



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

**CARACTERIZACIÓN DE CERÁMICAS DEL SITIO ARQUEOLÓGICO DE
TEOTIHUACÁN MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE ROMPIMIENTO INDUCIDO
POR LÁSER**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS FÍSICAS

PRESENTA:
ABIGAIL TRUJILLO VÁZQUEZ

TUTOR: DR. HUGO MARTIN SOBRAL
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. JAVIER MIRANDA MARTÍN DEL CAMPO
INSTITUTO DE FÍSICA

DR. PABLO FABIAN VELÁZQUEZ BRITO
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

CIUDAD UNIVERSITARIA, SEPTIEMBRE 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Índice

Capítulo 1. Técnicas analíticas para el estudio del patrimonio cultural	3
1.1. Métodos físicos para estudios arqueológicos	4
1.2. Antecedentes del uso de LIBS en arqueología.	11
1.3. Características de los materiales cerámicos	12
1.4. Teotihuacán y su producción de cerámica	
1.4.1. Características y clasificación cronológica de la cerámica de Teotihuacán	13
1.5. Estudios por métodos físicos en cerámica de Teotihuacán	19
1.6. Objetivos	20
Capítulo 2. Fundamentos de los métodos físicos utilizados	21
2.1. Espectroscopía de Rompimiento Inducido por Láser (LIBS)	21
2.1.1. Procedimiento LIBS	24
2.1.2. Evolución del plasma inducido por láser	25
2.1.3. Estudio de la emisión óptica	27
2.2. Fundamentos de ICP-OES	27
2.2.1. Formación del plasma y emisión	27
2.3. Fundamentos de SEM-EDS/EDX	29
Capítulo 3 Caracterización de plasmas inducidos por láser	32
3.1. Concepto de plasma	32
3.1.1. Rompimiento	33
3.1.2. Ablación Láser	34
3.1.3. Profundidad de absorción	35
3.2. Caracterización de un plasma	36

3.3. Equilibrio Termodinámico Local en plasmas	39
3.3.1. Distribuciones estadísticas	40
3.4. Ecuación de Saha	41
3.5. Determinación de la temperatura electrónica	42
Capítulo 4 Técnicas experimentales	46
4.1. Muestras	46
4.2. Dispositivo experimental de LIBS	48
4.3. Mediciones con LIBS	51
4.4. Mediciones con técnicas complementarias	54
Capítulo 5. Resultados y discusión	56
5.1. Identificación y normalización de líneas de emisión	56
5.2. Composición en función de la profundidad	59
5.3 Corrección de la intensidad de las líneas de emisión	65
5.3.1. Justificación y procedimiento para la corrección de intensidades	66
5.3.2. Gráficas de intensidad corregida en función de la profundidad	72
5.4. Distribución de elementos en las diferentes superficies	75
5.5. Comparación de concentraciones relativas y distinción de pastas del mismo contexto geográfico	79
5.6. Técnicas complementarias	87
5.6.1. Caracterización local de las muestras mediante SEM- EDS	97
5.6.2. Análisis cuantitativo mediante ICP-OES y XRF	91
Capítulo 6. Conclusiones	94
Bibliografía	98

Resumen

Esta investigación consistió en el estudio de cerámica de origen prehispánico mediante espectroscopía de rompimiento inducido por láser (LIBS). Para ello se utilizaron fragmentos de cerámica localizados en el interior de la Pirámide del Sol en Teotihuacán, México.

Se estudió la composición relativa de las muestras a partir de los espectros de emisión obtenidos.

En todas las muestras se identificaron elementos tales como Si, Al, Fe, Sr, Ca, K, Ba, Na, Mg, Mn y Ti, entre otros, en diferente proporción, lo que permitió agrupar las muestras según su tipo de pasta.

Para verificar los resultados se analizaron las muestras de mayor interés en un microscopio SEM- EDX. Otras muestras fueron analizadas en un equipo ICP -OES y mediante XRF. Esto condujo a una estimación cuantitativa de la composición de las muestras.

Las mediciones de LIBS para este trabajo fueron realizadas en los siguientes laboratorios:

- Laboratorio LIBS 2. ENEA, Roma, bajo la supervisión de la Dra. Violeta Lazic.
- Laboratorio de Láseres y Sensores Ópticos del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET-UNAM) bajo la dirección del Dr. Hugo Martín Sobral.

Los estudios complementarios fueron facilitados en:

- Laboratorio de Análisis Químicos del Depto de Ingeniería Metalúrgica Fac. Química, UNAM por el Dr. Ciro Márquez (ICP-OES)

- Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química de la UNAM por el I.Q Iván Puente Lee (SEM- EDS) y Dra. Karina Jimenez Durán (Microscopía confocal)

Los resultados fueron presentados en Congreso Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIX, en Figueira da Foz, Portugal.

Agradecimientos:

Al Arq. Alejandro Sarabia, director del Programa de Conservación e Investigación en el Complejo Arquitectónico de la Pirámide del Sol (Temporada 2014) por proporcionar el acceso a las muestras cerámicas.

A la Arq. Ana Lilia Contreras Barrón por brindar información detallada sobre las mismas y su contexto.

Capítulo 1

Técnicas analíticas para el estudio del patrimonio cultural

En la segunda mitad del siglo veinte llegó a existir una crítica hacia el entendimiento entre ciencia y arqueología, debido en gran medida, al temor a la ciencia generado en el mundo de la posguerra. En la actualidad, esas posturas ya no son vigentes y las técnicas científicas han sido incorporadas ampliamente a la investigación arqueológica; muchas de ellas como parte fundamental del proceso de investigación[1].

La arqueometría se ha desarrollado con el tiempo, en función del avance de las técnicas analíticas, la instrumentación y el análisis de datos. Estos métodos dan información sobre las características e interacciones químicas, físicas o biológicas de los objetos de estudio con sus alrededores; incluyendo los efectos del clima, desastres naturales o accidentes. Cuando se carece de evidencia escrita, este conocimiento combinado con la información de fuentes históricas, permite a los investigadores determinar o establecer pistas sobre el origen, periodo de elaboración y ocasionalmente por quién fueron creados estos objetos, lo que también permite determinar su procedencia y uso[2].

Por otro lado, el patrimonio cultural también comprende las obras de arte. Muchos de los métodos analíticos usados en arqueometría también pueden ser usados para determinar el estado de preservación y las características de los materiales usados en pinturas, esculturas y monumentos, siempre y cuando dichos métodos no sean destructivos.

1.1. Métodos físicos para estudios arqueológicos

La variedad de objetos estudiados en arqueología comprende muestras de diversa índole: artefactos hechos de roca, aleaciones metálicas, cerámica, metal, vidrio, pigmentos, etc[12]. El análisis físico y químico de estos materiales puede hacerse con diferentes técnicas, dependiendo de los elementos y el rango de concentraciones de interés. Para seleccionar el método más adecuado se debe determinar si se requiere de un análisis molecular, cristalográfico o atómico, considerando la cantidad de muestra y las condiciones experimentales disponibles, así como las posibilidades de desplazar los objetos o el equipo.

Cuando la porción de la sustancia que se quiere analizar es limitada o en el caso de objetos cuya integridad se quiere preservar, es preciso usar técnicas que no requieran destruir una porción significativa de la muestra y que se apliquen directamente sobre la superficie del estudio. Si, por otro lado, el objeto de interés no se puede transportar al laboratorio o está en condiciones de difícil acceso, se necesita además que la técnica sea portátil, con el fin de hacer mediciones *in-situ* y en tiempo real.

Las muestras arqueológicas y obras de arte exigen un alto grado de delicadeza en su estudio pues se trata de objetos irremplazables. Como resultado, las técnicas analíticas móviles basadas en instrumentos que pueden ser transportados a los museos o sitios arqueológicos donde las piezas son conservadas, ofrecen grandes ventajas cuando pueden ser operados directamente sobre el objeto con nula o mínima invasividad [2]. Asimismo, la combinación de varios métodos puede proporcionar más información y reducir las complicaciones de la caracterización.

Los métodos no destructivos más recurrentes para el análisis elemental en arqueometría son probablemente los análisis por rayos X, tales como XRD y SEM-EDX/ EDS¹ o bien los estudios realizados con sincrotrones[3], haces de neutrones[4] y haces de iones como PIXE, RBS, PIGE² [5, 6].

El sincrotrón, por ejemplo, es un equipo de grandes dimensiones capaz de produ-

¹Difracción de rayos X, Microscopio electrónico de barrido con rayos X, Microsonda electrónica de barrido respectivamente.

²Emisión de rayos X inducida por partículas, Retrodispersión de Rutherford, Emisión de rayos gamma inducida por partículas

circos haces de radiación extremadamente intensos y concentrados que cubren el espectro electromagnético desde los rayos gamma hasta el infrarrojo. La radiación sincrotrón, por tanto, es usada para una amplia variedad de aplicaciones analíticas, incluyendo las arqueológicas desde 1986 [3, 7]. No obstante sus ventajas, es un equipo costoso y su uso es exclusivo de un laboratorio. Por otro lado, existen equipos de menor costo, incluso algunos que son portátiles, aunque cada uno sólo puede dar información en un rango del espectro.

La espectroscopía es la rama de la física que estudia la composición elemental o molecular de un material que está radiando, a partir de las transiciones energéticas detectadas en forma de luz a frecuencias específicas. Los ejemplos más conocidos son la espectroscopía infrarroja (IR), la ultravioleta (UV) o bien la UV-VIS-IR, colorimetría, fluorescencia de rayos X (XRF) [9, 10], espectroscopía Raman [11] o espectrometría infrarroja con transformada de Fourier

(FT-IR). Estas técnicas son no destructivas por lo cual también tienen gran aceptación en aplicaciones sobre el patrimonio cultural.

Otras técnicas para análisis elemental basadas en el mismo principio, son la espectroscopía de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado y la espectroscopía de rompimiento inducido por láser, conocidas respectivamente como ICP-OES y LIBS por sus siglas en inglés. Ambas consisten en el estudio de las transiciones electrónicas que ocurren en los átomos y iones excitados de un plasma formado a partir de la muestra. La emisión observada ocurre principalmente en el rango visible y el UV.

También existen técnicas analíticas de alta confiabilidad y precisión como ICP-MS, que utiliza espectroscopía de masas o bien ICP-MS con ablación láser donde la muestra es vaporizada mediante un pulso de alta potencia. Tanto ICP-OES e ICP-MS pueden alcanzar límites de detección muy bajos (hasta una parte por mil millones); no obstante, se requiere hacer una digestión química o disolución de una porción de muestra para analizarla en el equipo.

La Tabla 1 resume los principales métodos analíticos que pueden usarse para el estudio de materiales arqueológicos [12]:

Método analítico	Aplicaciones
Espectroscopía de emisión/absorción atómica (incluyendo LIBS)	Análisis elemental de cerámica, metal y vidrio
Espectroscopía de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES)	Análisis de elementos mayoritarios y trazas en metales y minerales
Espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS)	Análisis elemental de pigmentos, cerámica, metales, aleaciones y minerales
Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS/X)	Mapeo y análisis elemental
Espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF)	Análisis elemental pigmentos, metales, minerales
Emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE)	Elementos mayoritarios y trazas en cerámicas, pigmentos, minerales y metales
Análisis por activación con neutrones (NAA)	Elementos mayoritarios y trazas en cerámicas, pigmentos, minerales y metales. Procedencia.
Análisis de isótopos	Datación y procedencia
Espectroscopía por absorbancia/reflectancia en el UV-visible	Análisis de pigmentos inorgánicos
Espectroscopía de emisión por fluorescencia.	Análisis de pigmentos y recubrimientos
Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	Análisis de pigmentos y recubrimientos
Espectroscopía y microscopía Raman	Minerales, productos de la corrosión metálica, pigmentos orgánicos e inorgánicos
Difracción de Rayos X	Composición mineral y pigmentos
Cromatografía de gases (GC)	Análisis de compuestos orgánicos y residuos
Cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC-MS)	Componentes orgánicos como recubrimientos, barnices, etc.
Cromatografía de líquidos (HPLC)	Componentes orgánicos y residuos
Resonancia magnética nuclear	Análisis de materiales orgánicos

Tabla 1.1 Métodos analíticos para el estudio de materiales arqueológicos

Entre las técnicas mencionadas, el uso de LIBS en arqueología ha sido relativamente menos estudiado y sólo en algunos casos se cuenta con estándares que permitan hacer un estudio cuantitativo de los materiales; sin embargo, se considera que puede llegar a usarse de manera similar a las otras técnicas o como complemento, debido a que éstas presentan inconvenientes que pueden ser relevantes en ciertas aplicaciones. Por ejemplo, aunque SEM-EDS tiene la capacidad de hacer un mapeo de elementos, no puede ser

aplicada *in situ* y requiere remover una pequeña parte del objeto para analizarlo en una cámara de vacío. XRF por otro lado; es una técnica no destructiva que puede hacer multi-análisis local casi microscópico, pero que falla al detectar elementos más ligeros que el sodio. La técnica PIXE tiene excelente sensibilidad (mg/kg) y resolución sub micrométrica, pero el requisito de un acelerador limita su uso. Los límites de detección de LA-ICP-MS están entre los más bajos, lo cual es ideal para el análisis de trazas e isótopos; no obstante, su instrumentación no es transportable.

Puesto que cada técnica tiene ventajas y puntos débiles, la selección de una o varias de ellas para el estudio de muestras arqueológicas, además de la disponibilidad de las mismas, se hace con base en un problema particular, considerando si se quieren estudiar trazas o elementos mayoritarios, si la resolución es microscópica, si el objeto presenta características limitantes como heterogeneidad o corrosión, forma, necesidad de análisis *in situ*, o bien la posibilidad de muestreo.

1.2. Antecedentes del uso de LIBS en arqueología.

La espectroscopía de rompimiento inducido por láser (LIBS) es una técnica portátil para estudiar la composición química de cualquier tipo de material sin requerir preparación previa del mismo. Consiste en el uso de un láser pulsado de alta potencia para producir un plasma en la superficie de una muestra; el cual tendrá la misma composición que ésta. Luego, la emisión del plasma es separada por frecuencias con un espectrógrafo y mediante una cámara rápida ICCD se adquieren espectros de instantes definidos. Finalmente, la identificación y medición de la intensidad de las líneas de emisión, asociadas a transiciones electrónicas específicas, permite determinar qué elementos están presentes en el material.

Desde 1996 se han realizado investigaciones sobre la composición de materiales arqueológicos procedentes de diversos sitios en el mundo usando LIBS; no obstante, el interés científico en esta técnica ha sido menor que el mostrado por otras y en muchas ocasiones se le considera un método para la limpieza de piezas antes que una técnica analítica práctica. [13].

En este sentido, las limitaciones de esta técnica consisten en su potencial destructivo

ya que el pulso de láser concentrado en una superficie tiene la capacidad de provocar la ablación de una porción de sustancia, lo cual puede ser un riesgo para los objetos delicados. Por otro lado, al tratarse de un método de análisis elemental no proporciona información sobre la composición mineralógica o molecular de las muestras. De manera similar a otras técnicas espectroscópicas, LIBS se encuentra ante la problemática de encontrar estándares adecuados para caracterizar cuantitativamente las muestras inhomogéneas, con cualidades únicas o difíciles de reproducir como es el caso de muchos objetos arqueológicos.

Sin embargo, para lidiar con estos inconvenientes e investigar la aplicación y la utilidad de LIBS en esta área de estudio, la potencia del láser puede ser modificada a fin de minimizar el daño producido en la muestra, mientras que otras condiciones experimentales como la posición de la fibra, la cantidad de luz que entra al espectrógrafo y el control de la resolución temporal, pueden ser optimizadas para obtener una mayor intensidad de la señal. También puede recurrirse a una configuración de doble pulso, donde un primer láser se usa para calentar, desprender y excitar algunas partículas de la superficie y el segundo para la reexcitación de los electrones, lo cual aumenta considerablemente la intensidad de la señal y con ello los límites de detección.

Existe una amplia diversidad de objetos arqueológicos, entre ellos cerámica, pigmentos, pinturas, bronce, mármoles, aleaciones preciosas, vidrios, artefactos de piedra, entre muchos otros. Estos objetos presentan obvias diferencias físicas y químicas entre sí, y son materiales complejos que no pueden reproducirse fácilmente; por lo cual, no es posible contar con una matriz de calibración que sirva para obtener resultados cuantitativos. Para tener referencias cuantitativas, los estudios hechos con LIBS pueden complementarse con otras técnicas de laboratorio como SEM-EDS, XRF o ICP; asimismo, conviene valorar si es posible clasificar o identificar muestras por comparación, estableciendo relaciones entre la proporción de los elementos detectados.

Algunas de las ventajas que hacen de LIBS una técnica analítica útil para diversas aplicaciones, que podrían ser aprovechadas para la caracterización de objetos arqueológicos son mencionadas a continuación [14, 16]:

- Aplicación directa sobre una pequeña área de la superficie de interés.
- No se requiere preparación de la muestra.

- El dispositivo experimental puede hacerse portátil lo cual permite realizar mediciones *in situ*.
- Resolución espacial poco invasiva (ablación de microgramos o incluso nanogramos no visible a simple vista)
- Rapidez de los análisis (El muestreo puede realizarse en segundos o minutos).
- Pueden hacerse estudios estratigráficos o en función de la profundidad.
- Se pueden analizar medios conductores y no conductores.

Actualmente se considera que es factible estudiar objetos del patrimonio cultural con LIBS pues aunque implica la remoción de material de la superficie, al usar bajas energías la pérdida es mínima. Si se utilizan componentes portátiles, podrían realizarse además mediciones sin necesidad de retirar las piezas de interés de su sitio de conservación, por ejemplo un museo, un laboratorio de restauración o incluso a una excavación.

En esta sección se mencionan algunos estudios relevantes que han sido realizados anteriormente en esta materia en los últimos años.

En el estudio realizado por Anzano se utilizó LIBS para estudiar la concentración de aluminio en barro procedente de una excavación arqueológica. Para ello se molió el barro y se elaboraron curvas de calibración con concentraciones de Al del 0 al 100 % que sirvieron para determinar el contenido de Al en las muestras por interpolación. El valor de la concentración en cada muestra fue un promedio de cinco mediciones. Se observó que la presentación en polvo reduce los efectos de matriz en comparación con la aplicación directa [17].

Melessanaki en 2002 presentó un estudio de cerámica, joyería y artefactos de metal, con una antigüedad de entre tres y cuatro mil años, encontrados en excavaciones arqueológicas en Creta, Grecia. En este trabajo se confirmó el potencial de LIBS para la caracterización rápida de objetos. Se pudo identificar a los pigmentos en las cerámicas y se determinó el tipo de aleación de que estaban hechos los objetos metálicos. Las cerámicas, compuestas principalmente por aluminosilicatos, mostraron diferencias en la cantidad de Mg y Ca relacionadas con el lugar de procedencia, por otro lado la concentración de Mg, Mn, Ca, Pb, Cu y Cr dan información sobre los pigmentos utilizados[18].

En el trabajo de Lazic (2004) no se analizó cerámica pero sí diferentes materiales, encontrados bajo el mar en parques arqueológicos, como hierro, aleaciones de cobre y aleaciones preciosas, mármol y madera. La optimización de la señal espectral y en consecuencia de los límites de detección, permitió reconocer cualitativamente los materiales, por ejemplo hacer una distinción entre el mármol y las rocas calcáreas o bien detectar capas sedimentarias en hallazgos acuáticos. Por otro lado, se hizo una caracterización cuantitativa de las muestras de bronce, pues se elaboraron curvas de calibración utilizando estándares de matrices similares [19].

Fortes realizó un estudio de la composición elemental en función de la profundidad, de objetos metálicos procedentes de la península Ibérica. Se elaboraron curvas de calibración para elementos como Cu, As, Pb, Fe y Sn. y se hizo un estudio de cúmulos relacionando los elementos entre sí y calculando las distancias euclidianas entre las muestras. Al comparar As y Cu, se detectó que el contenido de As permitía distinguir objetos de la Edad de Bronce y de la Edad de Hierro lo que permitió hacer un ordenamiento cronocultural [20].

En 2005, A. J. López y su equipo estudiaron muestras de cerámica Romana procedente de España (Terra Sigillata) de entre los siglos I-V a. C. El estudio fue hecho sobre la superficie y el bulto, y comprendió un análisis de la concentración de Fe, Mg, Si, Al, Ca, y Ti en función de la profundidad (*depth profiling*). La proporción entre elementos fue distinta en bulto y superficie y la composición general mostró, de manera cualitativa, una relación con el periodo y región de producción. Para verificar estos resultados y tener una caracterización cuantitativa, se hicieron estudios complementarios con SEM-EDX que además permitieron medir el grosor del recubrimiento [21].

Otro de los estudios relevantes sobre cerámica antigua hechos con LIBS es el de Erdem et al., quienes estudiaron fragmentos procedentes de una excavación en Turquía, que databan de la mitad de la Edad de Hierro. Se estudió su composición y las correlaciones entre los datos de los espectros, con la finalidad de distinguir entre los diferentes fragmentos, especialmente buscando diferencias cualitativas y semi-cuantitativas entre cerámicas de periodos cronológicos o localizadas en distintas zonas como fortalezas, asentamientos y cementerios. Se estudiaron las diferencias entre el bulto y los recubrimientos a partir de la correlación entre elementos abundantes en cerámicas tales como Fe, Mg, Si, Ca, Al, Ti, Sr, Ba y As. Adicionalmente, utilizando PCA (análisis de compo-

entes principales) sobre los espectros se logró distinguir mejor las muestras por lo que se aconseja en estas aplicaciones. Por otro lado, también se sugiere moler la cerámica y elaborar comprimidos, a fin de tener una muestra más homogénea [22].

Como se ha visto, la técnica de LIBS aplicada en cerámica en el contexto de la arqueología se utiliza para determinar la composición relativa de las pastas y recubrimientos y el tipo de pigmentos. No obstante, suelen presentarse inconvenientes relacionados con la inhomogeneidad de las muestras ya sea en la pasta que compone la cerámica o debido a la combinación de acabados superficiales y decoración. Para clasificar fragmentos desconocidos deben tomarse en cuenta factores como heterogeneidad de las muestras, fluctuaciones pulso a pulso y efectos de matriz.

Gran parte de las investigaciones sobre el potencial y uso de LIBS para caracterizar muestras arqueológicas, recurren a técnicas cuantitativas como ICP-OES, XRF y SEM-EDS/EDX para determinar una referencia sobre la composición química de los objetos de estudio. De manera independiente estas técnicas se usan de manera regular en muestras cerámicas que se pueden trasladar a un laboratorio.

1.3. Características de los materiales cerámicos

Los materiales cerámicos o cerámicas son compuestos químicos inorgánicos, policristalinos, constituidos por elementos metálicos y no metálicos unidos entre sí principalmente mediante enlaces iónicos y/o covalentes, razón por la cual son malos conductores. Su característica fundamental es que son consolidados en estado sólido mediante tratamientos térmicos a altas temperaturas.

Las cerámicas convencionales son hechas a base de barro, arcilla o sílice mientras que las cerámicas avanzadas se hacen a base de precursores sintetizados químicamente para aplicaciones específicas. Dependiendo de las materias primas utilizadas en su elaboración, las cerámicas se pueden clasificar en oxídicas como porcelana, esteatita, cordierita y mullita, alúmina, sílice o magnesia; o bien en cerámicas de tipo no óxido como carburos, nitruros, siliciuros o tipos mixtos.

La arcilla es un suelo o roca sedimentaria constituida por agregados de silicatos de aluminio hidratados, procedentes de la descomposición de rocas que contienen feldes-

pato, como el granito. Químicamente, la arcilla es un silicato hidratado de alúmina o aluminosilicato ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) en tanto que los feldespatos son un grupo de minerales tectosilicatos y aluminosilicatos con una composición de sistema ternario compuesto de ortoclasa ($KAlSi_3O_8$) albita ($NaAlSi_3O_8$) y anortita ($CaAl_2Si_2O_8$).

El proceso cerámico comienza con la selección y preparación de materias primas, la preparación de la mezcla, homogeneización y amasado, seguidos del modelado, el secado y la cocción normalmente a temperaturas superiores a los 800 o 900°C, cuando la mayoría de los materiales de la pasta son inestables.

En la fabricación de cerámicas, el tratamiento térmico a una temperatura inferior a la de fusión o vitrificación de la mezcla, denominado sinterización, se usa para aumentar la resistencia mecánica de la pieza aumentando el tamaño de grano. La sinterización es un modo generalizado de producir formas cerámicas de alúmina o ferrita, por ejemplo.

1.4. Teotihuacán y su producción de cerámica

En el sitio arqueológico de Teotihuacán, ubicado a 45 km al noreste de la actual Ciudad de México, se preservan los restos del que fuera uno de los más grandes desarrollos urbanos de Mesoamérica y el más importante y mejor planeado de toda la región. La ciudad llegó a ocupar una superficie de 22 km^2 y a tener hasta 200 000 habitantes [35], contando con avenidas y pasajes, complejos residenciales y sistemas de drenaje. Ahí se encontraba además, un centro ceremonial donde hasta nuestros días destacan construcciones como la Pirámide de la Luna, la Pirámide del Sol, las 16 ha de La Ciudadela junto con el Templo de la Serpiente Emplumada y la Calzada de los Muertos, los cuales conformaban el más grande complejo de estructuras monumentales en Mesoamérica [36].

En el periodo preclásico tardío de las culturas mesoamericanas, que comprende desde el 400 a. C hasta el año 1 d C, surgió Teotihuacán. Sus inicios datan de entre el primer y segundo siglo antes de la era cristiana, y su florecimiento como ciudad se dio de entre el año 100/1 era hasta el 650 de nuestra era, en el periodo clásico tardío. Su crecimiento temprano fue rápido y por el año 100 d. C. ya cubría alrededor de 20 km^2 , con una población de entre 60 000 y 80 000 habitantes. Posteriormente, hubo menos cambios en el área y la población creció más lentamente alcanzando los 100 000 habitantes en los años 300s o incluso más temprano. Ninguna otra ciudad mesoamericana

tuvo tan grande y densa concentración urbana antes que Tenochtitlán en los 1400s[44]

En su esplendor, durante los primeros siglos de nuestra era, la ciudad fue capital política y religiosa y las principales actividades económicas eran la producción artesanal y una abundante actividad comercial. Dos productos con importante presencia en el mercado teotihuacano eran la obsidiana y la cerámica. Se puede afirmar incluso que la industria de la obsidiana fue uno de los rasgos distintivos básicos y probablemente el más importante de la economía artesanal de Teotihuacán; se considera incluso que una de las principales razones para el establecimiento en esa zona, fue la cercanía a las minas de obsidiana de Otumba y de la Sierra de las Navajas en Pachuca, además de la existencia de un gran depósito fuente de obsidiana gris en el Valle de Teotihuacán [35, 38] Por otro lado, la cerámica en el mundo prehispánico, fue tanto un artículo de lujo como un producto de intercambio y uso cotidiano por lo que era producida en gran escala.

1.4.1. Características y clasificación cronológica de la cerámica de Teotihuacán

La cerámica de Teotihuacan puede ser distinguida de la de otras regiones a partir de las características de su pasta. Esta fue hecha con arcillas de origen volcánico y en su manufactura, para disminuir la plasticidad, se utilizaron materiales distintivos como desgrasantes, los cuales forman entre el 12 y el 14 % de la muestra. Los estudios petrográficos realizados sobre las arcillas han permitido saber que éstas provienen de una zona donde predominan andesitas y basaltos. La composición típica de estas rocas volcánicas consiste principalmente en SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , TiO_2 .

Se encontró también que los materiales desgrasantes comunes o la mayoría de las pastas eran en sí mismos andesita (1 a 3 %) o basalto (1 a 5 %) labradorita (4 a 5 %) hornablenda (1 a 3 %) y andesina (1 a 5 %). Así como hasta 1 % de magnetita, augita y hematita.

El Anaranjado Delgado es una cerámica uniforme y de alta tecnología; se trata de una pasta gruesa con granos de desgrasante grandes que están distribuidos de manera irregular en la pasta. Se sabe que ésta llegó a ser la cerámica de comercio de mayor

distribución en Mesoamérica en el periodo Clásico [40].

