



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Metodología para la caracterización de vidrios históricos
aplicada a la colección de la ex hacienda del siglo XIX "San
Pedro Cholul"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

PRESENTA:

Ana Clara Cadena Irizar

TUTOR

Dr. Edgar Casanova González



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

para mi madre

Agradecimientos

Agradezco el apoyo del Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural LANCIC sede Instituto de Física UNAM, a través de los proyectos CONACYT LN271614, LN279740 y LN293904; así como el apoyo de los proyectos PAPIIT UNAM IN110416 y CONACYT CB239609.

De igual manera agradezco al proyecto Arqueología Histórica en la Hacienda San Pedro Cholul junto con el proyecto CONACYT CB258270 titulado San Pedro Cholul: geoarqueología, historia e industrialización de una hacienda henequenera de principios de siglo XX, ambos a cargo del Dr. Héctor Hernández de la Universidad Autónoma de Yucatán por su colaboración y apoyo para el estudio de los fragmento de vidrio de la ex hacienda San Pedro Cholul, Yucatán.

Asimismo, se agradece el apoyo de los técnicos del IFUNAM: M. en C. Jaqueline Cañetas Ortega y el Dr. Alejandro Mitrani Viggiano y a los técnicos del Laboratorio del Acelerador Pelletron mediante técnicas de haces de iones (PIXE): Karim López, Francisco Jaimes, Diego Quiterio y Mauricio Escobar.

A Mitrani, especialmente por su asesoramiento en las técnicas de haz de iones y por hacerme la vida más fácil al enseñarme a usar PyMCA y GUPIX.

A Isaac Rangel Chávez por la adquisición y procesamiento de las imágenes para la técnica de falso color y por poner música para trabajar en el salón de cómputo.

A Soledad Ortiz por asesorarme en todo lo relacionado con arqueología e infrarrojo, pero especialmente por darme su apoyo durante todo el proceso y dejarme quedar con ella en el laboratorio durante las vacaciones, fines de semana y días feriados, desde la 7am hasta las 12pm.

A Mayra Manrique por brindarme su apoyo para entender XRF y a Griselda Pérez por ayudarme con química.

A Jose Luis Ruvalcaba por aceptarme como miembro del laboratorio, asesorarme y darme la oportunidad de presentar mi trabajo en diferentes congresos.

A mis sinodales por brindarme su apoyo para mi pronta titulación: Dr. Oscar de Lucio, Dra. Beatriz Fuentes, Dr. José Chávez.

A toda la familia LANCIC por su apoyo moral: Pau, Ángela, Carlos, Vale, Angie, Lucia y Tlacuilo.

Y a Edgar, aunque no quiera, porque no solo hizo su trabajo como asesor, si no que siempre me brindó su apoyo en el resto de los trámites y circunstancias externas.

Finalmente agradezco a mi hermana Angélica Cadena por sus desvelos en la edición de imágenes y carteles, y por ser ella. Y a mi madre, Martha B. Irizar por apoyarme, acompañarme, cuidarme y enseñarme durante todo este tiempo, nada de esto hubiera sido posible sin ella.

Índice general

Capítulo 1	Introducción	1
Capítulo 2	Vidrio	5
2.1	Estado vítreo	5
2.1.1	Formación del vidrio	5
2.1.2	Criterio de formación del vidrio	7
2.1.3	Estructura	9
2.1.4	Sílice	10
2.1.5	Sílice en estado vítreo	12
2.2	Antecedentes históricos	14
2.2.1	Historia y manufactura	14
2.2.1.1	Vidrio en América	15
2.2.1.2	Vidrio manufacturado en México	15
2.2.2	Objeto de estudio: Colección de vidrios de San Pedro Cholul	15
2.2.3	Materia prima	18
2.2.3.1	Vitrificadores	19
2.2.3.2	Fundentes	20
2.2.3.3	Modificadores de propiedades o estabilizadores	20
2.2.3.4	Colorantes	21
2.2.3.5	Decolorantes	23
2.2.3.6	Opacificadores	24
2.2.3.7	Agentes refinadores	24
2.2.3.8	Impurezas	24
2.2.4	Mecanismos de fundición	25
2.2.5	Corrosión	28
2.3	Aplicación de las técnicas para el estudio de vidrios históricos	28
Capítulo 3	Metodología y Técnicas	35
3.1	Propuesta de metodología	36
3.2	Técnicas de análisis global	38
3.2.1	Imagen infrarroja de falso color (FCIR)	38
3.2.1.1	Aplicación de FCIR	38
3.2.1.2	Procesamiento de datos	39
3.2.2	Microscopía óptica	41
3.2.2.1	Aplicación de microscopía óptica	41
3.3	Técnicas de análisis elemental	41

3.3.1	Fluorescencia	42
3.3.2	Fluorescencia de rayos X (XRF)	46
3.3.2.1	Aplicación de XRF	48
3.3.2.2	Procesamiento de datos	49
3.3.3	Análisis por haz de iones: PIXE y PIGE	50
3.3.3.1	PIXE cuantitativo	51
3.3.3.2	PIGE cuantitativo	54
3.3.3.3	Aplicación de análisis con haz de iones: PIXE y PIGE	55
3.3.3.4	Procesamiento de datos de PIXE	56
3.3.3.5	Procesamiento de datos de PIGE	57
3.3.4	Aspectos relevantes de XRF y PIXE	57
3.4	Técnicas de análisis complementario	60
3.4.1	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	60
3.4.2	Aplicación de FTIR	62
3.4.3	Procesamiento de datos	62
3.4.4	Ionoluminiscencia (IBIL)	63
3.5	Métodos estadísticos: análisis de cúmulos	63
3.5.1	Tipos de Análisis de cúmulos	63
3.5.2	Tipos de cúmulos (grupos)	64
Capítulo 4	Resultados y Discusión	65
4.1	Análisis global	65
4.1.1	Imagen infrarroja de Falso color	65
4.1.2	Microscopía estereoscópica	70
4.2	Análisis elemental: XRF, PIXE y PIGE	72
4.3	Análisis complementario	81
4.3.1	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	81
4.3.2	Ionoluminiscencia (IBIL)	84
4.4	Separación de las muestras	85
4.4.1	Separación por imagen infrarroja de falso color	86
4.4.2	Separación de muestras por composición	87
4.5	Interpretación de los resultados	93
Capítulo 5	Conclusiones	103
Apéndice A	Polimorfos del sílice	107
Apéndice B	Propiedades del vidrio	109
Bibliografía		113

Capítulo 1

Introducción

México cuenta con un vasto patrimonio cultural de gran importancia para la historia, el arte y la arqueología. Su estudio y conservación implican la identificación y caracterización de los materiales que lo componen con ayuda de diferentes técnicas analíticas. Mediante la implementación de una metodología analítica es posible: establecer el origen (lugar y época) de la pieza; recopilar y trabajar información útil para reconstruir las técnicas de manufactura empleada; analizar las características tecnológicas del material del que se compone la obra de arte y proporcionar información exacta sobre el estado de deterioro de los objetos artísticos para permitir su conveniente conservación y restauración^[1].

Dentro del amplio patrimonio mexicano, se encuentran los objetos hechos de vidrio como botellas, veladoras, recipientes y vitrales. En México los objetos de vidrios estuvieron presentes desde épocas prehispánicas. El vidrio natural (obsidiana) fue utilizado por diferentes culturas en contextos de la vida cotidiana y religiosa, solo con la llegada de los españoles, se introdujeron los primeros objetos de vidrio manufacturado^[2]; mientras que la producción de vidrio en la Nueva España no se dio sino hasta un par de décadas después de la conquista. Por estas razones las colecciones de vidrio nacionales cuentan con piezas de vidrio natural (obsidiana), vidrios importados de Europa y Asia y vidrios manufacturados en México (a partir de la época novohispana).

Existen muchos estudios a nivel internacional de objetos de vidrio y numerosos estudios sobre obsidiana mexicana^[3-5], sin embargo los estudios de vidrios manufacturados nacionalmente son pocos^[6] y no se ha encontrado ningún estudio de tipo arqueométrico. El vidrio como tecnología y componente de objetos históricos nos da información, no solo de la vida cotidiana de los individuos que lo utilizaron, sino que a través del estudio de su evolución (materia prima, manufactura y uso) podemos saber aspectos diferentes del desarrollo de la sociedad al que pertenecieron. Es por esto que es necesario establecer una metodología para la caracterización de vidrios históricos mexicanos, para poder obtener información sobre la tecnología, materiales empleados y estado de alteración.

Al desarrollar una metodología de análisis para estudiar colecciones mexicanas de vidrios históricos, nos enfrentamos a tres grandes problemas: el valor histórico del objeto, la portabilidad del objeto (si es posible trasladarlo al laboratorio) y la estructura particular del vidrio. Es por eso que una metodología adecuada debe tomar en cuenta las características físico-químicas del vidrio, debe cumplir con no ser destructiva y es preferible que sea portátil para ser aplicada en los acervos.

Según un artículo de Janssens *et al.*^[7], donde se hace un resumen de una revisión editorial de Lahanier *et al.*^[8], las características de una metodología para analizar objetos de interés artístico, histórico o arqueológico debe cumplir con ciertos aspectos. Para poder discernir entre tendencias

generales en los datos y objetos aislados, la metodología debe permitir analizar grandes cantidades de objetos similares o investigar un único objeto en varias regiones de su superficie. Además es conveniente que un solo instrumento pueda analizar muchos tipos de materiales y objetos (con formas y dimensiones diferentes) con pretratamiento mínimo de la muestra, permitiendo obtener con la misma técnica información de composición promedio, pero también información local de áreas pequeñas. Por último, para la caracterización elemental es necesario que en una sola medición la información sobre muchos elementos se obtenga simultáneamente incluyendo los elementos traza.

De acuerdo a Janssens^[9] en su recopilación de métodos modernos para el análisis de vidrios históricos y arqueológicos (*Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*) las técnicas más comunes para analizar vidrios emplean energía de radiación electromagnética, es decir, técnicas espectroscópicas. La sede del Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC) en el Instituto de Física de la UNAM tiene a su disposición una amplia variedad de técnicas espectroscópicas utilizadas para el estudio de patrimonio cultural.

En general, cuando se estudia un vidrio se caracteriza elemental y molecularmente para identificar la posible función de cada elemento y relacionarla con la materia prima y su manufactura. Existen variados ejemplos de técnicas para el estudio del vidrio en la literatura y el uso de detección de rayos X para el análisis elemental de componentes principales y traza es de los más utilizados. Por ejemplo, hay gran cantidad de estudios con la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF por sus siglas en inglés *X-ray Fluorescence*)^[10–15] y de emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE por sus siglas en inglés *Particle Induced X-ray Emission*)^[16–19].

Muchos estudios de vidrios están específicamente orientados al uso de relaciones entre elementos (trazas) o de relaciones isotópicas de algunos trazadores geológicos para hacer una distinción entre las diversas fuentes de materias primas encontradas en vidrios de diferentes orígenes cronológicos y geográficos. En los trabajos anteriores, utilizando las proporciones de las intensidades o de las concentraciones (en caso de PIXE) de diferentes elementos se hacen este tipo de estudios de procedencia.

Como análisis complementarios a la técnica de PIXE se utilizan espectroscopías como la emisión de rayos gamma inducida por partículas (PIGE por sus siglas en inglés *Particle Induced Gamma Ray Emission*)^[16,19–21] para caracterizar sodio y flúor. Otros tipos de análisis con haz de iones, llamados IBA (*Ion Beam Analyses*) son: la detección del espectro visible (Ionoluminiscencia)^[22], la retrodispersión de Rutherford (RBS)^[23,24] y el perfilado de profundidad (NRA). Por último, se han hecho análisis superficiales con espectroscopías infrarroja y Raman como medio para obtener información sobre las diferentes clases de enlaces Si-O que están presentes en una red de silicatos de vidrio, y cómo estos están influenciados por la composición y el estado de corrosión del vidrio^[25,26].

Aunque ningún artículo plantea una metodología para la completa caracterización de una colección de vidrios, existen en la literatura ejemplos de aplicación de técnicas que pueden ser complementarias entre ellas. En la sede del LANCIC en el Instituto de Física de la UNAM existe un protocolo de estudio para objetos del patrimonio en general, basado en tres fases. En primer lugar se hace un análisis global para la diferenciación y estudio del material de superficie. Este se puede hacer mediante un examen macroscópico (con técnicas como imagen infrarroja de falso color y UV-visible) y uno microscópico (microscopía óptica). Después se sigue con un análisis puntual mediante técnicas espectroscópicas para obtener información elemental y molecular, estos pueden ser *in situ* (XRF, espectroscopias de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y Raman, difracción de rayos X (XRD) o espectroscopía de reflectancia por fibra óptica (FORS)) y en el laboratorio (PIXE, PIGE, retrodispersión de Rutherford (RBS), y ionoluminiscencia).

Las primeras dos fases son no destructivas pero la última cuenta con técnicas como microscopía electrónica de barrido o de transmisión (SEM-EDS) y cromatografía, que pueden requerir toma de muestra directamente del objeto de estudio.

Basados en el protocolo del laboratorio y en una exhaustiva revisión bibliográfica en este trabajo se plantea una metodología de caracterización de vidrios históricos. Esta metodología se aplicó a una colección de vidrios encontrada en la ex-hacienda de finales del siglo XIX y principios del siglo XX "San Pedro Cholul", en Yucatán. Esta colección está formada por 52 muestras divididas en 4 sets, pero cuenta con vidrios importados y producidos nacionalmente^[27].

Existen pocos vidrios de referencia certificados, los cuales además no necesariamente tienen la composición de vidrios históricos, sino más bien de vidrios modernos, por lo que su uso está limitado a este tipo de investigación. Uno de los fines de este trabajo es realizar una caracterización muy completa de los fragmentos de vidrio para proponer un material de referencia secundario para estudios de colecciones históricas.

Problema de investigación

Se requiere establecer una metodología integral de análisis no-destructiva y portátil, específica para obtener información elemental, y molecular para estudiar colecciones de vidrios mexicanos.

Hipótesis

Una metodología basada en la combinación de técnicas de imagen y espectroscópicas, aplicadas dentro del laboratorio e *in situ*, será capaz de caracterizar elemental y molecularmente colecciones mexicanas de vidrios de manera específica y no destructiva.

Objetivo general

Establecer una metodología basada en técnicas de imagen y espectroscópicas adecuada para el estudio de materiales vítreos, capaz de caracterizarlos elemental y molecularmente y que permita inferir procesos de manufactura de estos objetos de interés histórico.

Objetivos particulares

- Aplicar técnicas de imagen infrarroja de falso color y microscopía para realizar un análisis global y evaluar su utilidad para identificar características superficiales como corrosión, sarro, iridiscencia, marcas y defectos de manufactura.
- Realizar un análisis elemental con fluorescencia de rayos X, emisión de rayos X inducida por partículas y emisión de rayos gamma inducida por partículas para caracterizar cualitativa y cuantitativamente la composición de las muestras.
- Realizar un análisis con espectroscopía infrarroja e ionoluminiscencia para complementar el análisis elemental.
- Relacionar la información obtenida del análisis con la manufactura de los vidrios, identificando la posible función de los elementos en la receta del vidrio.
- Comparar la metodología propuesta con diferentes metodologías y técnicas utilizadas en colecciones de vidrios y evaluar sus ventajas y desventajas.

Capítulo 2

Vidrio

2.1. Estado vítreo

2.1.1. Formación del vidrio

El vidrio común es un material duro, frágil y transparente. Formalmente, existen en la literatura diferentes descripciones del estado vítreo, pero debido a la gran diversidad química de los vidrios, no es posible proporcionar una definición general basada en sus aplicaciones prácticas o propiedades particulares.

Según Shelby^[28] se puede definir al vidrio como un sólido amorfo, sin estructura atómica a largo alcance y que tiene comportamiento de transformación vítrea independiente del tiempo. Para explicar esto, imaginemos una porción de volumen pequeño de vidrio líquido a una temperatura superior a la temperatura de fundición (T_m) y empecemos a disminuir su temperatura lentamente.

Mientras vamos enfriando el líquido, la estructura atómica del fundido va cambiando gradualmente y será característica de cada temperatura. Esto resultará en una conversión del líquido a un sólido cristalino estable (arreglos periódico de largo alcance) y de volumen fijo. La entalpía H (que depende del volumen V) disminuirá abruptamente al valor correspondiente del cristal y si siguiéramos enfriando seguiría disminuyendo pero esta vez independiente del volumen y dependiendo de la capacidad calorífica del cristal $C_{P_{cristal}} = \left(\frac{dH}{dT}\right)|_P$.

Si, por otro lado, el fundido de vidrio fuera enfriado por debajo de T_m con un cambio en la temperatura grande y continuo, la estructura se seguiría acomodando para alcanzar el equilibrio, pero como la temperatura iría cambiando rápidamente, la estructura que quedaría no alcanzaría el equilibrio y tendría una mayor entalpía. La estructura del líquido se seguiría reacomodando mientras la temperatura disminuye, pero no habría una disminución abrupta de la entalpía, pues el reacomodo estructural sería continuo. Así, la viscosidad del líquido superenfriado iría en aumento y eventualmente sería tan grande que no podría reacomodarse (sería sólida completamente).

En la figura 2.1 podemos ver una gráfica de entalpía contra temperatura para ambos casos. En el caso del cristal, la entalpía se empieza a desviar de la línea de equilibrio hacia una curva que va disminuyendo su pendiente hasta que depende linealmente de la capacidad calorífica del líquido congelado, es decir, la estructura se fija y ya no es dependiente de la temperatura. La región de temperatura que se encuentra entre los límites donde la entalpía es la del líquido en equilibrio y la del líquido congelado, se conoce como región de transformación de vidrio. El líquido congelado está en estado vítreo. Y a este comportamiento durante el enfriamiento se le llama transformación vítrea.

