	0.0147	0.0088	0.0022	0.0193	0.0065
Desviacion total		0.66	0.8	0.15	0.1105	0.0728	0.0048	0.33	0.0009	0.0003	0.0031	0.0001	-	0.0016	0.0028	0.0001	0.0051	0.0003
%desviacion total		6.8	2.4	5.2	29.6	10.0	6.7	6.8	14.6	8.1	26.6	7.0	-	10.6	32.1	5.3	26.6	5.2

FIGURA 2-21
ANÁLISIS POR TIPO DE ARCILLA (CONCENTRACIONES)

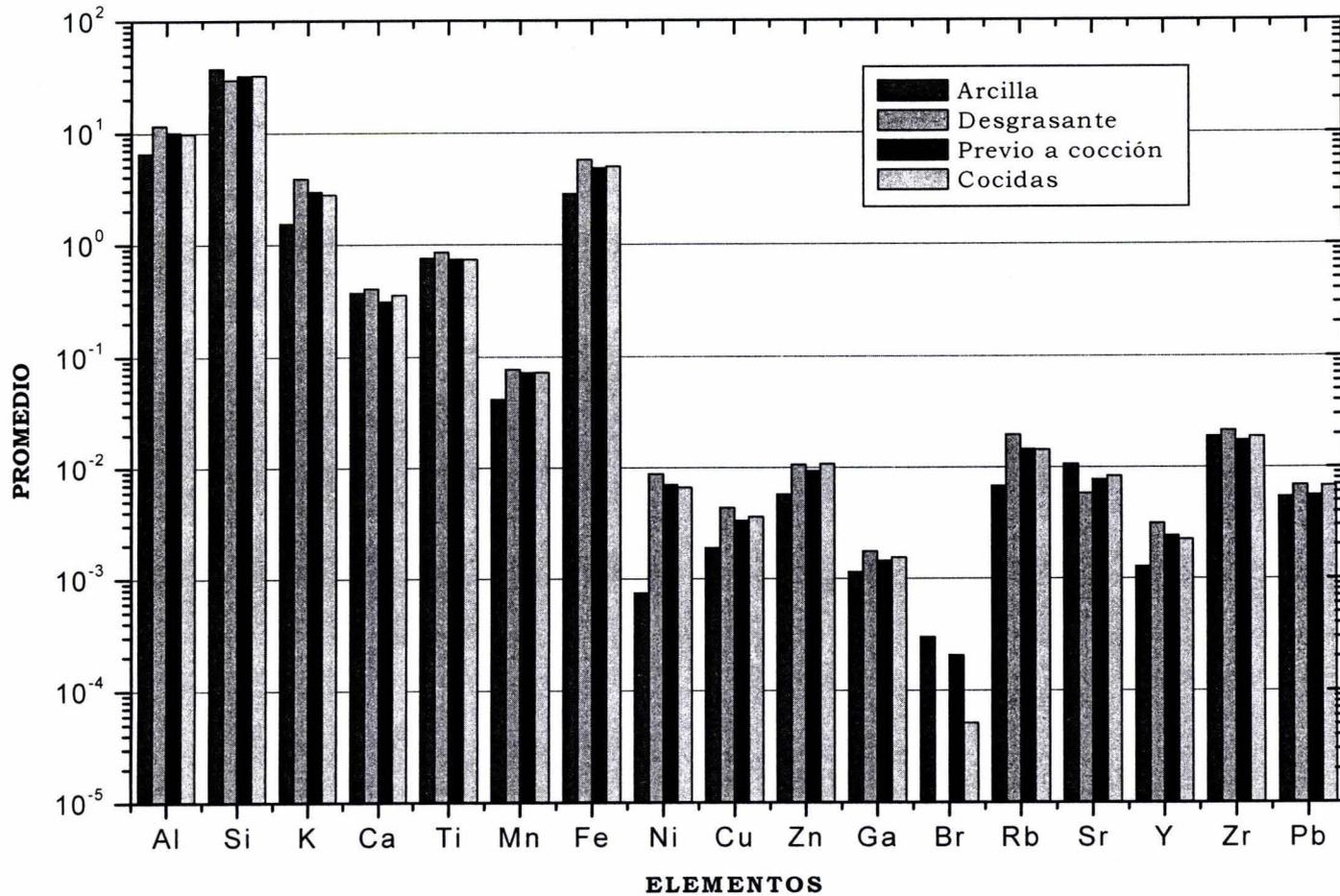


FIGURA 2-22
ANÁLISIS POR TALLER DE FABRICACIÓN (CONCENTRACIONES)