Utilizando la técnica de activación neutrónica, que detecta los elementos de trazas en las arcillas cuantificándolos en partes por millón o por billón, se encontró que las arcillas locales de Teotihuacán no pueden diferenciarse de las del resto de la cuenca de México. Por otro lado, los tiestos locales pueden separarse de los foráneos y es posible rastrear el lugar de origen de estos últimos. Tanto la cerámica Granular y la Anaranjado Delgado forman grupos composicionales excelentes que muestran grandes diferencias cuando se les compara con la composición de la arcilla local de las cerámicas teotihuacanas.

En Teotihuacán, los materiales cerámicos que son descubiertos en excavaciones pueden proceder de diversos contextos: doméstico, ritual y funerario, y pueden presentar variaciones en cuanto a pasta, forma y acabado de superficie que se relacionan con el periodo, contexto de elaboración y uso. El estudio de las pastas, los estilos cerámicos, de la decoración y de la forma de las cerámicas teotihuacanas, proporciona un registro cronológico que puede utilizarse para fechar sitios, pirámides, templos, conjuntos y talleres en Teotihuacan y a la vez permite reconocer en otros sitios las cerámicas similares a las teotihuacanas para darles un fechamiento por comparación. Asimismo, al identificar cerámicas de diferente procedencia los investigadores pueden obtener conclusiones relativas a la comunicación, intercambio y relaciones sociales. Puesto que hay poco conocimiento de un posible sistema de escritura y las fechas calendáricas o inscripciones en piedra son escasas, los hallazgos de cerámica en la zona arqueológica de Teotihuacan han servido para reconstruir una cronología de la ciudad [40].

De 1966 a 1969 Rene Millon llevó a cabo un programa sistemático de excavaciones estratigráficas en el denominado *Teotihuacan Mapping Project*[45], con lo cual se sentó una base para definir la cronología cerámica de Teotihuacán. Las múltiples estratigrafías permitieron reconstruir la sucesión de estilos cerámicos utilizados por los antiguos teotihuacanos desde, aproximadamente, el 1 hasta el año 650 de nuestra era. La finalidad del *Teotihuacan Mapping Project* era la de situar las diferentes etapas de la ciudad, estableciendo sus áreas de expansión y contracción territorial y definir las diferentes etapas cronológicas que conformaron el desarrollo de la ciudad. Todo ello con la ayuda de la fotografía aérea y la realización de pozos de sondeo en áreas previamente establecidas. En la actualidad los trabajos de Millon siguen siendo una referencia en cuanto a la geografía y cronología de Teotihuacán.

En este trabajo se utiliza la tipología cerámica de Evelyn Rattray que procede de materiales del *Teotihuacan Mapping Project* y de 25 pozos estratigráficos realizados en diversas partes de la zona arqueológica. La secuencia cronológica y los nombres usados por Rattray proceden de Millon (1981) y Cowgill (1997), aunque la cronología está de acuerdo con la de éste último.

Algunas formas cerámicas estuvieron presentes en todos los periodos cronológicos de Teotihuacán y sólo se han llegado a distinguir por cambios leves en la calidad del acabado y en los detalles de las formas. Por otro lado, según los especialistas en cerámica de Teotihuacán, las principales variantes en el tiempo son la pasta, la calidad del acabado (pulidos, tonalidades) y en los detalles de las formas (cambios en el grosor, el borde o algunos detalles en el tamaño). El procedimiento de clasificación cronológica, por tanto, no considera las formas de los objetos sino las diferencias en la pasta y el acabado de superficie entre muestras procedentes de distintos periodos. En ocasiones, la combinación de determinada pasta, aunada a acabados bien definidos ha servido para determinar las diferencias entre fases, así Rattray logró identificar fases cronológicas.

La ciudad de Teotihuacán floreció en el periodo preclásico tardío de Mesoamérica y su historia se divide en seis fases entre el año 150 a. C. hasta el 650 d. C. (Tabla 2) [40].

Fecha	Fase	Extensión y población máxima
150- 0 a. C.	Patlachique	6 km^2 10 000 hab.
1 - 150 d. C.	Tzacualli	20 km^2 30 000 hab.
150 - 200 d. C.	Miccaotli	22.5 km^2 45 000 hab.
200 - 350 d. C.	Tlamimilolpa	20 km^2 65 000 hab.
350 - 550 a. C.	Xolalpan	20.5 km^2 100 000 hab.
550 - 650 a. C.	Metepc	20.5 km^2 70 000 hab.

Tabla 2. Fases cronológicas de Teotihuacán

Aunque muchos antecedentes datan de la fase anterior, Patlachique, es la fase Tzacualli la que atestigua el crecimiento de Teotihuacan. Durante el periodo clásico, en las fases Tlamimilolpa y Metepc temprano, llegó a ser sede de un imperio ejerciendo diferentes grados de control o influencia sobre las regiones de Puebla, Oaxaca, la costa del Golfo y el norte.

Entre los años 100 a.C. y 200 d.C la ciudad creció rápidamente, se construyeron inmensas estructuras cívico religiosas y evidencia simbólica y material muestra la temprana importancia de la guerra.

Durante la fase Patlachique se dio el cambio de la vida rural a la vida urbana, aparecieron los primeros talleres de obsidiana y se formó un centro ceremonial común.

En la fase Tzacualli se construyen las avenidas Este y Oeste, templos en la calzada de los muertos y toda la zona ceremonial es ampliada. Es la etapa inicial de construcción de la pirámide del Sol ; aunque en los rellenos se encontraron también materiales de la fase Patlachique. Con base en estos datos, Millon propuso que los monumentos principales de la ciudad, como los del Sol y de La Luna, se estaban construyendo desde la fase Tzacualli a partir de dos ejes principales que para entonces debieron existir: la Calzada de Los Muertos y la avenida localizada frente a la Pirámide del Sol.

Durante Miccoatli la ciudad alcanza su máxima extensión y en la fase Tlamimilolpa, surgen conjuntos habitacionales complejos y se consolida el Estado de Gobierno-económico, político y religioso.

Se pueden hacer dos divisiones mayores de la cerámica de Teotihuacán basadas en características estilísticas y de composición. Ellas son la cerámica teotihuacana local hecha de barro locales, fabricada en los talleres de Teotihuacán, destinada primordialmente para consumo local y la cerámica de comercio que figuró notablemente tanto en el comercio local como en el de larga distancia con orígenes en Puebla, Guerrero, la costa del Golfo o Monte Albán, por ejemplo.

La cerámica local se ha dividido por E. C. Rattray en grupos con base en la composición de la pasta y el acabado de superficie. Las subdivisiones de los grupos en tipos se realizan utilizando criterios basados en la forma, decoración y color. Por tanto el grupo y el tipo son las categorías básicas utilizadas en el ordenamiento cronológico de las cerámicas de Teotihuacán.

Las pastas suelen ser muy características como para separar los grupos aunque también se toma en cuenta el acabado de superficie de tal modo que manejan los siguientes:

1. Grupo mate burdo

2. Grupo mate fino
3. Grupo bruñado
4. Grupo pulido
5. Grupo compacto
6. Grupo pintado
7. Grupo copa
8. Grupo Anaranjado San Martín
9. Grupo Anaranjado Delgado
10. Grupo Granular.

Los grupos Anaranjado Delgado y Granular son considerados foráneos, procentes de Puebla y Guerrero respectivamente. En el caso específico de Pirámide del Sol, son raros los ejemplares del Grupo Compacto, Copa y Anaranjado San Martín, por ser grupos que aparecen en las fases muy tardías.

Adicionalmente, existen otros grupos cerámicos como el Lustroso, que no fueron producidos en la ciudad, pero que tuvieron presencia en ella de manera constante. La cerámica Anaranjado Delgado fue un indicador de la intensidad del comercio activo o un tributo durante 300 años. Se ha conjeturado que este tipo de cerámica procede de Puebla porque los fabricantes de la misma vivían en la vecindad del actual pueblo de San Juan Ixcaquixtla o en Tepexi de Rodríguez [40].

Si bien los ceramistas se especializan en clasificar este tipo de muestras de acuerdo a sus cualidades visuales, es conveniente también contar con el respaldo de una técnica cuantitativa o semi cuantitativa para diferenciar y clasificar fragmentos deteriorados o bien para relacionar material detectado en el objeto con el banco de arcilla de procedencia. Por ello, es común la intervención de métodos físicos para la determinación de la composición química de los materiales cerámicos. En particular en Teotihuacán, se han utilizado las técnicas PIXE , RBS , XRD para determinar la composición elemental y fases mineralógicas de muestras de cerámica pero hasta la fecha no se habían realizado investigaciones basadas en una técnica de espectroscopía láser.

Las muestras de cerámica que se estudiaron en esta investigación, fueron proporcionadas por el proyecto Pirámide del Sol Temporada 2014 y se trata de fragmentos que ya habían sido previamente clasificados cualitativamente según su apariencia físi-

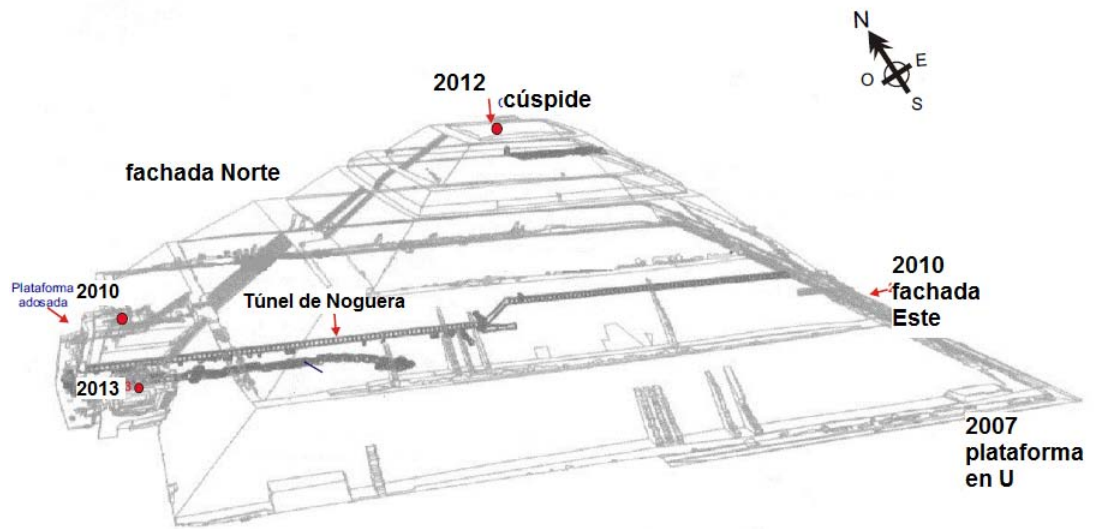


Figura 1.1:
Esquema de la Pirámide del Sol, donde se indica el Túnel de Noguera.

ca. En este trabajo se hace énfasis sólo en las primeras cuatro fases porque son a las que pertenecen los fragmentos de cerámica encontrados en las siguientes excavaciones arqueológicas del arqueólogo Alejandro Sarabia en la Pirámide del Sol:

- Túnel de Noguera
- Fachada Este
- Fachada Norte
- Plataforma Adosada
- Plataforma en U
- Cúspide

La Figura 1.1 es un diagrama de la pirámide donde se señala la procedencia de los hallazgos. Como se aprecia en la imagen, el túnel que atraviesa la pirámide, fue realizado por Eduardo Noguera en 1933 para distinguir las diferentes etapas constructivas de la Pirámide.

1.5. Estudios por métodos físicos en cerámica de Teotihuacán

Como en otros sitios arqueológicos de México y el mundo, en Teotihuacán se han realizado investigaciones con métodos físicos, para un conocimiento más específico de la química de los materiales cerámicos. A continuación se mencionan algunos trabajos de esta índole, cuya finalidad ha sido caracterizar cualitativa o cuantitativamente la composición química de muestras de cerámica encontradas en esta zona.

En 2012, se ha estudiado la composición mineralógica de cerámica de entre los años 400 - 100 a. C producida en Cuanalán, un sitio precedente a Teotihuacán, mediante espectroscopía Raman y de reflexión infrarroja (IRS). Con estas técnicas, se encontró una amplia variedad de materiales tales como silicatos (cuarzo, minerales alcalinos y feldespatos) y óxidos (magnetita, titanio y Ti-magnetita) una combinación que permite saber que las temperaturas de cocción son de entre 800-900 °C[46].

El estudio más amplio sobre cerámica prehispánica de Teotihuacán fue dirigido por Ruvalcaba-Sil. En éste se combinaron técnicas de haces de iones y difracción de rayos X (XRD) y se determinó la composición de un grupo de muestras de cerámica del periodo Epiclásico (700-900 d.C.) y Posclásico (900- 1521 d.C), las cuales presentaban los pigmentos rojo, blanco y café en la superficie. La composición elemental de las muestras y los pigmentos fue medida por los métodos PIXE y RBS simultáneamente y las fases mineralógicas fueron identificadas con XRD. A partir de esta caracterización se encontraron diferencias entre las cerámicas de distintos grupos procedentes de túneles realizados por Linda Manzanilla en Teotihuacán.

Para el análisis una porción de las muestras fue pulverizada y de ella se hicieron comprimidos excluyendo las partes con pigmentos. Se encontró que los elementos relevantes para la caracterización de cerámica dependen de la región geográfica. En este caso, variaciones más altas en la concentración se producen para los elementos Ca, Fe, Ti, Sr y Zr. En particular, se encontró una mayor concentración de Fe en los tonos rojos por la presencia de hematita (Fe_2O_3) en la superficie y de Ti en los pigmentos blancos, probablemente en forma de óxidos. Se hizo también un análisis de clusters y por la distancias Euclidianas calculada se encontró que todas las muestras de cerámica locales son similares en composición y sólo una, cuya procedencia es ajena al sitio de

Teotihuacán, muestra diferencias importantes en su composición[47, 48].

1.6. Objetivos

El objetivo general de este trabajo es distinguir mediante LIBS a las muestras de distinto tipo de pasta, con base en la relación de elementos detectados.

Para ello se establecen como objetivos particulares:

- Realizar un estudio de la distribución de elementos en las muestras como función de la profundidad (*depth profiling*).
- Considerando los parámetros variables del plasma, aplicar una corrección a la intensidad de las líneas de emisión en los espectros para disminuir la desviación en las mediciones repetidas.
- Determinar las diferencias químicas entre diferentes tipos de pasta y entre pasta y capas decorativas

Capítulo 2

Capítulo 2. Fundamentos de los métodos físicos utilizados

2.1. Espectroscopía de Rompimiento Inducido por Láser (LIBS)

Las técnicas espectroscópicas de emisión atómica, se basan en el análisis de la luz emitida al ocurrir una transición electrónica en los átomos de una sustancia. Para obtener la emisión es necesario vaporizar la muestra, lo cual dará como resultado especies atómicas neutras e iónicas. Al encontrarse éstas en estados excitados, emitirán fotones de frecuencias específicas en su regreso al estado base o a un estado de menor energía. El análisis de la luz detectada, se verá representado en un espectro de emisión, donde la posición (longitud de onda) de las líneas permitirá identificar a los elementos presentes, mientras que la intensidad de las mismas podrá asociarse, una vez hecha la calibración del dispositivo, con la concentración o relación de masas de los elementos.

Los primeros espectros de plasmas fueron obtenidos del sol, de flamas y descargas de gas, así como el tubo Geissler. En espectroquímica, actualmente la fuente más utilizada es el plasma inductivamente acoplado (ICP) que alcanza temperaturas de alrededor de 10 000 K.

Desde los años 60's se hizo evidente el uso potencial del láser en espectroscopía, ya que un pulso láser podía producir un plasma en aire. Pero sólo años después, el plasma comenzó a ser utilizado como una señal analítica [15].

La técnica de emisión atómica LIBS, también llamada espectroscopía de plasma inducido por láser (LIPS) toma ese nombre ya que consiste en irradiar un material con un pulso láser de alta potencia para inducir el rompimiento dieléctrico del material y

generar un plasma de la misma composición. Éste constituye la fuente de luz que proporciona información sobre la muestra.

Cuando un medio es sometido a un campo eléctrico lo suficientemente intenso, puede ocurrir el rompimiento dieléctrico (breakdown). Esto significa que se produce una especie de chispa y el medio se vuelve eléctricamente conductor. El mecanismo detrás de este efecto está basado en la aceleración de electrones libres a altas energías de tal modo que las colisiones con otros átomos puedan conducir a electrones libres secundarios. Esto comienza un proceso de avalancha que conduce a la formación de un plasma.

El plasma tiene un tiempo de vida determinado: Tras la incidencia del pulso láser la superficie es calentada, ocurre el rompimiento dieléctrico del material y se forma el plasma. Éste se expande y se forma una onda de choque. Finalmente ocurre el enfriamiento. En los primeros nanosegundos de vida del plasma la emisión está dominada por un continuo de radiación, debida a la desaceleración de los electrones antes de la recombinación con los iones. Las transiciones electrónicas iónicas y atómicas, por otro lado, se pueden detectar en los primeros microsegundos. Para la captura de la luz se utiliza un detector o cámara rápida, como una CCD y para la dispersión de la luz colectada se utiliza un espectrógrafo.

Las intensidades a frecuencias ópticas, requeridas para producir el rompimiento en aire pueden ser alcanzadas por un láser con Q-Switch con duraciones de nanosegundos. En medios sólidos, el rompimiento puede conducir a una modificación de las propiedades del material, al daño o a la remoción completa del mismo. Los mecanismos detrás del rompimiento con pulsos ópticos son diferentes de aquellos para campos eléctricos estáticos y también dependen de la duración del pulso.

Con cada pulso láser se obtiene un espectro; aunque también es posible hacer una acumulación de espectros para realizar un promedio de mediciones. La técnica también permite hacer mediciones en función de la profundidad (*depth profiling*); para ello se adquiere una secuencia de pulsos sucesivos sobre el mismo punto. Típicamente los límites de detección de la técnica son del orden de partes por millón (ppm) y en algunos casos de partes por billón (ppb).

En la Figura 2.1 se muestra un esquema experimental de un dispositivo de LIBS. El pulso de un láser es concentrado con una lente sobre una superficie y produce un plasma

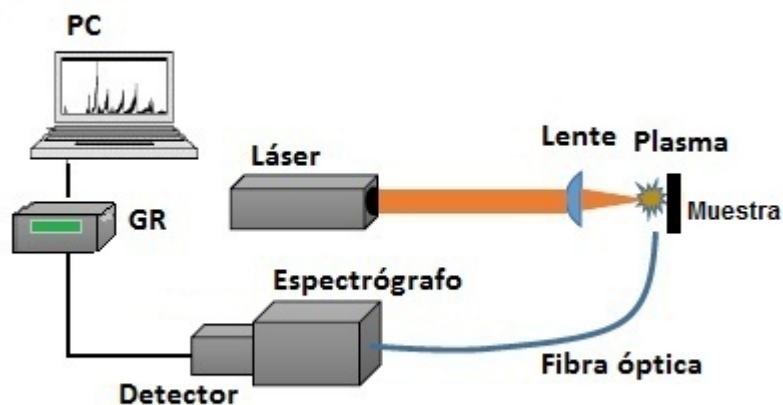


Figura 2.1:
para experimentos de LIBS

Dispositivo

sobre la muestra. La emisión es colectada con fibra óptica en instantes específicos, luego es analizada con el espectrógrafo y procesada en una computadora.

2.1.1. Procedimiento LIBS

Un procedimiento analítico de LIBS consiste, a grandes rasgos, en los siguientes eventos:

- **Irradiación de la muestra:** Un pulso láser a frecuencias ópticas, con una duración del orden de nanosegundos es concentrado sobre un área específica de la muestra (del orden de micrómetros cuadrados) con una lente convergente u otro un sistema/elemento óptico. Para producir un plasma usando un láser, la irradiancia mínima (umbral) requerida es de entre $10^8 W/cm^2$ – $10^{10} W/cm^2$ dependiendo del material. Esto se consigue con pulsos de nanosegundos y energías de decenas o centenas de mJ.

Los pulsos de picosegundos o femtosegundos, no son muy usados para aplicaciones analíticas pues se deben considerar otros fenómenos del plasma, como son: absorción óptica no lineal, efectos fuera de equilibrio de excitaciones vibracionales, decaimiento en avalancha y fenómenos de calentamiento supercrítico.

- **Procesos de ablación:** Si la densidad de potencia recibida por la muestra es lo suficientemente alta (alrededor de $10^9 W/cm^2$ para sólidos), se produce la ablación desde nanogramos hasta microgramos de sustancia, la cual instantáneamente se calienta dando lugar a un plasma con una temperatura superior a los 10 000 K.

- **Formación del plasma:** A esas temperaturas ocurre el rompimiento, es decir el material ablacionado se disocia, en especies excitadas iónicas y atómicas. El plasma aparece a la vista como un destello luminoso. La tasa inicial de expansión de éste es de $10^5 m/s - 10^6 m/s$, por lo que la emisión está acompañada de un estruendo debido a la onda de choque proveniente del volumen focal.

- **Emisión de luz y análisis espectral:** La emisión es captada con fibra óptica y dispersada en un espectrógrafo según su longitud de onda. En los primeros microsegundos de vida del plasma ocurren transiciones electrónicas atómicas e iónicas. Dado que la emisión se encuentra en evolución constante, es necesario contar con resolución temporal, para ello se usa un dispositivo de rápida adquisición como una cámara ICCD y si es necesario un generador de retrasos. Este dispositivo activa al detector una cierta cantidad de tiempo después de recibir una señal de disparo (*trigger*) del láser.

Con cada pulso del láser se obtiene un espectro, es decir, una sola medición. Para minimizar el efecto de las variaciones en la intensidad puede hacerse una acumulación de espectros repitiendo los pulsos.

2.1.2. Evolución del plasma inducido por láser

Las mediciones en LIBS son realizadas usando la detección resuelta en tiempo pues el plasma y en consecuencia la emisión evolucionan rápidamente. Puesto que el mayor interés es detectar líneas de emisión específicas, se debe discriminar el intervalo donde las señales de interés predominan. El símbolo t_d (*gate delay*) es el retraso del inicio de la observación o captura de la luz respecto a la formación del plasma y t_w (*gate width*) es el periodo durante el cual es colectada la luz. En cada experimento deben elegirse los valores temporales más convenientes de t_d y t_w .

En los primeros instantes (cientos de nanosegundos), la ionización es alta y el plasma emite un continuo de radiación que decae más rápido que las líneas espectrales. El continuo, es debido principalmente a los eventos de recombinación y a la emisión *Bremsstrahlung*. En este proceso los fotones son emitidos por electrones desacelerados en colisiones. Cuando ocurre la recombinación ion-electrón, se forman átomos neutros y moléculas. Entonces, los electrones libres que son capturado en niveles iónicos o atómicos de energía, ceden su exceso de energía cinética en forma de fotones.

Las líneas de emisión características de los elementos presentes, pueden ser observadas mientras el plasma se enfría mientras se expande a velocidades supersónicas,. Un esquema de la evolución temporal de la emisión en LIBS se muestra en la Figura 2.2

Un t_d mayor, ayuda a remover la luz blanca o ruido que se detecta en los instantes tempranos del plasma; pero si es demasiado grande es posible que las líneas ya hayan decaído también. El tiempo de adquisición t_w regula la cantidad de luz que entra en el detector y un valor puede mejorar la definición de las líneas de emisión.

2.1.3. Estudio de la emisión óptica

Las líneas de emisión del espectro obtenido son, entonces, curvas que muestran la distribución de la intensidad de la transición como función de las longitudes de onda. Las cuales se relacionan con los niveles atómicos y moleculares de energía mediante de la ecuación $\Delta E = hc/\lambda$, donde h es la constante de Planck.

La intensidad integrada de dichas líneas espectrales puede ser asociada con la densidad de las especies emisoras y esto a su vez puede ser asociado con la concentración local de elementos en la muestra. Utilizando curvas de calibración elaboradas a partir de muestras de referencia, es posible cuantificar la presencia de trazas de elementos específicos, o bien puede usarse el método llamado *calibration-free*. Las líneas más intensas en un espectro son emitidas o absorbidas en transiciones que involucran el estado base (resonantes) y otros niveles bajos, mientras que las líneas que involucran niveles más altos se vuelven progresivamente débiles conforme se aproximan al límite de ionización.

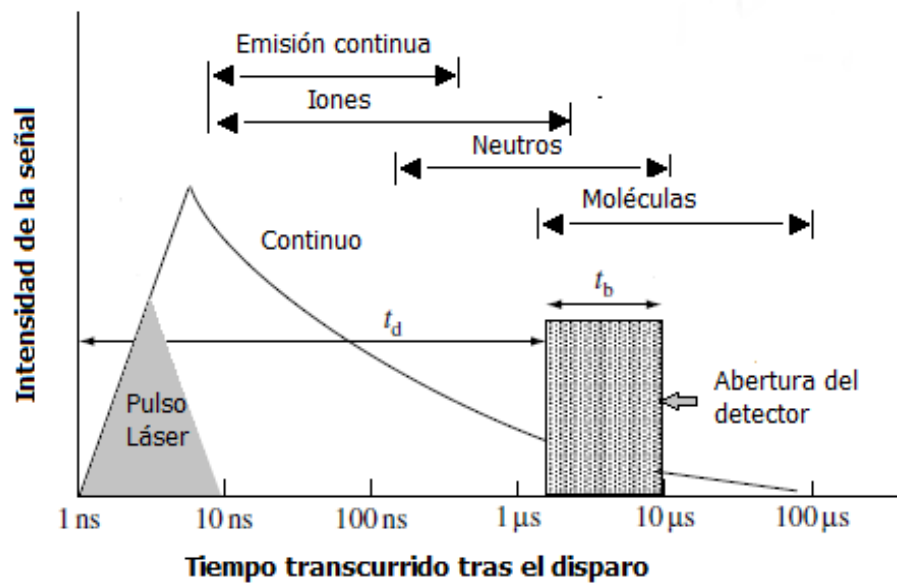


Figura 2.2:

Periodos que siguen a la formación del plasma, durante los cuales predominan las emisiones de diferentes especies. t_d representa el retraso entre el disparo del láser y el inicio de la captura de la luz por el detector. t_w es el tiempo que permanece abierto el detector

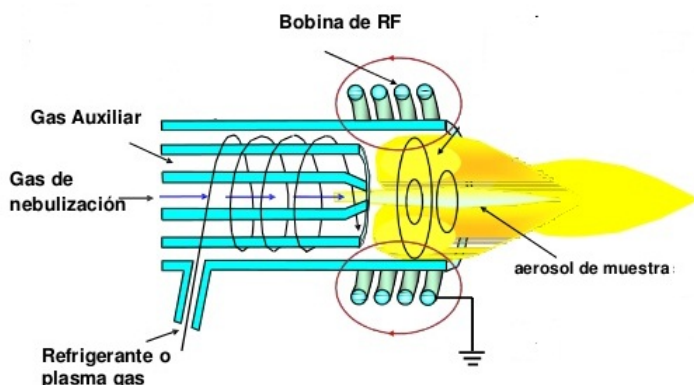


Figura 2.3:

Antorcha de ICP formada por tres tubos concéntricos y una bobina de radiofrecuencia (RF)

2.2. Fundamentos de ICP-OES

La espectroscopía de emisión óptica (o atómica) con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) es una de las técnicas más importantes para el análisis químico elemental ya que puede usarse para la determinación de 74 elementos de la tabla periódica en diferentes matrices. Utiliza el plasma acoplado para producir iones y átomos excitados que emiten radiación electromagnética a longitudes de onda características de un elemento en particular. La intensidad de la emisión de una línea es un indicativo de la concentración del elemento en la muestra. Pueden determinarse concentraciones en el intervalo de $\mu\text{g}/L$ hasta g/L .

2.2.1. Formación del plasma y emisión

El plasma que se utiliza es producido mediante inducción electromagnética. Se utiliza una bobina de cobre de radiofrecuencia (RF) con dos o más espiras colocada en un arreglo de tres tubos de cuarzo concéntricos, como se muestra en la Figura 2.3, el cual es conocido como antorcha. A la salida de la antorcha se forma un plasma de argón, cuyos iones y electrones se mueven de manera independiente. El movimiento de las partículas cargadas es impulsado por el campo eléctrico alternante.