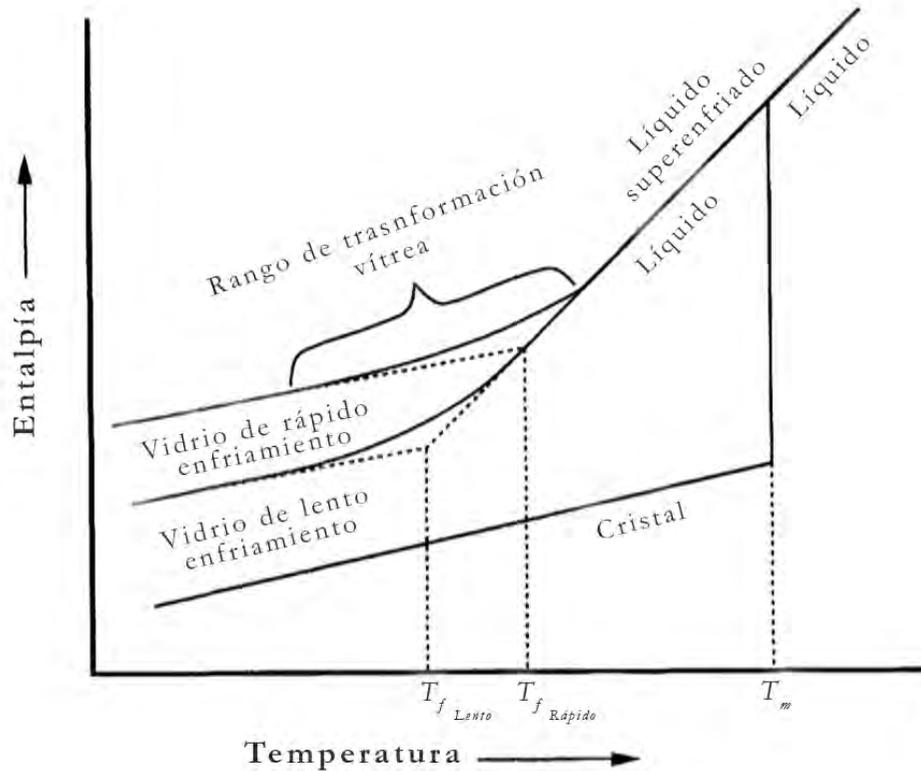


Figura 2.1. Diagrama de la temperatura contra la entalpía del cambio de fase de un fundido de vidrio. Fuente: Shelby^[28]

Como la temperatura de donde la entalpía parte de la curva de equilibrio depende de la viscosidad del líquido, el uso de una tasa más lenta de enfriado le permitirá a la entalpía seguir la curva de equilibrio a una temperatura más baja. La región de transformación vítrea se moverá a menores temperaturas y la formación de líquido completamente congelado (o vidrio) no ocurrirá hasta temperaturas más bajas teniendo vidrio de “rápido” y “lento” enfriando. El vidrio de “lento” enfriado tendrá una entalpía más baja que el caso en el que la tasa de cambio de temperatura era más alta y el arreglo atómico será característico de la tasa de enfriamiento.

Si extrapolamos las líneas del vidrio líquido y el vidrio superenfriado la temperatura de la intersección la llamaremos ficticia (T_f). Como podemos obtener diferentes curvas, la temperatura ficticia nos permite expresar la diferencia en la historia térmica entre estos dos vidrios.

La transformación del vidrio ocurre en un rango de temperaturas y no puede ser caracterizada por una sola temperatura. Sin embargo, es conveniente poder utilizar una temperatura única como una indicación del inicio de la región de transformación del vidrio durante el calentamiento de un vidrio. Esta temperatura, que se denomina temperatura de transformación del vidrio T_g y se define por cambios en las curvas de análisis térmico o de expansión térmica. El valor obtenido para T_g depende del método experimental utilizado para la medición y de la tasa de calentamiento utilizada en esa medición, no se considera como una propiedad del vidrio. Sin embargo, T_g , puede ser un indicador útil de la temperatura aproximada en la que el líquido sobreenfriado se convierte en un sólido.

Parece entonces más apropiado definir el vidrio desde un punto de vista físico-químico, de

acuerdo con su comportamiento común y las diferencias que tiene con un cristal. Es importante resaltar que los vidrios no tienen estructura cristalina, debido al fuerte aumento de la viscosidad que tiene lugar durante el enfriamiento, lo que dificulta el ordenamiento regular de los componentes. Esto implica que, desde el punto de vista termodinámico, los vidrios se congelan en un estado inestable (pero rígido) y, por lo tanto, tienen una energía interna que es más alta que la de la fase cristalina correspondiente con la misma composición. Es por eso que los vidrios muestran fenómenos de relajación estructural en algunas condiciones térmicas, así como una transición reversible desde el estado vítreo al estado líquido, sin la aparición de fases cristalinas.

El cristal y el vidrio poseen fuertes redes en su estructura, en ambas los átomos oscilan alrededor de posiciones estables, pero a diferencia de su cristal correspondiente, la red de un vidrio no es simétrica ni periódica. A esta última característica podemos atribuirle el carácter isotrópico del material (estadísticamente, el arreglo atómico será el mismo en todas las direcciones).

En un cristal todos los átomos son estructuralmente equivalentes, por lo que tan pronto como se alcance una energía térmica específica, todos los átomos se separarán simultáneamente y la red cristalina se romperá abruptamente. Por otro lado, en un vidrio todos los átomos son distintos (estructuralmente). La energía necesaria para separar cada átomo de la red es distinta para cada átomo, lo que provoca que con un aumento de temperatura tendremos un aumento en los átomos separados y el fenómeno de rompimiento de la red será un continuo. Dada cierta temperatura la “migración” de estos átomos separados puede ocurrir. Por este cambio continuo en una red vítrea es imposible decir a qué temperatura el vidrio pasa de estado sólido a líquido.

2.1.2. Criterio de formación del vidrio

Para comprender el estado vítreo es necesario analizar bajo qué condiciones se forma un vidrio. En general no se puede expresar a un vidrio como un compuesto químico (a diferencia de los cristales). En un cristal, por ejemplo, cada unidad tiene los mismos elementos, mientras que como no hay simetría en un vidrio, no hay restricción sobre esto (excepto que las valencias de los elementos estén en equilibrio)^[29].

Existen diferentes puntos de vista para encontrar un criterio de formación de vidrios^[9]:

- Criterio geométrico-estructural por Zachariasen^[29] (ver sección 2.1.3).
- Criterio basado en enlaces químicos y energía. La habilidad de una sustancia para estar en estado vítreo depende de la energía de enlace entre sus átomos^[30-34].
- Criterio termodinámico. La formación de fases cristalinas induce una disminución en la energía libre de Gibbs G en la ecuación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, es decir la vitrificación es favorecida cuando la diferencia en el orden estructural de la fase líquida y de la cristalina es grande.

El criterio más aceptado y utilizado en la literatura referente al estudio de vidrios históricos es el estructural-geométrico de Zachariasen^[29] y Goldschmidt *et al.*^[35], a continuación se discute la estructura del vidrio bajo este criterio.

Criterio geométrico-estructural

Los vidrios más comunes se forman con óxidos y aunque es posible formar vidrios sin óxidos, no se tratará ese tema en esta tesis. Entre los años 1920 y 1940 Goldschmidt *et al.*^[35] y Zachariasen^[29] empezaron a hacer estudios con más rigor sobre el estado vítreo, específicamente con óxidos. De todos los posibles óxidos A_nO_m , solo algunos pueden formar vidrio y Goldschmidt *et al.*^[35] intentaron correlacionar la habilidad de formar un vidrio de un óxido con el cociente de los radios de los compuestos $\frac{R_A}{R_O}$. Encontraron que para los óxidos formadores de vidrio que se conocían en ese

momento, este cociente estaba entre 0.2 y 0.4 que correspondía al cociente de arreglos tetraédricos de oxígeno alrededor del átomo A.

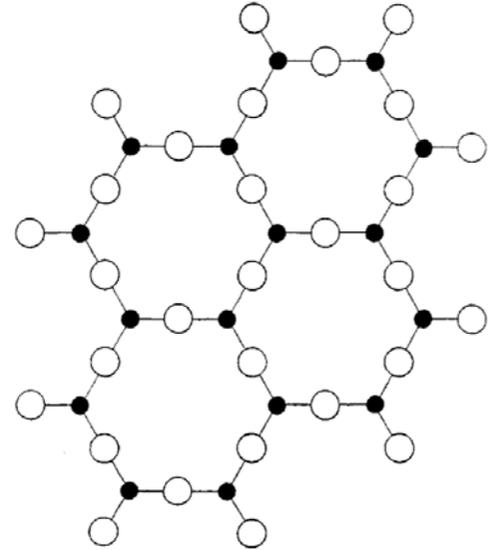
Otra característica importante que debe tener la estructura tiene que ver con su energía potencial. Como en el estado vítreo los átomos no son estructuralmente equivalentes, la energía del vidrio será más alta que la de su cristal correspondiente tendería a desvitificarse^[29]. Para que esto no suceda la estructura debe tener una energía ligeramente mayor que la de su cristal correspondiente. Por último es necesario que la sustancia sea capaz de formar grandes extensiones de redes tridimensionales, sin periodicidad (y con una energía comparable a la de su red cristalina equivalente).

En una red cristalina de óxidos se forman poliedros de oxígeno alrededor de los átomos del otro elemento A, este comportamiento debería estar presente de la misma forma en el estado vítreo. El cómo se va uniendo la red tridimensional se ve directamente afectado por como se conectan los poliedros (si comparten vértices o aristas). La energía de la red dependerá de la naturaleza de los poliedros y de como estén unidos. Sabemos que por ejemplo el sílice (dióxido de silicio) que se puede acomodar en tetraedros, forma diferentes polimorfos (sección A) dependiendo del acomodo espacial de estos poliedros. La red del sílice en estado vítreo está construida por tetraedros de oxígeno alrededor del silicio. Cada tetraedro compartiría solo vértices con otros, de tal manera que cada átomo de oxígeno esté unido a dos átomos de silicio.

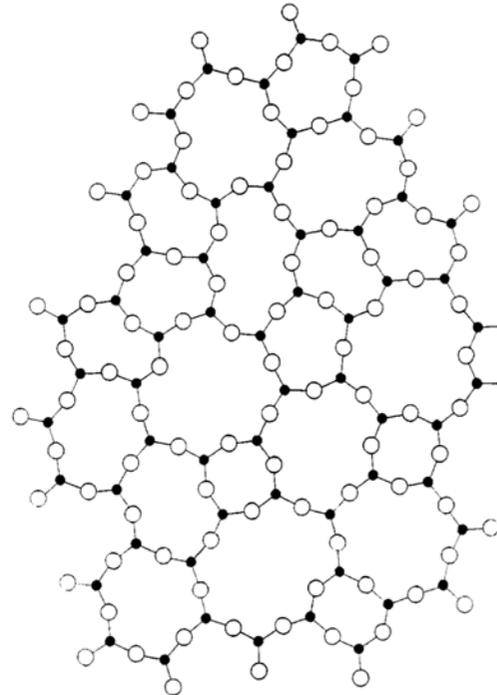
En las formas cristalinas del sílice la orientación relativa entre dos tetraedros con un vértice en común será la misma a través de toda la estructura. Para el estado vítreo la orientación relativa irá variando. Como ejemplo, en la figura 2.2a se muestra bidimensionalmente la estructura cristalina del compuesto A_2O_3 , por otro lado la figura 2.2b muestra la representación bidimensional del acomodo de ese mismo elemento en estado vítreo.

Se puede dar por lo tanto una serie de consideraciones que los óxidos deben cumplir para formar vidrio. Según Zachariasen^[29] para óxidos simples:

1. Un átomo de oxígeno está unido a no más de dos átomos de A.
2. El número de átomos de oxígeno que rodea a los átomos de A debe ser pequeño (3 o 4).
3. Los poliedros de oxígeno comparten esquinas uno con el otro, ni orillas ni caras.
4. Al menos tres esquinas de cada poliedro de oxígeno



(a) Cristal



(b) Vidrio

Figura 2.2. Comparación entre la estructuras bidimensionales de un vidrio y un cristal del mismo compuesto A_2O_3 . Fuente: Zachariasen^[29]

deben estar compartidas para formar una red tridimensional.

Las consideraciones 5, 6 y 7 son para óxidos más complejos:

5. Debe contener un alto porcentaje de cationes en la red rodeados de tetraedros o triángulos de oxígeno.
6. Los tetraedros o triángulos comparten solo esquinas entre si.
7. Algunos oxígenos están unidos solo a dos cationes en la red y no forman más enlaces con otros cationes.

El fenómeno de formación de vidrio no puede ser explicado desde un solo punto de vista, porque depende de muchos factores. Janssens^[9] agrega además otros criterios:

8. Los cationes deben tener números de coordinación bajos.
9. Los cationes deben dar pie a estructuras con alta conectividad de red.
10. Los cationes deben tener alta intensidad de campo.
11. Debe haber enlaces químicos de alta energía cuando el material alcanza la temperatura de fundido.
12. La red debe tener enlaces químicos covalentes con un porcentaje de 53-68 %.
13. Debe haber una diferencia notable entre la variación de la entropía de la fase cristalina y de la fase de fundido.
14. Tasa de cristalización baja.
15. Enfriado rápido durante la formación.

2.1.3. Estructura

Dado lo anterior se puede concluir que los óxidos X_2O y XO no pueden formar vidrios. Otros óxidos cumplirán con las reglas anteriores bajo ciertas condiciones, por ejemplo: A_2O_3 puede formar un vidrio si los átomos de oxígenos forman triángulos alrededor de cada átomo de A. AO_2 y A_2O_5 si los O forman tetraedros alrededor de cada átomo de A. AO_3 , A_2O_7 y AO_4 si los O forman octaedros alrededor de los átomos de A. AO_4 también puede formar vidrios si se forman cubos alrededor de A.

Para que un vidrio de un óxido se pueda formar, en general la muestra debe contener un alto porcentaje de cationes rodeados de tetraedros o triángulos de oxígeno; estos solo deben compartir vértices si algunos átomos de oxígeno están unidos a un solo catión. Un vidrio debe contener una gran cantidad de cationes que formen óxidos vítreos u otros que sean capaces de reemplazar a estos últimos isomórficamente, estos cationes formadores de vidrio pueden ser: B^{3+} , Si^{4+} , P^{3+} , P^{5+} , As^{3+} , Ge^{4+} y posiblemente V^{5+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Al^{3+} , V^{1+} .

En general, la composición química de un vidrio la podemos expresar como A_mB_nO , m y n no son necesariamente enteros. Los átomos B se pueden entender como los formadores de vidrio de la lista anterior, son los que deben ir rodeados de tetraedros o triángulos de oxígeno. Todos los demás cationes serán catalogados como A.

Cuando construimos una estructura vítrea tridimensional de átomos B y oxígenos, las valencias no estarán balanceadas. Como esta estructura está hecha de tetraedros y triángulos, habrán huecos y como en los cristales, son el lugar perfecto para los cationes A, pues estarán rodeados de oxígenos. Pero a diferencia de una estructura cristalina, como la vítrea no posee simetría ni periodicidad, estos huecos estarán distribuidos por la red entera sin orden y no habrá restricciones por parte de la simetría sobre ellos (si se deben llenar o quién debe llenarlos).

Mientras la estructura vítrea se va formando, los huecos se van llenando y la dimensión de los huecos estará determinada por el catión que lo ocupa. Cuando se colocan en la red, los potenciales

repulsivos entre ellos y los B aumentan. Por lo tanto, sí existe una restricción sobre los cationes A: las cargas deben ser pequeñas y la distancia entre cationes grande, pero como el tamaño de los huecos depende del tamaño de los cationes, estos deben ser grandes. Los cationes pequeños y altamente cargados como Ti^{+4} y Mg^{+2} tenderán más fácilmente a la desvitrificación^[36]. Los cationes A que se presentan en vidrios de óxidos normalmente son: Na^+ , K^+ , Ba^{+2} , Pb^{+2} y Ca^{+2} ^[29].

Algunas propiedades del vidrio, por ejemplo la rigidez que este material posee, se le pueden atribuir a que no hay migración de átomos a bajas temperaturas. Los iones alcalinos se unirán con menos fuerza a los oxígenos que los rodean por lo que si existe un aumento en la temperatura y un campo eléctrico, estos se moverán a través de la red sin alterarla (es decir que serán buenos conductores eléctricos)^[29].

Como resumen, Zachariasen^[29] hace una lista de los óxidos que se podría esperar que formarían vidrio: B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , P_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , Sb_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 . Además los vidrios deben contener grandes cantidades de los siguientes cationes: B^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , P^{5+} , As^{5+} , P^{3+} , Sb^{3+} , V^{5+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Al^{3+} . Obteniendo el valor del subíndice de los vitrificadores n para todos los vidrios existentes hasta esa época Zachariasen^[29] concluyó que este debía tener un valor de alrededor de 5.0 idealmente.

Este modelo estructural, basado en una red aleatoria y sin periodos de larga distancia, explica el comportamiento isotrópico de los vidrios. Además, la irregularidad geométrica de la red distorsionada induce una distribución irregular de la energía de la red, como consecuencia de las diferentes resistencias en los enlaces químicos. Esta es la razón por la cual el vidrio no tiene un punto de fusión definido, sino un amplio rango térmico variable de ablandamiento. Debido a la extensión infinita de la red de vidrio, los vidrios poseen una estructura continua sin límites de grano.

El tipo de vidrio más común es el formado por dióxido de silicio o de silicato, por lo que a continuación se explicarán algunas propiedades del llamado sílice.

2.1.4. Sílice

En general, el dióxido de silicio no existe como molécula aislada, sino que suele acomodarse en tetraedros que forman estructuras (llamadas “redes” en cristalografía) con una razón de O/Si igual a 2. En estos tetraedros el silicio se encuentra en el centro y los oxígenos en los cuatro vértices (Figura 2.3) con un ángulo de enlace de 109.5° .

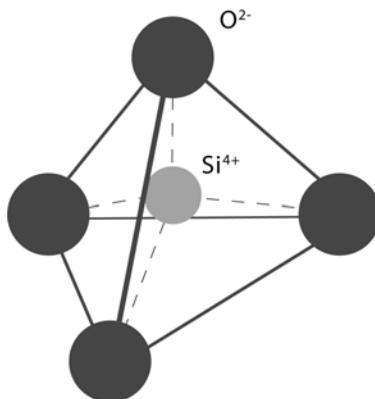


Figura 2.3. Tetraedro de $(\text{SiO}_4)^{4-}$.

Los polimorfos del sílice o sílices son las diferentes estructuras en las que se puede encontrar el sílice. Su formación depende de las condiciones de presión y temperatura a los que están sometidos. En el Apéndice A se mencionan los diferentes sílices.