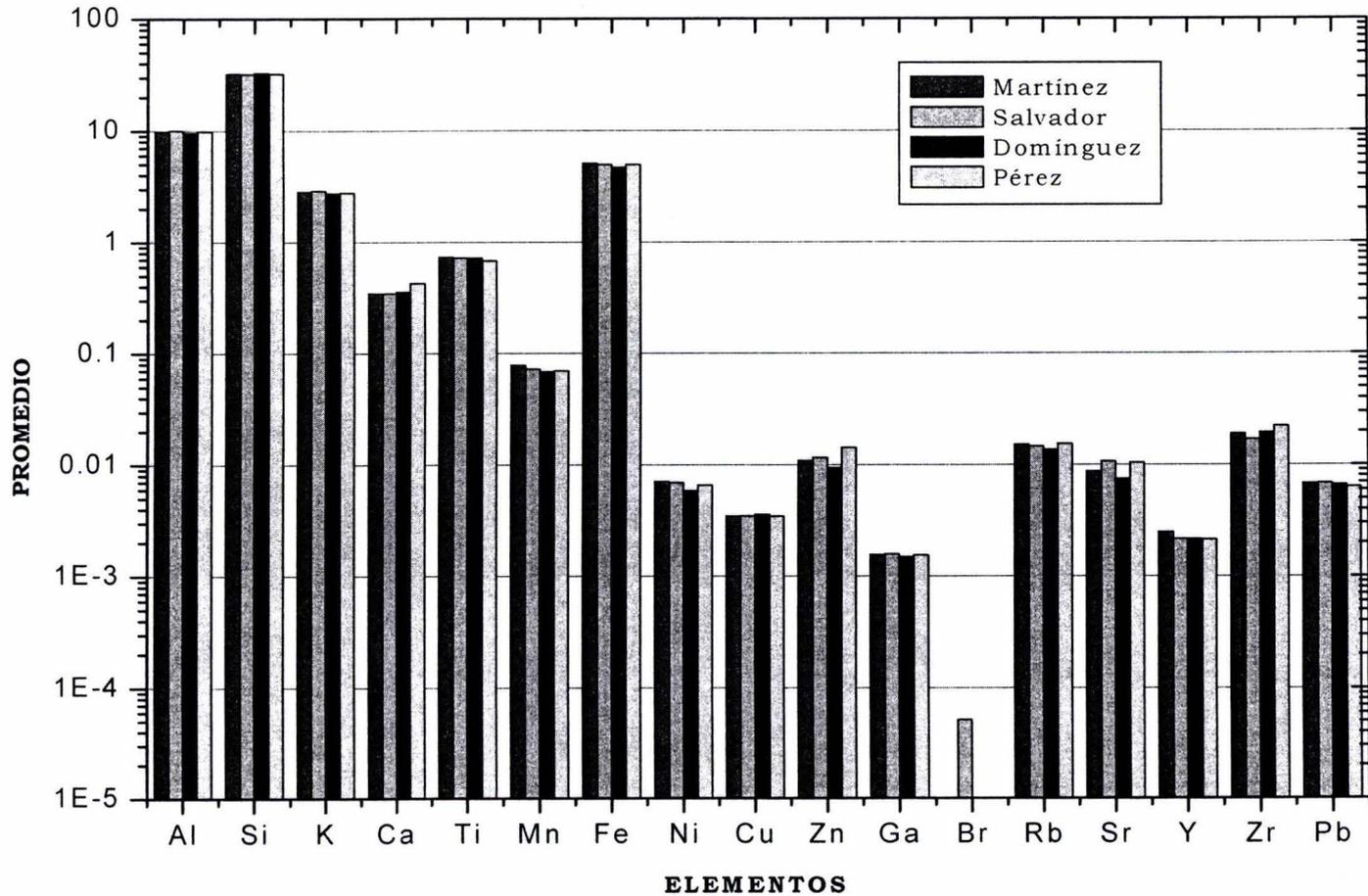


FIGURA 2-23
ANÁLISIS POR TAMAÑO (CONCENTRACIONES)