La bobina de inducción está protegida del plasma por uno de estos tubos. Para evitar que los tubos se fundan, se hace pasar un flujo de argón muy intenso (refrige-

rante) el cual cruza tangencialmente el interior del tubo exterior, cuyo diámetro es de alrededor de 20 mm. En muchos casos, el tubo exterior termina directamente arriba de la bobina de inducción. Algunas antorchas tienen una extensión de dicho tubo con una o más ranuras dirigidas hacia la entrada del sistema óptico. Esto ayuda a mantener el aire del ambiente lejos del plasma evitando la formación de ozono y óxidos de nitrógeno.

La muestra se introduce en el tubo central llamado inyector, cuyo diámetro es de entre 0.8 mm y 2 mm.. Es preferible un flujo de gas lento, pues cuanto mayor sea el tiempo de permanencia en el plasma, el aerosol absorberá más energía y se producirá una señal de excitación más alta. El tubo intermedio tiene el propósito de hacer que el Argón (gas del plasma) tenga un patrón tangencial a lo largo del tubo externo, justo antes de donde se produce el plasma, además de permitir la introducción de otro flujo de gas auxiliar. Su función es mantener el plasma lejos de la punta del tubo inyector tanto como sea necesario. Esto es muy importante para disoluciones con alto contenido de sólidos disueltos.

Antes de iniciar el plasma, primero se purga el sistema para eliminar los gases moleculares como nitrógeno y oxígeno, pues éstos absorben tanta energía que el plasma difícilmente se puede formar. Luego se aplica un campo eléctrico de alta frecuencia y un campo magnético alterno alrededor del mismo. Entonces, una descarga enciende el gas de argón y los portadores de carga son acelerados dando lugar a un plasma. Finalmente, se introduce la muestra en forma de aerosol en el sistema.

El plasma tiene la forma de un toroide y esta forma permite la inyección de la muestra hacia el plasma, en un flujo de argón que contiene la muestra nebulizada en un aerosol muy fino (canal de la muestra). El tiempo de permanencia de la muestra en el plasma es de pocos milisegundos. La zona más caliente del plasma alcanza temperaturas de 10 000 K. Después de que la muestra en aerosol ha pasado por la zona de mayor temperatura no tiene mayor suministro de energía, por lo cual la energía contenida es irradiada y la temperatura disminuye.

Las moléculas de la muestra nebulizada que ha sido introducida en el plasma, colisionan con los electrones y iones cargados de éste, y se descomponen en átomos y iones. Las transiciones electrónicas en las partículas excitadas dan lugar a una emisión de frecuencias específicas que es colectada mediante un sistema de detección o cámara

óptica que consiste en lentes y un espectrógrafo. Una vez separada por longitudes de onda, la intensidad de la luz es medida con un tubo fotomultiplicador o bien se utiliza un dispositivo de cargas acopladas CCD, que es un arreglo de fotodetectores semiconductores. La intensidad de cada línea es comparada con curvas de calibración hechas previamente con estándares de los elementos requeridos.

2.3. Fundamentos de SEM-EDS/EDX

El nombre de la técnica en inglés es Scanning Electron Microscopy with Energy-dispersive X-ray spectroscopy, que se traduce como Microscopio electrónico de barrido con Espectroscopía de rayos X con dispersión de energía.

El microscopio SEM fue desarrollado principalmente debido a las limitaciones de la microscopía óptica. Las longitudes de onda de la luz visible sólo permiten ver objetos con resolución del orden de décimas de micras; por otro lado, en los microscopios ópticos un objetivo de alta potencia tiene corta distancia focal lo cual incrementa el ángulo de apertura y disminuye la profundidad del campo. El microscopio electrónico, en cambio, tiene una mejor resolución gracias al uso de electrones, tiene además un ángulo de apertura muy pequeño y por tanto un mayor campo de profundidad.

Los electrones de una fuente o cátodo, usualmente un filamento incandescente (tungsteno por ejemplo), son enfocados en una muestra, ahí son retrodispersados (reflejados) y colectados a su regreso con un detector. Luego se procesa una imagen visible.

EL ánodo, una placa positivamente cargada, se encuentra cerca del filamento y cerca de ella se colocan otras placas con carga negativa para dirigir los electrones hacia el centro del ánodo (Fig. 2.4) Esto constituye un cañón de electrones cuya velocidad es controlada por el voltaje del ánodo y el cátodo. Para colimar los electrones que salen del cañón se crea un campo magnético con bobinas.

Cuando los electrones colisionan con otros electrones de la muestra producen electrones secundarios y cuando inciden con un núcleo, los electrones son retrodispersados. Un detector de electrones es ubicado en la cámara de la muestra. Puesto que tiene un potencial positivo, el detector atrae a los electrones secundarios y puede formar una imagen de la topografía superficial a partir de variaciones de contraste.

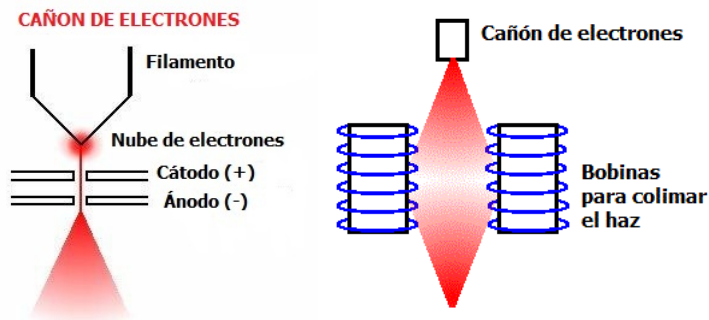


Figura 2.4:
Diagrama de un cañón de electrones y del sistema magnético para la colimación del haz

Los equipos SEM utilizan un detector del tipo Everhart-Thornley, el cual consiste en un centellador, o material luminiscente dentro de una jaula de Faraday al interior de la cámara del microscopio. Un voltaje bajo positivo es aplicado a la jaula de Faraday para atraer los electrones secundarios con energía menor a 50 eV. Otros electrones en la cámara no son atraídos y sólo alcanzarán al detector si su dirección de viaje los lleva ahí. El centellador tiene un voltaje positivo alto (10 keV) para atraer a los electrones incidentes y convertirlos en fotones, que después serán llevados en un fotomultiplicador.

El detector también puede ser usado para coleccionar electrones retrodispersados aplicando un voltaje negativo a la jaula de Faraday para apagarla. Sin embargo, se obtienen mejores imágenes usando un detector de estado sólido BSE (*Back-scatter electron*).

Los electrones retrodispersados permiten construir un mapeo de la densidad de la superficie ya que una zona con bajo peso atómico de la muestra no regresará tantos electrones como una de peso alto.

La imagen de la superficie será formada por la cantidad de electrones retrodispersados en combinación de la topografía y la densidad de la muestra. El contraste en la imagen obtenida solo por retrodispersión es determinado por el número atómico de los elementos en la muestra. La imagen mostrará la distribución de las diferentes fases químicas en la muestra. Dado que estos electrones son emitidos por zonas profundas de la muestra, la resolución de la imagen no es tan buena como la obtenida para electrones secundarios.

La interacción del haz con los átomos puede excitar un electrón en una capa interna, expulsándolo de éste mientras se crea un hueco que será llenado por un electrón de una capa externa. La diferencia entre los niveles de energía puede dar lugar a un rayo X. El número y la energía de los rayos emitidos pueden ser medidos por dispersión de energía (EDS). Esta emisión contiene frecuencias específicas que permiten identificar a los elementos presentes, hasta en un 1 %, dependiendo del elemento, y con una profundidad de $1\mu m$ - $2\mu m$. Las imágenes topográficas obtenidas a partir de electrones secundarios pueden tener una magnificación de hasta 100 000 X y una resolución espacial mayor a 50 \AA .

Los rayos X también pueden ser usados para formar mapeos, perfiles de líneas, mostrando la distribución de la composición elemental en la superficie de la muestra.

El dispositivo sirve para estudiar muestras sólidas (metales, cerámicas, polímeros, minerales) pues éstas deben ser estables en la cámara de vacío donde se hace el análisis.

Capítulo 3

Caracterización de plasmas inducidos por láser

Un pulso láser con suficiente energía puede generar un plasma al interactuar con la materia provocando la ablación de una porción (o algunas partículas) de ésta, mediante un proceso denominado rompimiento dieléctrico del material. Para producir plasmas se utilizan láseres pulsados de alta potencia que operan de la región infrarroja a la ultravioleta. Los plasmas de LIBS a presión atmosférica, son generados por irradiancias mayores a $10^8 W/cm^2$ y los pulsos típicamente tienen una duración del orden de nanosegundos.

3.1. Concepto de plasma

Un plasma se compone de átomos neutros, iones y de una nube de electrones libres; aunque también puede contener moléculas. La ionización puede ocurrir, por ejemplo, cuando un material es calentado lo suficiente como para que el movimiento térmico de los átomos provoque el rompimiento de la estructura del material, por impacto electrónico, por incidencia de radiación electromagnética en el material, etc. Por tanto, las diferencias de potencial suficientemente grandes, fotones muy energéticos o cavidades resonantes de radiofrecuencia pueden dar lugar a un plasma.

En las nubes ionizadas ocurren diversos fenómenos relacionados con la aparición de campos eléctricos y el movimiento de cargas eléctricas dentro de los mismos. El movimiento de cargas eléctricas emitirá radiación electromagnética, ya sea con un espectro continuo (radiación *Bremsstrahlung*) o con un espectro discreto (desexcitación,

molecular, atómica o iónica). Si el plasma no tiene una fuente continua de excitación, eventualmente la nube ionizada se expande y enfría alcanzando así el equilibrio termodinámico. Los iones capturan electrones libres y, una vez convertidos en átomos o moléculas neutras, tratan de alcanzar un estado de mínima energía electrónica.

La formación y evolución de un plasma de ablación incluye los procesos de evaporación, inicio del plasma, expulsión de átomos, iones, especies moleculares y fragmentos en una pluma de plasma; expulsión hidrodinámica, ondas de choque, etc.

En un plasma de LIBS observado en los intervalos de tiempo típicos (primeros microsegundos), sólo especies neutras y una vez ionizadas están presentes en una proporción significativa. Por tanto, sólo estas especies suelen ser consideradas.

En el análisis espectroscópico del plasma, se hace una distinción entre elementos químicos y especies con diferente grado de ionización del mismo elemento presente en el plasma. Por convención, las especies neutras y una vez ionizadas se indican colocando enseguida del símbolo del elemento un *I* o *II*, respectivamente.

3.1.1. Rompimiento

La obtención del rompimiento dieléctrico (*breakdown*) debido a la excitación óptica puede atribuirse al mecanismo de ionización del medio por absorción multifotónica o bien a la ionización por cascada o avalancha en la región focal, iniciando por un electrón libre inicial o alguna impureza con bajo potencial de ionización.

Los electrones adquieren energía al ser acelerados por el campo eléctrico del láser y chocan con átomos neutros; si tienen la energía suficiente ionizan el medio y el proceso comienza nuevamente. A tiempos largos la misma ionización inicial del gas produce una separación de carga espacial que crea campos eléctricos extraordinariamente grandes, lo cual contribuye a reforzar los procesos de ionización subsecuentes. Por consiguiente, la concentración de electrones crece con el tiempo y una avalancha ocurre.

El umbral de rompimiento es usualmente especificado como la mínima irradiancia necesaria para generar un plasma visible.

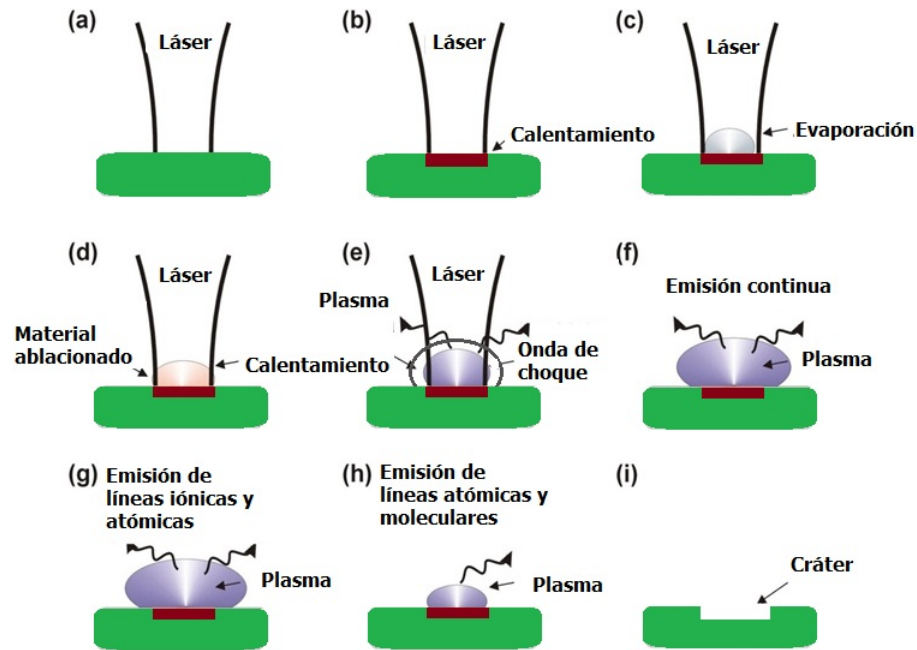


Figura 3.1:
Eventos que caracterizan la ablación láser.

3.1.2. Ablación Láser

La ablación láser consiste en la extracción o remoción de partículas de un material como resultado de la interacción de la luz con la materia. Los fotones altamente energéticos del láser, calientan la superficie y causan la evaporación de partículas y la formación de un plasma de ablación. La ablación láser comprende los procesos de evaporación, inicio del plasma, expulsión de átomos, iones, especies moleculares y fragmentos en una pluma de plasma; expulsión hidrodinámica, ondas de choque, emisión, etc.

Al utilizar pulsos de nanosegundos la remoción de material se lleva a cabo fuera del equilibrio, y se debe a procesos microscópicos térmicos y no-térmicos. Se ha establecido que la energía de excitación es proporcional al material removido, siempre y cuando la capa ablacionada por un pulso sea del orden de la profundidad de penetración óptica. Aún cuando estos pulsos son cortos, los procesos térmicos en el material son dominantes y la luz incidente interactúa con el plasma causando absorción parcial del pulso. Algunos de los procesos involucrados en la ablación se describen a continuación:

Ablación Térmica: Comienza con la excitación del material por uno o varios foto-

nes. Si la energía de excitación es instantáneamente convertida en calor, el incremento en la temperatura cambia las propiedades ópticas del material y consecuentemente cambia la absorción de energía. El aumento en la temperatura del material puede resultar en ablación con o sin licuefacción del material. Por otro lado, el aumento de la temperatura induce esfuerzos en los componentes moleculares o atómicos del material, lo que también podría derivar en ablación que incluso podría ser explosiva si los esfuerzos son muy grandes.

Ablación Fotoquímica: La excitación debida al pulso puede resultar directamente en rompimiento de enlaces. Como consecuencia, átomos, moléculas, cúmulos y fragmentos se desprenden de la superficie. También se podrían producir defectos inducidos por la luz que generen esfuerzos en el material, y produzcan ablación pero sin cambiar la temperatura de la superficie.

Ablación Fotofísica: Se toman en cuenta procesos térmicos y no térmicos. Los defectos, esfuerzos y cambios volumétricos en el material tendrán una influencia dominante en el proceso.

Defectos en el material:

3.1.3. Profundidad de absorción

La profundidad de absorción de la radiación láser Z , depende de la profundidad de penetración δ y de la longitud de difusión térmica L , correspondientes al material del blanco y está dada por la siguiente expresión [15]:

$$Z = \delta + L = \sqrt{\frac{2}{\omega\mu_0\sigma}} + \sqrt{\frac{\kappa}{\rho c_s}}\tau \quad (3.1)$$

donde ω es la frecuencia de radiación láser, μ_0 la permeabilidad magnética en vacío, σ la conductividad eléctrica, κ la conductividad térmica, ρ la densidad, c_s el calor específico y τ el ancho del pulso láser. La profundidad de absorción de energía es más eficiente para materiales con valores de κ grandes. También se puede estimar la masa del blanco efectiva que interacciona con la radiación láser, ya que el volumen irradiado corresponde a ZS_0 , con S_0 el área del haz o láser enfocado, de esta manera la masa del blanco efectiva que es irradiada con la luz del láser está dada por ecuación (3.2)

$$m = ZS_0\rho \quad (3.2)$$

3.2. Caracterización de un plasma

En un plasma las partículas exhiben un comportamiento colectivo debido a la presencia de fuerzas eléctricas, de tal modo que una partícula cargada en el plasma interacciona simultáneamente con muchas otras. No obstante, en la región macroscópica, la fuerza de Coulomb es en promedio igual a cero, debido a que el número de iones y electrones en un plasma es el mismo, por lo cual en la región microscópica sus campos se cancelan.

La condición de neutralidad eléctrica sólo puede ocurrir bajo condiciones de equilibrio, sin fuerzas externas, a distancias donde se obtiene un balance entre la energía térmica de las partículas, que tiende a perturbar la neutralidad eléctrica, y la energía potencial electrostática resultante de cualquier separación entre cargas, que tiende a restaurar la neutralidad con fuerzas electrostáticas intensas. El volumen del plasma debe ser lo suficientemente grande como para contener un gran número de partículas y lo suficientemente pequeño en comparación con las longitudes características en donde se presentan variaciones de parámetros macroscópicos como densidad y temperatura.

Aunque el plasma es neutro en la región macroscópica, si se consideran pequeñas perturbaciones, provenientes de agentes externos al plasma, que generen potenciales instantáneos en un punto, entonces la interacción de Coulomb no es cero para ambos tipos de partículas.

El potencial electrostático de una partícula cargada con que se perturba a un plasma, es atenuado exponencialmente con la distancia con una constante de decaimiento dada por λ_D , la longitud de Debye (o distancia de apantallamiento de Debye), definida como:

$$\lambda_D = \left(\frac{\varepsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right)^{1/2} \quad (3.3)$$

donde ε_0 es la permitividad eléctrica del vacío, e la carga del electrón, n_e la densidad de electrones, k la constante de Boltzmann y T_e la temperatura electrónica del plasma. Fuera de esta esfera las interacciones son despreciables en comparación con el valor dentro de la cubierta. Por tanto, el plasma es cuasineutro, excepto para pequeñas fluc-

tuaciones de voltaje que son atenuadas alrededor de distancias del orden de λ_D [30].

El efecto de escudo o barrera de la esfera de Debye es una característica de todos los plasmas y no ocurre en todos los medios que contienen partículas cargadas. Un gas ionizado se denomina plasma si la longitud de Debye es pequeña comparada con la dimensión total del plasma, es decir:

$$\lambda_D \ll d \quad (3.4)$$

donde d es una longitud característica del plasma, tal como su diámetro o longitud.

La longitud de Debye también puede considerarse como la distancia sobre la cual las fluctuaciones de los potenciales eléctricos pueden aparecer en el plasma; tales variaciones corresponden a una conversión de la energía cinética térmica de las partículas en energía potencial electrostática.

La esfera de Debye se define como una esfera dentro del plasma cuyo radio es igual a λ_D . El número de electrones N_D dentro de dicha esfera está dado por:

$$N_D = \frac{4}{3}\pi\lambda_D^3 n_e \quad (3.5)$$

Dado que el efecto de apantallamiento es resultado del comportamiento colectivo dentro de la esfera de Debye, es también necesario que el número de electrones dentro de la misma sea muy grande (ec. 3.6):

$$n_e\lambda_D^3 \gg 1 \quad (3.6)$$

Esto significa que la distancia promedio entre electrones debe ser muy pequeña en comparación con la longitud de Debye.

La neutralidad macroscópica del plasma, expresada en la ecuación (3.7) también puede ser considerada como un criterio de la existencia de un plasma y puede expresarse como sigue:

$$n_e = \sum_i n_i Z_i \quad (3.7)$$

donde n_i es la densidad de iones y Z_i es el número atómico de cada ion. Otra propiedad

importante del plasma es la estabilidad de la carga neutra macroscópica.

Aunque los electrones y los iones se encuentran en conjunto en equilibrio, esto es el resultado promedio de muchas interacciones entre éstos. Si el plasma o una región de éste es perturbada por algún factor externo y se genera una pequeña separación de carga dentro de él, surgirán fuerzas de restauración para regresar a la neutralidad. Debido a la gran diferencia de masas entre iones y electrones, serán éstos los que respondan primero a dichas fuerzas.

Si la fuerza externa se remueve instantáneamente, el campo eléctrico interno ocasiona una separación de carga colectiva que acelera a los electrones en un intento por restaurar la neutralidad. Sin embargo, a causa de la inercia, los electrones se mueven más allá de la posición de equilibrio y se produce un campo eléctrico en dirección opuesta. Esta secuencia de movimientos se repite periódicamente con una transformación continua de energía cinética en energía potencial y viceversa, resultando en oscilaciones colectivas rápidas de los electrones alrededor de los iones masivos. A pesar de este proceso, el plasma conserva su carga neutra macroscópica. La frecuencia angular de las oscilaciones colectivas de electrones, también llamada frecuencia de plasma está dada por [?]:

$$\omega_p = \left(\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

donde m_e es la masa del electrón, la frecuencia ω_p es conocida como la "frecuencia del plasma" y $\tau = 1/\omega_p$, es el tiempo que se requiere para que un electrón se desplace una distancia igual a λ_D para mantener la neutralidad del plasma cuando se produce alguna perturbación.

Por otro lado, como se explicará más adelante, uno de los conceptos más importantes en física de plasmas es el de equilibrio termodinámico local (ETL). En el caso de un plasma, el ETL se asume cuando los procesos colisionales son dominantes en comparación con los radiativos. En ese sentido, se considera que los procesos de excitación y desexcitación, de los iones y átomos neutros, son debidos a colisiones. Si la densidad de electrones n_e es alta, la frecuencia de colisiones es elevada y predominan este tipo de procesos.

La condición de que los estados atómicos y iónicos sean poblados y despoblados predominantemente por colisiones electrónicas, antes que por radiación, requiere una densidad suficiente para asegurar una alta tasa de colisiones. .

3.3. Equilibrio Termodinámico Local en plasmas

Cuando existe el equilibrio, las propiedades del plasma tales como las poblaciones relativas de los niveles de energía y la distribución de la velocidad de las partículas, pueden ser descritas por el concepto de temperatura. Como el equilibrio termodinámico raramente está definido para un sistema, se utiliza una aproximación útil: el Equilibrio Termodinámico Local (ETL). Para esto, lo que se requiere es que el equilibrio ocurra en una región del espacio. Existe ETL en el plasma si para una misma temperatura se cumplen simultáneamente: la función de Planck para la radiación de cuerpo negro, la distribución de Boltzmann para la población de estados excitados y la distribución de velocidades de Maxwell.

Los mecanismos que se verifican en un plasma se pueden agrupar en dos categorías: excitación y ionización causadas por colisiones y por procesos radiativos, los cuales pueden ser de tres tipos: emisión espontánea, emisión estimulada o absorción.

En ETL se considera que un estado excitado podría tener una mayor probabilidad de ser desexcitado por medio de una colisión electrónica que a través de un proceso radiativo. Esto requiere una densidad suficiente para asegurar una alta tasa y frecuencia de colisiones. La densidad más baja para asegurar esta condición está dada por el siguiente criterio [13]:

$$n_e \geq 1.6 \times 10^{12} \sqrt{T} (\Delta E)^3 [cm^{-3}] \quad (3.9)$$

donde ΔE (eV) es la energía de transición más alta para la cual la condición se cumple y T (K) es la temperatura del plasma. Este criterio es una condición necesaria aunque insuficiente para que exista el ETL y es típicamente satisfecha durante los primeros instantes de vida del plasma.

Los plasmas típicos de LIBS pueden ser descritos por un ETL, ya que la falta de equilibrio debida a procesos radiativos puede despreciarse. Por tanto, la temperatura y

la densidad electrónica del plasma, T_e y n_e respectivamente, pueden calcularse a partir del espectro de emisión del plasma, suponiendo que éste se encuentra en ETL, que es ópticamente delgado y que el ensanchamiento de las líneas de emisión está dominado por efecto Stark. Para cada punto además, debe seguir siendo posible encontrar un parámetro de temperatura que satisfaga las distribuciones de Boltzmann, Saha y Maxwell [13].

3.3.1. Distribuciones estadísticas

Al considerar un equilibrio térmico, el sistema resulta ser un *ensemble* canónico, es decir, es un sistema que sólo intercambia energía con los alrededores manteniendo constante su volumen, dado que N permanece fijo,. En muchos casos, varios estados son degenerados; estos pueden contarse usando tantos términos en la función de partición como niveles degenerados estén presentes. Entonces se define N_n como la suma de las densidades en los estados cuánticos n de una energía dada, introduciendo los pesos estadísticos g_n , los cuales indican el número de estados degenerados:

$$\frac{N_n}{N} = \frac{g_n \exp\left[\frac{-E_n}{kT}\right]}{\sum_n g_n \exp\left[\frac{-E_n}{kT}\right]} \equiv \frac{g_n \exp[-\beta E_n]}{Q(T)} \quad (3.10)$$

donde $\beta \equiv \frac{1}{kT}$, $Q(T)$ es la función de partición, E_n es la energía del estado n , T la temperatura absoluta y k la constante de Boltzmann.

La proporción entre las densidades de átomos o iones de la misma especie química y el mismo estado de ionización en los diferentes estados de energía E_n y E_m , empleando la ec. (3.10) es:

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n \exp\left[\frac{-E_n}{kT}\right]}{g_m \exp\left[\frac{-E_m}{kT}\right]} = \frac{g_n}{g_m} \exp\left[-\frac{E_n - E_m}{kT}\right] \quad (3.11)$$

donde el numerador y el denominador son los llamados factores de Boltzmann asociados con los niveles de energía E_n y E_m

3.4. Ecuación de Saha

Es posible determinar la temperatura y la densidad electrónica del plasma de ablación. Estos cálculos se realizan bajo el supuesto de que el plasma se encuentra en equilibrio termodinámico local (ETL), es ópticamente delgado y de que el ensanchamiento de las líneas de emisión está dominado por el efecto Stark.

En un plasma en ETL, las poblaciones de los niveles de energía para una especie en particular en una determinada posición dentro del plasma, están descritas por la ecuación de Boltzmann:

$$\frac{N_j^z}{N^z} = \frac{g_j^z}{Q^z(T)} e^{-E_j^z/kT} \quad (3.12)$$

donde el superíndice se refiere a la ionización de las especies, siendo $z = I$ y $z = II$, para especies neutras y iónicas respectivamente. N_j^z , g_j^z y E_j^z siguen siendo la población, la degeneración y la energía del nivel superior de las especies con grado de ionización z , N^z y $Q^z(T)$ son el número de densidad y la función de partición de las especies a temperatura T , respectivamente. Siendo la función de partición:

$$Q^z(T) = \sum_i g_i e^{-E_i/kT} \quad (3.13)$$

Como se ha mencionado, los plasmas en ETL pueden ser caracterizados por una sola temperatura que describe la distribución de especies en los niveles de energía, la población de los niveles de ionización o la energía cinética de los electrones y partículas más pesadas. Consecuentemente, la temperatura de excitación que controla la población de los niveles atómicos y iónicos de energía debería ser la misma que la temperatura de ionización, la cual determina la distribución de los átomos del mismo elemento en diferentes grados de ionización. Esta última distribución está descrita por la ecuación de Saha, la cual en el caso de especies neutras y una vez ionizadas del mismo elemento puede ser escrita como el cociente entre los números de densidad de las especies.

$$n_e \frac{N^{II}}{N^I} = \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} 2 \frac{Q^{II}(T)}{Q^I(T)} e^{-(E_{ion} - \Delta E_{ion})/kT} \quad (3.14)$$

donde n_e es la densidad electrónica del plasma, N^I y N^{II} son los números de densidades de especies neutras y una vez ionizadas, respectivamente. E_{ion} es el potencial de ionización de las especies neutras en su estado base, m_e es la masa del electrón y h es la constante de Planck. El factor ΔE_{ion} [?] es una corrección a la energía de ionización

(valores típicos de 0.1 eV) y debe ser tomado en cuenta para cálculos precisos.

3.5. Determinación de la temperatura electrónica

Cuando las hipótesis del ETL son satisfechas, la temperatura del plasma puede ser calculada a partir de la relación de intensidades de un par de líneas espectrales originadas en diferentes niveles superiores del mismo elemento y grado de ionización.