Bajo condiciones ambientales normales, el cuarzo- α es el polimorfo más favorecido a formarse. Este tiene una estructura cristalina trigonal, mientras la temperatura va aumentando la configuración se va volviendo menos distorsionada; al pasar los 573°C la estructura se vuelve hexagonal y se le conoce como cuarzo- β . Si la temperatura sigue aumentando, los enlaces Si-O se empiezan a romper, dejando que los tetraedros se acomoden de una forma más sencilla. A 867°C el cuarzo- β empieza a transformarse en tridimita- β que es una estructura hexagonal más simple de densidad más baja. Al calentar la tridimita- β a 1470°C la estructura se vuelve cúbica, este polimorfo es la cristobalita- β y es la forma más simple del sílice a temperatura ambiente^[37]. Finalmente a 1723°C la cristobalita se funde.

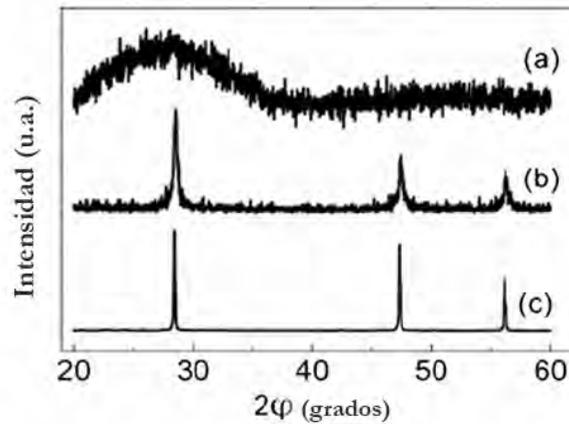


Figura 2.4. Comparación entre los patrones de difracción de rayos X de (a) sílice amorfo (b) coloides policristalinos de sílice y (c) monocristales de sílice en polvo.

Fuente: Shabir *et al.*^[38].

Warren y Bisce^[39] ayudaron a probar el modelo de Zachariasen^[29] al realizar difracción de rayos X a muestras de vidrio de sílice (Fig. 2.4). El sílice en estado vítreo también está formado por la unión de tetraedros, es decir tiene orden a corto alcance (por debajo de 0.5nm)^[39], pero a diferencia de las sílices cristalinas, posee un alto grado de desorden a largo alcance. En el cuadro 2.1 se presentan diferencias en algunas características del sílice en estado vítreo y cristalino.

Cuadro 2.1. Vidrio y cristal de Sílice

		Vidrio	Cristal
No. de vecinos cercanos		Si:4 ; O:2	Si:4 ; O:2
Ángulos de enlace	O-Si-O	109.5°	109.5°
	Si-O-Si	144° ± 15° Liebau ^[40]	Tridimita 180° *este no es el único ángulo Shackelford y Doremus ^[37] Cuarzo 150.9°–143.6° Heaney ^[41] Cristobalita ~ 148° Heaney ^[41]
Ángulos de rotación entre tetraedros		Aleatoria	0° a 60°

Cada vez que varían las condiciones termodinámicas (presión y temperatura) y se genera un cambio de estructura de los polimorfos, hay rompimientos y re-formaciones de enlaces. La tasa de conversión de la estructura es fuertemente afectada por la presencia de impurezas. Esto es ideal ya que en la manufactura del vidrio es posible agregar fundentes y estabilizadores.

2.1.5. Sílice en estado vítreo

El vidrio de SiO₂ es de los más simples. Su estructura es una red continua de tetraedros [SiO₄]. Como se mencionó en la sección 2.1.2, los cuatro vértices son compartidos por cuatro tetraedros vecinos. Los iones de oxígeno son los puentes de unión entre tetraedros y aseguran la continuidad de la red.

Para el vidrio de sílice puro, la estructura de red continua y la fuerza de los enlaces Si-O determinan su bajo coeficiente de expansión térmica, alta viscosidad y alto rango de transmisión óptica en la región UV.

La incorporación de otros óxidos en la estructura induce la apertura parcial de la red. En el caso de iones alcalinos como Na₂O, ocurre de la siguiente manera:



Los iones alcalinos se encuentran en los intersticios de la red y están rodeados por iones de oxígeno. Como estos modifican tanto la estructura como las propiedades del vidrio reciben el nombre de iones modificadores. Cuanto mayor sea la conectividad de la red, mayor será la estabilidad del vidrio. Es decir, la estabilidad del vidrio aumenta con el número de vértices de las unidades de coordinación compartidas con los poliedros vecinos. Cada molécula de óxido alcalino incorporada a la red de vidrio tiene dos oxígenos que no forman puentes porque su carga positiva los neutraliza (Figura 2.5). Debido a su intenso carácter iónico, los enlaces Na⁺ O⁻ son más débiles que los enlaces ≡ Si-O-. Estos enlaces se vuelven más débiles a medida que disminuye su intensidad de campo, provocando descomposición cada vez mayor de los enlaces ≡ Si-O-Si ≡ y, por lo tanto, una debilidad progresiva de la estructura del vidrio. Esto implica una disminución en la temperatura de fusión y en la viscosidad del vidrio, así como un aumento tanto en su coeficiente de expansión térmica como en la tendencia a la cristalización. Además la formación de oxígenos sin puente, que son más polarizables que los puentes de oxígeno, disminuye la transmisión óptica en el rango de UV. La incorporación de óxidos alcalinotérreos, por ejemplo CaO, contrarresta el colapso de enlaces causados por los óxidos alcalinos. Cada ion Ca²⁺ se unirá a dos oxígenos que no formaban puentes y el colapso de los enlaces ≡ Si-O-Si ≡ se contrarrestará. Otro caso de óxido alcalino es

el del potasio. Los iones K^+ tienen un volumen mayor a los del sodio, pero la misma carga por lo que estarán débilmente unidos a los iones de oxígeno y por tanto, se lixivian más fácilmente bajo ataque químico.

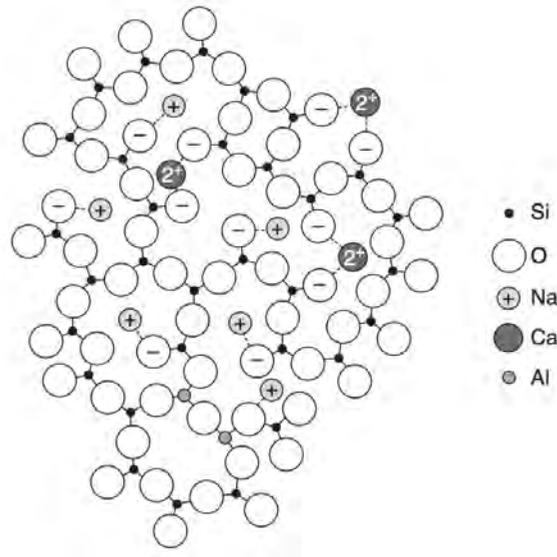


Figura 2.5. Estructura bidimensional de un vidrio de sílice con sodio, calcio y aluminio. Fuente: Janssens^[9]

En vidrios convencionales, los principales componentes son SiO_2 , Na_2O y CaO aunque también se puede agregar K_2O en lugar de Na_2O , MgO en lugar de CaO y Al_2O_3 para estabilizar el vidrio y evitar la desvitrificación.

Cuando los iones Al^{3+} se incorporan al vidrio en una proporción baja, se coordinan como grupos tetraédricos $[AlO_4]$. Estas unidades se alternan con grupos $[SiO_4]$ en la estructura de vidrio y los reemplazan en el papel de los formadores de red. Sin embargo, dado que la relación oxígeno/catión en Al_2O_3 (3:2) es menor que en SiO_2 (2:1), los iones de aluminio, cuando están rodeados por cuatro oxígenos, deben incorporar un oxígeno no puente para completar su coordinación. Estos oxígenos sin puente se convierten en puentes de oxígeno y la conectividad de la estructura aumenta. El exceso de carga negativa en los grupos $[AlO_4]$ se compensa con la carga positiva de los iones alcalinos que se encuentran cerca. Cuando la concentración molar de Al_2O_3 es más alta que las de los óxidos alcalinos ($Al_2O_3/R_2O > 1$), el número de oxígenos que no forman puentes es demasiado bajo para lograr la coordinación tetraédrica de iones Al^{3+} . En este caso, el exceso de Al^{3+} desempeñará el papel de modificadores de red y su coordinación será octaédrica^[28].

Cuando algún elemento deja de ser modificador de red para ser formador de red ya no se considera un vidrio de silicato y sus propiedades físicas y químicas cambian. Algunos ejemplos de vidrios binarios, son el alcalino silicato (concentración de elementos alcalinos $> 10\%$ mol) o el vidrio de plomo. Aunque el Pb puede funcionar como modificador de red y como formador de red de acuerdo a Wang y Zhang^[42] para concentraciones menores a 40% mol este se comporta como modificador de red.

2.2. Antecedentes históricos

2.2.1. Historia y manufactura

El descubrimiento del vidrio ocurrió probablemente por suerte, cuando algún objeto hecho de pedazos de cuarzo con algún recubrimiento alcalino fue sobrecalentado. Los vidrios más antiguos encontrados fueron producidos en Mesopotamia antes del 1500 a. C.^[9]. Después de que Egipto conquistara esta región los centros de producción de vidrio florecieron hasta el siglo 11 a. C.

Hasta ese momento la técnica de moldeado que se utilizaba se le llama moldeado por núcleo. Este núcleo estaba hecho de estiércol de animal y arcilla, y se moldeaba para dar la forma del interior de la vasija. Posteriormente se metía en el vidrio fundido en el horno. Se iba girando la varilla para que el revestimiento fuese por igual hasta que tenía el grosor que se necesitaba, más tarde se sacaba y se dejaba enfriar. La varilla que quebraba con un golpe y el núcleo se quitaba rascándolo^[43].

Desde el siglo VII a. C. la manufactura del vidrio se extendió de oeste de Asia al este y centro de las regiones del Mediterráneo por la creación de centros vidrieros en Rodas, Etruria e Istria, cerca de Italia. La primera receta escrita fue encontrada en tablas de arcilla Asirias del siglo VIII a. C. en la biblioteca del rey Asurbanipal. Esta fuente confirmaba que era posible crear vidrio fundiendo una mezcla de piedra de cuarzo y cenizas.

Aunque desde la edad de bronce se utilizó también el vaciado de vidrio en moldes para hacer cuentas, no es hasta el siglo I a. C. cuando surge la técnica de vidrio soplado^[43]. En esta, se va girando la caña de soplar dentro de un horno para coger una cantidad uniforme de vidrio fundido. Una vez sacado del horno, el vidrio se retira hacia una superficie metálica o de mármol, haciéndolo girar, para hacerlo cilíndrico antes de soplar la burbuja para formar el cuerpo de la vasija.

Una vez soplado y trabajado para conseguir la forma y el tamaño deseados, se aplica a la base una varilla llamada pontil y se retira la caña de soplar. Se seguirá trabajando, girando el pontil, para hacer la abertura. Una vez terminado, se rompe el pontil con un golpecito en la base, dejando la característica marca del “adminículo”. Esta señal se podrá quitar lijando y puliendo la zona.

Mientras las necesidades del ser humano cambiaban, también las recetas se iban adaptando y modificando en diferentes regiones del mundo. El manuscrito anónimo del siglo XVI de Montpellier, llamado *Recette per fare vetri colorati et smalti d’ogni sorte havute* encontrado en Murano el año 1536^[44] incluye 152 recetas que tratan de vidrio de color, vidrio para imitación de piedras preciosas, vidrio de calcedonia, esmaltes y vidrio de mosaico, vidrio “ordinario”, vidrio con plomo, vidrio opaco blanco (*lattimo*) y vidrio opalescente.

El vidrio ordinario estaba hecho de *allume catina* (un tipo de alumbre de potasa), polvo de cuarzo (obtenido de piedra de cuarzo) y tartar quemado. El vidrio de plomo (*vetro di piombo*) se hizo añadiendo litargirio (óxido de plomo) al vidrio ordinario o fundiendo polvo de cuarzo en la mezcla junto con litargirio. El tipo *Lattimo* se obtuvo añadiendo calcinado de estaño (óxido de estaño) o la combinación de este y óxido de plomo al vidrio ordinario.

A finales del siglo XVIII y principios del XIX se empieza a hacer la técnica llamada vidrio soplado en molde. El fundido se inflaba dentro de moldes y tomaba la forma y el dibujo de los moldes. Cuando los moldes se retiraban a la pieza se le podían hacer aplicación de boquillas o terminados finales.

2.2.1.1. Vidrio en América

Para 1800 la técnica de vidrios más usada era soplado libre y vidrio con un diseño impreso soplado en un molde de contacto y después expandido. Desde 1790 hasta algún momento después de 1810, las botellas se hicieron formando el cuerpo en un molde de inmersión de una pieza y terminando a mano el cuello y los hombros. El molde de tres partes, que se desarrolló alrededor de 1810, consistía en un molde de cuerpo de una pieza y un molde con bisagras de dos piezas para el cuello y el hombro. La boquilla se siguió terminando a mano durante todo el siglo^[45].

El prensado en molde fue una técnica que surgió en América en 1827 y se extendió por Europa en la década siguiente. Era una técnica mecánica muy innovadora, que consistía en verter el vidrio fundido en un molde de latón o de hierro y apretarlo contra los lados con una especie de émbolo de metal. El molde daba la forma exterior al vidrio y el émbolo la interior. El molde de dos piezas vino a sustituir el de tres piezas entre 1840 y 1950. A finales del siglo XIX y principios del XX las máquinas automatizadas aumentaron su popularidad, estas estaban basadas en soplado artificial en molde.

2.2.1.2. Vidrio manufacturado en México

Con la conquista de Cortés, el vidrio manufacturado en Europa se introdujo en el Nuevo Mundo en forma de cuentas de vidrio llamadas “margaritas ”(de origen veneciano y catalán, fabricadas desde los siglos XIII y XIV), utilizadas junto con otros artículos, como objetos de intercambio con los indígenas^[2]. Todo el vidrio durante los primeros años de conquista fue importado hasta que el primer taller de fabricación de vidrio en América se estableció en 1542 en Puebla. El horno fue construido en dos predios cedidos a Rodrigo Espinosa, quien hizo traer de Castilla diversos materiales. Su producción se exportaba hasta Guatemala y Perú. Al principio las recetas se debieron modificar pues en lugar de utilizar sosa pura, empleaban tequezquite (compuesto principalmente por bicarbonato de sodio y cloruro de sodio) y otros componentes químicos que era necesario purificar. En 1889 Camilo Ávalos Razo instala una pequeña fábrica en las inmediaciones de la ciudad de México, en La Merced. Sus descendientes continuaron con la tradición y la expandieron a Guadalajara (1903), donde las destilerías de tequila demandaban envases para su producto.

A comienzos del siglo XIX en los Estados Unidos, el vidrio moldeado con patrón y expandido ya eran comunes. Más adelante, hacia 1850, prácticamente había desaparecido esta técnica, pero se tiene registro que piezas modernas moldeadas con patrón y expandidas aun se hacían en México y seguían siendo importadas en cantidades significativas^[45]. En 1909 se inaugura la Vidriera Monterrey, con máquinas completamente automatizadas y que prosperó gracias a la industria cervecera^[46].

En el siglo XX, con el rápido crecimiento de la industria, los tipos de materias primas convencionales fueron reemplazadas cada vez más por productos muy puros obtenidos por síntesis. Estos se caracterizaron por su composición constante, y se produjeron en grandes cantidades en plantas industriales especiales. En la siguiente sección se hablará de la materia prima utilizada a partir de finales del siglo XIX y principios del siglo XX.

2.2.2. Objeto de estudio: Colección de vidrios de San Pedro Cholul

Entre los años 1875 y 1925 se dio la llamada Edad de Oro yucateca (ver mapa en la figura 2.6). Esta época se caracterizó por un mayor desarrollo económico de la región debido a la explotación agroindustrial de la planta de henequén y sus productos derivados^[27]. La industria henequenera

tuvo su máxima expresión en el desarrollo de las haciendas que, para entonces, contaban con todas las facilidades materiales para el cultivo y el procesado de la fibra, así como con la mano de obra necesaria. Durante este periodo existió gran demanda de diferentes bebidas y productos farmacéuticos generalmente almacenados en contenedores de vidrio.



Figura 2.6. Mapa de Mérida en el estado de Yucatán México.

Como en la península de Yucatán se carecía de manufactureras o talleres de vidrio, los objetos de este material que aparecen en el registro histórico y arqueológico de la Edad de Oro fueron importados. En el siglo XIX se tiene el registro de la llegada de grandes cantidades de vidrio al puerto de Progreso, en forma de botellas. Dichos objetos provenían de Inglaterra, Francia y los Estados Unidos de Norteamérica^[27] y contenían vino, cerveza, licores, productos farmacéuticos y de belleza, todos altamente demandados hacia finales del siglo XIX.

Durante las primeras décadas del siglo XX, a raíz del auge de las máquinas para elaborar vidrio de manera industrial, Yucatán comenzó a recibir una gran cantidad de recipientes provenientes, principalmente, de la Vidriera de Monterrey. De acuerdo a Hernández Álvarez y Zimmermann^[27] estos envases de vidrio contenían productos manufacturados en distintas regiones del país e incluso sirvieron para contener los primeros productos yucatecos que fueron envasados como cervezas, sodas y productos farmacéuticos.

Ex-hacienda henequenera San Pedro Cholul

En la zona noreste de la capital yucateca, existió una hacienda que pudo haber sido la de mayor extensión de planteles y producción henequenera de las cinco haciendas que existieron en los alrededores (Kancabchen de Casares, San Juan Dzonot, San Antonio Xcuyum, Yaxché Casares y Santa María Chí)^[27]. La hacienda San Pedro Cholul tuvo su auge entre 1875 y 1910, fue completamente abandonada en 1960 pero aparentemente hasta el año 1980 había tres familias habitándola. En la figura 2.7 se muestran fotografías de las ruinas del cuarto de máquinas (2.7a) y de la capilla (2.7b).