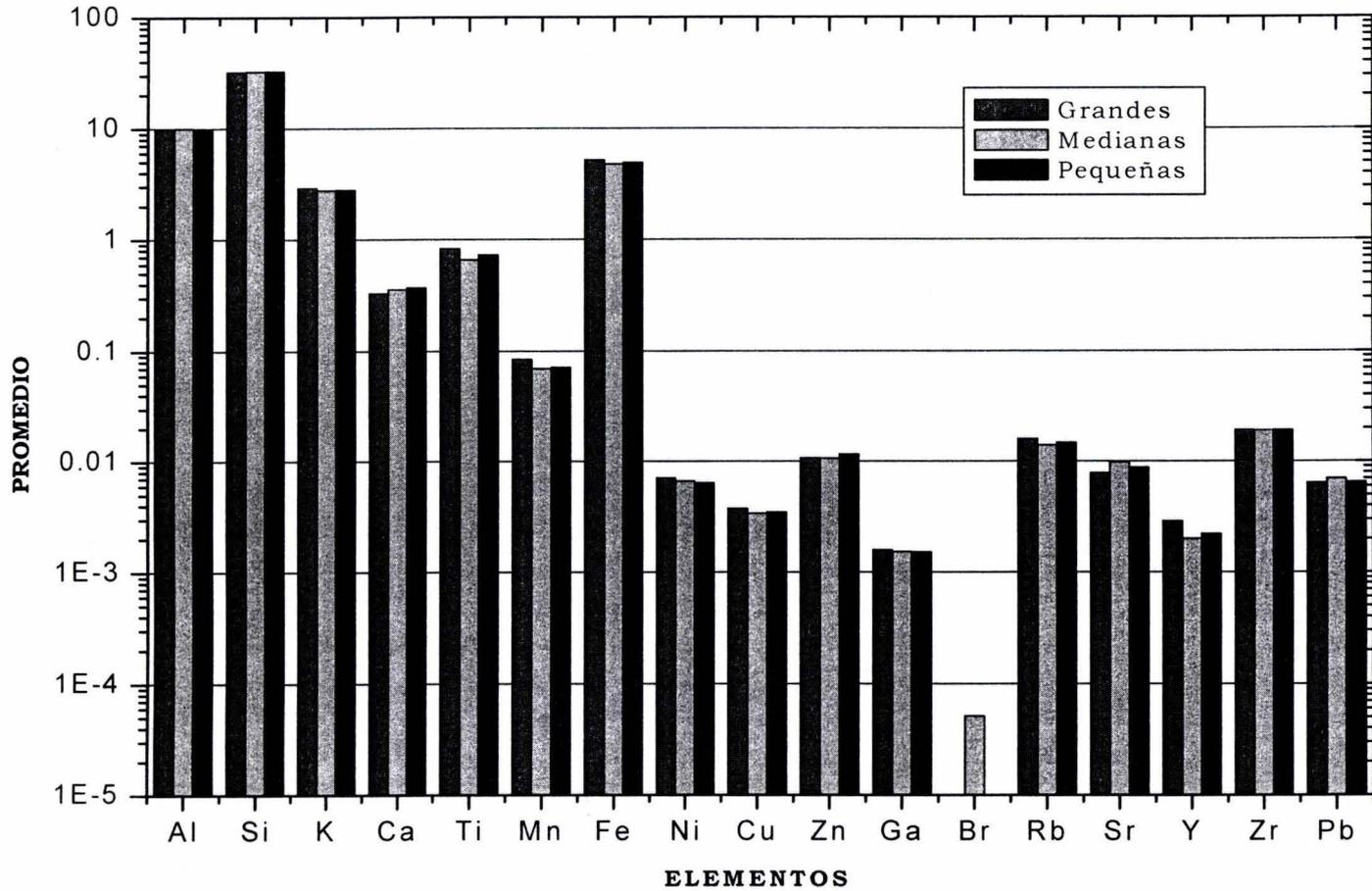
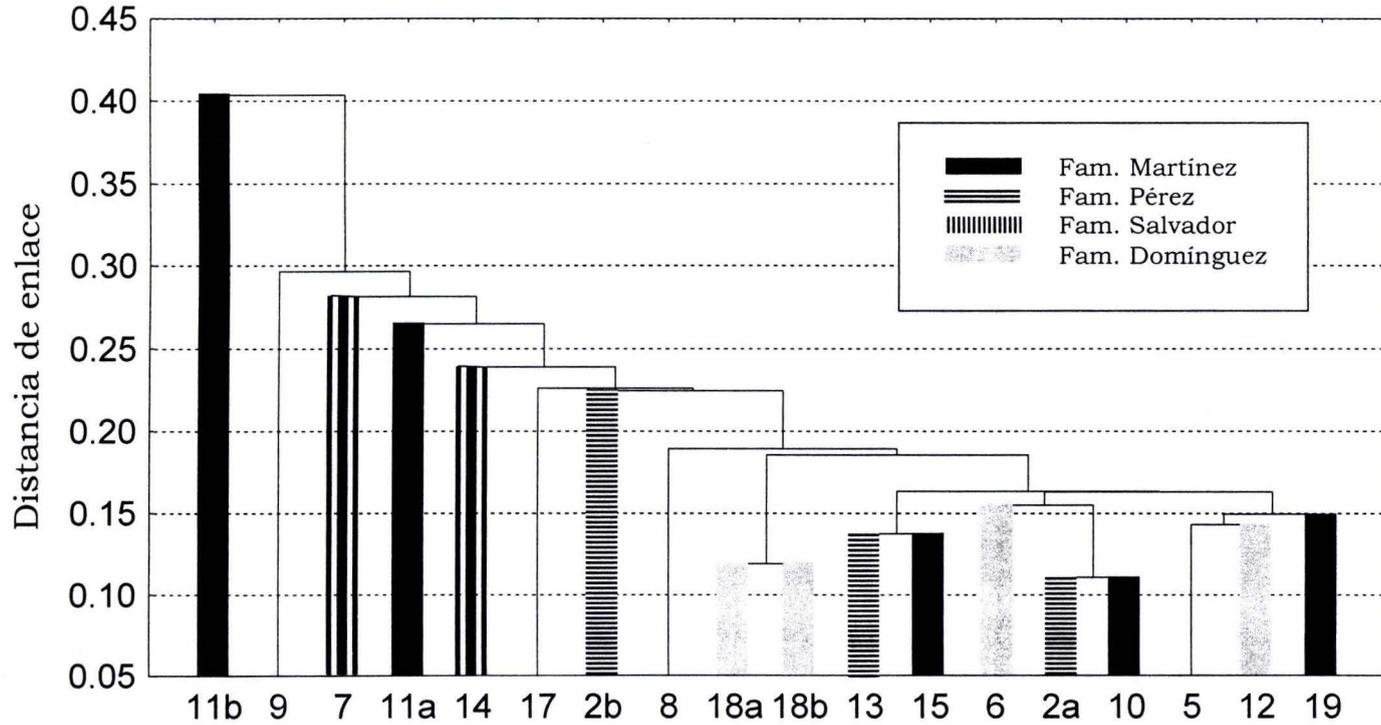