Suponiendo que el nivel de población sigue una distribución de Boltzmann, la emisividad total espectralmente integrada ε_{ji}^z ($Wm^{-3}sr^{-1}$), para una transición entre el nivel superior j y el nivel inferior i , de las especies en una posición dada en el plasma, puede ser escrita (para plasmas ópticamente delgados) como:

$$\varepsilon_{ji}^z = \frac{\hbar\omega}{4\pi} A_{ji}^z N_i = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ji}} A_{ji}^z N_j^z \quad (3.15)$$

donde A_{ji}^z es la probabilidad de transición y λ_{ji} la longitud de onda.

Por lo cual al sustituir el valor de N_j^z dado por (3.12) en (3.15), se obtiene:

$$\varepsilon_{ji}^z = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ji}} A_{ji}^z \frac{N^z}{Q^z(T)} g_j^z e^{-E_j^z/kT} \quad (3.16)$$

Despejando y tomando el logaritmo natural, la ecuación (3.16) se transforma en:

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{ji}^z \lambda_{ji}}{A_{ji}^z g_j^z} \right) = -\frac{1}{kT} E_j^z + \ln \left(\frac{\hbar c N^z}{Q^z(T)} \right) \quad (3.17)$$

Esta ecuación conduce a un ajuste lineal (llamado gráfico de Boltzmann) si la magnitud del término del lado izquierdo es representada contra la energía del nivel superior, para varias transiciones del mismo grado de ionización (i.e. z fijo). La temperatura puede entonces deducirse de la pendiente del ajuste sin conocer N^z ni $Q^z(T)$.

Una fórmula alternativa en términos de la intensidad de la línea integrada (número

de transiciones por unidad de volumen por unidad de tiempo) es:

$$I_{ji} = N_j^z A_{ji} \quad (3.18)$$

Sustituyendo el valor de N_j^z dado por (3.12) se obtiene:

$$I_{ji} = A_{ji}^z \frac{N^z}{Q^z(T)} g_j^z e^{-E_j^z/kT} \quad (3.19)$$

De donde:

$$I_{ij} = \left(\frac{4\pi}{hc} \right) \varepsilon_{ji}^z \lambda_{ji} \quad (3.20)$$

En estos términos la ecuación (3.17) se reescribe como sigue.

$$\ln \left(\frac{I_{ji}^z}{A_{ji}^z g_j^z} \right) = -\frac{1}{kT} E_j^z + \ln \left(\frac{N^z}{Q^z(T)} \right) \quad (3.21)$$

Debido a que las líneas de emisión de diferentes grados de ionización están usualmente presentes en plasma inducido por láser, una combinación de las distribuciones de ionización de Saha y de excitación de Boltzmann puede ser usada para medir la temperatura electrónica. La forma más común de la relación acoplada de Saha- Boltzmann toma la forma de la razón de irradiancia de la emisión iónica/atómica.

Sustituyendo en (3.14) los valores de N_j^z y N_n^z para $z = II$ y $z = I$ dados por (3.16), se obtiene:

$$n_e \frac{Q^{II}(T) \lambda_{ji}^{II} A_{nm}^I \varepsilon_{ji}^{II} g_n^I e^{-E_n^I/kT}}{Q^I(T) \lambda_{nm}^I A_{ji}^{II} \varepsilon_{nm}^{II} g_j^{II} e^{-E_j^{II}/kT}} = \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} 2 \frac{Q^{II}(T)}{Q^I(T)} e^{-(E_{ion} - \Delta E_{ion})/kT} \quad (3.22)$$

donde los subíndices nm y ji indican transiciones entre niveles $n \rightarrow m$ y $j \rightarrow i$; siendo

n y j los niveles superiores en cada caso.

Al reordenar (3.22) resulta:

$$\frac{\varepsilon_{ji}^{II}}{\varepsilon_{nm}^I} = \left(\frac{A_{ji}^{II} g_j^{II} \lambda_{nm}^I}{A_{nm}^I g_n^I \lambda_{ji}^{II}} \right) \left(\frac{2(2\pi m_e kT)^{3/2}}{n_e h^3} \right) e^{-(E_{ion} - \Delta E_{ion} + E_j^{II} - E_n^I)/kT} \quad (3.23)$$

Aquí E_{ion} es el primer potencial de ionización y ΔE_{ion} es el parámetro de corrección de la energía de ionización más bajo.

La forma acoplada de la distribución de Saha-Boltzmann puede ser linealizada y rearrreglada quedando como:

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{ji}^{II} A_{nm}^I g_n^I \lambda_{ji}^{II}}{\varepsilon_{nm}^I A_{ji}^{II} g_j^{II} \lambda_{nm}^I} \right) = \ln \left(\frac{2(2\pi m_e kT)^{3/2}}{n_e h^3} \right) - \frac{(E_{ion} - \Delta E_{ion} + E_j^{II} - E_n^I)}{kT} \quad (3.24)$$

Asimismo, en términos de la intensidad de la línea utilizando la ec. (3.20) se obtiene:

$$\ln \left(\frac{I_{ji}^{II} A_{nm}^I g_n^I}{I_{nm}^I A_{ji}^{II} g_j^{II}} \right) = \ln \left(\frac{2(2\pi m_e kT)^{3/2}}{n_e h^3} \right) - \frac{(E_{ion} - \Delta E_{ion} + E_j^{II} - E_n^I)}{kT} \quad (3.25)$$

Graficando el cociente logarítmico de varias líneas de emisión atómicas y iónicas como función de sus diferencias de energía se obtiene una curva con tendencia lineal, cuya pendiente es inversamente proporcional a la temperatura electrónica (en ETL).

Adicionalmente, la densidad electrónica puede ser obtenida a partir de la intersección con el eje. En contraste con el gráfico de Boltzmann, el gráfico de Saha-Boltzmann no requiere de una calibración con intensidad absoluta, ya que los factores geométricos se cancelan en el cociente.

Cuando otras fuentes de ensanchamiento son despreciables, como en el caso de LIBS, se puede aproximar $\Delta\lambda_{line} \sim \Delta\lambda_{Stark}$ y usarse la ecuación (3.26) para calcular el valor de n_e conociendo el ancho de la línea a partir de un ajuste lorentziano.[13, 15]

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2w_e \frac{n_e}{10^{16}} \quad (3.26)$$

Una tabla de valores para el parámetro de impacto electrónico w_e puede consultarse en el libro de Griem [51].

Capítulo 4

Técnicas experimentales

En esta sección se describen las muestras utilizadas, la configuración experimental en ambos casos y las mediciones que se implementaron.

4.1. Muestras

Para este estudio se utilizaron fragmentos de cerámica encontrados en diversas excavaciones de la pirámide del Sol de Teotihuacán. Se estudió un conjunto de fragmentos de 44 muestras de cerámica, los cuales fueron encontrados en distintas ubicaciones en el interior de la pirámide, como se ha expuesto en el capítulo 1.

Los fragmentos de cerámica, previamente identificados con una fase cronológica según sus características físicas, fueron proporcionados por el Programa de Conservación e Investigación en el Complejo Arquitectónico de la Pirámide del Sol México Temporada 2014, para su estudio mediante LIBS en el centro ENEA de Roma y en el CCADET, UNAM en la Ciudad de México. La Tabla 4.1 muestra el número de muestras de cada fase que se utilizarán para este estudio.

Una descripción detallada, donde se indica la procedencia específica de cada muestra así como el tipo y acabado de cada una, se puede consultar la tabla en el Apéndice 1.

Fase	Número de Muestras
Patlachique 150- 1 a.C	7
Tzacualli 1-150 d.C.	14
Miccaotli 150-200 d.C.	11
Tlamimilolpa 200-350 d.C.	9
Anaranjado (F) 150- 1 a.C	1
Granular (F) 150- 1 a.C	1
Lustroso (F) 200 - 350 d.C	1

Tabla 4.1. Número de muestras por fase cronológica que fueron analizados. F: Materiales foráneos.

Las muestras analizadas fueron agrupadas para este estudio según su pasta, pero no se hizo un agrupamiento según su grupo o su tipo para su clasificación. El estudio fue realizado de esta manera porque fue una primera aproximación al uso de LIBS en este tipo de muestras y porque como se expondrá más adelante, se hizo énfasis en la corrección de errores debidos a la naturaleza de la técnica, con la expectativa de solucionar inconvenientes de la misma cuando se aplica en muestras complejas como las cerámicas antiguas.

Se espera detectar las mayores diferencias químicas a nivel elemental entre diferentes pastas o fases cronológicas si es que las hay, y por otro lado, investigar qué ventajas puede aportar esta técnica como complemento de las ya existentes para el estudio del patrimonio cultural.

En estos fragmentos se implementaron mediciones de diversa índole, tanto estudios no destructivos utilizando bajas energías del láser como estudios parcialmente destructivos para averiguar las variaciones en la composición como función de la profundidad.

Asimismo, algunos de ellos fueron analizados en un dispositivo ICP- OES, para lo cual un fragmento menor de la muestra fue molido y sometido a una digestión química. Estos análisis se llevaron a cabo en el laboratorio de Análisis Químicos del Depto de Ingeniería Metalúrgica Fac. Química, UNAM.

Fue posible analizar sólo dos muestras con las técnicas XRF en el Instituto de Geología y con SEM-EDS y microscopía confocal en el laboratorio de Apoyo a la Investigación

de la Facultad de Química.

4.2. Dispositivo experimental de LIBS

Las cualidades que distinguen a LIBS de las otras técnicas que comúnmente se usan para el análisis de materiales arqueológicos son su portabilidad, la brevedad de las mediciones y la preparación nula de la muestra. Por ello, el dispositivo experimental debe permitir que se cumplan esos propósitos.

Como se ha señalado, en los inicios de la emisión (primer microsegundo), el espectro está dominado por un continuo de radiación, pero posteriormente es posible captar las transiciones electrónicas de iones y átomos neutros. En la técnica de LIBS la resolución temporal es una variable muy importante en los experimentos porque permite capturar luz únicamente en los intervalos en que la emisión del plasma contiene información útil. Los parámetros temporales a considerar son el retraso de la abertura del obturador de la cámara (*gate delay*) respecto al inicio del plasma y el tiempo de exposición o de adquisición de la luz (*gate width*) denominados t_d y t_w respectivamente. .

La relación señal-ruido S/R se define como el cociente de la magnitud del pico de la línea de emisión entre la desviación estándar de la señal de fondo o ruido adyacente a la línea. Se busca maximizar el cociente S/R mediante un dispositivo y un procedimiento que satisfaga las condiciones de simplicidad que caracterizan a la técnica de LIBS, incluyendo la potencial portabilidad del equipo. Para ello se debe optimizar los parámetros físicos y temporales del experimento, tales como: la ubicación y orientación de la fibra óptica y/o sistema de colección de luz, la energía del láser, y los retrasos el tiempo de retraso t_d y t_w , principalmente. Estos últimos son controlados con el generador de retrasos o por la cámara ICCD.

Para identificar los intervalos en que las transiciones de interés son observables y tienen mayor intensidad, se hizo la optimización de los parámetros t_d y t_w observando para distintos retrasos t_d con qué valor se obtenían líneas espectrales más líneas espectrales y menos radiación continua..

La configuración experimental más conveniente es determinada por el tipo de muestras y por la información que se quiera obtener de éstas. En el caso de muestras de

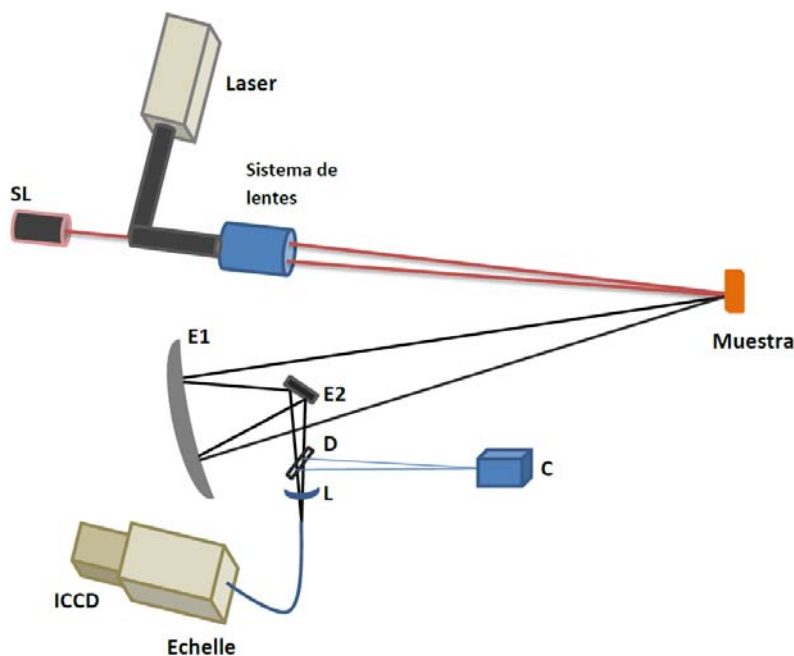


Figura 4.1:
Dispositivo Experimental para LIBS utilizado en ENEA.

cerámica se requiere que los estudios sean poco destructivos cuando se quiera preservar la integridad de piezas arqueológicas. Por otro lado, en ocasiones se dispone de material fragmentado que también proporciona información sobre el tipo de cerámica, pero que puede ser usado para estudios más detallados, aun cuando esto implique la remoción de una cantidad mayor de materia y la formación de un cráter visible sobre la superficie.

El dispositivo experimental representado en la Figura utilizado estaba compuesto fue un prototipo construido en el laboratorio para realizar mediciones a distancias entre 8 y 30 m. Este dispositivo fue originalmente planeado para materiales de difícil alcance o peligrosos (explosivos) y consta de los siguientes elementos:

- Láser pulsado Quantel Q-Smart con longitud de onda de 1064 nm y pulsos de 6 ns de duración. La energía máxima es este láser es de 850 mJ con una tasa de repetición de hasta 10 Hz.
- Un sistema de espejos y lentes para alta potencia para dirigir y concentrar el haz.
- Telescopio Galileano ajustable para coleccionar la emisión, el cual consiste en:

- Un espejo primario cuyo diámetro es 350 mm y su distancia focal es 1600 mm. (E1)
- Un espejo secundario. (E2)
- Fibra óptica 800 μm para colectar la emisión del plasma y conducirla hasta el sistema de detección.
- Espectrógrafo Echelle ANDOR Mechelle 5000, con resolución 0.18 nm en 250 nm y 0.44 nm la región 770 nm.
- Cámara ICCD con *Q-Switch* para capturar el espectro de la luz emitida por el plasma.
- Montura motorizada con movimiento X-Y para la muestra.
- Cámara (C) con sensor CMOS y divisor de haz de cuarzo (D) para enfocar la superficie, usando un reflejo de la imagen a la salida del telescopio.
- Sensor láser rojo DIMETIX FLS - C10 (630-690 nm) para medir la distancia a la que se trabajó. (SL)

Las muestras fueron colocadas en una montura a 10.5 metros de distancia del espejo cóncavo. Para lograr un enfoque adecuado en la superficie de la muestra se utilizó la cámara de vídeo enfocada sobre el punto de formación del plasma. de esta manera al apreciar una imagen nítida en la pantalla se podía proceder a liberar el pulso, sabiendo exactamente dónde se haría la medición. Como se ha mencionado, se efectuó una serie de 20 pulsos en el mismo sitio sobre la muestra, registrando cada espectro individualmente.

La energía típica utilizada en este sistema es de algunos cientos de mJ suministrados. Por tanto para realizar un estudio de la concentración en función de la profundidad se convino en usar 450 mJ. Tanto las condiciones de distancia focal como de energía, son las mismas que se habían utilizado en experimentos previos. La ventaja de usar esta energía, que es relativamente elevada, es que al desprender más material se garantiza una alta densidad del plasma, lo cual permite apreciar líneas más intensas.

Aunque es posible usar frecuencias de hasta 10 Hz, se utilizó una frecuencia del láser de 1 Hz para evitar o minimizar el rompimiento en el aerosol formado sobre la superficie por los pulsos anteriores.

Se determinó que con un retraso de $3.5 \mu s$ entre el inicio del plasma y la captura de la luz (t_d) se lograba una buena relación señal- ruido (S/R) de las líneas de diversos elementos. Se usó un tiempo de exposición de $t_w = 50$ mismo que se había usado en experimentos previos y que en este caso también favoreció la relación S/R .

4.3. Mediciones con LIBS

Se hicieron mediciones tanto en la superficie sin recubrimiento, a los costados de los fragmentos, como en las secciones con engobe o pigmento, asimismo se planeó un estudio conocido en espectroscopía como *depth profiling*, el cual sirve para detectar la variación en la concentración relativa de un elemento como función de la profundidad en el material.

Cada medición consistió en la incidencia de veinte pulsos en una posición fija sobre las muestras y por cada pulso se almacenó un espectro de emisión. Cada serie de veinte mediciones fue repetida seis veces para verificar la repetitividad y determinar la desviación de las mediciones. Para incidir en una sección de superficie no utilizada, antes de cada nueva medición se desplazaba la muestra transversalmente al haz.

En la Figura 4.2 se aprecian cuatro muestras de diferente fase tras haberse hecho seis mediciones mencionadas. Cuando las muestras presentaban diferentes características por zonas (acabados o colores) se hicieron mediciones en cada región. En las diferentes muestras se aprecian diferentes posibles incidencias sobre una misma muestra, ya que cada una presenta hasta tres tonalidades distintas. También, en todos los casos se hizo incidir el pulso en un costado de las muestras. Estas mediciones laterales son las que se utilizan para determinar la composición relativa de la pasta porque al ablacionar la capa de contaminación superficial con el primer pulso, se accede al material de la pasta; el cual servirá para diferenciar los grupos de muestras así como para determinar la composición relativa de los acabados superficiales respecto al material de la pasta.

Dado que las muestras se caracterizan por distintas pastas y variados acabados de superficie, se hicieron mediciones laterales, es decir en un costado de la muestra donde la pasta está expuesta, así como en las distintas variaciones de acabado superficial, por ejemplo: color negro, rojo, blanco o engobe.

En particular, las muestras de la Figura 4.2 se usarán más adelante como ejemplos de los estudios realizados, por lo cual conviene mencionar aquí sus características generales. La información más detallada sobre Ubicación, así como la información general del resto de las muestras, se encuentra en el Apéndice 1.

(a) Muestra 7

Fase: Patlachique (150 a.C- 0 d.C)

Grupo: Pintado

Forma: Fragmento de vaso polícromo

Ubicación: Túnel Noguera

(b) Muestra 18

Fase: Tzacualli (0 d.C- 150 d.C)

Grupo: Pintado

Forma: Fragmento de cajete negativo

Ubicación: Túnel Noguera

(c) Muestra 29

Fase: Miccaotli (150 d.C- 200 d.C)

Grupo: Pulido

Forma: Fragmento de jarra Tlaloc

Ubicación: Plataforma Adosada

(d) Muestra 39

Fase: Tlamimilolpa (200 d.C- 350 d.C)

Grupo: Pintado

Forma: Fragmento de jarra roja sobre natural delimitada con inciso

Ubicación: Fachada Norte

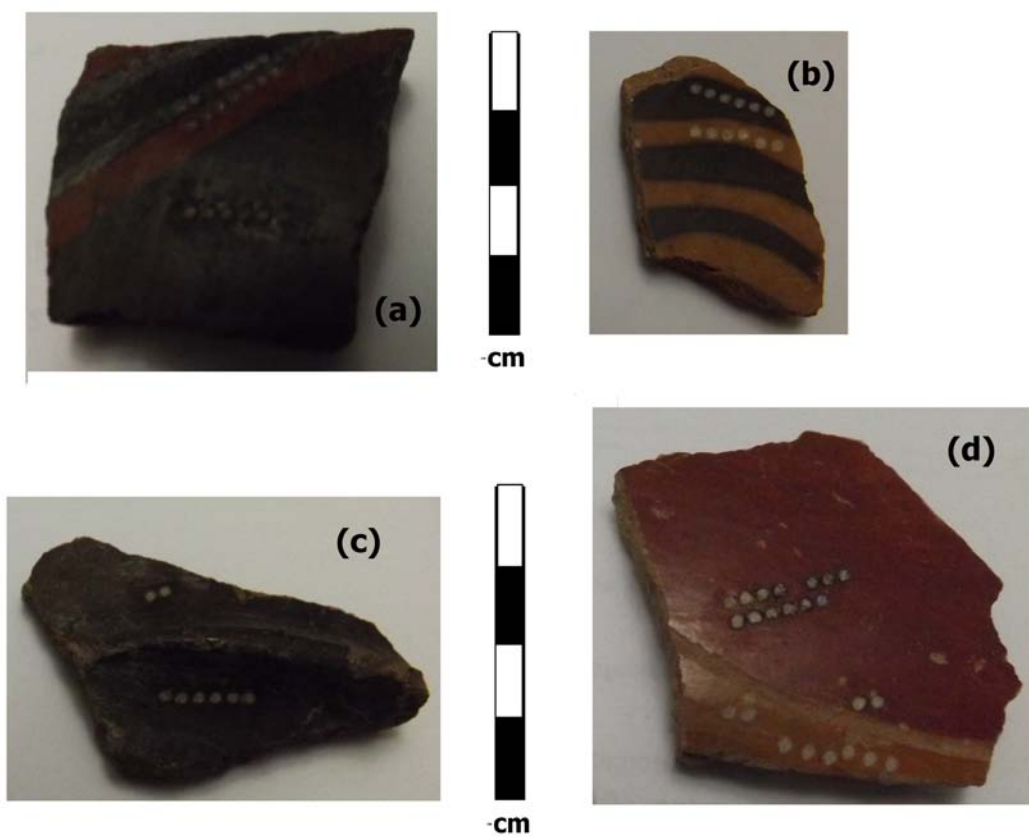


Figura 4.2:

Muestras

(a) Patlachique 7 (b) Tzacualli 18 (c) Miccaotli 29 (d) Tlamimilolpa 39; después de realizar las mediciones.

4.4. Mediciones con técnicas complementarias

Estudio de la morfología de los cráteres con microscopio confocal

Para tener información sobre las dimensiones de los cráteres que resultaron de los análisis mediante LIBS, así como una estimación volumen de material desprendido con el láser, algunas muestras fueron estudiadas con un microscopio confocal. El equipo utilizado fue un modelo Olympus FV 1000 con excitación en las longitudes de onda de 405, 473 y 559 nm. Las imágenes útiles fueron obtenidas en el rango de los 485 - 545 nm. La resolución fue de $1.657 \mu\text{m}/\text{pixel}$ y sobre el eje perpendicular de la muestra de $1\mu\text{m}/\text{sección}$.

Microscopio electrónico de barrido SEM-EDS

El microscopio electrónico SEM que se utilizó fue un modelo JEOLJSM-5900 de bajo vacío equipado con un detector Oxford ISIS EDS. Las muestras Miccaotli 29 y Patlachique 7 fueron limpiadas con aire comprimido e introducidas en la cámara de vacío donde se enfocó el detector para medir en zonas específicas de la superficie. Se estudió la pasta de cada muestra y las superficies con distintos recubrimientos.

Espectroscopía de emisión óptica con plasma inducido por láser

Los análisis de ICP- OES fueron realizados por un equipo Perkin Elmer Optima 4300 DV equipado con un sistema de detección SCD.

Con este equipo se analizaron muestras de todos los periodos. Para poder analizar las muestras en este equipo fue necesario desprender y moler en un mortero la capa de esmalte o pigmento de la superficie y después hacer lo mismo con una porción de la pasta ya sin recubrimiento. Aunque se molió entre 0.5 y 1 g de muestra, se utilizó sólo 0.1 g para la medición, tanto de los diferentes colores del recubrimiento como de la pasta. Se disolvió esta cantidad en una solución con proporción 1 a 5 de HNO y HCl y se introdujo en un horno de microondas Milestone 1200 MEGA para su completa digestión. Posteriormente, la solución fue introducida al equipo para su análisis.

Fluorescencia de Rayos X

Este estudio se hizo con un espectrómetro modelo Nilton FXL FM-XRF de la marca Thermo Scientific. Este método no requiere preparación de la muestra; simplemente ésta es colocada sobre el detector y con base en estándares de matrices similares, el equipo determina la composición superficial sin producir daño alguno. También en este caso se analizaron muestras de todos los periodos pero no la totalidad de ellas.

Capítulo 5

Resultados y discusión

5.1. Identificación y normalización de líneas de emisión

Cada medición de este experimento, proviene del espectro de emisión de un plasma inducido por láser sobre una muestra cerámica. Se hicieron mediciones sobre los diferentes colores y acabados de cada muestra, así como en las zonas sin recubrimiento, es decir, sobre la pasta o bulto. Eligiendo un punto de la superficie se suministraron veinte pulsos consecutivos y cada espectro fue almacenado individualmente con la finalidad de caracterizar la muestra en función de la profundidad de la medición. Para hacer un promedio, las mediciones se repitieron seis veces por cada incidencia.

El espectrógrafo tipo Echelle permite verificar la emisión en una región que va de los 200 a los 900 nm. Esta amplitud del espectro simplificó la selección de las regiones que contenían las líneas más intensas en una sola adquisición. La identificación de líneas espectrales se realizó de manera semi-automática, utilizando un programa elaborado en LabView (disponible en el laboratorio de la Dra. Lazic) que tiene integrada la base de datos electrónica del NIST¹. En este programa, el usuario indica un elemento probable y sobre el espectro completo se despliegan las líneas teóricas con mayor probabilidad de transición. De esta manera, se tiene una rápida aproximación a los elementos que componen la muestra. Sin embargo, la verificación final de los elementos detectados depende del criterio del usuario, pues algunos espectros, como el de Fe, exhiben una gran cantidad de líneas que podrían confundirse con líneas de otro elemento.

¹National Institute of Standards and Technology

Al confirmar que ciertos elementos están presentes en la muestra, se determina para cada uno, qué línea de emisión conviene estudiar, con base en su intensidad y en su tiempo de vida. Se busca que durante el intervalo de adquisición de luz se puedan apreciar claramente líneas de emisión de dichos elementos.

En los cuatro tipos de pastas locales y en los tres foráneos, se confirmó la presencia de los 11 elementos y un compuesto que aparecen en la Tabla 5.1., junto con su respectiva línea de estudio. Se muestra la longitud de onda, así como la especie a la que pertenece cada transición. Recuérdese que el grado de ionización está indicado por el número I ó II si se trata de especies neutras o una vez ionizadas respectivamente.

Especie	$\lambda(\text{nm})$
Al I	266.04
Ba II	455.40
Ca I	643.9
CN	388.5
Fe I	438.35
K I	766.5
Mg I	285.21
Mn I	403
Na I	589
Si I	281.16
Sr II	407.77
Ti I	453.32

Tabla 5.1: Lista de transiciones seleccionadas para la caracterización de las muestras.

Para poder comparar dos espectros obtenidos bajo las mismas condiciones experimentales conviene reportar la intensidad de las líneas de emisión relativa a la señal de ruido que aparece en todos los espectros, es decir, la relación señal ruido S/R definida anteriormente. Por otro lado, si hay variantes experimentales entre una medición y otra conviene hacer una **normalización** de las líneas del espectro respecto a una transición conocida que no dependa de la muestra analizada, por ejemplo el nitrógeno del aire. De esta manera, la intensidad normalizada de una línea será el cociente de la intensidad

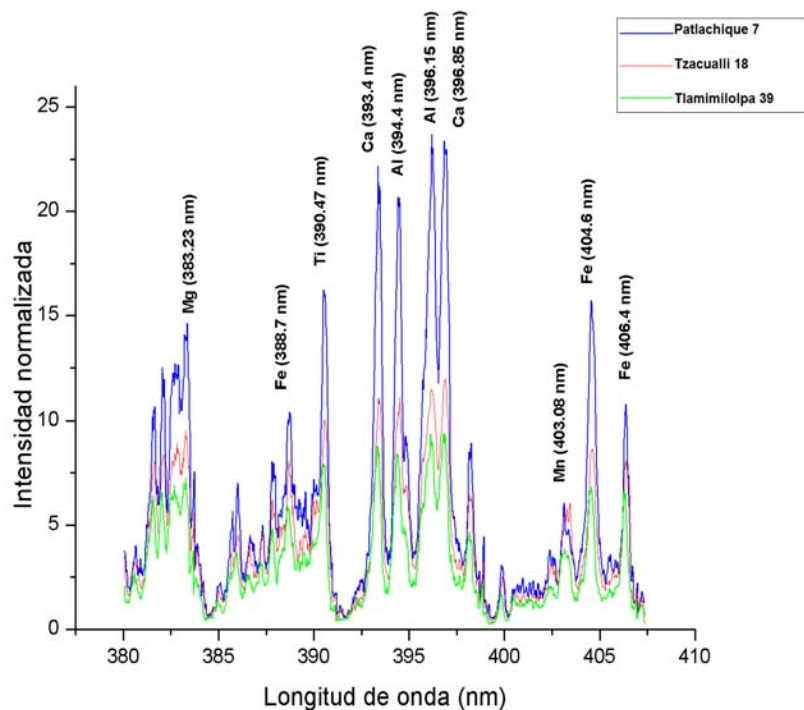


Figura 5.1:

Espectro de emisión comparativo de muestras 7, 18 y 39

de la línea de estudio entre la de un elemento cuya concentración en el ambiente es constante.