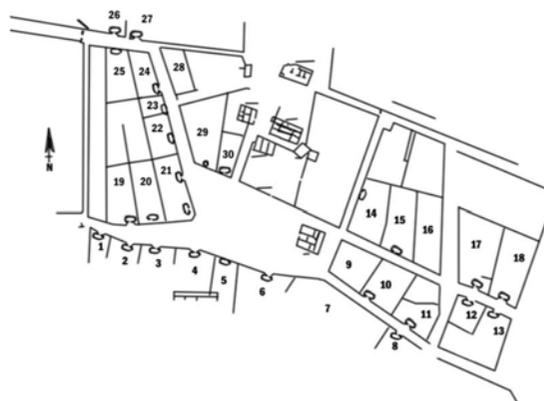
A raíz de la construcción de un fraccionamiento residencial sobre lo que fue la hacienda San Pedro, se realizó un proyecto de arqueología histórica donde se llevaron a cabo tres temporadas de campo. Las intervenciones arqueológicas se centraron en los solares habitacionales de los antiguos trabajadores henequeneros. En la figura 2.7c se muestra un mapa de la hacienda dividida en solares.



(a) Ruinas de lo que fue el cuarto de máquinas con chimenea



(b) Ruinas de la capilla.



(c) Mapa de solares.

Figura 2.7. Ex hacienda San Pedro Cholul. Fotografías cortesía de Héctor Hernández y de Hernández Álvarez^[48].

Bajo el marco del proyecto se recuperaron más de un centenar de envases y elementos de vidrio (Figura 2.8a). Según el reporte arqueológico, la mayor parte de los elementos vítreos completos son botellas, además se encontró una gran cantidad de piezas semi-completas y numerosos fragmentos^[48].

Piezas y primer reporte arqueológico

Como responsable técnico, el Dr. Héctor Hernández, bajo el proyecto “San Pedro Cholul: geoarqueología, historia e industrialización de una hacienda henequenera yucateca de principios del siglo XX”, nos entregó las 52 muestras para realizar esta investigación. Este proyecto tiene como objetivo general: *...investigar diversos procesos de industrialización de la hacienda San Pedro Cholul y sus referentes materiales, para conocer las consecuencias tanto socioeconómicas como del medio ambiente a partir del desarrollo de ésta empresa henequenera, en la región noreste de Mérida, hacia finales del siglo XIX y principios del XX.*^[49]

Las muestras estaban enumeradas v-01 hasta v-52 (Fig.2.8d) y divididas en cuatro diferentes sets (2.8c), con aparentemente 13 tipos diferentes de vidrio en total, un tipo de vidrio por set. Estos vidrios fueron encontrados en la superficie (como lo muestra la figura 2.8b) de los solares arqueológicos 1, 15 y 30 (se puede observar en el mapa en la Fig. 2.7a (abajo) la localización de

estos solares). El reporte señala el matiz y la parte de la botella que formaba el fragmento de las muestras (cuerpo, hombro, cuello, boquilla, base). También se reportan los posibles métodos de manufactura, marca y fábrica correspondientes a las botellas o envases. La caracterización de estas muestras puede arrojar información acerca de la manufactura y lugar de origen de los contenedores originales. Esta información sería de gran ayuda para concretar el objetivo del Proyecto, es decir reconocer el impacto que tuvo socioeconómica y ambientalmente el desarrollo de esta hacienda hacia finales del siglo XIX y principios del siglo XX.



(a) Colección completa encontrada.



(b) Botellas enteras encontradas.



(c) Muestras en cuatro sets.



(d) Muestras de pedazos de vidrio

Figura 2.8. Muestras arqueológicas, fotografías cortesía de Héctor Hernández.

2.2.3. Materia prima

Independientemente del proceso de fabricación podemos dividir a los ingredientes para fabricar vidrio, basados en la función que realizan. Estos son, según Shelby^[28]: los vitrificadores, fundentes, modificadores de propiedades (o estabilizadores), colorantes (decolorantes y opacificadores) y agentes refinadores. El mismo compuesto puede tener diferentes funciones en diferentes recetas. La alúmina (Al_2O_3) por ejemplo, puede servir como vitrificador en algunos vidrios y suele servir de modificador de propiedades en vidrios de silicato^[28].

Las recetas de la manufactura del vidrio han ido cambiando a través del tiempo. En el cuadro 2.2 se muestra un resumen de las concentraciones de diferentes compuestos en el vidrio a través del tiempo obtenida de^[9]. Todos los compuestos presentados son los tipos de materiales más usados a

finales del siglo XIX y siglo XX.

Cuadro 2.2. Composición de vidrios antiguos^[9]

a)

Origen	II Mill. a. C.		Ulu Burun		Nimrud	
del siglo al siglo	14 a. C.		ca.1300 a. C.		7 a. C.	
Fundente	Cenizas		-		-	
Color	0		Azul transp.		Transp.	
Sitio	Amarna Egipto		Kas Turquía		Mesopotamia	
Referencia	R.H. Brill 1999		R.H. Brill 1999		R.H. Brill 1999	
Muestras	9		10		10	
	Media	Min/Max	Media	Min/Max	Media	Min/Max
SiO ₂	64.27	59.61-68.47	67.44	64.24-70.88	66.39	57.97-70.05
Al ₂ O ₃	1.7	0.51-3.23	1.76	0.88-2.54	3.01	0.56-7.29
MgO	3.98	3.31-4.94	2.88	1.66-4.02	3.33	2.04-4.8
CaO	8.3	6.42-9.07	6.87	4.58-8.8	6.82	3.82-10
PbO	0.39	0.001-3.72	0.01		1.42	0.001-5.76
Na ₂ O	18.38	16.2-20.6	18.45	16.6-20.3	14.82	13-16.5
K ₂ O	1.44	0.84-2.53	1.12	0.5-1.6	1.07	0.25-1.54
Fe ₂ O ₃	0.63	0.32-0.90	0.63	0.48-0.88	0.8	0.3-1.72
TiO ₂	0.1	0.060-0.13	0.09	0.07-0.1	0.13	0.05-0.18
P ₂ O ₅	0.17	0.01-0.45	0.12	0.02-0.18		
Sb ₂ O ₃	0.17	0.01-0.45	0.01	-0.01	1.47	0.08-3.25
CuO	0.46	0.015-1.6	0.13	0.05-0.48	0.21	0.005-1.6
MnO	0.11	0.02-0.19	0.13	0.02-0.33	0.34	0.02-1.55

b)

Origen	Romano		Islámico temprano		Veneciano	
del siglo al siglo	1 d. C.		8 d. C.		15 d. C.	
Fundente	Natron-cenizas		Cenizas		Cenizas	
Color	Verde pálido		Verde pálido		Vitrum blanchum	
Sitio	Lattes-Dijon		Raqqa (Syria)		Lagunas venecianas	
Referencia	Moretti Gratuze. 2002		J. Henderson 1995		M. Verità. 1985	
Muestras	4		7		18	
	Media	Min/Max	Ave	+/-	Media	Min/Max
SiO ₂	63.33	61.8-65.8	67.8	1.2	67.65	65.4-7
Al ₂ O ₃	3.09	2.31-4.6	1.1	0.13	1.13	0.70-1.95
MgO	1.72	1.62-1.82	4.5	1.1	3.38	1.15-5.10
CaO	7.36	6.07-8.55	8.26139	1.39	9.98	8.2-12.3
PbO	0.13	0.07-0.22	0.15	0.05		
Na ₂ O	16.43	14.66-17.4	12.	0.37	13.02	11-14.9
K ₂ O	1.74	1.28-2.19	2.46	0.23	2.52	1.45-4.10
Fe ₂ O ₃	1.62	1.50-1.80	0.44	0.1	0.36	0.22-0.57
TiO ₂	0.2	0.11-0.25	0.10		0.05	0.02-0.09
Cl	1.07	0.72-1.39	0.72	0.07	0.75	0.6-1
SO ₃			0.24	0.07	0.27	0.15-0.43
P ₂ O ₅	0.52	0.18-0.85	0.24	0.1	0.36	0.20-0.53
Sb ₂ O ₃	0.04	0.02-0.11				
MnO	0.66	0.30-1.02	0.63	0.25	0.5	0.25-0.95

2.2.3.1. Vitrificadores

Los vitrificadores son los “formadores de vidrio”. En general son óxidos^[28] y son los compuestos que sirven de fuente primaria de la estructura. En la mayoría de los casos además de la estructura también le dan el nombre al vidrio. Un vidrio de silicato tiene como vitrificador al sílice (SiO₂). Es posible tener varios compuestos vitrificadores, por ejemplo un vidrio de borosilicato tiene como

vitrificadores al óxido de boro y al sílice^[28]. Los principales vitrificadores en vidrios de óxidos son el sílice (SiO_2), óxido bórico (B_2O_3) y el óxido fosfórico (P_2O_5)^[28]. El dióxido de germanio (GeO_2) puede formar vidrio pero su uso no es tan comercial. Otros compuestos como Bi_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , TeO_2 , Al_2O_3 (alúmina), Ga_2O_3 y V_2O_5 no pueden formar vidrios por sí solos pero sí combinados con otros, a estos se les llama vitrificadores secundarios^[28].

2.2.3.2. Fundentes

El punto de fusión del sílice en su polimorfo cuarzo es de aproximadamente 1700°C ^[50], por lo que para derretir el sílice se necesita agregar a la receta lo que conocemos como fundente. Como se explicó en la sección 2.1.5 al agregar ciertos elementos a la red de sílice el punto de fundición de la estructura disminuye. Los fundentes se agregan en forma de óxidos y los más comunes son los óxidos alcalinos Na_2O y K_2O .

El óxido de sodio se introduce a la receta como carbonato Na_2CO_3 (normalmente como ceniza de sosa) y cuando es calentado, se convierte en Na_2O y CO_2 . Del mismo modo el potasio se introduce como cenizas de ciertas maderas en forma de carbonato de potasio (K_2CO_3) para convertirse en K_2O y liberar dióxido de carbono. Es importante mencionar que grandes cantidades de óxidos alcalinos resultan en la degradación de algunas propiedades como la durabilidad química.

Existen otros óxidos como el de cesio y rubidio que sirven de fundentes pero no son comunes en los vidrios comerciales. El PbO ^[28] también se utiliza, pero es tóxico, por lo que hay que tener precauciones con su uso. Para vidrios de silicato en el siglo XX es común usar como fundente B_2O_3 en los vidrios de borosilicato, aunque este por sí solo puede fungir de vitrificador.

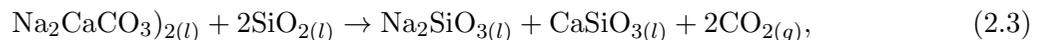
2.2.3.3. Modificadores de propiedades o estabilizadores

Los fundentes como la sosa y potasa vuelven al vidrio soluble en agua. Por esta degradación se agregan modificadores de propiedades, estos suelen ser óxidos de metales alcalinos térreos, óxidos de metales de transición y óxido de aluminio (alúmina). El óxido más común es el de calcio (CaO) que se agrega en forma de piedra caliza (CaCO_3) o dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) que suele agregar impurezas de MgO a la muestra. Para el siglo XX la sustitución de CaO y MgO por SrO o BaO ocurre ocasionalmente en la producción de vidrios para fines especiales que no sean simplemente contenedores o ventanas, en otros casos estos dos elementos suelen ser impurezas^[28]. El exceso de estos compuestos puede propiciar desvitrificación, por lo que se debe colocar en mucho menores cantidades.

La mayoría de los vidrios de silicato de sosa y cal se producen a partir de arena (sílice, SiO_2), ceniza de sosa (Na_2CO_3) y piedra caliza (CaCO_3) añadiendo un aditivo minoritario efectivo como dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), sulfato de sodio (Na_2SO_4), alúmina (Al_2O_3), etc. Durante el proceso de fusión, alrededor de 550°C , la ceniza de sosa reacciona con piedra de cal para producir carbonato de sodio y calcio, que funde a 780°C .



El carbonato de sodio y calcio reacciona con la arena y forman silicato de sodio y wollastonita. Esta al calentarse a 900°C libera CO_2 y disminuye el punto de fusión de la mezcla^[51].



Otros modificadores de propiedades son los homogeneizadores que estimulan el contacto entre el sílice fundido y los demás líquidos. Además se le puede agregar a la mezcla compuestos con propiedades fluidificantes para poder manipular mejor el vidrio líquido. Un resumen de modificadores de propiedades se muestra en el siguiente cuadro.

Cuadro 2.3. Modificadores de propiedades

Función	Compuesto	Referencia
Estabilizador	Al ₂ O ₃	[28]
Estabilizador	BaCO ₃	[9]
Estabilizador	CaO	[28]
Estabilizador	CaCO ₃	[9]
Estabilizador	CaMg(CO ₃) ₂	[9]
Estabilizador	BaSO ₄	[9]
Homogeneizador	ZrO ₂	[9]
Homogeneizador	TiO ₂	[9]
Propiedades fluidificantes	NaCl	[28]

2.2.3.4. Colorantes

Los colorantes son los elementos que se agregan a la receta para variar sus propiedades visibles. La mayoría de los colorantes son óxidos de metales de transición de configuración $3d$ (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) o tierras raras de configuración $4f$ (Sc , Y y la serie de los lantánidos). El óxido de uranio también se llegó a utilizar de colorante, pero es peligroso por su radiactividad.

Existen varios mecanismos que producen color en el vidrio:

- **Campo de ligandos**

Cuando un ion de metal de transición está rodeado por unos pocos aniones, llamados ligandos, como en un cristal o vidrio, la interacción de los campos eléctricos provoca una pequeña división de los niveles de energía. Dado que las diferencias de energía que comúnmente resultan para los iones de metal de transición $3d$ de los campos de ligando están en el rango de 1 a 3 eV, la absorción de fotones por transiciones electrónicas entre niveles divididos en $3d$ resulta en una coloración visible. Argumentos similares se aplican a los niveles electrónicos $4f$ de los iones de tierras raras.

- **Transferencia de carga**

Cuando diferentes elementos (especialmente los elementos de transición) pueden existir en diferentes estados de valencia esos átomos (iones) cargados forman enlaces covalentes y algunos electrones en las capas externas pueden viajar entre esos dos iones. Esto resulta en una transferencia de carga entre esos dos iones y solo puede ocurrir a través de la absorción de energía. Cuando la energía requerida para esa transición es equivalente a la energía en el rango visible (o cerca de eso), dará como resultado el color. Un ejemplo es el llamado café de botella de cerveza que se produce agregando sulfatos o sulfuros de hierro y carbón o alguna otra sustancia orgánica^[52]. Ambos, Fe²⁺ y Fe³⁺, están rodeados de S²⁻ y O²⁻ en estructuras tetraédricas y octaédricas dando lugar a transferencia de cargas.

- **Semiconductores**

Dada la naturaleza del vidrio existe una banda semiconductor que al excitar y des-excitar electrones emite luz.

- **Pérdida de electrones por radiación**

Al exponer óxido de manganeso al sol tenemos $Mn^{2+} \xrightarrow{\text{radiación}} Mn^{3+} + e^-$. Esto provoca defectos

que consisten en electrones o huecos creados por la acción de ruptura de enlaces por la radiación. La mayoría de estos defectos dan lugar a bandas de absorción en la región ultravioleta del espectro y, por lo tanto, no provocan una coloración visible del vidrio. Cómo la absorción óptica resulta de estados electrónicos en el espacio entre las bandas de valencia y conducción y los fotones inducen transiciones entre la banda de valencia y los niveles de defecto o desde los niveles de defecto a la banda de conducción, a menudo se producen simultáneamente varios defectos por la radiación, generalmente se producen bandas de absorción superpuestas que producen espectros de absorción óptica complejos (centros por defecto).

- **Dispersión por coloides metálicos** El oro y la plata, también se utilizan para producir color por coloides en el vidrio.
- **Dispersión de la luz** por la mezcla de varios mecanismos.

Algo que cabe destacar es que diferentes elementos pueden dar diferente coloración dependiendo del vitrificador, en el cuadro 2.4 se presentan los colores que se obtendrían en vidrios de silicato.

Vidrio ámbar

Se produce con arena impura (con alto contenido en hierro) sulfato de sodio y carbón. El carbón reduce el sulfato a sulfuro y este sulfuro es sustituido por oxígeno alrededor del hierro férrico acomodado de forma tetraédrica. El cromóforo del ámbar produce bandas en el infrarrojo de 295 y 425 nm^[53]. Agregar pequeñas cantidades de ZnO o SnO puede eliminar el color café aun con el hierro^[28]. En un estudio realizado a diferentes vidrios romanos, se encontró que los vidrios color ámbar tuvieron un mayor contenido de cloro que las demás colores de vidrio^[54], según un artículo de Barber y Freestone^[55] es probable que esto refleje un período más corto de exposición a altas temperaturas o menos episodios de fusión, de modo que se volatilizó menos cloro.

Cuadro 2.4. Colorantes

Compuesto/elemento	Color	Referencia
2CdS×3CdSe+ZnO	Rojo	[52]
3CdS×CdSe+ZnO	Naranja	[52]
CdS	Amarillo	[9]
CdTe	Morado	[28]
CeO ₂ + TiO ₂	Amarillo pálido	[9]
CoO+ Ni ₂ O ₃	Negro	[52]
Co(II)	Azul violáceo	[52]
Cr ₂ O ₃	Verde	[56]
Cr ₂ O ₃ +Pb(altas temperaturas)	Verde-café	[56]
Cr ₂ O ₃ +Pb(bajas temperaturas)	Rojo	[56]
Cr(III)	Verde	[52]
Cr(IV)	Amarillo	[52]
Cu ₂ O + son	Rojo oscuro (rubí)	[52]
Cu(II)	De azul a verde	[52]
Er ₂ O ₃	Rosa	[9]
Fe ₂ O ₃ + TiO ₂	Marrón	[9]
Fe(II)	De azul a verde	[52]
Fe(II)+Mn(III)	Morado	[52]
Fe(III)	Amarillo-verde pálido	[52]
FeSO ₄ +carbón	Ámbar oscuro	[52]
Mn(III)	Morado	[52]
Nd+Pr	Morado pálido	[52]
Nd ₂ O ₃	Azul-violeta	[9]
Ni ₂ O ₃	Verde oliva	[56]
Ni ₂ O ₃ +CaF ₂ +ZrO ₂	Blanco opaco	[56]
Ni ₂ O ₃ +Fe	Marrón	[56]
Ni(II)	De amarillo a azul	[52]
Au (metálico)	De rojo a morado intenso	[52]
PbO+CuO	Verde	[56]
Ag (metálico)	De amarillo a café	[52]
Pt (metálico)	Rosa	[52]
Pr ₂ O ₃	Verde claro	[9]
S	Azul coloidal	[52]
SeO ₂	Rosa	[57]
Se+CdS	Rojo imperial	[9]
Te	Morado coloidal	[52]
Ti(III)	Violeta-Morado	[52]
TiO ₂	De amarillo a café	[56]
U	amarillo, rojo verde, negro	[52]
UO ₂	Amarillo de uranio	[9]
V(III)	Amarillo-verde	[52]
ZnO+Fe ₂ O ₃ +Cr ₂ O ₃	Marrón	[9]
ZnS	Amarillo	[28]

2.2.3.5. Decolorantes

Cuando un compuesto se utiliza para contrarrestar el efecto de un colorante volviendo el vidrio un poco gris se llama decolorante. El uso de nitratos como decolorantes es común pues minimiza el contenido de Fe³⁺ y por lo tanto el color verde-azul. Lo mismo ocurrirá si agregamos MnO₂, es decir



Si agregáramos Mn(III) en su lugar la reacción sería distinta, produciríamos morado. El MnO₂ es llamado el “jabón” de los vidrios. Es agregado con una proporción entre 0.3 % y 0.8 %. Para el

siglo XIX, se utilizaba para crear vidrio blanco (para espejos) manteniendo el contenido de Fe en un ambiente oxidante junto con los óxidos de Mn y As o Sn. Otros decolorantes son el selenio y/o cobalto con neodimio.