FIGURA 2-24

Dendrograma de cerámicas
Concentraciones porcentuales



En primer lugar, se observa que se obtienen resultados similares empleando rayos X normalizados y concentraciones elementales. Esto implica que para un primer análisis basta con utilizar los rayos X normalizados. Para los resultados finales se obtienen concentraciones elementales que son información que puede compararse con la obtenida por otras técnicas que determinan composición elemental. Al comparar los valores promedio por tipos de arcilla, se observa que los desgrasantes tienen una variación pequeña. Esto concuerda con las informaciones con que se cuenta pues este tipo de material sólo lo posee una familia de la población y ésta abastece a los demás talleres. Por el contrario la tierra roja y la arcilla de base tienen variaciones mayores. Esto puede deberse a que se recogen en distintas partes de la misma zona y los elementos presentes pueden hallarse en concentraciones diferentes en cada yacimiento. Al observar los valores promedio con su desviación para estas tres arcillas, es notorio que el desgrasante se asemeja más a la tierra roja que a la arcilla de base. El barro sin cocer es similar en su composición al desgrasante por lo que este último debe ser utilizado en proporciones importantes para su preparación (figuras 2-17 y 2-21).

En el caso del barro sin cocer y las cerámicas no existe una diferencia significativa (figuras 2-17 y 2-21), esto implica que la composición del barro preparado y las arcillas no cambia para la mayor parte de los elementos detectados, por lo cual sólo deben ocurrir cambios en los estados de oxidación y en la composición de elementos ligeros presentes en carbonatos y sales con temperatura de transformación baja. Lo anterior implica que es factible establecer la procedencia de una pieza cocida y determinar la arcilla utilizada en mayor proporción en este centro de producción.

Por taller de fabricación de las piezas ya terminadas (figuras 2-18 y 2-22) no se observan grandes diferencias entre elementos, sus desviaciones son

pequeñas y esto es porque probablemente cada familia aprende con el tiempo a determinar las proporciones de arcillas para elaborar sus cerámicas, y al observar las diferencias entre todas las familias juntas no existe gran variación en su composición, a pesar de que cada taller familiar pueda tener un método particular para elaborar sus piezas y en principio pueda ser diferente la proporción de materiales utilizados, no se diferencian mucho porque las arcillas se obtienen de las mismas fuentes. Si bien existen ligeros cambios, éstos se deben a los diferentes puntos de extracción de la arcilla dentro de la misma comunidad.