La Figura 5.1 muestra una región del espectro (380 nm - 408 nm) donde se aprecian diversas líneas de emisión. Estos espectros han sido normalizados respecto a una transición de nitrógeno (742.36 nm) para compensar variaciones relativas en la intensidad de los espectros. Puede verse que la respuesta de distintas muestras varía considerablemente dependiendo del tipo de pasta, aun habiendo hecho la normalización. Esto indica, cualitativamente, que la composición varía entre muestras de diferente periodo cronológico. Esto es de esperarse, ya que la clasificación de las pastas se hace en términos de su antigüedad. Como se ha explicado, las variaciones en la pasta son el único cambio notable en la cerámica de Teotihuacan de diferentes periodos [40].

Si se trata de elementos minoritarios, la intensidad de la señal asociada a un elemento es proporcional a la concentración del mismo en la muestra y, por tanto, es posible establecer una relación lineal. Si la composición relativa entre muestras de diferente periodo varía notablemente pero a la vez, las muestras del mismo periodo tienen com-

posiciones similares, entonces también será posible hacer una identificación de muestras desconocidas del mismo contexto geográfico, al detectar que su composición es similar a alguno de los grupos.

Cuando la desviación estándar de las mediciones repetidas es suficientemente pequeña, se puede hacer una distinción de muestras de diferente grupo. Este parámetro permite determinar qué tan similares son las muestras de un mismo periodo y por otro lado, qué tan distintas son las muestras de periodos diferentes. Se busca, por tanto, minimizar la desviación estándar de las mediciones hechas en la misma muestra para tener una caracterización confiable de cada tipo de pasta y asimismo, se busca detectar cuáles son los elementos que claramente permiten distinguir un tipo de pasta de los demás, ya que podría haber algunos cuya proporción sea la misma aún en muestras de distinta fase.

5.2. Composición en función de la profundidad

Con una energía de 450 mJ por pulso se realizó el estudio de la composición en función de la profundidad (*depth profiling*) sobre diversas muestras representativas de cada fase cronológica. Se obtuvieron veinte espectros de emisión por cada punto en la superficie, en los cuales se le dio seguimiento a las líneas de emisión de la Tabla 5.1. Se observó y se graficó entonces, la evolución de la intensidad de dichas líneas conforme se horadaba la muestra.

La intensidad normalizada de una línea analítica se puede interpretar como la concentración relativa de cierto elemento en la muestra. Por tanto, estas gráficas dan información sobre la concentración del elemento en el plasma, y a su vez en la muestra a diferente profundidad.

Aunque todas las mediciones aquí presentadas se hicieron para muestras de todos los periodos, aquí se expondrán como ejemplo, sólo algunos casos para explicar el análisis. Los casos en que la incidencia del láser fue en la muestra sin recubrimiento o bulto, se indican como incidencia **lateral** o en **pasta**.

La muestra Patlachique 7, es un fragmento de vaso policromo, cuyo acabado es superficie pulida y pintada al exterior en tono rojo y blanco sobre café, al interior

pulido en tono café.

Por otro lado, la muestra Miccaotli 29 es un fragmento de jarra Tlaloc con acabado de superficie pulido por ambos lados en tono café chocolate, semilustroso. Este fragmento, tenía una mancha negra por lo que se hará distinción entre las mediciones hechas sobre la mancha negra y sobre la superficie café.

Las Figuras 5.2 y 5.3 ejemplifican los resultados obtenidos de medir la intensidad normalizada de una línea en función de la profundidad conforme se perforaba el material. Se muestran las seis mediciones de esta evolución en incidencia lateral en pasta Patlachique de las líneas Si I (281.16 nm) y Fe I (438.35 nm), además del promedio de las mismas con desviación estándar.

En la gráfica de la Fig. 5.2 se observa que todas las mediciones de intensidad de la línea de Si I presentan el mismo comportamiento: un aumento pronunciado de intensidad del primero al quinto pulso y una tendencia a un valor casi constante para los pulsos posteriores. Es claro que cuatro mediciones coinciden pero dos más, las mediciones 3 y 4, se encuentran desplazadas, lo que da lugar a una desviación estándar de entre el 20 y 40 % para los diferentes pulsos. Es posible inferir que este comportamiento se debe a una irregularidad en la superficie que modificó las condiciones de irradiancia de la muestra.

En el segundo ejemplo, el de la Figura 5.3, se observa una menor dispersión en las seis mediciones de la línea de Fe I. Aunque también en este caso las medidas 3 y 4 están desplazadas, se verifica que la desviación estándar es menor al 12 %.

Puesto que ambas líneas proceden de los mismos espectros, la mayor (o menor) intensidad registrada en mediciones específicas, significa que las variaciones son debidas a diferencias en la intensidad total colectada o en los parámetros del plasma. Por otro lado, se detecta que la magnitud de las variaciones depende de cada elemento.

A continuación se presenta el estudio del contenido relativo de Ti en muestreos sobre la misma muestra pero en diferente superficie a partir del seguimiento de la línea de 453.32 nm. En este ejemplo se analizó una muestra del periodo Miccaotli con pigmento negro. A partir de mediciones en la pasta sin pigmento de esta muestra se obtiene la gráfica de la Figura 5.4, donde la desviación estándar llega a ser mayor al 50 %.

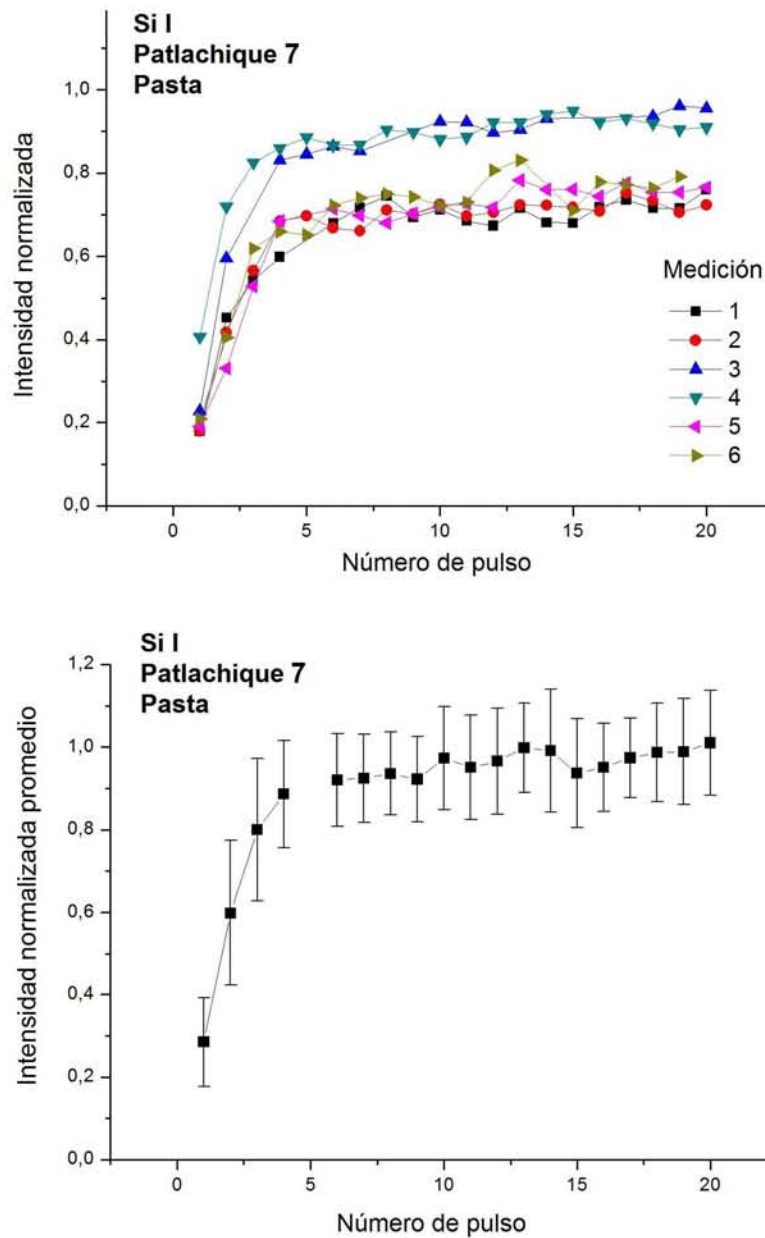


Figura 5.2:
Mediciones de intensidad de la línea de Si I (281.16 nm) en función del número de pulso. Incidencia sobre la pasta en muestra Patlachique 7.

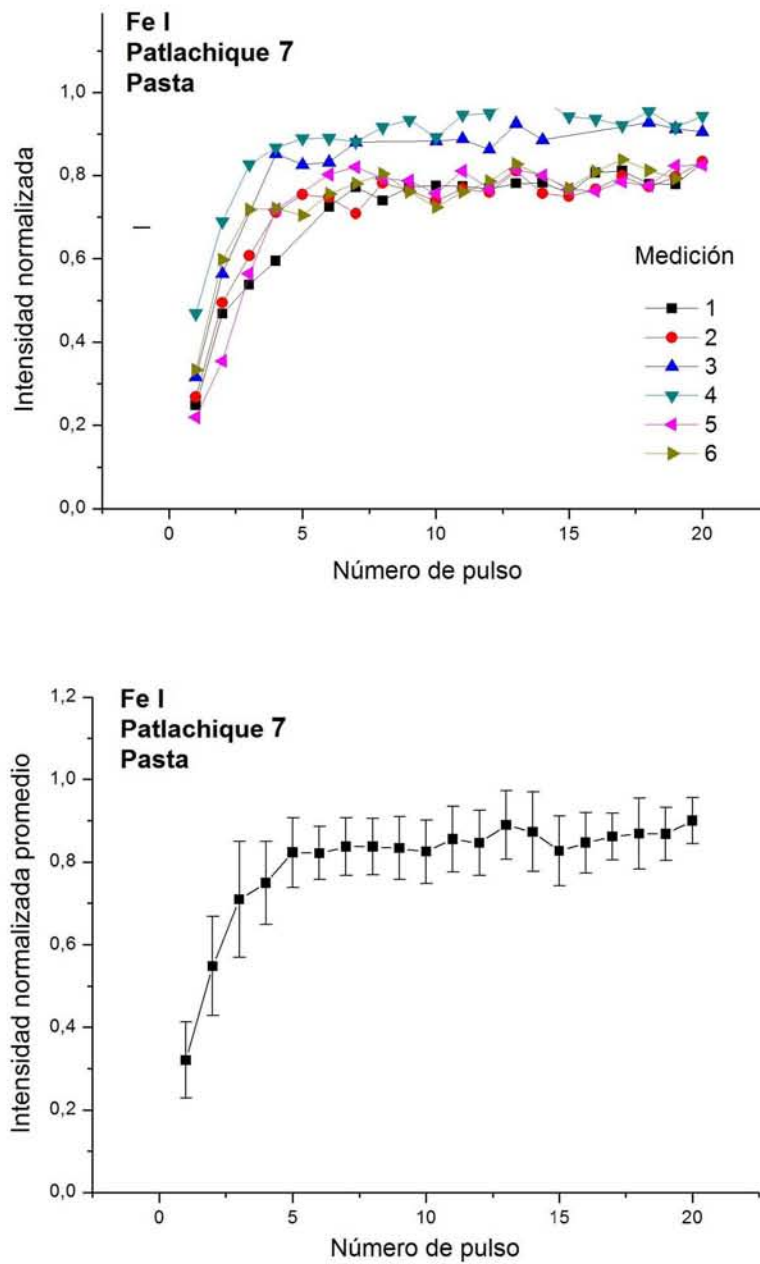


Figura 5.3:

Mediciones de intensidad de la línea de Fe I (438.35) en función del número de pulso. Incidencia sobre la pasta en muestra Patlachique 7.

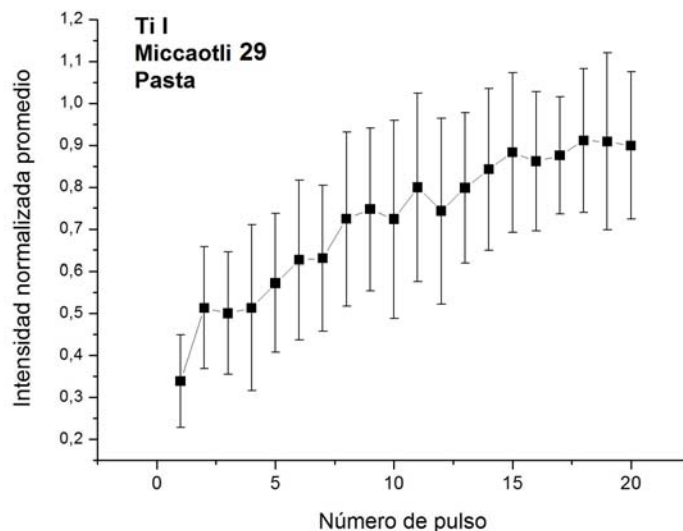


Figura 5.4:

Intensidad promedio de la línea de Ti I (453.32 nm) en función del número de pulso. Incidencia sobre la pasta de la muestra Miccaotli 29.

Por otro lado, el promedio de mediciones de la misma línea, pero sobre el pigmento negro de la superficie, también es creciente pero con una desviación menor al 40 % en todos los casos. Nótese que no es evidente un cambio en la tasa de crecimiento que indique que se ha traspasado el pigmento y se alcanzado la pasta.

En las diferentes gráficas se observa un aumento de la concentración relativa del elemento. De existir homogeneidad en la pasta, es de esperarse que al atravesar la posible capa de contaminación o el recubrimiento, la intensidad ya no varíe; no obstante, en la mayoría de los casos, la intensidad de las líneas de emisión normalizadas cambia considerablemente del primero al último de los 20 pulsos. Por otro lado, se observó que la desviación estándar de las mediciones repetidas es, en la mayoría de los casos, mayor al 20 %. Estos factores podrían no permitir una determinación relativa de elementos ni distinguir mediante LIBS un tipo de pasta de otro, ni la presencia de un recubrimiento de la pasta.

Las causas probables de estas variaciones son los cambios en la temperatura T y la densidad electrónica n_e del plasma en el interior del cráter formado. En el plasma, cada elemento tiene su propia razón entre átomos y iones, la cual depende de T y n_e , según la ecuación de Saha (3.14), donde influyen las funciones de partición de las especies

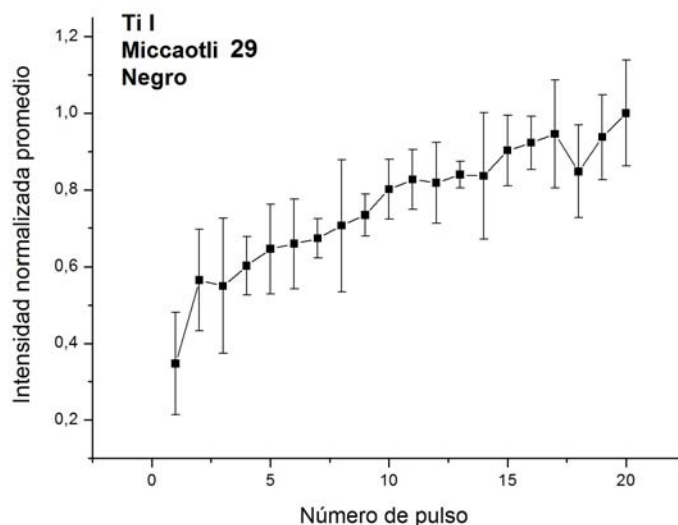


Figura 5.5:

Intensidad promedio de la línea de Ti I (453.32 nm) en función de la profundidad. Incidencia sobre color negro de la muestra Miccaotli 29.

atómica e iónica, la energía atómica de ionización y los estados de ionización existentes.

Se observó que la intensidad es siempre la más baja para el primer pulso láser y esto podría ser causado por la contaminación superficial y la humedad local, la cual es removida por el primer pulso. Asimismo, las irregularidades morfológicas de la muestra, la expansión local en la fase inicial y la eventual combinación con material cercano, puede causar diferencias en la intensidad del plasma [50].

Para hacer más confiable la técnica, se propuso determinar factores de corrección para cada elemento, los cuales sirven para minimizar los efectos de las variaciones en los parámetros del plasma sobre las mediciones de concentración relativa. En la siguiente sección se explica y se justifica teóricamente el procedimiento utilizado para corregir los espectros.

5.3. Corrección de la intensidad de las líneas de emisión

Se hizo una depuración de los gráficos de *Intensidad normalizada vs. Número de pulso* eliminando las mediciones anómalas. Luego, para corregir las variaciones de la intensidad debidas a la perforación de la muestra por el avance del láser, se procedió a aplicar una corrección para compensar las variaciones en los parámetros del plasma tales como la densidad y temperatura electrónica n_e y T respectivamente, así como para la tasa de ablación.

Para proponer una corrección se considera que la intensidad espectralmente integrada S aumenta con la temperatura del plasma T y la tasa de ablación; la cual varía de una muestra a otra y depende el número de pulso, debido a las características físicas de cada muestra y a la profundidad de la medición.

Se espera que en las mediciones hechas sobre la pasta, la tasa de ablación no difiera significativamente de un punto de muestreo a otro y que después del segundo pulso la intensidad sea constante puesto que no hay un recubrimiento que se deba perforar para acceder al bulto. Por otro lado, las variaciones en la intensidad pueden deberse a la rugosidad de la muestra, la expansión del plasma en la fase inicial y la combinación con material cercano.

Para compensar las variaciones en T , se dividirá la intensidad de la línea entre S^{P1} donde $P1$ es un parámetro que será determinado para cada elemento.

Por otro lado, el cociente de las intensidades integradas de una transición iónica y atómica de un elemento Z se definirá como:

$$A = \frac{I^+(Z)}{I(Z)} \quad (5.1)$$

Puesto que este cociente es un indicador de T y n_e según la ecuación de Saha, se sabe que cuando A aumenta se debe a un aumento y/o disminución de la densidad y viceversa. Dada una temperatura, a mayor densidad electrónica hay una mayor proporción de especies atómicas respecto a las iónicas, puesto que la disponibilidad de

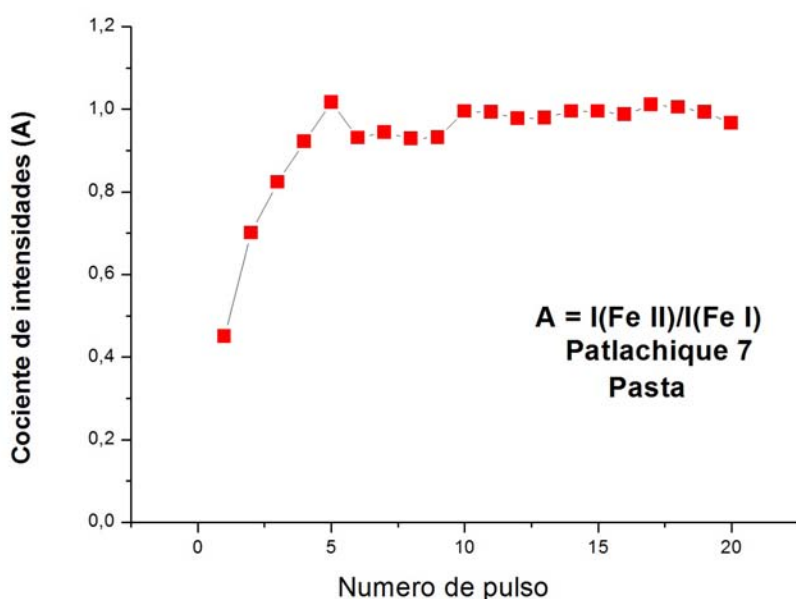


Figura 5.6:

Cociente de intensidades de las líneas iónica (263.10 nm) y atómica (438.35 nm) de Fe en la pasta de la muestra Patlachique 7.

electrones favorecen la recombinación. Por otro lado, para una densidad electrónica fija, la emisión iónica es mayor a temperaturas más altas. No obstante, para un intervalo de temperaturas más bajas, la emisión atómica es favorecida. Estas diferencias en ambos casos afectan la intensidad de líneas atómicas y iónicas.

En todos los espectros obtenidos se aparecen líneas atómicas y iónicas de *Fe* por lo cual puede usarse este elemento para desarrollar las correcciones de intensidades. En este trabajo, se observó que el cociente de intensidades *A* cambia hasta en un factor de dos durante las veinte mediciones, tal como lo muestra el ejemplo de la Figura 5.6. Se verifica, como ya se ha discutido, que las mayores variaciones en los parámetros del plasma ocurren con los primeros pulsos.

5.3.1. Justificación y procedimiento para la corrección de intensidades

Considérese nuevamente la intensidad espectralmente integrada de la transición entre los niveles E_j e E_i definida en el Capítulo 3.:

$$I_{ji} = A_{ji}^z \frac{N_j^z}{Q^z(T)} g_j^z e^{-E_j^z/kT} \quad (5.2)$$

donde A_{ji} es la probabilidad de transición, g_j el nivel de degeneración y $Q^z(T)$ la función de partición y N^z la densidad de especies en el plasma.

Para realizar una corrección tiene que suponerse que la emisión completa del plasma es colectada, que el material ablacionado está en forma de átomos o en su primer nivel de ionización. Por otro lado, en las mediciones de LIBS se supone que se satisface el ETL y, en consecuencia, el cociente de densidades de neutros N_z^I entre iones N_z^{II} de cada elemento z en el plasma está expresada por la ecuación de Saha, que por simplicidad se denotará aquí como $f_{2\alpha}(n_e, T)$:

$$\frac{N_z^{II}}{N_z^I} = \frac{1}{n_e} \left(\frac{2\pi m_e k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{Q_z^{II}(T)}{Q_z^I(T)} e^{-E_\infty/kT} \equiv f_{2z}(n_e, T) \quad (5.3)$$

donde

$$\frac{(2\pi m_e k T)}{h^2} = 6.05 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$$

y E_∞ es la energía efectiva de ionización en los alrededores del plasma.

Por otro lado se define $f_{1z}^I(T)$ como:

$$f_{1z}^I(T) = \frac{g_j^z e^{-E_j^z/kT}}{Q_z^I(T)} \quad (5.4)$$

Despreciando los efectos de re- absorción, la intensidad integrada, definida previamente, puede reescribirse como:

$$I_z^{ji} = A_{ji} N_z f_{1z}^I(T) \quad (5.5)$$

Si la intensidad de la línea es normalizada respecto a la emisión continua, la cual es proporcional al volumen desprendido, N_z^α adquiere el significado de la densidad de una especie en el plasma con temperatura T por unidad de volumen del plasma. Entonces la concentración C_z en la capa desprendida puede ser considerada proporcional a la suma de sus átomos y iones en el plasma con las densidades N_z^I y N_z^{II} , respectivamente:

$$C_z = b'(N_z^I + N_z^{II}) \quad (5.6)$$

Utilizando la expresión 5.3 se puede escribir:

$$N_z^I = \frac{C_z/b'}{1 + f_{2\alpha}(n_e, T)} \quad (5.7)$$

y usando la ecuación 5.5 la intensidad integral queda como:

$$I_z^{ji} = \frac{c_z^{ji} f_{1z}^I(T)}{(1 + f_{2z}(n_e, T))} C_z \quad (5.8)$$

donde se define $c_z^{ji} = A_z^{ji}/b'$, que es una constante experimental para una transición dada.

En cambio, si se utiliza una línea iónica la expresión para la intensidad es:

$$I_z^{ji} = \frac{c_z^{ji} f_{1z}^{II}(T) f_{2z}}{(1 + f_{2z}(n_e, T))} C_z \quad (5.9)$$

Entonces, partiendo de la siguiente expresión para una concentración constante, se puede aplicar una corrección a la intensidad de la línea atómica, la cual involucra n_e y T :

$$I_z^{ji} \frac{(1 + f_{2z}(n_e, T))}{f_{1z}^I(T)} = FC_z = \text{constante} \quad (5.10)$$

donde $F = 1/c_z^{ji}$. Mientras que para las líneas iónicas la expresión es:

$$I_z^{ji} \frac{(1 + f_{2z}(n_e, T))}{f_{1z}^{II}(T) f_{2z}(n_e, T)} = FC_z = \text{constante} \quad (5.11)$$

De estas ecuaciones se derivan los factores de corrección para las concentraciones en el plasma ante variaciones de densidad y temperatura electrónica en una o en diferentes mediciones. Esto se hará usando un conjunto numeroso de datos y utilizando la intensidad integrada S .

El cociente de intensidades A , que resulta de dividir 5.11 entre 5.10 es:

$$A = \frac{I(Fe^+)}{I(Fe)} = \frac{f_{1z}^I(T) f_{2z}(n_e, T)}{f_{1z}^{II}(T)} \quad (5.12)$$

o bien, utilizando las expresiones para f_{1z}^α y f_{2z} :

$$A = \frac{D}{n_e} B(kT)^{3/2} e^{-E^*/kT} \quad (5.13)$$

con

$$D = \frac{g_{ji}^{II} A_{ji}^{II}}{g_{ji}^I A_{ji}^I}$$

y

$$E^* = E_\infty + E_j^+ - E_j = 8.396 \text{ eV}$$

El cociente A se puede medir experimentalmente, lo cual permite determinar $f_{2\alpha}$ nuevamente a partir de la ecuación de Saha:

$$f_{2z}(n_e, T) = \frac{N_z^{II}}{N_z^I} = \frac{A Q_z^{II}(T)}{D Q_z^I(T)} e^{-(E_\infty - E^*)/kT} \quad (5.14)$$

La ecuación $f_{1z}(T)$ para los distintos elementos de interés, puede ser ajustada con una función de la forma:

$$f_{1z}(T) = G(T - T_0)^{P1} \quad (5.15)$$

Para simplificar, se supone que $f_{1z}(T)$ es proporcional a una potencia de T en el rango 6500 – 11000 K, que es una temperatura típica de un plasma en aire. No obstante, para evitar la medición de T para cada espectro se supone también que la intensidad integrada S del plasma es un indicador de la temperatura. Como primera aproximación, se supone una proporcionalidad entre T y S despreciando en la función f_{2z} la dependencia con la densidad electrónica.

De las ecuaciones 5.10 y 5.15 se hace un ajuste con los veinte datos de las mediciones hechas sobre la pasta que fueron repetidos seis veces, suponiendo que la concentración es homogénea. Por tanto, la corrección a la intensidad propuesta es:

$$\frac{I_z^{ji}}{(S - S_o)^{P1}} = constante \quad (5.16)$$

donde I_z^{ji} y S se obtienen de los espectros, S_o y $P1$ son ajustados para obtener la mínima dispersión (SD_p) o desviación estándar de I_z^{ji} entre las mediciones en pasta, despreciando el primer pulso. Así:

$$SD_p = \frac{\sum_s SD(I_s)}{s} \quad (5.17)$$

donde s es el número de pulsos suministrados por medición (en este caso $s = 19$).

Se encontró que los cambios en el valor de S_o no influyen en los resultados, por lo cual el ajuste expresado en 5.16 puede simplificarse como:

$$\frac{I_z^{ji}}{S^{P1}} = \text{constante} \quad (5.18)$$

Para efectuar la corrección, de entre las seis mediciones, se eligen los espectros con la intensidad espectral de la línea I_{ij} y la intensidad espectral integrada S de valores más bajos y más altos. Entonces, para las líneas seleccionadas se calcula el valor de P_1 para el cual la SD_p es mínima. Se itera $P1$ alrededor de este valor para obtener una mejor SD_p para el conjunto de datos y finalmente se fija el valor $P1$ óptimo para la transición dada.