2.2.3.6. Opacificadores

La opacidad en un vidrio se produce por partículas pequeñas, en su mayoría cristalinas, que tienen un índice de refracción diferente al de la matriz en la que se dispersan. Por lo general se utilizan $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, CaSb_2O_6 , $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, pero también es posible tener vidrios opacos por la vitrificación defectuosa de un vidrio de silicato con mucho calcio^[58]. En cuentas blancas se sabe que a través del tiempo se emplearon diferentes opacificadores. Primero aparecieron cuentas ricas en Sn (de principios a fines del siglo XVII); luego cuentas ricas en Sb (finales del siglo XVII hasta mediados del siglo XIX); finalmente, perlas ricas en As (desde finales del siglo XVIII hasta principios del siglo XX) e incluso perlas blanqueadas con F (del siglo XIX al siglo XX)^[59].

2.2.3.7. Agentes refinadores

Finalmente, los agentes refinadores son los que se agregan a la receta para remover o reducir la producción las burbujas que se crearon en el fundido. Estos pueden ser óxidos de arsénico (As_2O_5) y antimonio (Sb_2O_3), nitrato de sodio (NaNO_3) y de potasio (KNO_3), NaCl , CaF_2 , NaF , Na_3AlF_6 y algunos sulfatos^[28]. Este tipo de material suele estar en cantidades pequeñas ($< 1wt\%$). En el cuadro 2.5 se muestran las sustancias refinadoras más comunes.

Cuadro 2.5. Agentes refinadores

Compuesto	Referencia
CeO_2	[9]
$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3$	[28]
KNO_3	[28]
$\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{NaNO}_3$	[9]
NaNO_3	[28]
SO_3	[28]
CaSO_4	[9]
Na_2SO_4	[9]
Fluoruros	[28]
Sulfatos	[28]

2.2.3.8. Impurezas

Por último, existen varios elementos presentes en los vidrios que se introdujeron a la receta como impurezas de la materia prima. Las proporciones de estos elementos respecto a otros ingredientes pueden proporcionar información de procedencia de la materia prima. En el cuadro 2.6 se presentan las impurezas más comunes junto con la materia prima de la que provienen.

Cuadro 2.6. Principales componentes y sus impurezas

Materia Prima	Función	Impurezas	Cita
Arena	vitrificador	Fe ₂ O ₃	[28]
		TiO ₂	[56]
		MgO	[60]
		ZrO ₂	[56]
		CaCO ₃	[52]
		Al ₂ O ₃	[52]
Arena(c/conchas marinas)	vitrificador	SrO	[56]
Sosa	fundente	Li	[56]
Potasa	fundente	RbO ₂	[60]
Piedra caliza	estabilizador	SrO	[60]
		Cl	[60]
		KO ₂	[28]
		RbO ₂	[28]
Óxido de hierro	cromóforo	CoO	[52]
		NiO	[52]
		TiO ₂	[56]

2.2.4. Mecanismos de fundición

La producción de vidrios implica cuatro pasos: dosificación, fundición, refinamiento y homogeneización. La dosificación implica la selección de materias primas, el cálculo de las concentraciones de cada material, pesar y mezclar todo. La fundición implica la descomposición de las materias primas para formar el fundido inicial y el control de la temperatura y la atmósfera durante el tiempo de formación del líquido. El refinamiento es la eliminación de burbujas durante la descomposición de la materia prima. Finalmente, la producción de un vidrio homogéneo requiere la eliminación de las heterogeneidades inherentes a la producción del fundido de muchos materiales con propiedades diferentes. A la mezcla fundida se le suele llamar lote.

Fundido

En los lotes de vidrios de silicato sosa y cal, encontramos mezclas de carbonatos de sodio y calcio. Como ya se había mencionado antes, la combinación de estas sustancias forma una mezcla cuyo punto de fusión o punto de vaporización es inferior al correspondiente a cada uno de los compuestos en estado puro. Este tipo de mezcla se le llama eutéctica, los carbonatos de sodio y calcio se funden a los 800°C y el dióxido de silicio se funden alrededor de los 1700°C, dependiendo de la receta el lote se puede fundir entre los 1300°C y los 1550°C.

A medida que la mezcla se va fundiendo, la concentración de partículas de arena, alúmina y feldespatos líquidos aumenta. Esto provoca un rápido aumento de la viscosidad y la liberación de gases adicionales a medida que aumenta la solubilidad del CO₂. También empieza a haber liberación de agua atrapada por algún elemento o producida en alguna reacción química. La etapa final del proceso de fusión, en el que el sílice restante y otros componentes refractarios se disuelven completamente y la masa fundida se vuelve homogénea, se produce mucho más lentamente debido a la alta viscosidad del fundido. El tiempo en que la mezcla tarda en fundirse completamente es importante.

Se pueden usar varios métodos para disminuir el tiempo de fusión del lote. La sustitución de

una pequeña porción de carbonato de sodio por sulfato de sodio, por ejemplo, acelera la disolución de la arena formando mezclas eutécticas adicionales de menor punto de fusión. A medida que se disuelve más sílice en la masa líquida, los sulfatos se separan de las regiones más ricas en sílice. Estos sulfatos se descomponen a medida que aumenta la temperatura, reaccionando con las partículas de sílice para liberar sodio y formar silicato de sodio, que se funde fácilmente. La liberación de SO_3 produce un efecto de agitación que ayuda a la homogeneización de la masa fundida y mejora el contacto entre las partículas de sílice y el líquido circundante.

Los acelerantes de fusión también se basan en la sustitución de parte del carbonato de sodio por compuestos más fáciles de fundir como NaOH , NaF o NaCl , todos los cuales forman líquidos muy fluidos después de la fusión. Componentes como el NaOH que fuerzan al agua a entrar en la masa fundida para acelerar este proceso.

Las pérdidas de volatilización de algunos elementos son particularmente significativas para los óxidos alcalinos, plomo, boro, fósforo, haluros y otros componentes que tienen altas presiones de vapor a altas temperaturas. La tasa de pérdida de los alcalinos aumenta rápidamente en el orden de $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ ^[28]. La pérdida de un componente se puede reducir aumentando la concentración de ese componente en la atmósfera o cubriendo la masa fundida. Esto último obligará a la presión parcial de los componentes volátiles a aumentar por encima de la masa fundida, estableciendo un equilibrio dinámico entre las especies disueltas y vaporizadas, y evitará una pérdida significativa de esos componentes.

Mientras los carbonatos, sulfatos y nitratos se empiezan a descomponer más agua se va liberando. El gas liberado se expande y forma burbujas más grandes que al ser liberadas ayudan a la mezcla y homogeneización del fundido, pero se crean demasiadas burbujas que no logran liberarse y deben ser removidas de otra forma.

Refinamiento

Generalmente en productos de vidrio se pueden ver a simple vista pequeños círculos dentro del material. Estas burbujas generalmente tienen un diámetro del orden de milímetros y si tienen un tamaño menor a 0.4 mm se les llama semillas (podemos observar una semilla en la figura 2.9). Aunque las burbujas producidas al fundir un lote no pueden alterar la estructura o función de vidrio, se suelen considerar defectos. El término refinamiento se refiere a la eliminación de las burbujas durante el fundido.

Las burbujas pueden formarse por gases atmosféricos atrapados durante la fase inicial de fusión del lote o mediante la descomposición de los componentes del lote. Los gases en los intersticios entre las partículas del lote pueden quedar atrapados a medida que las partículas comienzan a ablandarse y formar un líquido viscoso.

A medida que la viscosidad disminuye al aumentar la temperatura, estos intersticios quedan completamente rodeados de líquido. Las fuerzas de superficie hacen que estos intersticios adopten la forma esférica de las burbujas. Estas burbujas contienen gases característicos de la atmósfera de fusión, que pueden ser aire, gases de combustión o algún gas introducido deliberadamente para controlar las reacciones químicas con el lote. La descomposición de los materiales del lote puede producir cantidades extremadamente grandes de gases como CO_2 , SO_3 , óxidos de nitrógeno, agua, etc.

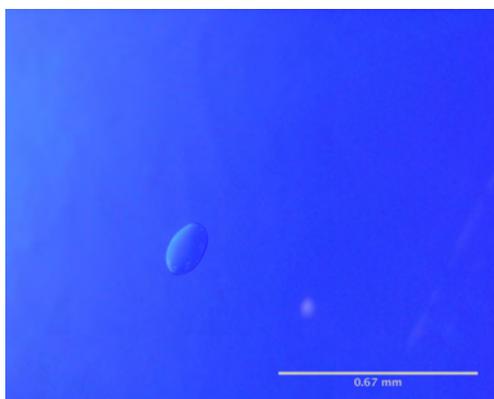


Figura 2.9. Fotografía obtenida con un microscopio estereoscópico con un aumento de 50X donde se aprecia una burbuja de aproximadamente 0.2 mm.

Algunos agentes refinadores liberan grandes cantidades de gases que forman burbujas de gran tamaño que ascienden rápidamente a la superficie de la masa fundida, llevando con ellas semillas y burbujas de menor tamaño. Otros agentes refinadores provocan la absorción de oxígeno desde las burbujas a temperaturas más bajas, reduciendo así el tamaño de la semilla debido a la difusión desde la burbuja al fundido. La semilla eventualmente se contrae por debajo del radio crítico, donde la energía de la superficie causa la desaparición completa de la burbuja. Los óxidos de arsénico y antimonio son los agentes clarificadores químicos más eficaces y estudiados a fondo. Durante la fusión, estos óxidos reaccionan con nitratos para liberar óxidos de nitrógeno y O_2 , como, por ejemplo, en la reacción:



En esta reacción se libera una gran cantidad de NO y O_2 que forman burbujas grandes. Una vez completada la descomposición del lote, el fundido se calienta a temperaturas más altas y se mantiene así hasta que el proceso de refinamiento termina. Como el trióxido es más estable que el pentóxido a estas temperaturas, el pentóxido producido por reacción con los nitratos se descompone a través de la reacción:



Esta reacción produce burbujas de O_2 muy pequeñas que se disolverán en el fundido. Un proceso similar ocurre para el SbO_3 .

Homogeneización

El fundido producido durante el proceso inicial de descomposición del lote es muy heterogéneo. Esta heterogeneidad se reduce gradualmente por la acción de agitación de burbujas ascendentes durante el proceso de refinado. La producción de un vidrio suficientemente homogéneo requiere tiempo adicional para los procesos de difusión. La disminución del tamaño de grano del lote mejora la homogeneidad al reducir la escala de la falta de homogeneidad del fundido inicial. La agitación con agitadores mecánicos, la creación de flujo de convección en la masa fundida o el burbujeo de un gas a través del fundido pueden mejorar la homogeneidad. Durante este proceso se pueden formar estrías mediante reacciones con los contenedores y en el límite de la atmósfera de fusión debido a la volatilización de los componentes del lote, especialmente álcalis, boro o plomo.

2.2.5. Corrosión

Melcher y Schreiner^[61] definen la *corrosión* como la degradación o deterioro de un material causado por factores externos (condiciones ambientales o micro climáticas) y/o internos (composición químicas específicas o morfología de la superficie) que conducen a una pérdida parcial o total de su funcionalidad, (micro) estructura y/o forma. Los signos de corrosión incluyen deterioro de la superficie como astillas, rayaduras, desprendimiento de pigmentos, formación de sarro, suciedad y apariencia iridiscente. La lixiviación de algún elemento también puede afectar la estructura de la superficie del vidrio, causando porosidad.

Palomar^[62] realizó un estudio sobre el efecto del pH del suelo en la corrosión de vidrios de silicato sosa y cal en muestras de vidrio romano y de ventana moderna convencional. El artículo dice que tanto en un suelo neutral (pH 7.5) como en uno básico (pH 8.9), se formaron fisuras en el vidrio que crecieron para formar hoyos como resultado de una pérdida continua de materia de la red del vidrio. El área superficial degradada de los vidrios de silicato con sosa y cal enterrados en el suelo neutro varió de 10.9% (vidrio Romano) a 13.9% (vidrio de ventana convencional). En el suelo básico, los vidrios de soda presentaron una superficie degradada de entre 31.9% (vidrio moderno convencional) y 35.4% (vidrio Romano) en comparación a la degradación en suelo ácido que fue de 0.28% y 0.23%, respectivamente.

Otro mecanismo de corrosión es el ataque atmosférico, este depende de las características del vidrio (composición, color, rugosidad de la superficie, historia térmica, etc.) y de la constitución del ambiente (humedad relativa, gases acidificantes, etc.)^[63]. La lixiviación de ciertos elementos en la superficie puede explicarse por el hecho de que en soluciones neutras y ácidas los llamados iones modificadores (M^+) de red del vidrio (sodio, potasio, calcio) son reemplazados por protones o especies portadoras de hidrógeno de las soluciones acuosas como se describe en la siguiente ecuación:



Este proceso de intercambio iónico puede ser seguido por reacciones mucho más complejas, como la hidratación parcial de la red de silicatos^[64], la condensación de grupos silanos^[63] o la separación de fases^[65]. Para estudiar los posibles cambios estructurales en las capas superficiales de vidrio formadas durante la corrosión se han aplicado estudios de infrarrojo debido al hecho de que existen varias bandas correspondientes a puentes de silicio (-Si-O-Si-) y silicio sin puentes de oxígeno (-Si-O-) en la región de 1400-800 cm^{-1} ^[66]. La banda alrededor de 1050 cm^{-1} está relacionada con las vibraciones de estiramiento de oxígeno que puentean el silicio en un ambiente alcalino y la banda alrededor de 950 cm^{-1} puede estar relacionada con las vibraciones de oxígeno sin puente^[67]. Durante la lixiviación de vidrio $Na_2O-CaO-SiO_2$, la intensidad de la banda de las vibraciones de oxígeno puente de silicio a 1050 cm^{-1} aumenta y se desplaza simultáneamente a un número de onda mayor. En contraste, la intensidad de la banda a 950 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones Si-O, disminuye y se desplaza a un número de onda inferior.

2.3. Aplicación de las técnicas para el estudio de vidrios históricos

En esta sección se hará una revisión de las diferentes técnicas utilizadas en la actualidad para el análisis de vidrios históricos y algunos resultados obtenidos con ellas para finalmente plantear la metodología en la sección 3.1. En primer lugar se hará una revisión de las características que debe tener una metodología de análisis para colecciones de vidrios mexicanos. Según los artículos de Janssens *et al.*^[7] y Lahanier *et al.*^[8] las características de una metodología para analizar objetos

de interés artístico, histórico o arqueológico en general deben cumplir ciertas características. Por el valor de estos objetos, las técnicas utilizadas deben ser no-destructivas y rápidas, de manera que se puedan analizar grandes cantidades de objetos similares o investigar un único objeto en varias posiciones de su superficie para poder discernir entre tendencias generales en los datos y puntos aislados, todo esto para manipular lo menos posible las piezas. Deben ser universales para que mediante un solo instrumento, muchos materiales y objetos de diversos tamaños y formas puedan analizarse con un pretratamiento mínimo. Deben de ser versátiles para obtener con la misma técnica información de composición promedio y puntual (de áreas pequeñas). Y finalmente para la caracterización de la composición elemental, es preferible que las técnicas sean multi-elementales y sensibles a elementos traza.

Tomando en cuenta lo anterior ahora se hará una revisión bibliográfica de cómo se han utilizado diferentes técnicas para la caracterización de vidrios con técnicas que cumplen estas características. Particularmente, a continuación se presentan los resultados obtenidos previamente con las técnicas mencionadas en el protocolo de la sede del LANCIC en el IF. Para empezar, con las técnicas de análisis global, la técnica de imagen infrarroja de falso color es utilizada como primer acercamiento al estudio de objetos históricos pues ha demostrado ser útil para su caracterización. No se encuentra en la literatura ningún caso de estudio relacionado con vidrios. Pero se ha utilizado previamente para el estudio del patrimonio cultural como en pinturas enteras o en pigmentos^[68] y en patrimonio en México^[69], donde fue posible distinguir entre ciertos pigmentos en la superficie pintada. Por su rápida implementación es posible que esta técnica sea de ayuda para la separación de tipos de vidrio.

Otra técnica de primer reconocimiento es microscopía óptica, esta se suele utilizar para identificar diferentes marcas de molde, estrías, burbujas o corrosión^[21,28]. Usando un microscopio estereoscópico se puede obtener una buena impresión de la textura de la superficie de una muestra de vidrio. Las superficies pueden ser rugosas o lisas. Otros calificativos descriptivos tales como polvoriento, picado, ondulado, fracturado y estriado también se pueden aplicar a superficies rugosas. El vidrio y algunos minerales muestran fracturas concoidales (en forma de concha) estas son fracturas en forma de cucharón con crestas de presión concéntrica^[70] que se pueden apreciar bajo el microscopio. Todo esto se puede reportar para un estudio posterior más detallado^[21].