En cuanto al análisis por tamaños (figuras 2-19 y 2-23), las gráficas de promedios de rayos X para los elementos indican que no existen diferencias entre las piezas. Por lo que se puede decir que no se lleva a cabo una preparación especial para elaborar piezas pequeñas y grandes en esta población, tal y como se ha observado en otras regiones en estudios previos [Rosales Chávez, 2002].

A través del análisis estadístico de los rayos X normalizados y de las concentraciones promedio para cada pieza, empleando el método de cúmulos (cluster analysis), se observa que no existe una gran diferencia entre la composición de las piezas de cada taller y es notoria una semejanza entre los talleres Domínguez y Martínez y entre Salvador y Pérez pues sus piezas tienden a mezclarse o a formar grupos con una composición similar (ver figuras 2-20 y 2-24). Por lo tanto se confirma que no existe una notoria diferencia entre la composición de las cerámicas de cada taller.

Entonces, los resultados obtenidos mediante la técnica PIXE permiten establecer la variabilidad en la composición de arcillas y cerámicas, la posible distinción entre talleres y la asociación del producto terminado (piezas cerámicas) con la materia prima utilizada (arcillas y desgrasantes).

3.2 Análisis mediante XRD

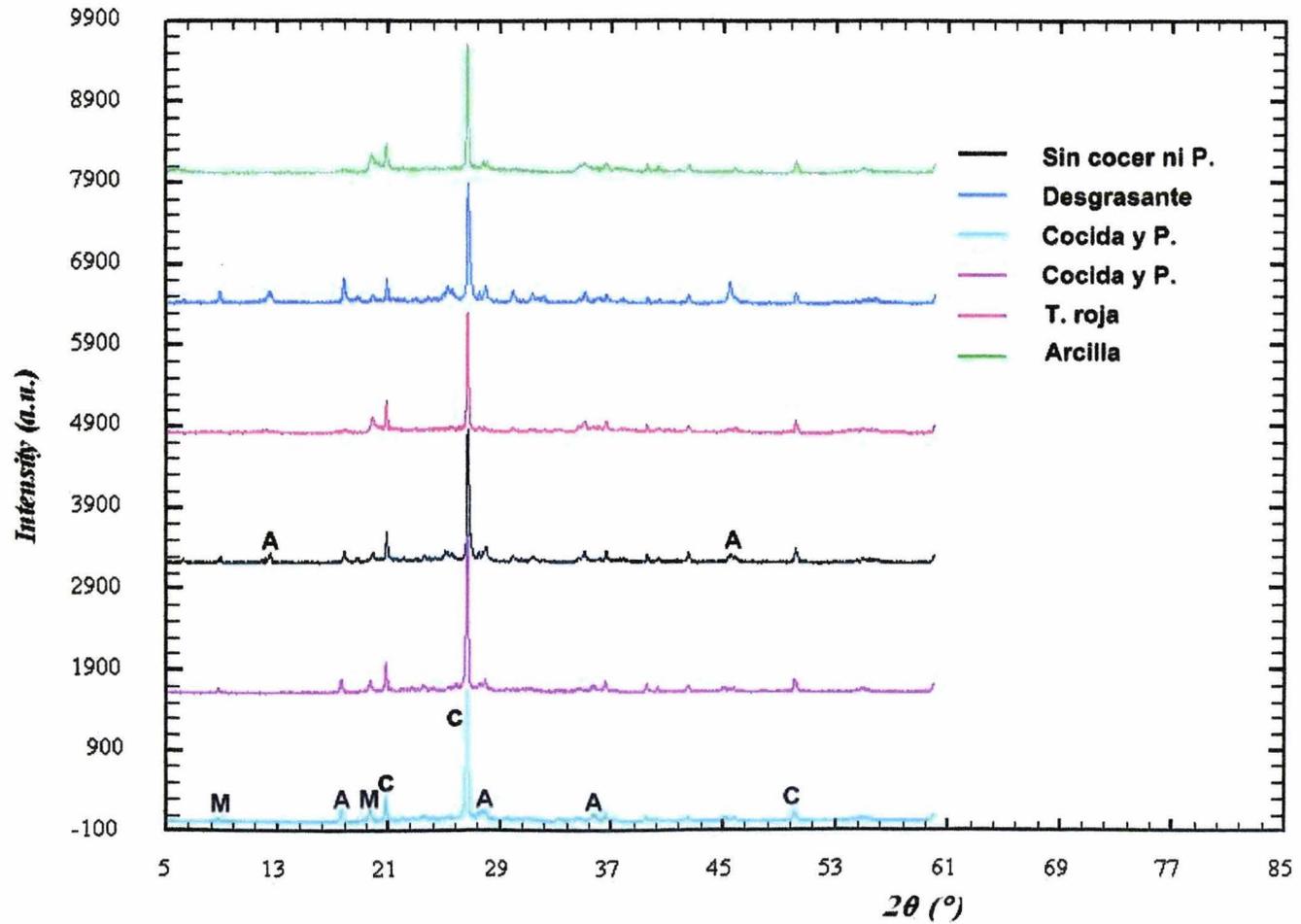
Con respecto a los resultados de XRD, se obtuvieron los difractogramas de muestras de la arcilla de base, el desgrasante, el barro sin cocer y cerámica (ver figura 2-25), seleccionados de una manera aleatoria y se realizó una comparación entre ellos.