La intensidad espectral de la línea puede entonces ser corregida dividiendo entre S^{P1} .

La intensidad las líneas atómica (438.35 nm; $E_k = 4.31\text{eV}$) y la iónica (263.10 nm, $E_k = 4.82\text{eV}$) del Fe, que han sido medidas simultáneamente, se usarán en la ecuación 5.12:

$$A = \frac{I(Fe^+)}{I(Fe)} = \frac{f_{1z}^I(T) f_{2z}(n_e, T)}{f_{1z}^{II}(T)} \quad (5.19)$$

Empezando por las líneas corregidas por S^{P1} se introduce la corrección por densidad electrónica variable ($1 + f_{2z}(T, n_e)$).

A una temperatura dada puede interpretarse $f_{2z}(n_e, T)$ como $f_{2z}(A)$.

Aunque el crecimiento de $f_{2z}(A)$ depende de la densidad electrónica del plasma, en el rango considerado de n_e esta función podría ser aproximada como lineal. Por tanto, podría reemplazarse $f_{2z}(A)$ por una función de la forma $P_2^z A$. De esta manera, se buscan ahora el valor de P_2^z que minimiza la dispersión de datos para una transición ji del elemento z . Se obtiene entonces una ecuación que es equivalente a 5.10:

$$I_z^{ji} \frac{1 + P_2^z A}{S P_1} \approx \text{constante} \quad (5.20)$$

La iteración para el cálculo de P_1 y P_2^z fue programada en LabView, asimismo la corrección automática de la intensidad de las líneas de interés.

5.3.2. Gráficas de intensidad corregida en función de la profundidad

Una vez corregidos los espectros, se puede hacer una interpretación del estudio en función de la profundidad. Las gráficas 5.7 y 5.8 ejemplifican cómo se modifica la intensidad promedio y la dispersión de las medidas al realizar las correcciones para la línea Ti I en pasta y esmalte. El caso análogo para Ca I se muestra en las gráficas 5.9 y 5.10. Se observa en estos ejemplos que hay menos variación en la intensidad después de los primeros pulsos y además la desviación estándar se reduce.

La Figura 5.11 es una gráfica comparativa de la desviación estándar antes y después de la corrección para el caso de Ti I; puede verse que ésta disminuye hasta en un factor de cuatro.

En general, con la corrección efectuada, la desviación estándar en las mediciones de intensidad bajo las mismas condiciones, pasa de ser de hasta a un 50 % a ser menor al 20 % y en los casos óptimos es menor al 10 %. Esto se traduce en mayor confiabilidad en el valor del promedio de intensidad de una transición y en la posibilidad de distinguir un tipo de material cerámico de otro con diferente composición o acabado superficial.

En las gráficas se observa que la concentración de Ca en la muestra 29 es mayor para el primer pulso y en el segundo pulso disminuye lo que indica que en la superficie hay contaminación y que esta es removida con el primer disparo del láser. El contenido de Ti en la pasta de esta muestra es más bajo que en el exterior, pues en los primeros dos pulsos la intensidad es mayor. Del pulso tres en adelante, la concentración se verifica constante considerando el intervalo de error.

Resultados similares se obtuvieron para muestras de todas las pastas. En general, con la corrección se logra una disminución de la incertidumbre del promedio de medi-

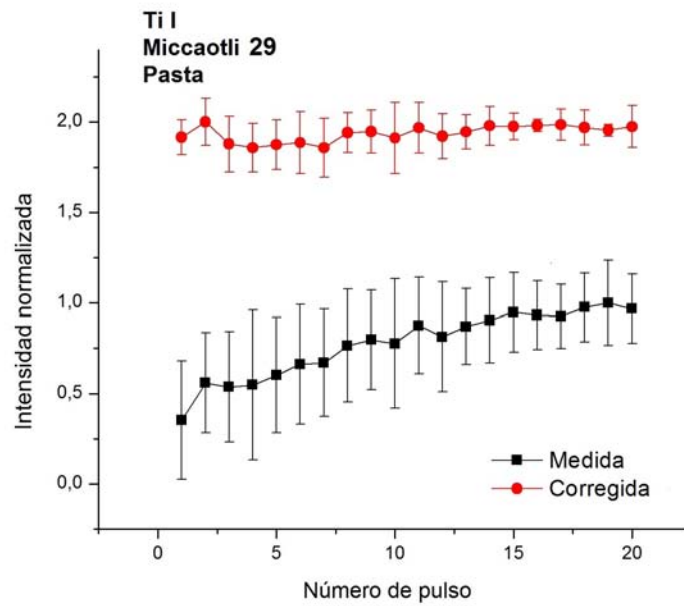


Figura 5.7:
Intensidad promedio de la línea de Ti I (453.32 nm) medida y corregida. Pasta de Miccaotli 29

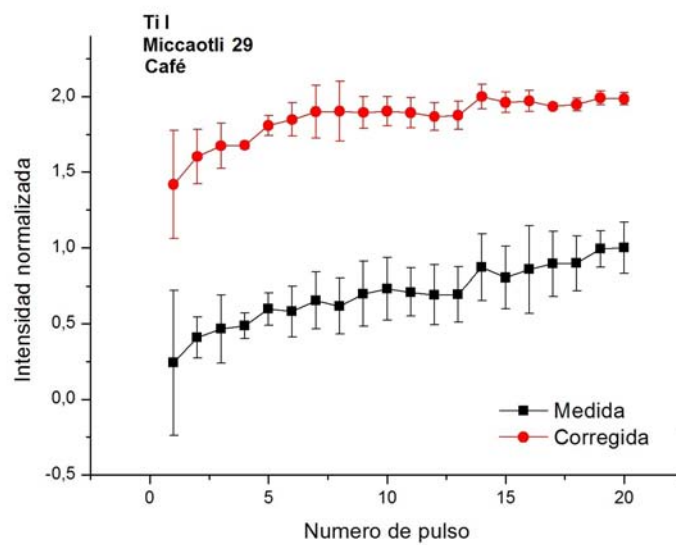


Figura 5.8:
Intensidad promedio de la línea de Ti I (453.32 nm) medida y corregida. Tono café (engobe) de Miccaotli 29

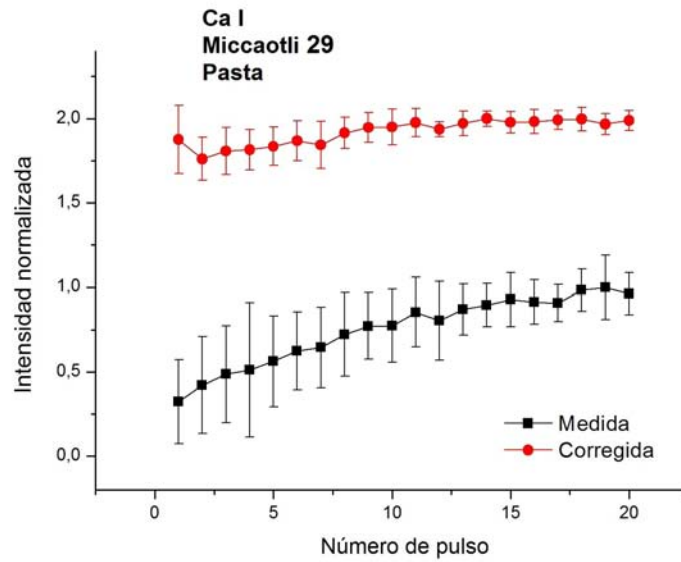


Figura 5.9:
Intensidad promedio de la línea de Ca I (643.9 nm) medida y corregida. Pasta de Miccaotli 29.

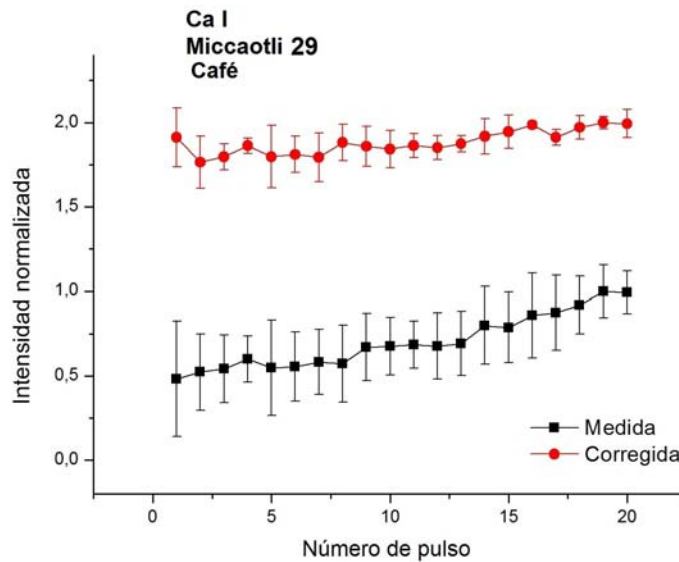


Figura 5.10:
Intensidad promedio de la línea de Ca I (643.9 nm) medida y corregida. Tono café (engobe) de Miccaotli 29.

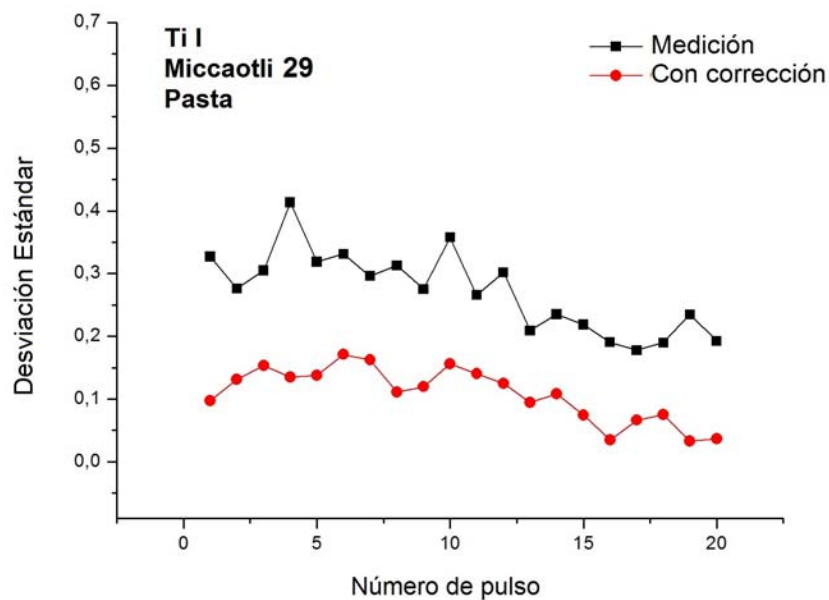


Figura 5.11:

Desviación estándar de la intensidad de la línea de Ti I (453.32 nm) antes y después de hacer la corrección de los espectros.

ciones y la posibilidad de interpretar el estudio de concentración relativa en función de la profundidad en las denominadas gráficas de *depth profiling*.

5.4. Distribución de elementos en las diferentes superficies

La mayoría de las muestras presentan características diversas en cuanto a pasta y acabados de superficie, tales como esmaltes, pigmentos de colores (blanco, rojo, negro, café) o manchas debidas a algún tipo contaminación .

Considerando las cualidades de cada muestra, las correcciones se hicieron sobre la pasta y los diferentes acabados presentes. Las gráficas 5.12 a 5.15 reúnen los resultados corregidos para algunos elementos en el esmalte, el pigmento negro y la pasta de la muestra Miccaotli 29. Para presentar una imagen más clara no se incluyen barras de error, pero la desviación estándar de estos promedios es de entre 5 - 20 % del valor de la medición.

En las gráficas de Si, Na y Sr se detectan diferencias, en los primeros seis pulsos, entre la concentración de estos elementos en el esmalte respecto a su concentración en la pasta y/o en el color negro. Después de alcanzar esta profundidad, la concentración ya no varía o varía poco, lo que significa que se ha alcanzado el bulto de la muestra, donde se espera que los elementos estén uniformemente distribuidos.

En las Figuras 5.12- 5.15 se observa que para los primeros cinco pulsos sobre la muestra 29, la concentración de Si y Na es menor (en 25-30 %) y la concentración de Sr es mayor (alrededor de 35 %) en la superficie con esmalte respecto al contenido en pasta y color negro. Luego, a partir del sexto pulso la concentración en las tres incidencias coincide y se mantiene constante. Estas gráficas permiten apreciar que la cantidad de pulsos requerida para traspasar el esmalte es cinco o seis.

Se utilizó el microscopio confocal para determinar las dimensiones de los cráteres a partir de imágenes del área de éstos a diferente profundidad. La técnica consistió en una integración del área visible en las imágenes. Se calcularon profundidades entre los 0.16 y 0.19 mm, diámetros de 1 mm y un volumen desprendido en el rango de 0.112 mm³ y 0.143 mm³. Con base en la apreciación de que se requieren alrededor de cinco pulsos para atravesar la capa de barniz o color de la superficie, se estima que el grosor de ésta es de 40 a 55 μm en la mayoría de las muestras.

Por otro lado, el contenido de Ca (Fig 5.15) es mayor en la contaminación superficial que en la muestra y su distribución en ésta puede ser considerada igual en pasta y acabados. Como en este caso, cuando la concentración de un elemento no difiere entre las distintas superficies de una muestra, éste puede no ser útil para una distinción de superficies o tipos de pigmentos basada en la comparación.

En caso de que sea necesario caracterizar un pigmento a partir de su composición relativa respecto a la pasta, lo más conveniente es estudiar aquellos elementos que difieren significativamente de una superficie a otra; es decir, aquellos elementos que se encuentran en diferente proporción.

La distinción por comparación no es una aplicación muy recurrente puesto que a simple vista se puede distinguir un color de pigmento de otro; sin embargo, puede ser

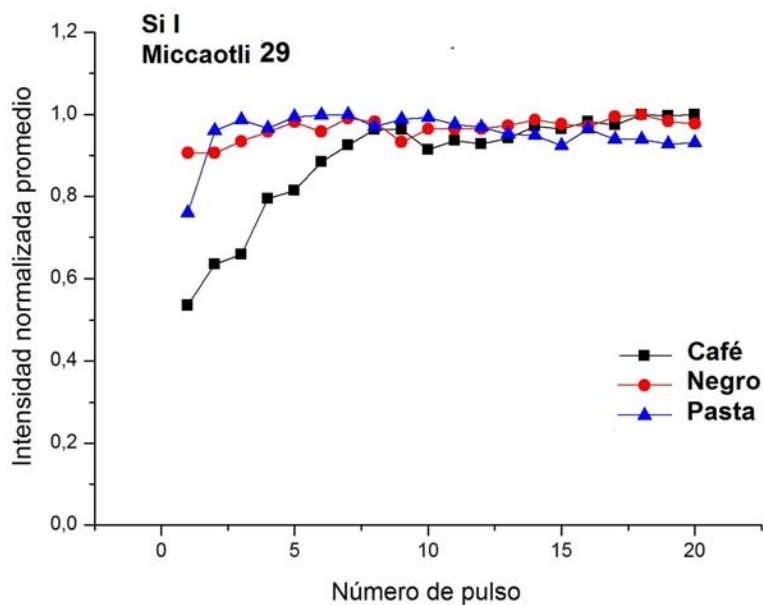


Figura 5.12:

Intensidad promedio de la línea de Si I (281.16 nm) medida en la pasta, el esmalte y el pigmento negro de la muestra Miccaotli 29.

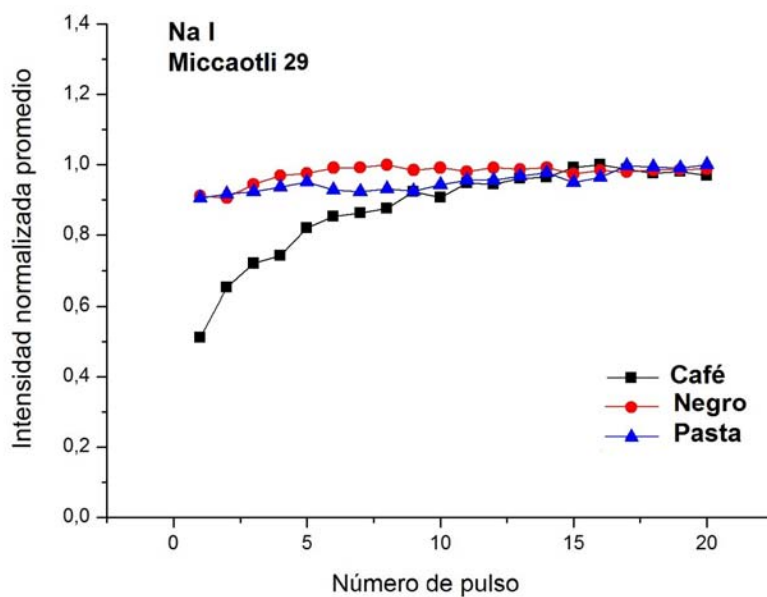


Figura 5.13:

Intensidad promedio de la línea de Na I (589 nm) medida en la pasta, el esmalte y el pigmento negro de la muestra Miccaotli 29.

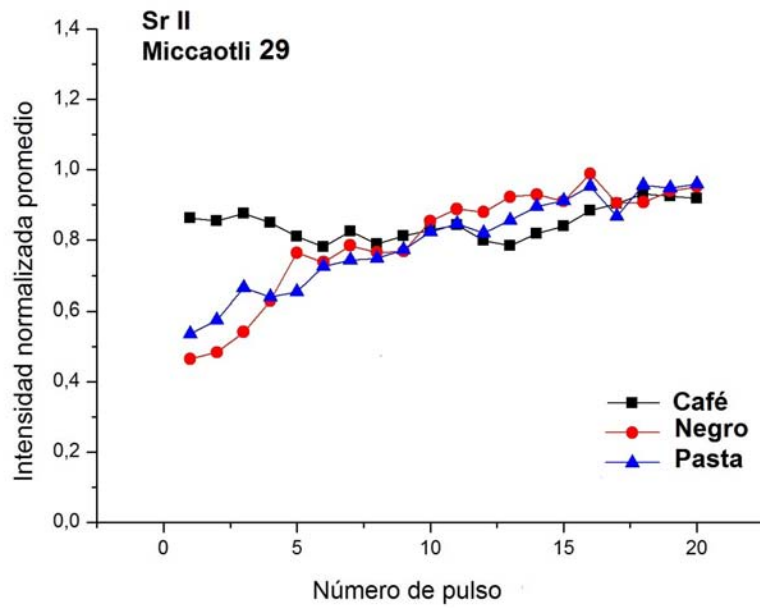


Figura 5.14: Intensidad promedio de la línea de Sr II medida en la pasta, el esmalte y el pigmento negro de la muestra Miccaotli 29.

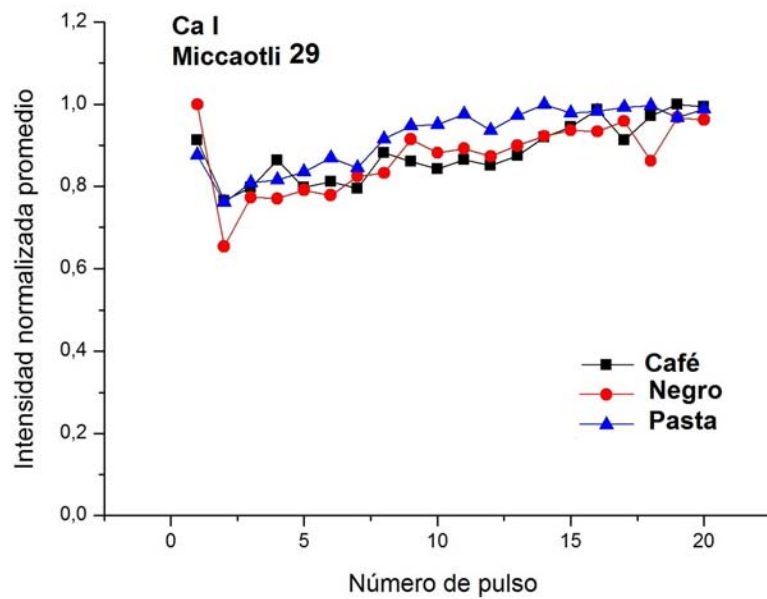


Figura 5.15: Intensidad promedio de la línea de Ca I (643.9 nm) medida en la pasta, el esmalte y el pigmento negro de la muestra Miccaotli 29.

relevante cuando no se sabe si cierto color de la muestra es un pigmento conocido o se trata de contaminación de otra especie.

La muestra Miccaotli 29 es un ejemplo de una muestra con pigmentación de origen incierto. En este caso, se ha buscado hacer mediciones en las zonas donde claramente se trata de un esmalte de tono oscuro y en donde no es claro si se trata de otra sustancia, con la finalidad de aclarar esta incógnita por comparación.

5.5. Comparación de concentraciones relativas y distinción de pastas del mismo contexto geográfico

La aplicación más importante de LIBS en el estudio de cerámica prehispánica, como se ha hecho notar en la introducción, podría ser la distinción de pastas de diferente periodo cronológico en un contexto delimitado. Si se caracterizan químicamente los cuatro grupos de pastas locales del periodo clásico de Teotihuacán: Patlachique, Miccaotli, Tzacualli y Tlamimilolpa, será posible usar esta referencia para identificar muestras de un contexto local, con alguna de las fases cronológicas mencionadas. Nótese que la identificación con alguno de estos grupos, sería también una determinación del periodo de elaboración de la muestra.

La concentración de un elemento es proporcional a la intensidad de la línea de emisión que lo representa, pero para elaborar curvas de calibración en esa matriz específica es necesario tener estándares o muestras con concentración conocida. Las muestras cerámicas no son fáciles de replicar para elaborar estándares, menos aún si se trata de muestras con mucha antigüedad; esto se debe a que la composición mineralógica, los métodos de elaboración y los tiempos de cocción varían entre los diversos tipos de cerámica, lo que influye en su densidad, solidez, grosor de las partículas, rugosidad, porosidad, etcétera.

Por otro lado, es posible tener información sobre la concentración en un grupo de muestras semejantes de cerámica, al evaluar y comparar la intensidad de las líneas que están presentes en todos los espectros, pues al hacer estudios en diferentes muestras, aún usando las mismas condiciones experimentales, es frecuente notar diferencias grandes en las intensidades medidas que no son debidas solamente a las variaciones en la

colección de luz.

Considerando que si se colecta más luz del plasma, tanto la señal debida a los elementos de la muestra como la debida al aire serán incrementadas en la misma proporción, se debe hacer una normalización de la señal obtenida respecto a una línea que sea ajena a la muestra, como el nitrógeno del aire, con la finalidad de compensar la variación.

Este tipo de normalización, no obstante, permite comparar la concentración de un elemento particular entre dos o más muestras; aunque desde luego, no permita comparar la concentración de dos elementos diferentes. En los análisis presentados hasta ahora, se ha hecho referencia a la intensidad normalizada respecto a la intensidad de la transición de N en 742.36 nm; a la cual se le dio seguimiento en todas las mediciones.

Con los datos descritos, es posible comparar la proporción de un elemento en dos o más muestras, pero no es posible saber cuál es el factor de proporcionalidad entre intensidad y concentración. Sin embargo, para tener información cuantitativa de la composición de las muestras también se hicieron estudios utilizando las técnicas ICP- OES, SEM-EDS y XRF. Los resultados de estas técnicas comparados con los obtenidos con LIBS se presentan en la siguiente sección.

Para identificar una muestra con alguno de los grupos cerámicos, se deberá producir un plasma sobre la muestra con un láser pulsado y obtener un espectro de emisión con el mismo retraso en la adquisición de la luz (en este caso $3.5 \mu m$); luego se medirá la intensidad espectral de las líneas de estudio y se hará una normalización de las líneas respecto a una línea de Nitrógeno de aire. Finalmente, y algo que no se ha explicado hasta ahora, es que se hará una nueva normalización haciendo que la suma de las intensidades se una constante. Sólo entonces será posible comparar la composición relativa de la muestra con las referencias ya elaboradas.

Para hacer esta normalización se identifica a los elementos que se encuentran en todas las muestras cerámicas aunque se encuentren en diferente proporción; se elige una línea para representarlos y se supone que la suma espectral del total de las líneas conforma una intensidad espectral integrada constante. En este caso, dado que se eligieron 13 líneas para representar los 12 elementos y el compuesto CN que fueron estudiados, se tendrá que cumplir para todas las muestras que:

$$\sum_z CI_b^Z = 13 \quad (5.21)$$

Para comparar las pastas se consideró I_b^Z como el promedio de la intensidad obtenida con los últimos pulsos, mientras que para comprar las capas decorativas respecto a la pasta, se consideró I^Z como promedio de los pulsos 2 y 3, ya que en el primer pulso remueve la contaminación y más allá del pulso seis, como se ha visto, la composición se equipara con la de la pasta. Puesto que se busca visualizar la relación de los elementos en las superficies respecto a la pasta, se grafica el cociente de I^Z entre I_b^Z , donde I^Z también ajusta como sigue:

$$\sum_z CI_b^Z = 13 \quad (5.22)$$

El coeficiente C es específico para cada capa decorativa y pasta, y su significado es una compensación para las diferentes tasas de ablación que se presentarán en diferentes superficies.

La Figura 5.16 es el resultado de igualar la suma de intensidades de las 13 líneas a un valor constante, para las mediciones en pasta, color negro y esmalte de la muestra Miccaotli 29. Mientras que la Figura 5.17 grafica los cocientes de I^Z entre I_b^Z , para cada elemento.

Esta gráfica responde a la incógnita planteada acerca de la composición del esmalte y el pigmento de la muestra 29, dónde no se sabía si se trataba del mismo compuesto o acabado. El resultado de la comparación indica que se trata de dos recubrimientos diferentes, pues el esmalte tiene alta concentración de Ba, Ca, CN, Mn, Li y Sr y el pigmento negro es alto en Al, Si, Fe, K y Mg. Se sabe que el Ca, suelen ser componentes de los barnices usados en cerámicas; por otro lado, el color negro puede estar hecho a base de Al, Si, Mg, una alta concentración de Fe y baja concentración de Ca [18].

Análogamente se comparan la concentración de elementos en los diferentes acabados de la muestra Patlachique 7. En la gráfica 5.18 se observa que es posible definir las principales diferencias en los acabados en términos de la intensidad de las líneas. Por ejemplo, es evidente que la sección roja tiene mayor contenido de Fe y CN, el esmalte mayor contenido de Sr y Ti, el negro un alto nivel de Li y Na, mientras que el tono blanco contiene más Al que las otras superficies y a la vez más Ba y Sr, aunque su

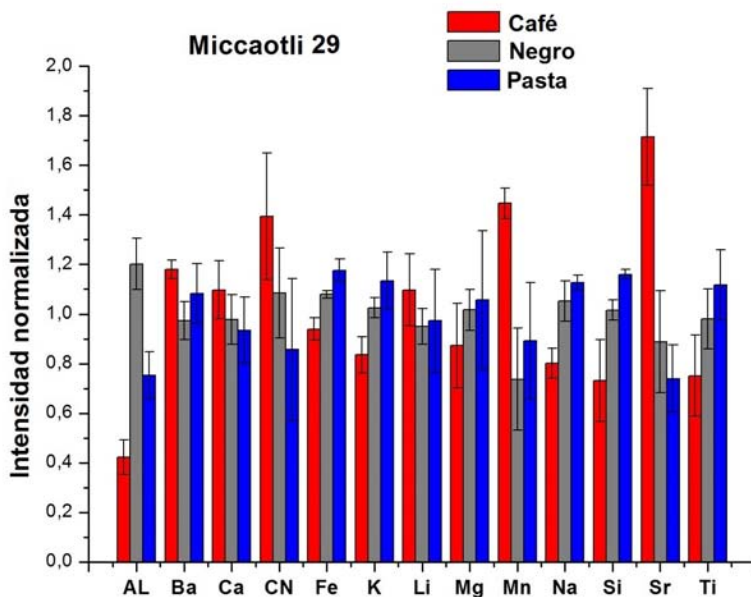


Figura 5.16: Comparación de la concentración relativa de elementos en esmalte, pigmento negro y pasta en muestra Miccaotli 29

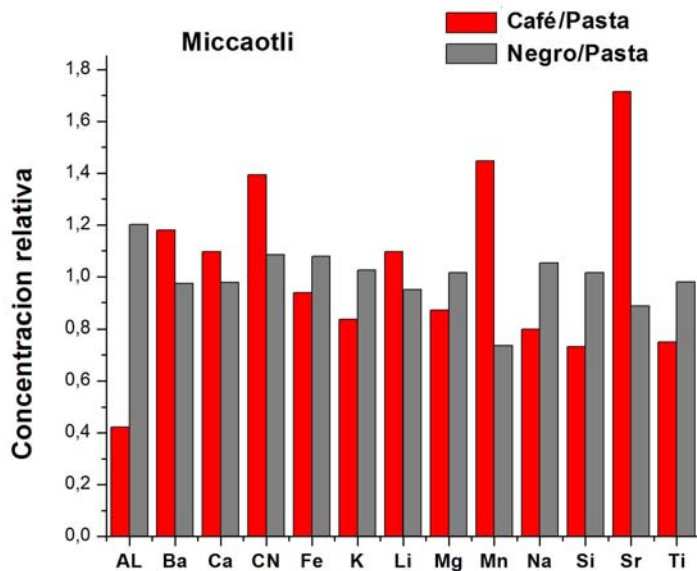


Figura 5.17: Concentración relativa de elementos en pigmento negro y esmalte respecto a la pasta en muestra Miccaotli 29.