En cuanto al análisis elemental existen diferentes técnicas utilizadas para la caracterización de vidrios incluyendo XRF^[10,11,14,15,21,60], PIXE^[17,19-21,60], PIGE^[17,19], SEM-EDS^[21,71,72], etc. Existen diversos trabajos donde se utiliza XRF de forma cualitativa. Aunque es posible hacer un análisis cuantitativo, como en el trabajo de vidrios islámicos de Vaggelli *et al.*^[11] donde se estudia las concentraciones elementales con μ -XRF para hacer una datación (dependiendo del tipo de manufactura), la mayoría de los trabajos, utilizan la técnica solo para hacer una comparación entre los elementos principales de los vidriados. En este artículo se utilizaron referencias para cuantificar.

Por ejemplo para distinguir dos tipos diferentes de vidrio de sosa de cal, Nakai y Shindo^[12] compararon las intensidades de óxido de calcio (CaO), óxido de aluminio (Al₂O₃) y la suma de K₂O+MgO con la procedencia de las piezas; mientras que Janssens *et al.*^[13], para el mismo objetivo, sustituyen la alúmina por el óxido de sodio (Na₂O) en unas muestras de vidrio medievales. En el artículo de vidrios medievales también se comparan las intensidades de los elementos Zr contra Sr y Hf contra Zr para caracterizar dos tipos de vidrio. En los tres trabajos anteriores la técnica XRF es utilizada con éxito para los diferentes objetivos. Sin embargo hablar de procesos de manufactura de manera tan específica como en el caso del trabajo de Vaggelli *et al.*^[11] o de hacer una separación en grupos como en el caso de los artículos de Nakai y Shindo^[12] y Janssens

et al.^[13] no sería posible en la colección de vidrios estudiada en esta tesis, puesto que es posible que la variedad de vidrios sea amplia.

Otros estudios de vidrios con color e incoloros de Aquileia Italia^[14] utilizan en conjunto las técnicas de EPMA (analizador de micro-sonda electrónica) y XRF. En este caso se comparó CaO contra Al₂O₃, y Fe₂O₃ contra alúmina. Se compararon además los cocientes entre Ti₂O/Fe₂O₃ contra Al₂O₃/Si₂O₃ lo que ayudó a separar en grupos definidos los vidrios de color y los incoloros. En otros estudios de coloración, como en el del análisis de cuentas de vidrio encontradas en el palacio micénico de Nestor en Pylos, Grecia^[10], presentan colores oscuros asociados a los elementos Mn, Fe²⁺, Fe³⁺, Cu y Co. En este caso de estudio se comparan los elementos Mn, Zn y Ni normalizados al Co, para determinar la procedencia del cobalto. Es posible que los resultados de estos dos artículos puedan servir de referencia para la identificación de cromóforos.

Por ultimo, otra aplicación de XRF son los estudios de corrosión. Koleini *et al.*^[15] analiza cuentas encontradas en la ciudad de Mutamba al sur de África (de entre el siglo XIII y XIV A.C.) y demuestra que hay una relación entre la intensidad normalizada de las líneas de potasio y la corrosión. Este es un trabajo extenso que requirió la ayuda de espectroscopía Raman. Como esta técnica no se utilizará se deja como posible trabajo a futuro.

Por su versatilidad para el área de análisis, su alta sensibilidad de detección y su portabilidad existen muchas referencias del uso de XRF en vidrios. Sin embargo, aunque fluorescencia de rayos-X es una técnica útil en muchos aspectos, generalmente se utiliza junto con otras técnicas para poder obtener concentraciones de los elementos. Existen estudios con técnicas que incluyen haz de iones y han demostrado ser efectivas, estos incluyen una mezcla entre las técnicas de PIXE (emisión de rayos X inducidos por partículas) y PIGE (emisión de rayos gama inducidos por partículas) para la caracterización de vidrios. Por ejemplo para caracterizar muestras de obsidianas de diferentes minas en México Murillo *et al.*^[17] determinaron las concentraciones de los elementos del potasio al bromo con PIXE y el contenido de Na, Al y Si con PIGE.

Otro ejemplo es el de Zucchiatti *et al.*^[20] quienes analizaron mediante PIXE y PIGE, fragmentos de vidrio encontrados en el sitio San Martino di Ovaro en Italia (de los siglos V-VI). El procesamiento de datos de PIXE se efectuó con el software GUPIX, que mediante parámetros geométricos del arreglo calculó las concentraciones en peso porcentual [wt %] de los componentes. De acuerdo a Zucchiatti *et al.*^[20] la cuantificación del sodio en PIXE en vidrio arqueológico es difícil ya que si la pieza estuvo enterrada por un largo tiempo puede inducir pérdidas de sodio severas en la superficie^[18]. En una matriz de silicio, protones de 3 MeV pueden generar rendimientos cuánticos a una profundidad de aproximadamente 90 micras. Debido al alto coeficiente de absorción, el rendimiento de los rayos X característicos de Na es nulo alrededor de 5 micras, incluso capas delgadas de corrosión pueden alterar los resultados de PIXE, mientras que las capas de algunas decenas de micras pueden alterar también la producción de gamas para PIGE, pero en menor medida. Por esta razón para todas las muestras de vidrio italiano se verificó el sodio con PIGE.

Del artículo de Zucchiatti *et al.*^[20], para el ²³Na, en una interacción nuclear con protones de 3 MeV, se produce una línea principal de rayos gamma en 440 keV. Esta línea no tiene interferencias y tiene la sección transversal más grande para esta técnica por lo que fue la más adecuada para un procedimiento de validación. Así que compararon con una referencia de vidrio alcalino y observaron una relación de rendimiento de Na (PIXE)/Na (PIGE) entre 0.8 y 1.2. Sus muestras, contrariamente a los estándares de vidrio, no tenían una sección pulida, por lo que se consideraron las mediciones en las que la relación PIXE-PIGE se mantuvo entre 0.7 y 1.2. Rechazaron los casos en que una baja concentración de Na₂O se asoció a una baja relación PIXE-PIGE, por lo que para algunas de

las muestras no pudieron conservar mediciones válidas.

Utilizando la concentración para el sodio obtenida con PIGE y las concentraciones determinadas para los otros elementos con PIXE, en este estudio, también se analizaron los cocientes entre las concentraciones de óxido de titanio como contaminante de la arena (fuente principal de la sílice para hacer vidrios) y óxido de níquel y se pudo diferenciar la proveniencia de los fragmentos. Además la comparación de óxidos de Mg y K separó en tres subgrupos (con potasio, con ceniza de plantas y con natrón), a la colección de vidrios.

Otro artículo interesante escrito por Šmit *et al.*^[19] donde también utilizan la técnica de PIXE y PIGE en conjunto para estudiar vidrios medievales, hacen una caracterización obteniendo la relación de óxidos de metal monovalentes a bivalentes (llamada normalización del vidrio por Malinowski^[16] en un trabajo previo); esto es $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) / (\text{MgO}+\text{CaO})$. La dependencia del contenido de MgO+CaO a la norma es aproximadamente hiperbólica. Esto les permite obtener tres subgrupos en su colección.

En un trabajo previo con los mismos vidrios medievales Šmit *et al.*^[60] notan que para los vidrios transparentes (que se producen, en este caso, a partir de arena silíceo en un medio alcalino y con piedra caliza opcionalmente) los elementos Ti, Mn, Fe, Rb y Sr son claramente impurezas.

Šmit *et al.*^[60] realizaron un estudio a arena y cenizas producidas por diferentes plantas. La arena contenía K, Ca, Fe y Ti, pero en proporciones menores que las que se encontraron en sus muestras de vidrio y cenizas. Encontró que los elementos Mn, Rb y Sr solo estaban relacionados con las cenizas y además sus concentraciones variaban en diferentes especies de plantas. Las cenizas también contienen Ca, pero en una proporción muy baja. Para los elementos ligeros, el sodio se relacionó con cenizas de plantas halófitas (generalmente *Salicornia herbacea*) y el potasio con ceniza madera. Cuando la ceniza se convierte en potasa, los compuestos insolubles de Mg, Ca y Sr se eliminan, mientras que queda un remanente de Rb, un metal alcalino que, como el Na y el K, forma compuestos solubles.

La conclusión del estudio es que la presencia de Rb y Sr puede usarse para deducir el procedimiento de fabricación: la presencia de Sr en el rango de 500 ± 1000 ppm indica que la ceniza se usó directamente para la producción de vidrio; su ausencia a pesar de la presencia de Rb indica el uso de potasa, sin embargo, la presencia de ambos apunta al uso de diferentes fuentes de álcalis. El vidrio caracterizado por un alto contenido de K ($> 10\%$) y trazas de Rb es un vidrio de madera producido con potasa.

Otras relaciones estudiadas en el artículo de Šmit *et al.*^[19] son la del Ca-Sr, pues aunque la ausencia de estroncio indica el uso de potasa, si hay un contenido bajo también podría haberse introducido a la fórmula como impureza en la piedra caliza; la relación K-Na dio información de las fuentes de los grupos alcalinos y finalmente Mg-Al ayudó a separar vidrios del periodo romano tardío. La técnica PIXE-PIGE mostró eficacia en los artículos anteriores, el poder de análisis de las concentraciones elementales fue mayor al utilizado con XRF, sin embargo esta técnica no es portable, ni de fácil uso.

Finalmente en un estudio hecho en Sevilla con vidrios españoles de diferentes sitios y época (del siglo XIII al XX), Carmona *et al.*^[21] realizan una comparación entre las técnicas PIXE/PIGE, XRF y EDX, cuantificando con las tres. El procedimiento del XRF se hace homogeneizando el material, es decir moliendo y haciendo pastillas con un poco de las muestras (en este caso era posible destruir las muestras) y luego comparándolas con referencias bajo las mismas condiciones de análisis.

Dado que la preparación de la muestra fue diferente para cada técnica la diferencia entre los valores de las concentraciones es esperada, sin embargo, esa diferencia varía de elemento a elemento. El Al, Si y K tuvieron la menor discrepancia (porcentual). Este artículo concluye que aunque la

técnica más común (por su portabilidad) es XRF las técnicas PIXE y PIGE en conjunto son útiles por ser no destructivas, y por su capacidad de determinar concentraciones al mismo tiempo de óxidos pesados y ligeros, así como elementos traza y considerando lo anterior propone ambas técnicas como complementarias.

Existen diferentes técnicas en la literatura de análisis complementario. Por ejemplo, en el caso de las técnicas de análisis por haz de iones (IBA), que suelen realizarse simultáneamente, se utilizan técnicas como Ionoluminiscencia y RBS. En un estudio de cuentas de vidrio merovingias donde se caracterizan elementalmente con PIGE y PIXE se realiza un estudio complementario para diferenciar entre muestras que tienen Mn^{2+} coordinadas en tetraedros (bandas entre 530 y 545nm) u octaédros (bandas entre 617 y 636 nm) mediante Ionoluminiscencia^[22].

Otra técnica complementaria es espectroscopía infrarroja, esta técnica puede servir, por ejemplo para conocer el proceso de lixiviación del potasio. De Bardi *et al.*^[73] realizaron un estudio con IRRAS (Espectroscopía de reflexión y absorción de infrarrojo) en vidrios con alto contenido de potasio que mostraban deterioro acelerado. El alto contenido en potasio implica la formación de capas lixiviadas y corrosión cuando el vidrio está expuesto a agentes atmosféricos y contaminantes del aire. Los vidrios fueron expuestos a diferentes ácidos y se concluyó que la velocidad de corrosión depende de la naturaleza de los ácidos y que el efecto de diferentes tipos de ácidos depende de la composición del vidrio.

Con espectroscopía infrarroja también se han hecho estudios de las propiedades ópticas del vidrio. Por ejemplo en un artículo de Shcherbakova^[74] se estudian vidrios de bronce y se propone que las propiedades de tinte y protección frente a la luz y el calor del vidrio dependen de la relación entre los colorantes metálicos (selenio, óxidos de cobalto, hierro y titanio). Se concluyó que dentro del rango completo de transmisión de luz (49 - 53 %) la cantidad de selenio y cobalto añadidos no tiene un efecto significativo sobre la transmisión de luz del vidrio de bronce en el espectro infrarrojo. Por otro lado el contenido de FeO en vidrio tiene el efecto máximo: cuanto mayor es, menor es la transmisión en el rango infrarrojo. La transmisión en el rango del espectro visible no depende significativamente del contenido absoluto de FeO, Fe₂O₃, Se y Co, sino de la relación entre estos elementos. Los colorantes especificados utilizados en la fusión del vidrio tienen un cierto rango de absorción y su efecto se observa bien en las curvas de transmisión (o reflexión) espectrales de los vidrios en el espectro infrarrojo. Aunque IR puede dar resultados sobre la óptica de los vidrios en esta tesis no se hablará de eso.

Por último una técnica complementaria a la caracterización de vidrio es la espectroscopía Raman. Esta técnica no se utilizará pero puede ser utilizada para futuros estudios en vidrios. Un estudio realizado por Niilisk *et al.*^[26] a cuentas encontradas en el muelle de Valongo en Rio de Janeiro posiblemente utilizadas como ornamento por africanos y afrodescendientes en el siglo XIX fueron analizadas con espectroscopías de XRF y Raman. Los espectros Raman muestran que las variaciones en la posición e intensidad de las bandas están directamente relacionadas con el proceso de fabricación del vidrio, en el que los átomos de Si⁴⁺ de la red de sílice tridimensional son reemplazados por agentes fundentes (sodio, potasio, calcio, plomo, etc.) que forman enlaces no covalentes y por lo tanto, modifican las propiedades fisicoquímicas del vidrio; en este estudio se pudo detectar la proveniencia comparando los espectros con los de la literatura. Otra aplicación de espectroscopía Raman e IR la dan Raffaëly *et al.*^[25] en donde se demuestra que la historia térmica de paneles arqueológicos se puede mostrar determinando la temperatura ficticia (ver sección 2.1.1). Las espectroscopías IR y Raman permitieron determinar T_f utilizando curvas de calibración (posición de picos contra T_f). De nuevo este tipo de análisis no se llevará a cabo, pero los resultados de este trabajo pueden ser útiles para el análisis de los espectros de IR. A continuación se presenta

la metodología planteada.

Capítulo 3

Metodología y Técnicas

Como ya se mencionó en el capítulo 1 en la sede del LANCIC en el Instituto de Física de la UNAM existe un protocolo de estudio para objetos del patrimonio basado en tres fases: análisis global, análisis puntual y análisis invasivo. El análisis global ayuda a la diferenciación y estudio del material de manera superficial. Este se puede hacer mediante un examen macroscópico (con técnicas como imagen infrarroja de falso color y UV-visible) y uno microscópico (microscopía óptica).

Para el análisis puntual o de composición elemental y molecular existen diferentes técnicas analíticas basadas en la interacción de la muestra con energía electromagnética y con haces de iones. Cuando un haz de fotones o de iones interacciona con la materia se producen diversos efectos dependiendo de la energía y las características del material radiado. En el caso de la radiación electromagnética puede haber absorción total (en el visible esto da el color a los objetos), cambio de dirección (reflexión o difracción) y cambio en energía del haz (colisiones elásticas o inelásticas). La interacción coulombiana entre los iones y los núcleos del material también produce cambios de energía y dirección del ion.

Mientras la energía de los fotones con la que se irradia va aumentando, la reacción va alterando la estructura del material más profundamente. Por ejemplo, la radiación de microondas e infrarrojo tienen un efecto solo de alteración a nivel molecular en la materia. Las microondas ($\sim 10^{-5} - 10^{-3} eV$) tienen una energía similar a las diferencias entre los niveles energéticos moleculares de rotación y torsión, afectándolos y generando calor. Mientras que la radiación infrarroja ($\sim 10^{-3} - 1.7 eV$) tiene una energía similar a la diferencia entre estados vibracionales, produciendo cambios entre ellos (esta interacción se revisará en la sección 3.4.1). Este efecto nos puede servir para estudiar estados de algunos elementos que forman moléculas en vidrios^[25].

Por otro lado, el mecanismo principal en la absorción de luz visible (1.7- 3.1 eV), es el salto de electrones a niveles de energía más altos, provocando coloración. Con energía más alta, los ultravioletas (3.1-124 eV) pueden producir cambios de niveles energéticos e ionización y en el caso particular de los vidrios la diferencia entre la banda de valencia y la banda de conducción de este material está entre 2 y 7.2 eV^[75], por lo que el vidrio absorbe rayos ultravioleta por arriba de este valor. La técnica UV-Vis (luminiscencia visible inducida por ultravioleta) estudia estos fenómenos y no se esperan resultados relevantes para la caracterización de vidrios con esta técnica, aunque está en el protocolo de análisis del laboratorio, no se elegirá.

Por último, cuando la materia interacciona con fotones del orden de rayos X hay una alteración en los electrones de capas más cercanas al núcleo. Esto puede causar diferentes efectos como fotoeléctrico, Auger, Compton y producción de pares (se da cuando la energía de los fotones es

mayor a 2 veces la energía de la masa de electrón $\sim 0.511MeV$).

Cuando se hace incidir un haz de iones positivos sobre una muestra suceden varios fenómenos, cada uno puede resultar en diferentes técnicas de análisis. Por la interacción coulombiana entre los iones y los átomos si se mide la distribución de energías dispersadas a un ángulo fijo se puede determinar la identidad de los átomos y su distribución de la superficie hacia el interior del material. Este es el principio de la espectroscopía de Retrodispersión Elástica de Partículas (RBS) pero en este estudio no se utilizará.

Cuando la energía del haz de iones es suficientemente grande para vencer la repulsión del núcleo (barrera coulombiana), se puede producir una reacción nuclear. Esta interacción inelástica con el núcleo, produce nuevas partículas y rayos gamma característicos (PIGE) permitiendo identificar algunos elementos ligeros específicos.

Si los iones, al incidir sobre un material, expulsan electrones de las capas electrónicas y producen ionización, se produce el efecto de fluorescencia de rayos X (ver sección 3.3.1). La técnica que estudia este fenómeno se llama espectroscopía de emisión de rayos X inducidos por partículas (PIXE) los espectros se analizan de forma similar a los de XRF. Finalmente, si la transición electrónica se produce en las capas externas del átomo se puede emitir luz en el intervalo del ultravioleta, visible e infrarrojo. Este fenómeno se denominada ionoluminiscencia (IOL o IBIL) y es una técnica utilizada para caracterizar materiales cristalinos y amorfos. En este caso la información que se obtiene corresponde a la naturaleza cristalina y química del material^[22,76].