En el análisis mediante XRD, se realizó directamente mediante el difractograma, en donde se observaron los picos o patrones de difracción de rayos X y se compararon con una base de datos con patrones de difracción de referencia de materiales cristalinos y a través de sus similitudes de intensidades de pico con las de referencia se determinaron los minerales presentes en cada muestra.

Se observaron las mismas fases cristalinas en todos los casos (ver figura 2-25). Los minerales identificados son: como fase principal el cuarzo (C), y como fases secundarias se detectaron la albita y anortita (A). También se observó la presencia como fases minoritarias de moscovita (M), que es una mica.

Al comparar los difractogramas de la arcilla de base se observa que, en contraste con el desgrasante, cuenta con Moscovita. El difractograma del desgrasante es, en efecto, similar al del barro sin cocer y a los de cerámicas, que al de la arcilla de base, por lo cual, se confirma que el desgrasante debe de utilizarse en mayor proporción que la arcilla de base en la preparación del barro.

Figura 2-25
Comparación entre Difractograma de arcillas y cerámicas



IV. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudió el proceso de producción de materiales cerámicos procedentes de una comunidad alfarera de la Sierra de Juárez, Santa María Tavehua, Oaxaca, la cual sigue métodos de producción de cerámicas tradicionales, desde la obtención de las arcillas hasta la cocción de cerámicas, pasando por la preparación del barro. Así, se llegó a determinar el tipo de arcillas utilizadas en la fabricación de cerámicas y sus procesos de transformación, así como su empleo para obtener utensilios para diversos fines (decorativo, uso doméstico de almacenaje ó cocción de alimentos).

La aplicación de métodos de caracterización por PIXE y XRD para arcillas, de barro sin cocer y cerámicas demostró que son métodos apropiados para tal fin con un costo menor al de otras técnicas de análisis y tiempos de preparación y análisis más cortos.

El análisis de las piezas mediante PIXE (Emisión de Rayos X Inducida por Partículas) puso en evidencia el potencial como una técnica que permite realizar un número importante de análisis de muestras con una alta sensibilidad y rapidez. Los resultados obtenidos demuestran que éstos son confiables y suficientemente sensibles. Un resultado importante es que es posible usar las intensidades de rayos X de los espectros PIXE para un primer análisis de este tipo de materiales y que los resultados cuantitativos concuerdan con el análisis de rayos X normalizados.

Al realizar un análisis estadístico de las arcillas y cerámicas, incluyendo varias muestras de cada pieza y arcilla, fue posible establecer valores promedios y su variación porcentual. Con base en esta información fue factible determinar los elementos relevantes para determinar semejanzas y diferencias entre las cerámicas, arcillas utilizadas y productos de cada

taller familiar. Con esta metodología es posible, por lo tanto, determinar la procedencia de los fragmentos de cerámica y asociarlos a un centro de producción. Los datos generados serán de gran utilidad para fundamentar modelos de uso de arcillas, producción y distribución cerámica en la región estudiada y en otras regiones.

La caracterización de las arcillas mediante la técnica XRD (Difracción de Rayos X), permitió determinar su composición mineralógica, a través de la identificación de fases cristalinas, con rapidez y confiabilidad.

Como la química de una cerámica está relacionada directamente a su mineralogía, es importante mencionar que los minerales identificados fueron: como fase principal el cuarzo (C), como fases secundarias se detectaron la albita y anortita (A) y como fases minoritarias la moscovita (M), que es una mica. La identificación de los minerales presentes en las arcillas de las piezas cerámicas, las características físicas de la arcilla, cantidades y asociaciones son frecuentemente importantes para determinar las fuentes de producción de mercancías no locales.

Se observó que los patrones de difracción de rayos X de las muestras analizadas no presentan variaciones apreciables en función del proceso de cocción, por lo cual no hay transformaciones de fase en los minerales en este caso. Sólo se notó que el desgrasante es la arcilla base para el barro porque posee una mayor gama de minerales.