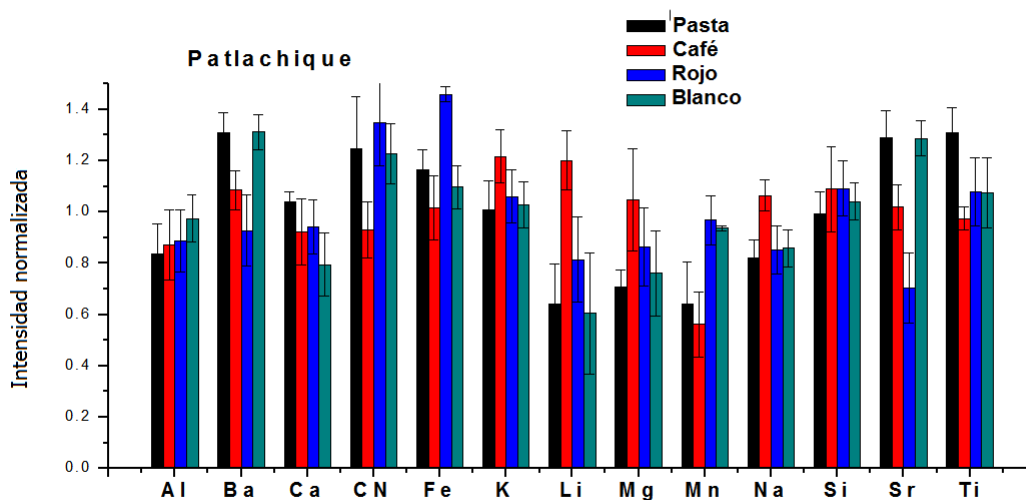


Figura 5.18:

Comparación de la concentración relativa de elementos en esmalte, pigmento negro, blanco y pasta en muestra Patlachique 7.

contenido de estos elementos es similar al encontrado en el esmalte. .

También se comparó el promedio de las intensidades obtenidas para muestras de distintas pastas y se buscaron los elementos que permiten distinguir cada tipo de pasta de las demás. Incluso puede ser un conjunto de elementos cuya alta o baja concentración respecto al resto de las mediciones permita separar ese grupo de muestras de las demás.

La Figura 5.19 muestra la comparación de concentraciones elementales en los siete tipos de pastas estudiados. Nótese que es sencillo distinguir las particularidades de las pastas foráneas entre las locales, por ejemplo observando la alta concentración de Al que tiene la muestra anaranjado delgado o la alta concentración de Ba de la pasta granular, así como el alto contenido de CN y bajo contenido de Ca y Si de la muestra Lustroso.

Por otro lado, también puede notarse que muestras de la fase Patlachique tienen menor contenido de Mn y alto contenido de K y Li. y la fase Patlachique bajo contenido de Al y alto de Na, Fe, Ti. La Figura 5.20 muestra de manera más detallada algunos de estos casos incluyendo la desviación estándar de las mediciones, la cual es en la mayoría de los casos menor al 30 %.

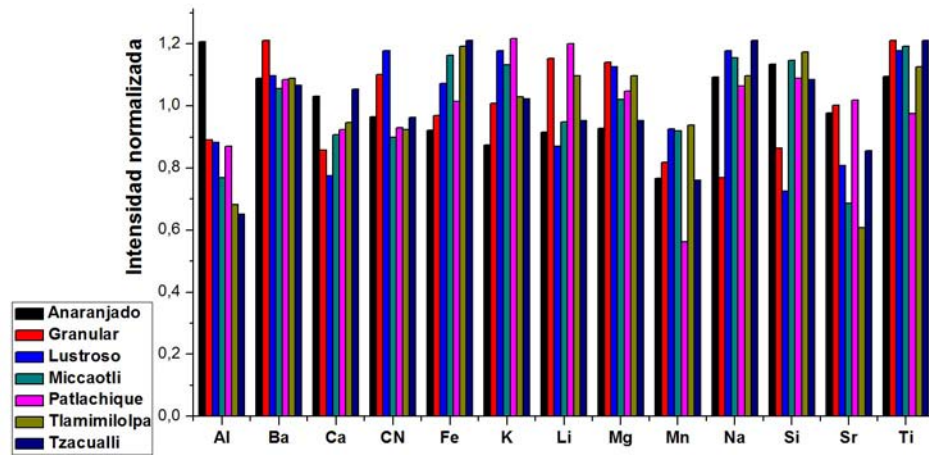


Figura 5.19:
Comparación de la concentración relativa de cada elemento en las diferentes pastas.

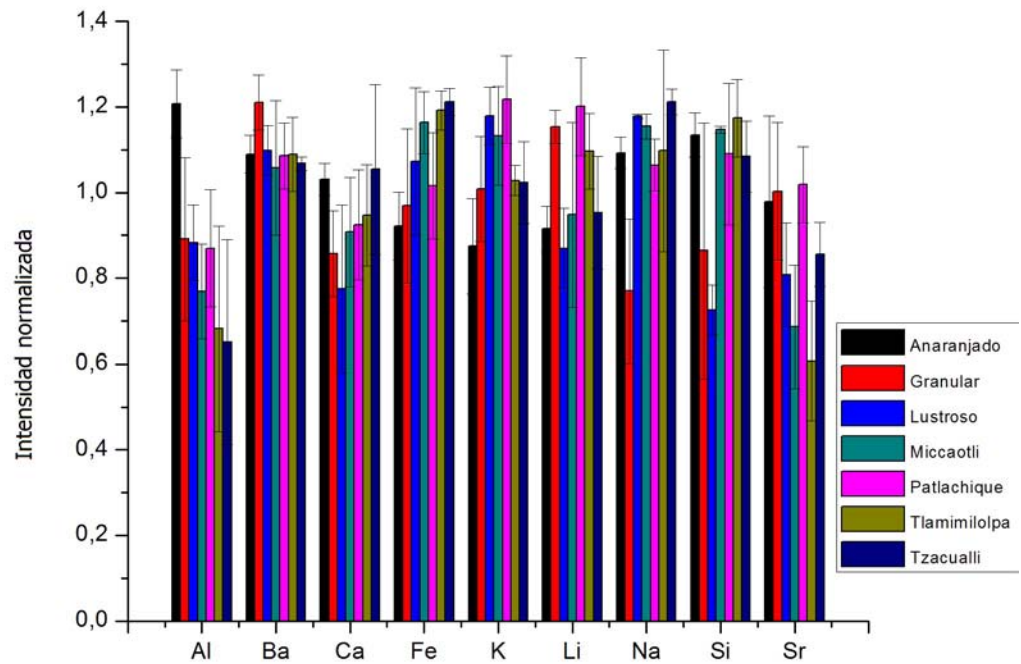


Figura 5.20:
Comparación de la concentración relativa de algunos elementos en distintas pastas.

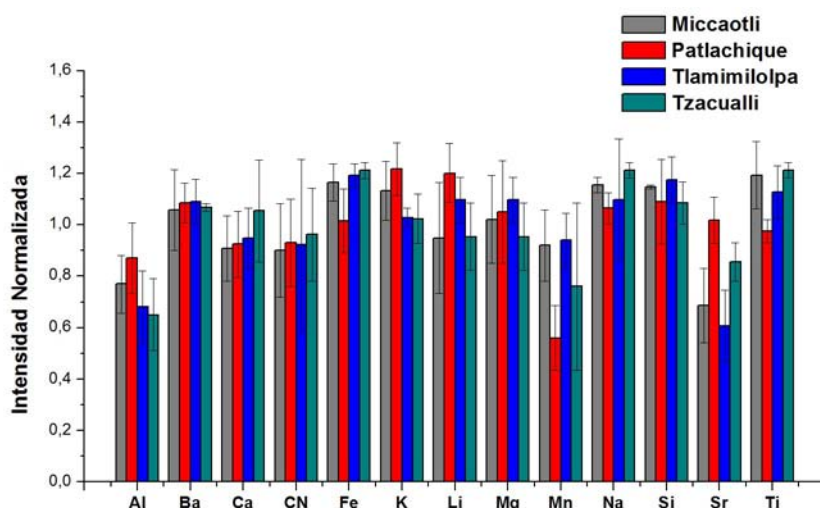


Figura 5.21:

Comparación de la concentración relativa de elementos en pastas locales de Teotihuacán.

La posibilidad de separar las muestras foráneas mostró que LIBS sirve para distinguir cerámicas fácilmente si al menos uno de los elementos de su composición difiere significativamente del resto. Por otro lado, si se grafican sólo las pastas locales, como en la Figura 5.21 se encuentra que hay menor variación y que es más difícil distinguir una de otra en cuanto a su composición elemental. En este trabajo se hizo una distinción semi-cualitativa, a partir de valores de intensidad para una muestra, estableciendo relaciones entre las intensidades relativas de los elementos que componen la misma.

Cuando se tiene una muestra desconocida, puede entonces hacerse el procedimiento descrito para identificarla, pero si no corresponde a ninguno de los grupos estudiados también puede determinarse si es una muestra foránea. En el caso de haber estudiado también grupos foráneos, podrá verificarse si corresponde a éste o algún otro grupo no analizado todavía.

La limitación de este método es que servirá exclusivamente para caracterizar muestras que sean de alguno de los tipos estudiados o, a lo más, permitirá decir que se trata de una muestra ajena al contexto. Es claro que en principio no se sabrá qué tipo de muestra es y por esa misma razón se requiere una técnica analítica. Sin embargo, la técnica servirá para distinguir definitivamente muestras que fueron encontradas en la misma zona, determinar el periodo de elaboración, asegurarse de que es una muestra local o bien detectar que es foránea. Finalmente, también se puede tener información

cualitativa sobre los esmaltes, pigmentos y manchas.

De la Figura 5.21 se seleccionan los elementos que por su baja o alta concentración relativa permitirían identificar algún tipo de pasta del periodo clásico en el contexto geográfico de Teotihuacán. Estos elementos son recopilados en la Tabla 5.2, donde se indican con negritas aquellos que de manera definitiva permitirían identificar una pasta dada su relación con las demás. Cuando un sólo elemento no es suficiente como indicador puede usarse una combinación de ellos.

Fase	Baja concentración relativa	Alta concentración relativa
Patlachique	Mn	Al, K, Li, Sr
Tzacualli	Al	Ca , Na
Miccaotli	Sr	K, Mn, Ti
Tlamimilolpa	Al, Sr	Mg, Si

Tabla 5.2. Elementos encontrados en menor o mayor proporción en la fase indicada.

También debe mencionarse que dentro de un misma fase cerámica se distinguen características diversas, como tono o grosor del grano. Esto también producirá variaciones en la composición de diferentes muestras; sin embargo, éstas no serán tan notorias como las que existen entre fases.

En este estudio se trabajó con muestras producidas entre el 150 a. C. hasta el 350 a.C. dentro de la ciudad, además de muestras con pasta del tipo anaranjado delgado, lustroso y granular. De las muestras locales se contaba con varios ejemplares de cada tipo por lo que es posible hacer un tratamineto estadístico más amplio. No obstante, de las muestras foráneas sólo fueron proporcionadas una de cada una por lo que sólo conviene evaluar su composición y señalar las principales diferencias con los grupos locales.

El alto contenido de hierro de la muestra anaranjado delgado permite ver que no corresponde a ninguno de los grupos locales, asimismo esta elevada concentración podría explicar el origen de la coloración. También es posible advertir cambios en la pasta anaranjado delgado a lo largo de las fases cronológicas. Los estudios petrográficos y de activación neutrónica que se han hecho sobre esta pasta mostraron que los principales componentes son cuarcita, calcio, fragmentos criptocristalinos y micáceos. Se encontró

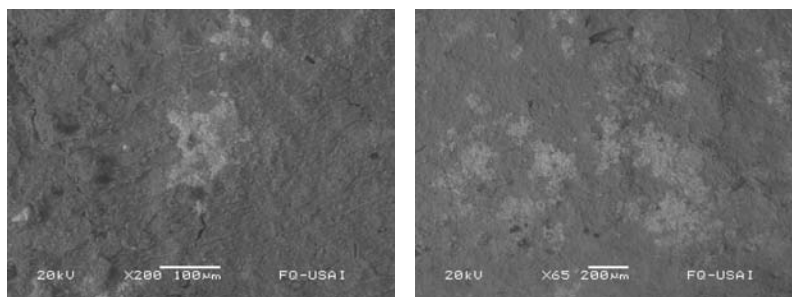


Figura 5.22: Superficie de la muestra Miccaotli 29 (a) esmalte (b) negro

que había variación de los distintos componentes, lo que podía atribuirse a la estructura de banda de la roca madre [?, 40].

5.6. Técnicas complementarias

5.6.1. Caracterización local de las muestras mediante SEM-EDS

Al analizar las muestras de Patlachique 7 y Miccaotli 29 mediante el equipo SEM-EDS se obtuvieron imágenes de la superficie y el espectro correspondiente, por lo que fue posible detectar las diferencias entre las zonas que presentaban manchas o gránulos y las zonas más homogéneas.

La Figura 5.22 muestra las imágenes amplificadas de la superficie de la muestra 29. En la imagen de la izquierda (a) se apreciaba una mancha que había sido de interés para los arqueólogos porque no parecía ser igual al resto del color negro de la muestra. Se pensaba que podría ser incluso de origen orgánico o bien otra sustancia arrojada sobre el recipiente durante una ceremonia religiosa, pues la muestra 29 es un fragmento de jarra Tláloc. Por otro lado, la figura de la derecha (b) muestra un fragmento de la superficie que tiene esmalte negro, pero no está manchado.

Los espectros obtenidos también mediante SEM de manera local en ambas superficies son mostrados en las Figuras 5.23 y 5.24. Ahí se aprecia que la mayor diferencia es el contenido de Mn y Ba en la muestra con la mancha (esmalte) y un mayor contenido de Fe, Al y Si en la muestra que sólo tiene esmalte negro.

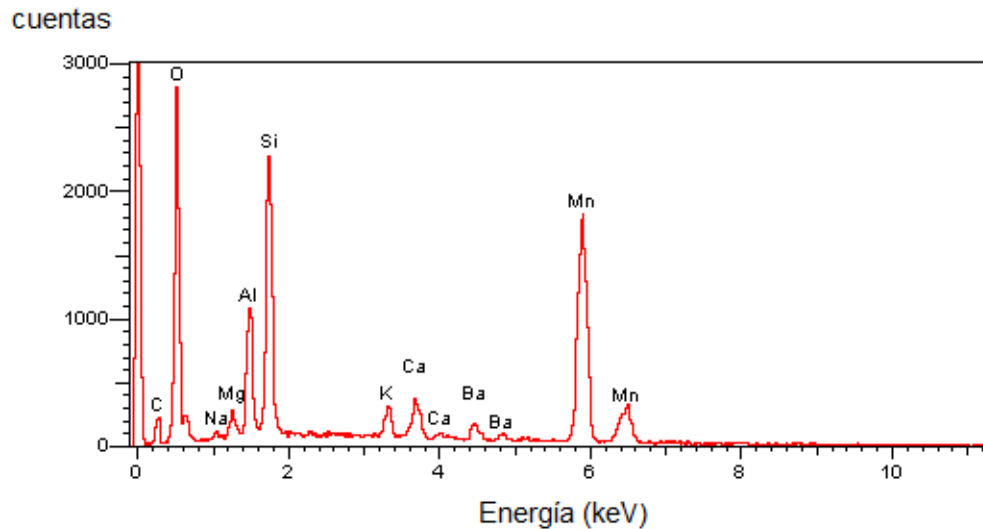


Figura 5.23:
Espectro SEM- EDS de la superficie de la muestra Miccaotli 29 (a) esmalte/mancha

De manera cualitativa se observa concordancia con los resultados obtenidos por LIBS ya que las mediciones que reportan menor proporción de Al y Si son también las que presentan mayor contenido de Ba y Mn. Ello confirma que la muestra está cubierta por un esmalte o pigmento negro y otro tipo de esmalte o mancha con alto contenido de estos elementos.

La Figura 5.25 es un ejemplo de los cráteres formados por la ablación láser; las imágenes corresponden a la muestra Patlachique 7. Del lado izquierdo (a) se observa un cráter que tiene incrustada una partícula de color blanco, mientras que en el del lado derecho no se detectan gránulos. De acuerdo con el espectro, la diferencia entre ambos cráteres reside en el contenido de Ti; por lo que es posible que dicha irregularidad en la muestra sea una porción no disuelta de dióxido de titanio (TiO_2), lo cual es común encontrar como componente de la cerámica [53].

Los resultados cuantitativos del análisis de las muestras 7 y 29 se encuentran en la tabla 5.3.

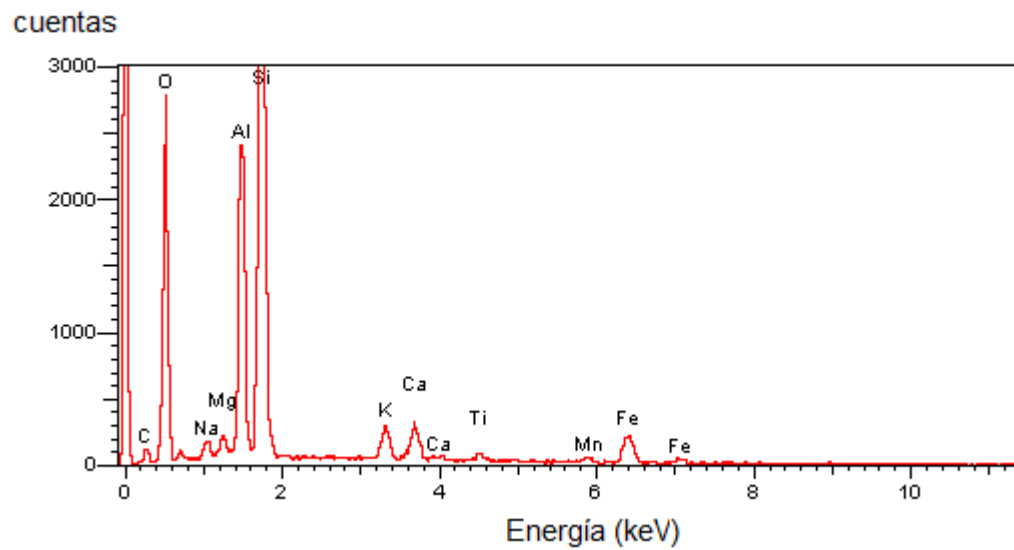


Figura 5.24:
Espectro SEM- EDS de la superficie de la muestra Miccaotli 29 (a) negro

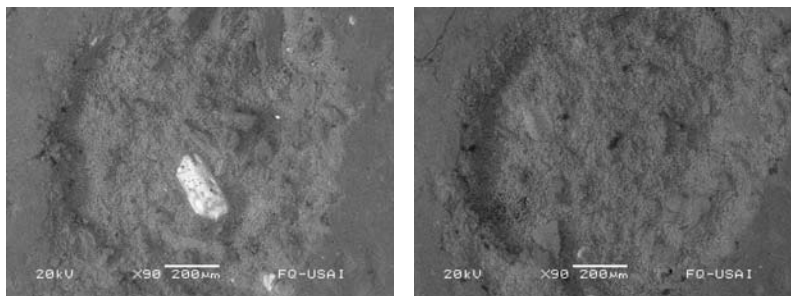


Figura 5.25:
Cráteres de la muestra Patlachique 7 (a) gránulo blanco (b) libre de gránulo

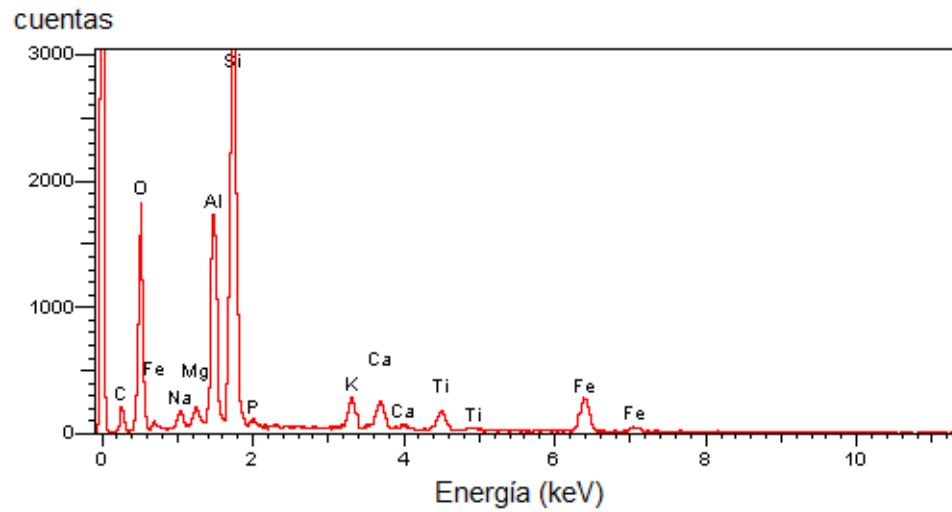


Figura 5.26:
 (a) Espectro SEM- EDS de la superficie de la muestra Patlachique 7 / gránulo blanco

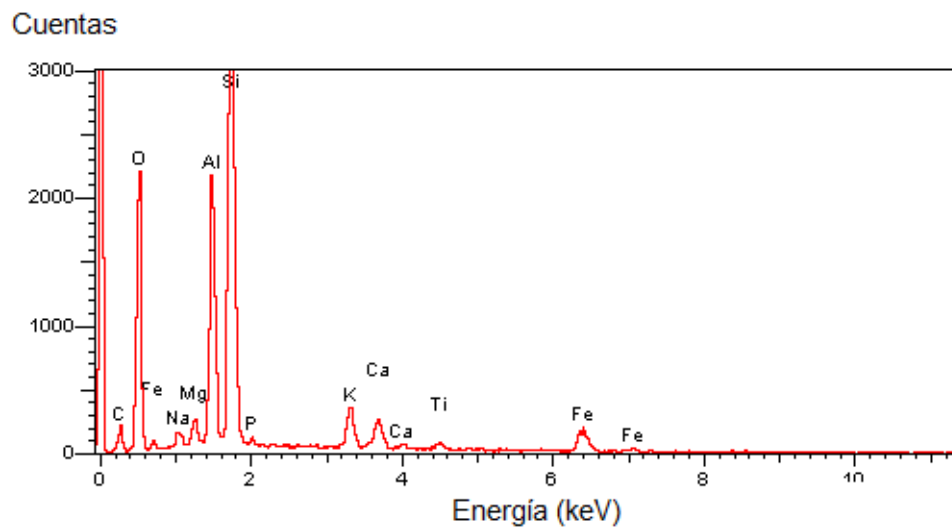


Figura 5.27:
 (b) Espectro SEM- EDS de la superficie de la muestra Patlachique 7 / libre de gránulo

Elemento (%)	SEM-EDS en Pasta			
	Patlachique 7 (a)	Patlachique (b)	Miccaotli (a)	Miccaotli (b)
Al	7.38	7.89	5.08	8.15
Ba	-	-	3.22	-
Ca	1.71	1.62	2.05	1.59
Fe	5.77	3.23	-	3.44
Mg	.72	0.82	1.14	.50
Mn	-	-	30.67	.45
Na	.86	0.72	0.45	.69
Si	17.53	18.34	10.56	18.55
Sr	-	-	-	-
Ti	1.71	0.51	-	.43
P	0.37	0.31	-	-
O	42.4	22.16	36.71	46.61
C	21.55	44.41	8.49	18.13

Tabla 5.3 Concentración de elementos en cráteres de la muestra 7 y en la superficie de la muestra 29

Aunque la proporción de la mayoría de los elementos es factible, también se detectan algunas irregularidades debidas al funcionamiento de la técnica, por ejemplo el alto contenido de Mn (30 %) registrado en una medición sobre la muestra 29, o bien, el 44 % de Ca calculado para la muestra 7. Estos resultados son debidos a que la medición es focalizada en un área del orden de micras y en las cerámicas no siempre hay homogeneidad en esa escala. Como se observa en la Figura 5.25, la muestra podría tener gránulos incrustados visibles a simple vista que alteran los resultados. Para cancelar estas fallas conviene repetir las mediciones, lo cual no se hizo en esta investigación debido al tiempo que tomaba cada medición.

Otro aspecto a considerar como origen de errores es que los resultados obtenidos están normalizados de tal manera que los elementos detectados en la medición sumen el 100 %.

5.6.2. Análisis cuantitativo mediante ICP-OES y XRF

Los elementos detectados mediante ICP-OES que pueden ser comparados con los resultados de LIBS se enlistan en la Tabla 5.4 , donde también se incluyen las medi-

ciones. Aunque en este caso se trata sólo de elementos minoritarios, con esta técnica también pueden cuantificarse elementos, pero para ello deben cambiarse las condiciones del experimento.

Elemento	Miccaotli 29	Patlachique 7		
	Pasta (%)	Pasta (%)	Rojo (%)	Esmalte (%)
Ba	.041	.0563	.0717	.0424
Ca	1.18	1.67	2.266	1.035
Fe	2.73	2.529	3.147	2.557
Li	.0012	0.0018	.002	.0023
Mg	.265	.5041	.833	.477
Mn	.057	.0428	.0435	.036
Sr	.013	.0286	.0428	.0198
Ti	.504	.464	.469	.407.

Tabla. 5. 4 Concentración de elementos en Miccaotli 29 y diferentes superficies de Patlachique 7

El estudio con XRF proporcionó los resultados que se encuentran en la tabla 5.5 para la muestra 7

Elemento	Miccaotli 29	Patlachique 7		
	Pasta (%)	Pasta (%)	Rojo (%)	Esmalte (%)
Ca	.85	.84	.83	.61
Fe	4.1	2.5	4.3	2.8
K	1.38	1.02	1	1.09
Mn	.066	.026	.053	.029
Sr	.046	.042	.045	.03
Ti	.35	.32	.31	.3

Tabla. 5. 5 Concentración de elementos en Miccaotli 29 y diferentes superficies de Patlachique 7

Al comparar las distintas técnicas cuantitativas, se determina que no hay una concordancia exacta entre resultados; aunque sí la hay en cuanto al orden de magnitud y la relación entre el contenido relativo de cada elemento. Por ejemplo, con todas las

técnicas se encuentra que el color rojo tiene mayor contenido de Fe. Por otro lado, la muestra Miccaotli tiene mayor contenido de Mn y Ti que la muestra Patlachique, lo cual coincide con los resultados de LIBS.

Conviene utilizar como referencia los valores obtenidos en el citado análisis de PIXE-RBS[47], que son relativos a muestras de menor antigüedad pero que son locales, por lo cual podría esperarse que su composición sea similar. La composición promedio de las muestras analizadas consta de 1.22 % C, 45.7 % O, 43.9 % Al +Si, 2.31 % K, 2.15 % Ca, 0.19 % Ti y 4.54 % Fe, mientras que las trazas son 717 ppm de Mn, y 630 ppm de Sr.

Puesto que se trata de la composición promedio de diversas muestras, puede decirse que sí existe relación entre los resultados de esta investigación y los estudios previos que fueron hechos con métodos verificados como efectivos. El orden de magnitud coincide en los casos expuestos y puede decirse que se obtienen valores razonables para Fe, Mn y Sr con XRF, mientras que se obtuvo un mejor resultado para Ca con ICP-OES.