A continuación se hace un resumen de la propuesta metodológica complementada con un diagrama (ver figura 3.1). En la siguiente sección se explica la teoría detrás de cada técnica a utilizar disponible en el laboratorio, es decir las técnicas anteriormente mencionadas y que están en el protocolo del LANCIC. Esta sección se divide en las técnicas de análisis global (imagen infrarroja de falso color y microscopía óptica), las técnicas de análisis elemental (XRF, PIXE y PIGE) y las de análisis complementarios (FTIR e IBIL).

3.1. Propuesta de metodología

Se propone la siguiente metodología que cumple con ser específica y no destructiva para la caracterización global y elemental de la colección. Los análisis que no se realizan *in situ* se utilizan para complementar la información de las otras técnicas para poder generar una base de datos.

1. Análisis global
 - a) Fotografía infrarroja de Falso color [técnica *in situ*]- Primer acercamiento al matiz y diferenciación de piezas
 - b) microscopía óptica [técnica *in situ*]- Identificación de detalles visibles de la superficie, marcas de manufactura, defectos y efectos de corrosión.
2. Análisis elemental
 - a) Espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF)[técnica *in situ*]
 - b) Espectroscopía de emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE) -[técnica del laboratorio]
 - c) Espectroscopías combinadas de emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE) y emisión de rayos gama inducidos por partículas (PIGE) [técnica del laboratorio]
3. Análisis complementario
 - a) Ionoluminiscencia o Luminiscencia inducida por haz de iones (IBIL) [técnica del laboratorio]
 - b) Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) [técnica *in situ*]



Figura 3.1. Esquema de la metodología

3.2. Técnicas de análisis global

3.2.1. Imagen infrarroja de falso color (FCIR)

La técnica imagen infrarroja de falso color (FCIR) nos permite un primer acercamiento al matiz de los vidrios esto podría facilitar la separación de los tipos de vidrio. Falso color está basada en la respuesta característica que tiene un material a la radiación visible e infrarroja. Al tomar la imagen, la información se guarda en canales. Los canales de color son las fuentes de las imágenes monocromáticas con las que se forma la imagen final. En el modelo más utilizado (RGB) hay tres canales de color: rojo, verde y azul. Cada canal puede ser reemplazado por información detectada de diferentes longitudes de onda.

Aunque esta técnica es utilizada en astronomía, la imagen infrarroja de falso también se puede utilizar como un primer acercamiento a objetos de carácter histórico. FC es una técnica no invasiva y debido a la rapidez en la adquisición de datos, la información obtenida puede ayudar a generar estrategias para la implementación de otras técnicas analíticas como XRF, FTIR, RAMAN, microscopía óptica y electrónica.

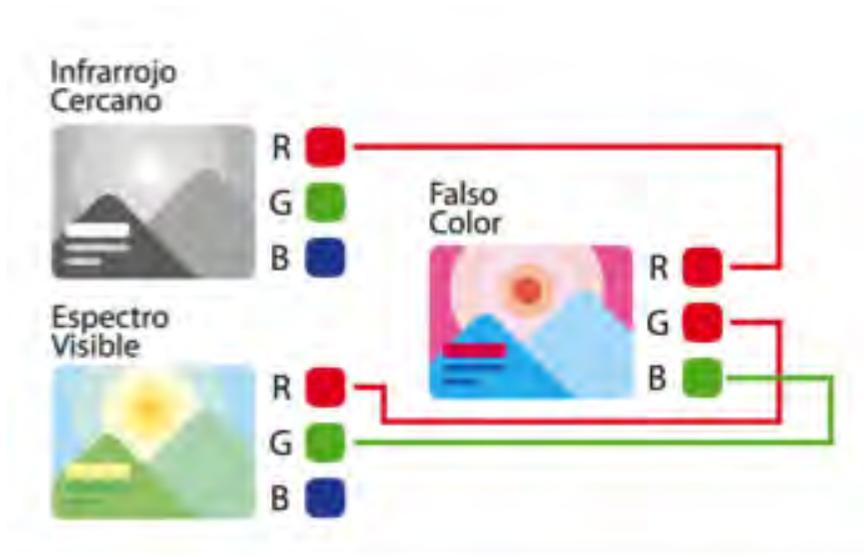


Figura 3.2. Esquema de como se combinan los canales para obtener una imagen de falso color. Fuente: Rangel Chávez^[77]

Las imágenes se obtienen al mezclar canales de color entre imágenes de infrarrojo cercano (700 a 1000 nm) e imágenes de espectro visible (400 a 700 nm). Como se muestra en la figura 3.2, para formar la imagen de falso color se toman los canales R y G de la imagen del espectro visible y el canal R se sustituye por la entrada de la imagen de infrarrojo, lo que nos proporciona una imagen de falso color.

3.2.1.1. Aplicación de FCIR

En un cuarto oscuro sobre una mesa se ajustó a un tripié una cámara de video Sony Handycam HDR-PJ260. Las muestras se colocaron sobre una base de vidrio transparente. Se iluminaron por debajo de la base con una lámpara Lowel Tota con bulbos de halógeno de 750 W y luz de 3200

K para producir un espectro que abarcara el visible e infrarrojo cercano (longitudes de onda entre 400 y 2500 nm).



Figura 3.3. Equipo utilizado.
Fuente: Fotografía por Isaac Rangel

Se tomaron 2 fotografías; una de luz visible y otra con un filtro para infrarrojo cercano de 760nm que se colocó frente a la cámara con un soporte giratorio. Para el procesamiento de las imágenes se utilizó Adobe Photoshop como software de edición de imágenes de mapas de bits, pues es capaz de intercambiar canales del modelo de color RGB.

3.2.1.2. Procesamiento de datos

Utilizando también el software Adobe Photoshop, para cada par de fotografías visible-falso color, se seleccionó un área donde no hubiera marcas o manchas (Figura 3.4a) y que el color fuera homogéneo comparado con el resto de la muestra. Se seleccionó un filtro para promediar el color del área y con el “selector de color” se tomó una muestra (ver figura 3.4c) que nos arrojó coordenadas asignadas al matiz (H), brillo (B) y saturación (S).

La metodología que se utilizó esta basada en el protocolo del LANCIC para falso color^[77]. Para el análisis del color se utiliza el modelo de color HSV que describe el color utilizando tres coordenadas: el matiz (“hue” en inglés) en grados, y la saturación y el brillo en porcentaje. Se registraron para las 52 piezas los valores de matiz, saturación y brillo. Las coordenadas de matiz y saturación se graficaron en un sistema de coordenadas polares para la agrupación de muestras con diferentes coordenadas.

Para analizar estas gráficas se tomó en cuenta la diferencia entre las saturaciones $\Delta S = S_{vis} - S_{FC}$ y el contraste C . Esta es la diferencia radial de los matices. Para dos puntos visible $V_{vis}(S_{vis}, H_{vis})$ y del falso color $V_{FC}(S_{FC}, H_{FC})$:

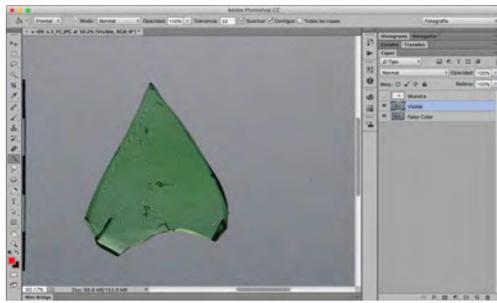
$$C = \begin{cases} H_{vis} - H_{FC} & \text{si } |H_{vis} - H_{FC}| \leq 180^\circ; \\ 360 - |H_{vis} - H_{FC}| & \text{si } |H_{vis} - H_{FC}| > 180^\circ. \end{cases}$$

Se obtuvieron las distancias euclidianas entre los valores del color en visible(S_{vis}, H_{vis}) y de falso color (S_{FC}, H_{FC}).

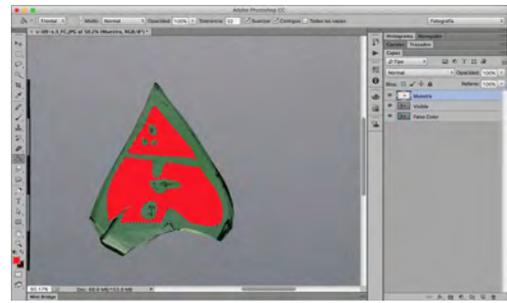
$$d = \sqrt{(S_{vis} \sin(H_{vis}) - S_{FC} \sin(H_{FC}))^2 + (S_{vis} \cos(H_{vis}) - S_{FC} \cos(H_{FC}))^2} \quad (3.1)$$

Para cada línea formada por el par de coordenadas visible-falso color también se obtuvo la pendiente:

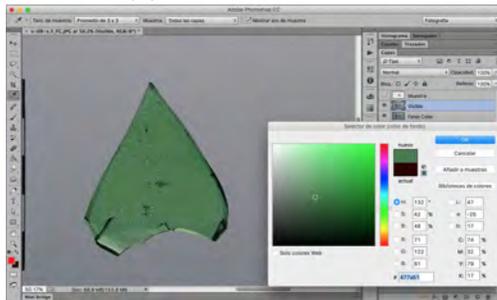
$$p = \frac{S_{vis} \sin(H_{vis}) - S_{FC} \sin(H_{FC})}{S_{vis} \cos(H_{vis}) - S_{FC} \cos(H_{FC})} \quad (3.2)$$



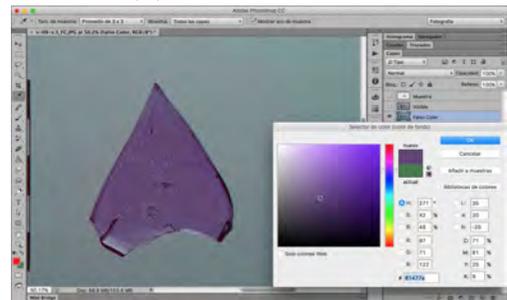
(a) Selección del área.



(b) Selección del área.



(c) Aplicación del filtro y registro (fotografía de luz visible)



(d) Aplicación del filtro y registro (fotografía falso color)

Figura 3.4. Proceso de análisis de las imágenes de falso color en Photoshop.

Para la clasificación, se utilizó la convención de la metodología para el matiz [77], esta se muestra en el cuadro 3.1.

Cuadro 3.1. Convención de matiz.

Rango	Matiz
$0.00 < \theta < 7.55$	Rojo
$7.56 < \theta < 22.55$	Rojo-Naranja
$22.56 < \theta < 37.55$	Naranja
$37.56 < \theta < 52.55$	Naranja-Amarillo
$52.56 < \theta < 67.55$	Amarillo
$67.56 < \theta < 82.55$	Amarillo-Verde
$82.56 < \theta < 97.55$	Verde-Amarillo
$97.56 < \theta < 142.55$	Verde
$142.56 < \theta < 157.55$	Verde-Cian
$157.56 < \theta < 172.55$	Cian-Verde
$172.56 < \theta < 187.55$	Cian
$187.56 < \theta < 202.55$	Celeste-Cian
$202.56 < \theta < 217.55$	Celeste
$217.56 < \theta < 232.55$	Celeste-Azul
$232.56 < \theta < 247.55$	Azul
$247.56 < \theta < 262.55$	Azul-Morado
$262.56 < \theta < 277.55$	Morado
$277.56 < \theta < 292.55$	Morado-Magenta
$292.56 < \theta < 307.55$	Magenta
$307.56 < \theta < 322.55$	Magenta-Rosa
$322.56 < \theta < 337.55$	Rosa
$337.56 < \theta < 352.55$	Rosa-Rojo
$352.56 < \theta < 360.00$	Rojo

3.2.2. Microscopía óptica

La segunda técnica de análisis global aplicada es microscopía óptica (estereoscópica) esta ayudará a la identificación de detalles visibles de la superficie, marcas de manufactura, defectos y efectos de corrosión.

El microscopio estereoscópico es un tipo de microscopio óptico que permite observar la muestra generando una imagen en tres dimensiones. A diferencia de los microscopios binoculares convencionales en los que la muestra es siempre observada a través de un solo objetivo, se observa la muestra a través de dos lentes distintas. Esto permite que la imagen que llega a cada ojo sea ligeramente distinta y produzca una imagen con profundidad.

Los microscopios estereoscópicos son en general microscopios de luz reflejada. De este modo se pueden observar muestras sin necesidad de laminarlas como en el caso de los microscopios de luz transmitida, donde la luz atraviesa la muestra antes de llegar al objetivo.

3.2.2.1. Aplicación de microscopía óptica

Se utilizó un microscopio estereoscópico con un aumento análogo de 10X a 40X. Se analizaron solo 21 piezas representativas (de acuerdo al primer análisis de Falso color). En general se observó la parte exterior superficial y se enfocó de tal forma que si el vidrio era suficientemente traslúcido se podía ver defectos al interior. En la figura 3.5 se muestra la parte de la muestra en la que se tomó la fotografía. Se realizaron aumentos digitales de 50X, 80X, 100X, 150X, 160X y 200X dependiendo de la muestra. Se registraron características de superficie: lisa, rugosa, sucia, agrietadas o con iridiscencia. Y defectos de manufactura como marcas de molde o herramientas, burbujas y marcas de estiramiento.



Figura 3.5. Vidrio v02s4 donde se ejemplifica la parte interior, exterior y los cortes que se analizaron en microscopía estereoscópica. Fotografía por Isaac Rangel.

3.3. Técnicas de análisis elemental

Para determinar la composición de las muestras, se conocen diferentes técnicas de análisis. Particularmente las técnicas que se aplicarán incluyen fluorescencia de rayos X (XRF por sus siglas en inglés *X-Ray Fluorescence*), PIXE (*Particle Induced X ray Emission*) y PIGE (*Particle Induced Gamma ray Emission*). Estas técnicas nos permiten detectar elementos con Z de hasta 92 y desde $Z \geq 11$ en el caso de PIXE y a partir de $Z = 13$ para XRF. Los límites de detección y error de los elementos con $Z < 13$ son considerablemente grandes para estas dos técnicas por lo que se suele requerir otras técnicas complementarias. PIGE, por ejemplo puede detectar elementos como el sodio y el flúor con mayor sensibilidad.

Las espectroscopias de XRF y PIXE están basadas en el efecto de fluorescencia que es la emisión instantánea de un fotón por parte de un átomo al ser radiado por energía electromagnética de energía de rayos X.

3.3.1. Fluorescencia

Cuando un átomo es irradiado con fotones de suficiente energía ($\sim 10^3 - 10^5 eV$) o protones, y los electrones de las capas interiores son golpeados, serán expulsados de su nivel energético, ionizando al átomo. Para ganar estabilidad, electrones de capas superiores ocupan esos espacios (en tiempos tan cortos como $\sim 10^{-15} s$ ^[78]). Al pasar de un nivel a otro, de mayor a menor energía los electrones pierden esa energía de dos formas: cediéndola a electrones de capas superiores que salen expulsados (efecto Auger) o en forma de un fotón (fluorescencia de rayos X, puesto que para estos átomos la energía se encuentra en la correspondiente a los rayos X), esto lo podemos ver en la figura 3.6.

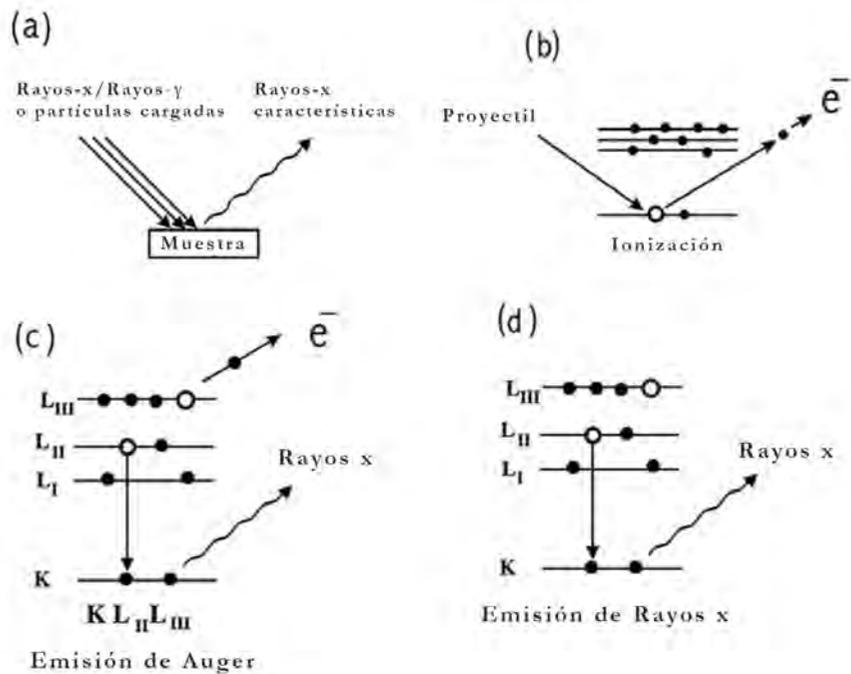


Figura 3.6. (a) Esquema del fenómeno de emisión de rayos X (b) Vacancia creada en una capa interior por rayos X o partículas cargadas (c) proceso de emisión de un electrón de Auger (d) proceso de emisión de rayos x. Fuente: Verma^[79]

El efecto Auger es más común en elementos con Z pequeños, la generación de estos electrones puede estabilizar al átomo. La energía del electrón expulsado será igual a la diferencia de las energías ionizantes de los dos niveles menos la energía de ionización del nivel de donde el electrón fue expulsado. Estas energías son características de cada elemento.

Cuando un electrón de las capas exteriores salta para ocupar una vacancia en capas interiores y la energía expulsada es en forma de un fotón, se puede predecir con la mecánica cuántica cuál será la energía expulsada. De acuerdo a la teoría cada electrón en un átomo se mueve en orbitales caracterizados por los números cuánticos. El número cuántico principal n asociado a las capas

K, L, M, etc. (capa K $n = 1$, capa M $n = 2\dots$); el número secundario l asociado al subnivel ($0 < l < (n - 1)$) corresponde al tipo de orbital (para $l = 0$ asignamos el subnivel s que es un orbital polar, para $l = 1$ asignamos el subnivel p , $l = 2$ el subnivel d y $l = 3$ al subnivel f); el momento angular m y el momento angular intrínseco s . El número total de orbitales en cada capa es n^2 pues el número total de orbitales en un subnivel es $2l + 1$ y como para cada orbital se pueden acomodar 2 electrones (con $s = 1/2, -1/2$), entonces el número de electrones en una subnivel es $2(2l + 1)$.