Consecuentemente, la metodología de análisis propuesta de XRD y PIXE puede ser utilizada para caracterizar los materiales cerámicos y arcillas de otras regiones, así como para determinar modelos de procesos de producción e intercambio de cerámicas arqueológicas mediante una comparación con materiales cerámicos etnográficos. Esto confiere un

tremendo potencial en áreas geográficas del país donde existen comunidades alfareras con una producción continua o considerable.

Cabe señalar, que en la producción industrial de cerámica moderna, los estudios de caracterización son llevados a cabo por un control de calidad, cumplimiento de estándares, búsqueda y desarrollo y reproducibilidad. La metodología utilizada en este trabajo puede ser, por lo tanto, también aplicada para caracterizar materiales cerámicos industriales.

Los resultados obtenidos son importantes para poder llevar a cabo una selección apropiada de muestras para otros análisis complementarios como Microscopía Electrónica y Métodos Térmicos que son más costosos, no pueden aplicarse a un gran número de muestras y requieren más tiempo en su aplicación.

Finalmente se concluye que las técnicas PIXE y XRD son complementarias y su uso combinado puede extenderse a otros materiales y a sus procesos de producción.

REFERENCIAS:

- 1. **Amorós J. L., 1975.** "The Laue Method". Martin J. Buerger and Marisa Canut de Amorós, Academic Press, Inc., London.
- 2. **Avustinik A. I., 1983.** "Cerámica". Propiedad editorial Reverté, S. A., segunda edición. Barcelona, España.
- 3. **Barclay C. 2001.** "Scientific Analysis of Archaeological Ceramics. A Handbook of Resources". Oxbow books, Park End Place, Oxford, OXI 1HN.
- 4. **Bucio G. L., 1994.** "Cálculo de las Contribuciones a las Intensidades de los Haces de Rayos X por un Sólido Cristalino en Polvo por Técnicas Difractométricas en Oxidos Cerámicos". U.N.A.M. , México.
- 5. **Campbell J. L., 1995.** "Instrumentation, Fundaments and Quantification". In Particle- Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE), Chemical Analysis A Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications, Vol. 133, John Wiley and Sons, New York.
- 6. **Cornelius S., Hurlbut J. R., 1991.** "Manual de Mineralogía de Dana". Harvard University. Editorial Reverté, S. A. Tercera edición.
- 7. **Cullity B. D., 1978.** "Elements of X-rays Diffraction". Departament of Metallurgical Engineering and Materials Science, University of Notre Dame. Addison-Wesley Publishing Company Inc., second edition, United States.
- 8. **Chu W. K., Mayer J. W., Nicolet M. A., 1978.** "Backscattering Spectrometry", Academic Press, New York.
- 9. **Demortier G., 1997.** "Essential of PIXE & RBS for archaeological purposes; on applications of ion beam analysis techniques to arts and archeometry". Universidad de Sevilla. Sevilla.
- 10. **Du Pont Instruments, 1987.** "Thermal Analysis System. 9900. Manual de Operación". Módulo: Análisis térmico diferencial DTA. U.S.A.
- 11. **Hald P., 1986.** "Técnica de la Cerámica". Ediciones Omega, S.A. Barcelona.

- Heredia B. A., 2000.** "Estudio de huesos antiguos y modernos: morfología, estructura y aportaciones al estudio de biomateriales". Facultad de ciencias, UNAM.
- Hirst H., 1943.** "X-rays in Research and Industry". Chemical Publishing Co. Inc., N.Y.
- Hubbell J. H., Seltzer S. M., 1995.** "Tables of X-ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients 1 KeV to 20 MeV for Elements Z=1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest". National Institute of Standards and technology, NISTIR 5632.
- Johansson S. A., Campbell J.L., 1988.** "PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis". John Wiley and Sons, New York.
- Johansson S. A., 1995.** "Introduction to PIXE". in Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE), Chemical Analysis A Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications, Vol. 133, John Wiley and Sons, New York.
- Lackey L., 1982.** "The pottery of Acatlan". A cancing Mexican tradition. University of Oklahoma. U.S.A.
- Lowe G. W., 1975.** "The Early Preclassic Barra Phase of Altamira". Provo, Utah, Brigham Young University, New World Archaeological Foundation (Papers of the NWAFA, núm. 38).
- Macneish R. S., 1967.** "A Summary of the Subsistence. En: S. Byers (coord.). The Prehistory of the Tehuacán Valley". Vol. 1: Environment and Subsistence. Austin, University of Texas Press.
- Manzanilla L., Ruvalcaba S., Salamanca O. M. A., Miranda J., Canetas O. J., 1999.** "Characterization of pre-hispanic pottery from Teotihuacan, Mexico, by a combined PIXE-RBS analysis and XRD".
- Markowicz A. A., 1993.** "X-Ray Physics". Handbook of X-Ray Spectrometry Methods and Techniques, Van Grieken R. E. y Markowicz A.A. eds., Practical Spectroscopy Series, Vol. 14, Marcel Dekker, New York.
- Miranda J., Lucio de O., Santillana E. M., Lugo M., Aguilar D. L., 2001.** "Resúmenes del XL Congreso Nacional de Física". Sociedad Mexicana de Física, Monterrey, México.