La variabilidad de los resultados es debida a la manera en que opera cada técnica, ya que mientras ICP-OES analiza una muestra disuelta, el análisis de XRF y SEM.EDS es superficial, por lo que cada técnica observa diferentes regiones de la muestra. Conviene pues aumentar la homogeneidad de la muestra, moliéndola, cuando es posible o bien hacer un muestreo en diferentes zonas.

Aunque LIBS no se ha usado aquí como un método cuantitativo, debido a la falta de estándares y de valores confiables para elaborar curvas de calibración, se ha mostrado que utilizando las correcciones necesarias la técnica permite detectar diferencias sutiles entre muestras de distinta pasta. Cabe hacer énfasis es que sin la aplicación de correcciones como las que se han hecho en este trabajo, la magnitud de la desviación estándar de las medidas originales, no permitiría hacer distinción alguna entre grupos cerámicos.

También se ha visto que LIBS permite tener un perfil de la distribución de elementos. Se encontró consistencia en todas las mediciones ya que a los 5 pulsos se apreciaba un cambio importante en la intensidad de la señal.

Capítulo 6

Conclusiones

Las muestras de cerámica son de carácter heterogéneo, tanto en profundidad como en distribución de minerales en toda la pasta; por tanto, se encontrarán diferencias en la composición al realizar diferentes muestreos. Como en el caso de otras técnicas, esto puede ser compensado realizando un promedio a partir de mediciones repetidas, tal como se ha hecho en el caso del análisis por activación neutrónica, por ejemplo.

Puesto que este trabajo fue una aproximación general cualitativa a la aplicación de la técnica de LIBS en muestras de origen prehispánico, no se utilizaron estándares cerámicos para elaborar curvas de calibración sino la comparación de resultados obtenidos con otras técnicas cuantitativas. Es importante notar que aún contando con estándares de referencia, estos serían mezclas minerales homogéneas, mientras que las muestras analizadas son mezclas heterogéneas de arcillas y desgrasantes.

Como una alternativa para otros estudios en fragmentos de cerámica, podría molerse una porción de la muestra y elaborarse una pastilla; de este modo, se tendría una mezcla homogénea que podría compararse con referencias que también lo son.

De otra manera, si el interés es conocer la distribución de elementos como función de la profundidad también será válido el tomar una cantidad significativa de mediciones, aplicando si es posible, una corrección de la intensidad como se hizo en este trabajo. Este tipo de estudio es apropiado cuando no se dispone de un fragmento que pueda ser molido o cuando se quiere analizar un objeto sin preparación previa.

Considerando que la técnica de LIBS es un método de análisis elemental, que no

permite distinguir la composición mineralógica de las muestras es importante mencionar que aunque se busca su optimización, deberá seguir utilizándose en conjunto con otras técnicas para una caracterización completa. Sin embargo, debido a sus ventajas en cuanto a rapidez y a su potencial como una técnica portátil puede ser de utilidad si se busca un indicador, es decir un elemento en particular.

Esta técnica permite detectar cualquier elemento estable de la tabla periódica, incluso elementos ligeros, lo cual hace de LIBS una herramienta útil para análisis específicos.

Se ha encontrado que los estudios realizados por cuatro métodos sobre las mismos ejemplares y los diversos resultados obtenidos no concuerdan como podría esperarse. Esto es evidencia de las dificultades que representa la caracterización de muestras de cerámica de origen arqueológico aun empleando diversos métodos analíticos.

Al no tener estándares de estas muestras es todavía complicado tener la calibración correcta de los dispositivos, lo que puede explicar las variaciones de una técnica a otra. Recuérdese que tanto los materiales como el proceso de elaboración, incluida la cocción, influyen en la pasta obtenida y en consecuencia en los efectos de matriz.

Por otro lado, en la superficie de una muestra se encuentra una capa de contaminación que puede estar fuertemente impregnada debido al tiempo que los objetos o fragmentos han permanecido bajo tierra o dentro de una pirámide. Las técnicas que son superficiales posiblemente alcancen parte de la contaminación superficial y sólo una porción de la pasta que se quiere investigar.

Las muestras de cerámica están hechas a partir de una mezcla de arcilla, en la cual el grado de homogeneidad depende del tipo de materia prima que se utilizó en la elaboración o de la finalidad para la cual fue creado el objeto. La heterogeneidad de la muestra podrían afectar aquellas mediciones que son focalizadas en un punto exclusivo de la muestra. En LIBS se suelen llevar a cabo mediciones repetidas sobre distintos puntos en la superficie, con el fin de identificar mediciones anómalas y utilizar el promedio como una medición más confiable. También, si la disponibilidad de muestras lo permite, se puede moler una porción y elaborar pastillas (*pellets*) ya que se ha reportado que hay una disminución en la desviación estándar de las mediciones.

Aunque las muestras requieran un tratamiento previo al ser analizadas, ICP-OES es una técnica recomendable para análisis cuantitativos dada su precisión y sensibilidad, sin embargo, para analizar muestras con recubrimientos puede ser poco confiable, ya que en el molido podrían mezclarse la pasta y los recubrimientos; tal como podría pasar al elaborar pastillas para analizar con LIBS u otra técnica. De hecho, es factible pensar que en ICP-OES ocurrió una mezcla entre las diversas zonas de análisis de las muestras y que por ello los resultados no mostraron claras diferencias entre una superficie y otra.

Tras utilizar cuatro métodos de análisis se puede afirmar y confirmar, con base en los ejemplos expuestos en este trabajo, que LIBS tiene ventajas bien definidas:

- Es una técnica de rápida aplicación, ya que las mediciones toman de segundos a minutos, dependiendo del tratamiento estadístico que quiera hacerse. Aunque la elaboración de un método semi-cuantitativo o de identificación que incluya seleccionar los elementos de estudio y elaborar correcciones puede tomar tiempo, una vez que se ha creado y sistematizado, su aplicación será sencilla.
- Permite realizar estudios de la distribución de elementos en zonas específicas de la muestra y también en función de la profundidad sin provocar daño notable.
- Remueve contaminación y alcanza a distinguir capas o recubrimientos de los materiales analizados.
- Con el mismo dispositivo se pueden estudiar tanto cerámica como objetos minerales, metales, etc.
- Es útil para detectar elementos ligeros como el Na, Li o N, etc.

La corrección de espectros que se ha hecho es una de los aspectos relevantes de este trabajo porque da sentido y permite ordenar los datos de un gran número de mediciones. La propuesta que se ha presentado en este trabajo de manera cualitativa, es un esbozo de un procedimiento de clasificación que podría aplicarse, ya sea en cerámicas o en cualquier material analizado mediante LIBS que presente variaciones en los parámetros del plasma similares.

Un plan de trabajo a futuro podría contemplar:

- Un análisis detallado de las características de las muestras según su grupo cerámico y además de su pasta.

- Recurrir a un Análisis de Componentes Principales (PCA), el cual establece las relaciones entre las variables y desecha las que son redundantes o no aportan información (por ejemplo el contenido de Ba que es aproximadamente el mismo para cualquier tipo de pasta, no así el Sr, Al, Ca o Sr) .

- Elaborar pastillas y aplicar los mismos métodos.

- Investigar cuáles son los estándares más adecuados para elaborar curvas de calibración.

Bibliografía

- [1] A.M. Pollard and P. Bray. "A bicycle made for two? The integration of scientific techniques into archaeological interpretation." *Annu. Rev. Anthropol.* 36, 245-259, (2007).
- [2] D. Anglos and V. Detalle. "Cultural heritage applications of LIBS." *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Springer Berlin Heidelberg, 531-554, (2014)
- [3] L. Bertrand et al., Development and trends in synchrotron studies of ancient and historical materials, *Phys. Report*. Vol. 519, Issue 2, October 2012, 51–96, (2012).
- [4] Kockelmann, W., et al. "Neutrons in cultural heritage research." *Journal of Neutron Research* 14.1, 37-42, (2006).
- [5] J. C Dran, Ion beam analysis of art works: 14 years of use in the Louvre, *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B*, Vol. 219–220, 7-15, (2004).
- [6] L. Beck, New approaches for investigating paintings by ion beam techniques, *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B*, Vol. 268, 2086 - 2091, (2010)
- [7] Harbottle, G., BM E. Gordon, and K. W. Jones. "Use of synchrotron radiation in archaeometry." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 14.1 116-122, (1986):
- [8] G. Bitossi et al., Spectroscopic Techniques in Cultural Heritage Conservation: A Survey, *Appl. Spec. Rev.*, 40:3, 187-228, (2005).
- [9] M. Mantler, X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology, *X-Ray Spectrom.* Vol 29 , 3 – 17 (2000).
- [10] C. Zarkadas, A portable semi-micro-X-ray fluorescence spectrometer for archaeological studies, *Spectrochim Acta B*, 1611 (2004).

- [11] P. Vandenabeele, A Decade of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology, *Chim. Rev.*, Vol. 107, 3, (2006).
- [12] A. Giakoumaki, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science—applications and prospects, *Anal. Bioanal. Chem.* 387:749–760 (2007).
- [13] W. Miziolek, V. Palleschi, and I. Schechter, eds. *Laser induced breakdown spectroscopy*. Cambridge University Press, (2006).
- [14] A Giakoumaki, Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science - applications and prospects, *Anal Bioanal. Chem.*, 387: 749-760, (2007).
- [15] D.A. Creemers, L.J Radziemski, *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*, John Wiley & Sons, USA, (2006).
- [16] R. Gaudiuso et. al. Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Elemental Analysis in Environmental, Cultural Heritage and Space Applications: A Review of Methods and Results, 7434-7468, (2010).
- [17] Anzano, Direct Determination of Aluminum in Archaeological Clays by Laser Induced Breakdown Spectroscopy, *Analytical Letters*, 38:12, 1957-1965 (2005)
- [18] Melessanaki K., The application of LIBS for the analysis of archaeological ceramics and metal artifacts, *Appl. Surf. Science* 197-198, 156-163 (2002)
- [19] V. Lazic, Recognition of archeological materials underwater by laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B* 60, 1014 – 1024, (2005).
- [20] F.J. Fortes, Chronocultural sorting of archaeological bronze objects using laser-induced breakdown spectrometry, *Analytica Chim. Act.* 554, 136-143 (2005).
- [21] López, A. J., Compositional analysis of Hispanic Terra Sigillata by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B* 60, 1149 – 1154, (2005).
- [22] A. Erdem, Characterization of Iron age pottery from eastern Turkey by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), *Journal of Archaeological Science* 35, 2486–2494, (2008).
- [23] Borgia, Ilaria, et al. "Self-calibrated quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy: application to pigment analysis." *Journal of Cultural Heritage* 1, S281-S286., (2000).

- [24] Anglos, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in art and archeology, *Appl. Spectrosc.* 55, 186A– 205A, (2001).
- [25] D. G. Papazoglou, V. Papadakis, D. Anglos, In situ interferometric depth and topography monitoring in LIBS elemental profiling of multi-layer structures, *J Anal. Spectrom.* 19, 483-488 (2004).
- [26] A. Nevin, G. Spoto, D. Anglos, Laser spectroscopies for elemental and molecular analysis in art and archaeology, *Appl. Phys. A* 106, 339–361 (2012).
- [27] P. Maravelaki-Kalaitzaki, D. Anglos, V. Kilikoglou, V. Zafropoulos, *Spectrochim. Acta, B* 56, 887– 903 (2001).
- [28] . Anglos, S. Couris, C. Fotakis, Laser diagnostics of painted artworks: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in pigment identification, *Appl. Spectrosc.* 51, 1025– 1031. , (1997).
- [29] M. Martin, M. Castillejo, R. Torres, D. Silva, F. Guerra-Librero, LIBS spectra of polychromes with a low cost CCD camera based detector, *J. Cult. Herit.* 1, S293–S296. (2000).
- [30] Colao, F., et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for semi-quantitative and quantitative analyses of artworks—application on multi-layered ceramics and copper based alloys. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57.7 1219-1234., (2002).
- [31] Maravelaki-Kalaitzaki, P., et al. ,Compositional characterization of encrustation on marble with laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56.6, : 887-903, (2001).
- [32] Melessanaki, Kristalia, et al. The application of LIBS for the analysis of archaeological ceramic and metal artifacts. *Applied surface science* 197, 156-163, (2002).
- [33] Müller K, Stege H, Evaluation of the analytical potential of Laser-Induced Breakdown Spectrometry (LIBS) for the analysis of historical glasses. *Archaeometry* 45:421–433 (2003).
- [34] Corsi, Michela, et al. Archaeometric analysis of ancient copper artefacts by laser-induced breakdown spectroscopy technique. *Microchimica Acta* 152.1-2, 105-111, (2005).

- [35] Gazzola, J. et al, Particle Induced X-Ray Emission (PIXE) analysis of Obsidian from Teotihuacan, *Archaeometry* 52, 3, 343–354, (2010).
- [36] Matos Moctezuma, E, *Teotihuacan*, Fondo de Cultura Económica, (2009).
- [37] Millon R., The Teotihuacan Mapping Project *American Antiquity*, Vol 29, No. 3, 345-352, (1964).
- [38] Robert S. Santley. Obsidian trade and Teotihuacan influence in Mesoamerica, (1983).
- [39] P.M. Rice, *Pottery Analysis*, University of Chicago Press, Chicago, (1987).
- [40] Rattray, E. C. "*Teotihuacan: Ceramics.*" *Chronology and Cultural Trends*, University of Pittsburgh, Pittsburgh, and Instituto Nacional de Antropología e Historia, Mexico (2001).
- [41] Cowgill, G. L, State and Society at Teotihuacan, Mexico, *Annual Review of Anthropology*, Vol. 26, pp. 129-161, (1997).
- [42] Cowgill, G. L *Antiquity*, 82, 318; ProQuest SciTech Collection, pp. 962, (2008).
- [43] Millon, R., *Teotihuacan City State and Civilization*, University of Texas Press, Austin (1981)
- [44] Cowgill G.. 1979. *Teotihuacan, internal militaristic competition, and the fall of the Classic Maya*. In *Maya Archaeology and Ethnohistory*, ed. N Hammond, GR Willey, Univ. Tex. Press, Austin (1979).
- [45] Millon, René . *Urbanization at Teotihuacan, México. vol 1, The Teotihuacan Map Text*. Austin: University of Texas Press, (1973).
- [46] M. Ostrooumov, Raman and infrared reflection spectroscopic study of pre-Columbian Mesoamerican pottery, (2012).
- [47] J.L. Ruvalcaba-Sil, Characterization of pre-Hispanic pottery from Teotihuacan, Mexico, by a combined PIXE±RBS and XRD analysis, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 150 591±596, (1999).
- [48] J.L. Ruvalcaba-Sil, Ion beam analysis of pottery from Teotihuacan, Mexico, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 762±768 (2000).

- [49] L. Manzanilla, C. Lopez, Ocupacion Coyotlatelco en Teotihuacan: ¿Desarrollo local o migración?, in: Proceedings of the XXV National Meeting of the Mexican Society of Anthropology, (1998).
- [50] V. Lazic, R. Fantoni, F. Colao, A. Santagata, A. Morone, V. Spizzichino, Quantitative Laser Induced Breakdown Spectroscopy analysis of ancient marbles and corrections for the variability of plasma parameters and of ablation rate, *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 429– 436, (2004).
- [51] H.R. Griem, Principles of Plasma Spectroscopy, Cambridge University Press, UK, (1997).
- [52] G. Bekefi, Principles of Plasma Spectroscopy, John Wiley and Sons, USA, (1976).
- [53] Shepard, Anna Osler. Ceramics for the Archaeologist. No. 609. Washington, DC: Carnegie Institution of Washington, (1956).

LISTA DE MATERIALES CERÁMICOS ENVIADOS A ROMA PARA ANÁLISIS FÍSICOS (LIBS)

No. MUESTRA	FASE	GRUPO	FORMA	UBICACIÓN	FRENTE	TEMPORADA	PROFUNDIDAD	No. BOLSA	DIMENSION	GROSOR
1	Patlachique (150-1 a.C.)	Bruñido	Fragmento de olla	Túnel 2, Pozo 55, Capa XII, Túnel Noguera.	C	2010	PV: 2293.63-2292.94 msnm PH: 1.40-2.36 m	10C- 2952	3.05 x 3.22 cm	1.07 cm
2	Patlachique (150-1 a.C.)	Bruñido	Fragmento de cazuela	Cala 1, Capa IV, Cuadro N0E2, Fachada Este.	A	2010	z: 2292.12- 2291.97 msnm	10A- 0040	3.1 x 3.32 cm	0.75 cm
3	Patlachique (150-1 a.C.)	Pulido	Fragmento de cajete curvo-divergente	Túnel 2, Pozo 55, Capa XII, Exterior Oeste, Sobre el muro. Túnel Noguera.	C	2010	PV: 2294.40- 2293.57 msnm PH: 0-0.46 m	10C- 4276	3.01 x 2.44 cm	0.89 cm
4	Patlachique (150-1 a.C.)	Pulido	Fragmento de cajete sencillo	Túnel 2, Pozo 55, Capa XII, Extensión Oeste, Túnel Noguera.	C	2010	PV: 2294.40- 2293.57 msnm PH: 0-0.46 m	10C- 4276	3.20 x 4.02 cm	1.17 cm
5	Patlachique (150-1 a.C.)	Pulido	Fragmento de jarra	Pozo 51, Capa IV, Bajo el muro. Túnel Noguera.	C	2010	z: 35- 51 cm	10C- 3297	3.15 x 2.43 cm	0.69 cm
6	Patlachique (150-1 a.C.)	Pintado	Fragmento de cajete policromo	Túnel 3, Pozo 59, Capa IIa, IIb y IIc, Extensión A, Pared Sur, Túnel Noguera.	C	2010	z: 2294.13- 2293.26 msnm	10C- 4324	5.95 x 3.65 cm	1.15 cm
7	Patlachique (150-1 a.C.)	Pintado	Fragmento de vaso policromo	Pozo 57, Capa C, Nivel 2, Túnel Noguera.	C	2010	z: 70- 80 cm	10C- 3222	4.06 x 5.65 cm	0.7 cm
8	Tzacualli (1-150 d.C.)	Bruñido	Fragmento de olla	Cala 1, Fosa 3, Capa XIV, Cúspide Pirámide de Sol.	A	2012	z: 5.44- 6.19 m	12A- 1631	3.15 x 2.91 cm	0.68 cm
9	Tzacualli (1-150 d.C.)	Bruñido	Fragmento de cazuela	Cala 1, Capa XXVI, Cuadro N0W11, Fachada Este.	A	2010	z: 2293.1- 2292 msnm	10A- 0271	3.82 x 3.29 cm	1.05 cm
10	Tzacualli (1-150 d.C.)	Pulido	Fragmento de cajete curvo-divergente	Túnel 2, Pozo 55, Capa VIb, Vic, VII, Túnel Noguera.	C	2010	PV: 2293.95- 2293.79 msnm PH: 1.40-2.36 m	10C- 3010	3.32 x 3.24 cm	0.75 cm
11	Tzacualli (1-150 d.C.)	Pulido	Fragmento de cajete sencillo	Pozo 31, Capa VI, Via, VIb, Túnel Noguera.	C	2010	z: 64- 74 cm	10C- 3083	3.87 x 3.40 cm	0.65 cm
12	Tzacualli (1-150 d.C.)	Pulido	Fragmento de vaso	Túnel 2, Pozo 55, Exterior Oeste, Capa XII, Dentro del muro. Túnel Noguera.	C	2010	PV: 2293.57- 2293 msnm PH: 0-0.46 m	10C- 4278	3.54 x 3.38 cm	1.01 cm
13	Tzacualli (1-150 d.C.)	Pulido	Fragmento de jarra	Túnel 2, Todas las capas. Túnel Noguera.	C	2010	Todo el túnel	10C- 4123	3.46 x 3.33 cm	0.80 cm
14										
15	Tzacualli (1-150 d.C.)	Pintado	Fragmento de cajete rojo	Cala 1, Capa XIV, Fosa 3, Cúspide Pirámide de Sol.	A	2012	z: 6.19- 6.25 m	12A- 1645	2.9 x 1.9 cm	0.71 cm
16	Tzacualli (1-150 d.C.)	Pintado	Fragmento de jarra roja	Pozo 59, Capa Bn2, Túnel Noguera.	C	2010	z: 50- 60 cm	10C- 3232	4.47 x 3.15 cm	0.61 cm
17	Tzacualli (1-150 d.C.)	Pintado	Fragmento de cajete Rojo/ Natural.	Fachada Sur, Cala 2, Capa 40, Cuadro 1, Túnel Noguera.	B	2009	z: 2298.74- 2297.37 msnm	30	3.40 x 2.38 cm	0.65 cm
	Tzacualli (1-150 d.C.)	Pintado	Fragmento de cajete negativo	Túnel 2, Pozo 55, Extensión Oeste, Capa XII, Sobre el muro. Túnel Noguera.	C	2010	PV: 2294.40- 2293.57 msnm PH: 0-0.46 m	10C- 4276	3.43 x 2.25 cm	0.65 cm
18	Tzacualli (1-150 d.C.)	Pintado	Fragmento de cajete policromo	Túnel 3, Pozo 59, Capa IId, Ofrenda 2, Túnel Noguera.	C	2010	z: 2292.85- 2292.80 msnm	10C- 4408	1.91 x 2.90 cm	0.77 cm
19										
20	Tzacualli (1-150 d.C.)	Mate fino	Fragmento de miniatura	Cala 1, Cuadro N0W9, Capa XXIV, Fachada Este.	A	2010	z: 2292.4- 2292.05 msnm	10A- 0192	2.82 x 2.72 cm	0.88 cm
21	Tzacualli (1-150 d.C.)	Mate burdo	Fragmento de incensario	Pozo 19, Capa IVa, IVb, Túnel Noguera.	C	2010	z: 60- 70 cm	10C- 876	4.32 x 1.72 cm	1.09 cm
22	Miccaotli (150-200 d.C.)	Bruñido	Fragmento de olla	Cala 1, Fosa 3, Capa XIV, Cúspide Pirámide de Sol.	A	2010	z: 5.44- 6.19 m	12A- 1631	3.75 x 2.55 cm	1.05 cm
23	Miccaotli (150-200 d.C.)	Bruñido	Fragmento de cazuela	Estructura 1B, Cala 2, Capa 40, Cuadro 1 Fachada Sur. Plataforma adosada.	B	2009	z: 2298.74- 2297.37 msnm	30	2.70 x 3.15 cm	0.60 cm
24	Miccaotli (150-200 d.C.)	Pulido	Fragmento de cajete curvo-divergente	Estructura 1C, Capa XI, Cuadro D2, Aposento sur Plataforma adosada.	B	2013	z: 3.17- 3.55 m	13B- 0209	4.93 x 3.83 cm	0.74 cm
25	Miccaotli (150-200 d.C.)	Pulido	Fragmento de cajete sencillo	Estructura 1B, Cala 2, Capa 40, Cuadro 1, Fachada Sur. Plataforma adosada.	B	2009	z: 2298.74- 2297.37 msnm	30	5.12 x 3.65 cm	0.68 cm
26	Miccaotli (150-200 d.C.)	Pulido	Fragmento de vaso	Cala 1, Fosa 1, Capa IV, Fachada norte.	A	2008		64	2.54 x 1.72 cm	0.56 cm
27	Miccaotli (150-200 d.C.)	Pulido	Fragmento de jarra	Estructura 1, Unidad 3, Capa XX, Cuadro 15, Plataforma adosada.	B	2010	PV: 2310.09 msnm PH: 0.77- 3.07 m	10B- 1448	3.35 x 2.7 cm	0.7 cm
28	Miccaotli (150-200 d.C.)	Pulido	Fragmento de cajete corrugado	Cala 1, Capa XXVI, Cuadro N0W11, Fachada Este	A	2010	z: 2293.1- 2292 msnm	10A- 0274	4.33 x 2.95 cm	0.71 cm
29	Miccaotli (150-200 d.C.)	Pulido	Fragmento de jarra Tlaloc	Estructura 1, Capa VI Asociado al talud. Plataforma adosada.	B	2010	z: 0.50- 0.86 msnm	10B- 1239	2.39 x 3.84 cm	0.8 cm
30	Miccaotli (150-200 d.C.)	Pintado	Fragmento de cajete policromo	Cala 1, Fosa 3, Capa XIV Cúspide Pirámide Sol.	A	2012	z: 5.02- 5.44 msnm	12A- 1616	2.73 x 3.30 cm	0.78 cm
31	Miccaotli (150-200 d.C.)	Pintado	Fragmento de vaso blanco sobre rojo	Cala 1, Capa XXVI, Cuadro NOW11 Fachada Este.	A	2010	z: 2293.1- 2292 msnm	10A- 0270	4.48 x 3.16 cm	0.96 cm
32	Miccaotli (150-200 d.C.)	Mate burdo	Fragmento de incensario	Estructura 1B, Cala 2, Capa 40, Cuadro 1 Fachada Sur. Plataforma adosada.	B	2009	z: 2298.74- 2297.37 msnm	30	4.48 x 3.16 cm	0.96 cm
33	Tlalmimilolpa (200-350 d.C.)	Bruñido	Fragmento de olla	Capa A, Plataforma en "U".	A	2007	Sin profundidad	1	4.59 x 3.40 cm	0.89 cm
34	Tlalmimilolpa (200-350 d.C.)	Bruñido	Fragmento de cazuela	Estructura 1C, Capa XI, Cuadro D2, Aposento sur Cúspide Pirámide Sol.	B	2013	z: 3.17- 3.55 cm	13B- 0209	3.80 x 2.54 cm	0.8 cm
35	Tlalmimilolpa (200-350 d.C.)	Pulido	Fragmento de cajete curvo-divergente	Cala 1, Capa X, Cuadros N0W4 y N0W5 Fachada Este.	A	2010	z: 2294.05- 2292.00 msnm	10A- 0080	3.28 x 2.82 cm	0.58 cm
36	Tlalmimilolpa (200-350 d.C.)	Pulido	Fragmento de cajete sencillo	Cala 1, Capa X, Cuadros N0W4 y N0W5 Fachada Este.	A	2010	z: 2294.05- 2292.00 msnm	10A- 0080	4.05 x 3.68 cm	0.65 cm
37	Tlalmimilolpa (200-350 d.C.)	Pulido	Fragmento de vaso	Unidad 3, Estructura 1, Capa XX, Cuadros 8/13 Plataforma adosada.	B	2010	PV: 2.00- 3.07 msnm PH: 2310.09 m	10B- 1435	4.30 x 3.05 cm	0.90 cm
38	Tlalmimilolpa (200-350 d.C.)	Pulido	Fragmento de jarra	Estructura 1C, Capa XI, Cuadro D2, Aposento sur Plataforma Adosada	B	2013	z: 3.17- 3.55 m	13B- 0209	4.78 x 3.70 cm	0.65 cm
39	Tlalmimilolpa (200-350 d.C.)	Pintado	Fragmento de jarra roja sobre natural delimitada con inciso	Cala 1, Capa II Fachada Norte.	A	2007	Sin profundidad	171	4.16 x 4.90 cm	0.9 cm
40	Tlalmimilolpa (200-350 d.C.)	Mate fino	Fragmento de tapaplató	Capa A. Plataforma en "U".	E	2007	Sin profundidad	1	3.30 x 2.70 cm	0.66 cm
41	Tlalmimilolpa (200-350 d.C.)	Mate burdo	Fragmento de incensario	Cala 1, Capa XVI, Fosa 3, Cúspide Pirámide.	A	2012	z: 4.82- 5.00 m	12A- 1525	3.72 x 3.65 cm	0.95 cm
42	Tlalmimilolpa (200-350 d.C.)	Anaranjado Delgado	Fragmento de cajete hemisférico	Sección norte, Capa B. Plataforma en "U"	E	2007	Sin profundidad	6	4.82 x 3.82 cm	0.72 cm
43	Tzacualli (1-150 d.C.)	Granular	Fragmento de ánfora	Cala 1, Capa XXIII, Cuadro N0W9, Fachada Este.	A	2010	z: 2292.98- 2292.4 msnm	10A- 0186	3.96 x 2.36 cm	0.75 cm
44	Tlalmimilolpa (200-350 d.C.)	Lustroso	Fragmento de vaso	Cala 1, Cuadro 1 "0", Capa XV, Tercer nivel. Fachada Norte	A	2007	Sin profundidad	273	2.30 x 2.00 cm	0.52 cm

LIBS= Laser Induced Break-down Spectroscopy