- Monroy P. B. M., 2002. tesis: "Caracterización y aplicación de un dispositivo de haz externo para análisis mediante PIXE". Facultad de Ciencias. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Niederberger C., 1976. "Zohapilco. Cinco Milenios de Ocupación Humana en un Sitio Lacustre de la Cuenca de México". México, INAH (Colección Científica, 30, Arqueología).
- Norton F. H., 1982. "Cerámica para el artista alfarero". Editorial continental, S. A. De C. V. Décimo sexta impresión. Madrid, España.
- Norton F. H., 1983. "Cerámica fina. Tecnología y aplicaciones". Ediciones Omega, segunda edición. McGraw-Hill, Nueva York.
- Ortíz D. E., Lazos L., Ruvalcaba S., Bucio L., 2000. "Antropología y técnica. Interdisciplinary approach for pottery analysis of Caxonos River Basin". Oaxaca, México.
- Peisach M., Pineda C. A., Jacobson L., Loubser J. H., 1991. "Analytical study of pottery from Soutpansberg J. of radioanalytical chemistry". Articles 151.
- Pérez A. J., 1996. "Arqueometría y Caracterización de Materiales Arqueológicos". Cuadernos del Instituto Aragonés de Arqueología IV. Teruel
- Peña R. M. A., 2002. tesis: "Estudio de colágena amorfa en huesos con interés medico por Difracción de Rayos X (Método de polvo)". Universidad Nacional Autónoma de México.
- Piña Chan R., 1992. "A Guide to Mexican Arqueology". Segunda Edición. Editorial Minutiae Mexicana, S.A. de C.V. México.
- Rado P., 1988. "An introduction to the technology of pottery". Headington Hill Hall, Oxford OX3 0BW, England.
- Rahuala E., 1995. "Energy Loss". En Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis, J. R. Tesmer y M. Nastasi eds., MRS, Pittsburgh.
- Reuter W., Lurio A., Cardonne F., Ziegler J. F., 1975. "Quantitative análisis of complex targets by proton-induced X Rays". Journal of Applied Physics, Vol.46.
- Rice P. M., 1987. "Pottery Analysis a Sourcebook". University of Chicago Press. U.S.A.

1. **Romero L. A., 2003.** "Cerámica Artística y Acuarela". <http://www.xtec.es/~aromero8/hornos.htm>.
2. **Rosales Chávez I., 2002.** Tesis: "Aplicación de Técnicas Espectroscópicas a la Caracterización de Cerámicas Arqueológicas". Facultad de Química, UNAM, México D. F.
3. **Ruvalcaba S. J. L., 1993.** "Análisis Elemental Cuantitativo Mediante Técnicas Nucleares de Piezas Arqueológicas". Facultad de Ciencias. U.N.A.M. México.
4. **Ruvalcaba S. J. L., 1997.** "Analyse non destructive par faisceaux d'ions de bijoux anciens d'Amérique". Tesis de doctorado, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur.
5. **Ruvalcaba S. J. L., 1999.** "Antropología y técnica. Estudios Arqueométricos mediante la Técnica PIXE y RBS". Instituto de Física. U.N.A.M. México.
6. **Salamanca O. M. A., Ruvalcaba S. J. L., Bucio L., Manzanilla L., Miranda J., 2000.** "Ion beam analysis of pottery from Teotihuacan". México. Nuclear instruments and methods in physics.
7. **Sánchez M. E., 1988.** "La Cerámica Precolombina el Barro que los Indios hicieron Arte". Biblioteca Iberoamericana. Ediciones Anaya, S. A. Avenida Reyes Católicos, 4. 28040 Madrid, España.
8. **Skoog, Douglas A., 1994.** "Análisis instrumental". Cuarta edición. Mc Graw-Hill. México.
9. **Villegas H. M., 2002.** Tesis: "La Producción y Distribución de la Cerámica de Santa María Tav.: Un Estudio Etnoarqueológico". Escuela Nacional de Antropología de Historia. México D. F.
10. **Williams E. T., 1984.** "PIXE: Análisis with external beams: systems and applications". Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B., Vol. 3.