Los niveles energéticos de cada subnivel se representan con la siguiente notación $1s_{1/2}$, $2p_{3/2}$, etc. en el primer caso tenemos un subnivel con $n = 1$, $l = 0(s)$ y $j = 1/2$; en el segundo caso $n = 2$, $l = 1(p)$ y $j = 3/2$. El número cuántico j es el llamado momento angular total y es la suma de los momentos angulares orbital (m) e intrínseco (s), $j = (l + s) = l \pm 1/2, l > 0$. El nivel con $n = 2$, L tendrá tres subniveles (para $l = 0, 1, 2$), esto serán L_I , L_{II} , L_{III} respectivamente.

Las emisiones de rayos X por XRF o PIXE son principalmente de transiciones electrónicas que ocurren tras la pérdida de algún electrón en la capa $1s$ o $2s$. En la notación de Siegbahn las transiciones que llenan el nivel $1s$ son las más energéticas y las llamamos líneas K (o Ks) las que llenan el nivel $2s$ con las Ls y las que llenan el nivel $3s$ son las Ms. Las líneas $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ van del nivel $n = 2$ al $n = 1$, se originan en los subniveles $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ respectivamente, dejando huecos en el subnivel $2p$. Las líneas $K_{\beta s}$ dejan un hueco en el nivel $3p$.

Si se hace una expansión multipolar del campo de radiación^[80], la radiación de orden más bajo es la más fuerte, la del dipolo eléctrico E1 que conecta niveles de diferente paridad y tiene unidades de momento angular. Como el momento del fotón puede ser despreciado, solo transiciones directas entre estados K son permitidas. La emisión de rayos X está gobernada por la siguiente regla de selección para transiciones permitidas de dipolos eléctricos (E1):

$$\Delta n \geq 1, \Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1 \quad (3.3)$$

Al excitar la capa K ($1s_{1/2}$), el hueco puede ser llenado por un electrón en el nivel L_{III} ($2p_{3/2}$) dando lugar a lo que llamamos línea $K_{\alpha 1}$; o por un electrón de la capa L_{II} ($2p_{1/2}$) dando la línea $K_{\alpha 2}$. Los electrones no pueden provenir del nivel $L_I(2s_{1/2})$ porque implicaría un cambio en el momento angular diferente de ± 1 , de acuerdo a la ecuación 3.3. El siguiente nivel con momento angular $j = 1/2$ sería la del nivel $n = 3$, $l = 1$ (M_{II}) que produciría líneas débiles y muy separadas $K_{\beta s}$. En notación espectroscópica:

$$K_{\alpha 1} \rightarrow 1s_{1/2} - 2p_{3/2} \quad (3.4)$$

$$L_{\alpha 1} \rightarrow 2p_{3/2} - 3d_{5/2} \quad (3.5)$$

El siguiente diagrama (Fig. 3.7) muestra algunos niveles con sus números cuánticos y que líneas Ks o Ls producen, también podemos observar las series de las líneas Ks, y Ls de diferentes transiciones. En el cuadro de la figura 3.7 se muestran algunas de las líneas con sus transiciones, que se utilizarán en el análisis de la técnica.

Con las transiciones posibles, la ley de Moseley^[81] establece la relación entre la frecuencia (ν) de los rayos X para cada serie espectral K (es decir una serie de líneas homólogas como las $K_{\alpha 1}$ de todos los elementos) y el número atómico Z del elemento del que fueron emitidas, como:

$$\nu = Q(Z - \sigma)^2 \quad (3.6)$$

Donde Q es la constante de proporcionalidad, σ es la constante de apantallamiento y depende de $\sigma(Z, n, l)$. El valor de Q es $(3R/4) \times c$ para transiciones K_{α} y $(5R/36) \times c$ para transiciones L_{α} . c

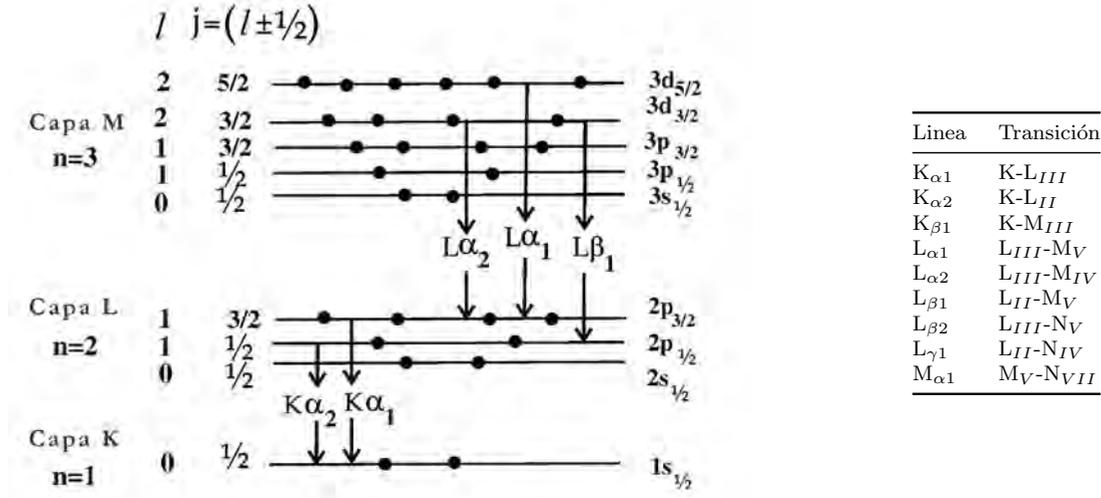


Figura 3.7. Diagrama se muestra los niveles y algunas líneas de transición y cuadro se muestra transiciones en notación de Siegbahn. Fuente: Verma^[79]

es la velocidad de la luz ($3 \times 10^8 m s^{-1}$) y R es la constante de Rydberg ($m_e e^4 / 8 \epsilon_0^2 h^3 c$) cuyo valor numérico es $1.09737316 \times 10^7 m^{-1}$. La energía de diferentes niveles esféricos se calcula utilizando $E_n = RZ^2 h / n^2$ (ya que $E_n = 2\pi^2 m_e e^4 Z^2 / n^2 h^2$), con la constante de Planck h ($4.136 \times 10^{-15} eV s^{-1}$). Las energías para las series K_{α} y L_{α} serán:

$$E_{K_{\alpha}} = (3/4)(Z - \sigma_{K_{\alpha}})^2 E_f; \sigma_{K_{\alpha}} = 1^* \quad (3.7)$$

$$E_{L_{\alpha}} = (5/36)(Z - \sigma_{L_{\alpha}})^2 E_f; \sigma_{L_{\alpha}} = 7.4^* \quad (3.8)$$

*Determinados experimentalmente.

E_f es la energía de ionización del hidrógeno 13.6 eV. Las energías de los rayos X de las K_{α} s y L_{α} s van aumentando suavemente en función a Z , entonces de acuerdo a la ley de Moseley

$$E_x = Z_{eff}^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (3.9)$$

donde n es el nivel de energía inferior y m el superior. Las base de datos para las energías utilizadas se obtuvieron del *X-ray Data Booklet* de la biblioteca Lawrence Berkly de Kortright y Thompson^[82].

La intensidad de emisión de alguna línea, por ejemplo $L_{\alpha 1}$ que viene de la transición del nivel $L_{III}-M_V$ depende de tres fenómenos. La probabilidad de que la radiación incidente ionice al nivel L_{III} , la probabilidad de que el sitio vacante sea llenado por un electrón de la capa M_V y la probabilidad de que la energía se libere en forma del fotón $L_{\alpha 1}$ y no sea absorbido por el mismo átomo con el efecto Auger.

Para calcular la intensidad relativa de líneas de rayos X permitidas, sabemos que la intensidad total de todas las líneas provenientes de un nivel inicial común o un nivel final común tienen un peso estadístico de $2j + 1$ de ese nivel. Por ejemplo, la razón $K_{\alpha 2}:K_{\alpha 1}$ es 1:2 si estos solo provienen de transiciones electrónicas de los subniveles L_{II} ($2p_{1/2}$) y L_{III} ($2p_{3/2}$), es decir estas transiciones van de $L_{II} \rightarrow K$ y $L_{III} \rightarrow K$ con j s iniciales igual a 1/2 y 3/2. Los pesos estadísticos serán 2 y 4 respectivamente. La razón de las intensidades $I(K_{\alpha 2})/I(K_{\alpha 1})$ varía de 0.503 a 0.533 para elementos

entre ${}_{20}\text{Ca}$ y ${}_{50}\text{Sn}$ mientras que $I(K_\beta)/I(K_\alpha)$ va aumentando de 0.128 a 0.220 para elementos por encima de ese rango^[79]. La variación de las intensidades relativas es más notable en la serie de las Ls que en las Ks, estas se muestran en el cuadro 3.2.

Cuadro 3.2. Variación de la intensidad relativa de las transiciones K y L. Fuente: Verma^[79]

Línea →	$L_{\alpha 1}$	$L_{\alpha 2}$	$L_{\beta 1}$	$L_{\beta 2}$	$L_{\gamma 1,2}$	Ll
Intensidad relativa [%]	100	10	50-100	10-20	5-10	3-6
Línea →	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\beta 1}$	$K_{\beta 2}$	$K\beta_3$	
Intensidad relativa [%]	100	50-62	1-24	1-9	5-13	

Para cada estado excitado x de un átomo aislado el *rendimiento cuántico de la fluorescencia* se define como $\omega_x = \Gamma_x/\Gamma_{tot}$ en términos de las probabilidades Γ s de las transiciones totales y de radiación. Los elementos con baja energía de ionización ($Z < 11$) tienen un rendimiento bajo. La absorción de rayos X en el propio material depende de los elementos que están presentes, es más fácil que rayos X de energía baja sean absorbidos que los de energía alta y que los elementos de números atómicos grandes los tiendan a absorber. También, entre más largo es el camino recorrido por los rayos en la muestra mayor será la probabilidad de ser absorbidos.

El *rendimiento cuántico de la fluorescencia* aumenta de una capa orbital a otra: ω_K es más grande que ω_L y ω_L es mucho más grande que ω_M . Los valores de ω_K son conocidos con más precisión que los valores de ω_L ^[83]. Los resultados experimentales muestran que ω_K aumenta de 0.0025 a 0.901 para los elementos de ${}_6\text{C}$ a ${}_{56}\text{Ba}$.

Por último, la *energía de excitación* necesaria debe ser mayor que la energía de enlace de los electrones de la capa particular de donde el electrón será arrancado. La energía de un fotón incidente ($h\nu$) debe ser mayor a la energía de la capa K (E_K) llamada borde de absorción de K_α y la emisión de K_β debe ser mayor que L_I , L_{II} y L_{III} para las emisiones $L_{\beta 3}$ ($L_{II}-M_{IV}$) y $L_{\alpha 1}$, 2 ($L_{III}-M_V$, M_{IV}), respectivamente^[84].

Tanto la radiación que incide en la muestra como la característica que se emite, es de rayos X. Esta última radiación también es capaz de expulsar electrones de otros átomos que también resultará en fluorescencia. La fluorescencia producida por los rayos provenientes de la fuente la llamamos radiación principal, mientras que la producida por los rayos recién expulsados la llamamos radiación secundaria. El espectrómetro leerá las dos sin distinguir las contribuciones de cada una. La contribución de la radiación secundaria puede ser hasta de 20 %, mientras que radiaciones terciarias pueden tener una contribución de hasta el 3 %^[84]. Es importante hablar del grosor de las muestras para estos tipos de análisis pues influyen en la intensidad de la energía detectada. Existen dos términos relacionados al grosor de la muestra, el primero es el espesor lineal de la muestra, por debajo de la cual el efecto de la absorción desaparece; y el grosor crítico por encima del cual la muestra se convierte en infinitamente gruesa. Una muestra es “delgada” si la pérdida de energía del haz en la muestra es muy pequeña y la pérdida en la intensidad del pico de los elementos ligeros es despreciable. En las muestras “gruesas” la radiación incidente es absorbida o retro-dispersada^[79].

El grosor de la muestra puede estar relacionado al nivel de energía de partículas cargadas que inciden en la muestra. En un caso más general, las principales consideraciones atribuibles al grosor de la muestra son la auto absorción de los rayos X característicos (absorción por la muestra) y el grosor de la masa dispersora (la intensidad de los rayos X dispersados es proporcional al grosor de la masa de la muestra). Para los fotones que inciden en el material se puede calcular el coeficiente de atenuación utilizando el software de computadora XCOM^[85]. Para compuestos, el programa

proporciona los coeficientes de interacción de masa parcial y total, que son iguales al producto de las secciones transversales correspondientes multiplicado por el número de moléculas objetivo por unidad de masa del material.

3.3.2. Fluorescencia de rayos X (XRF)

Detector de Si en XRF

La detección de los rayos X se puede procesar de dos formas: por espectrometría de dispersión de longitud de onda de rayos X (WDS por sus siglas en inglés) y por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS por sus siglas en inglés). El primer caso detecta longitudes de onda específicas cuando la radiación de la muestra se difracta en un monocristal de espaciado conocido. El haz difractado para cada posición angular del monocristal incide sobre un detector, generalmente un detector de gas proporcional de flujo o de centelleo, que convierte los fotones en impulsos eléctricos. La espectroscopía EDS, por otro lado, separa y detecta diferentes energías que grafica como histogramas. Este tipo de detección es el más común para técnicas como XRF y PIXE.

Para la detección en la técnica de XRF los detectores más comunes son de monocristales del semiconductor silicio. Cuando los rayos X entran al detector e ionizan a los átomos de silicio, es decir producen pares electrón-hueco. Si se aplica un voltaje de $\approx 750V$ a través del cristal estos pares de huecos y electrones se colectan. Como cada ionización toma 3.81 eV de energía de los rayos X, el total de pares colectados será $Q = (E/3.81) \times 1.6 \times 10^{-10} \text{Coulomb}^{[79]}$.

Las cargas producidas por la ionización en el detector alimentan a un pre-amplificador y luego salen al amplificador que les da forma de pulso. Esta información se manda a un analizador multicanal (MCA) que convierte el pulso análogo a canales es decir, un pedazo de memoria que almacena un rango de energías.

A medida que se digitaliza cada pulso, se almacena en un canal correspondiente a su amplitud (que representa un nivel de energía de rayos X), el contador para los canales se incrementa en uno. El resultado es una colección de señales digitales almacenadas y ordenadas por la altura (intensidad) del pulso. Estos valores se muestran gráficamente como una distribución de frecuencia (histograma de canal vs. intensidad) denominado espectro, mediante la calibración se convierten los canales a energía.

En todas las etapas de la cadena de procesamiento de impulsos, se mantiene estrictamente la proporcionalidad entre la energía de rayos X detectada, la amplitud de impulsos analógica, el valor de la señal digital y el número de canal correspondiente.

Fuente de rayos X

Para utilizar la técnica XRF podemos producir los rayos X de dos formas: con fuentes radioactivas o con tubos de rayos X. Las fuentes radioactivas (en general monocromáticas) son usadas como inductores. Las más usadas como fuentes primarias son de ^{55}Fe , ^{109}Cd y ^{241}Am de algunos miliCuries (mCi). Los rayos producidos por estas fuentes se redireccionan a un objetivo inductor secundario generalmente de estaño (Sn) para después irradiar la muestra.

En las fuentes con tubos de rayos X la radiación es producida por la irradiación de una placa con electrones acelerados. En un tubo de vidrio al vacío, los electrones son producidos al calentar un filamento de tungsteno que sirve de cátodo para después ser acelerados por una gran diferencia de potencial hacia el ánodo de metal. Pueden ocurrir dos efectos, que un electrón entre al campo eléctrico de un orbital y sea frenado, perdiendo energía cinética (*bremstrahlung*), o si la energía

cinética del electrón supera a la energía de enlace de los electrones, un electrón será expulsado por lo que habrá efecto de fluorescencia y los rayos X característicos del ánodo serán emitidos. En la figura 3.8 se observa el espectro de un tubo de rayos X.

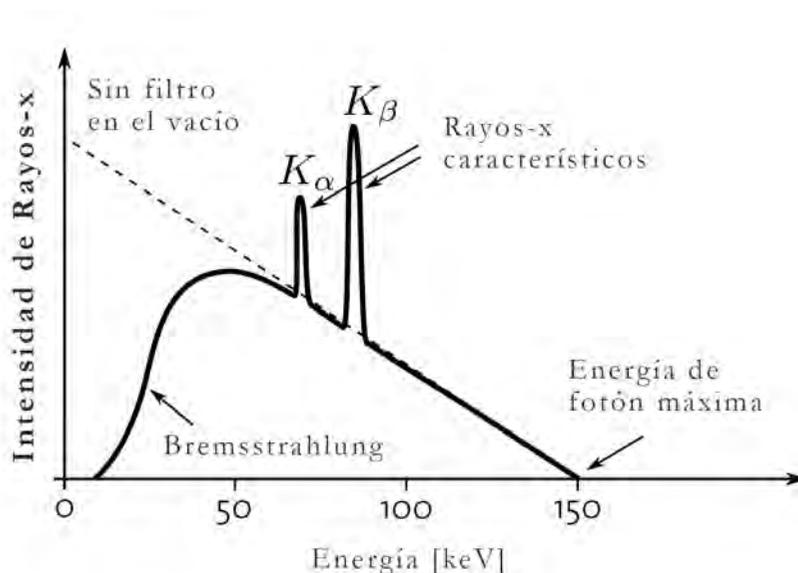


Figura 3.8. Espectro de un tubo de rayos x donde se muestran los 2 picos característicos y el continuo de *bremssstrahlung*. Fuente: <https://miac.unibas.ch/PMI/01-BasicsOfXray.html>

El máximo de la energía emitida del tubo es proporcional a la diferencia de potencial para acelerar los electrones V , $E_{tubo} = e \times V$ donde e es la carga del electrón. Dependiendo del voltaje de entrada podemos hacer diferentes análisis. Con 50 kV, se excitan las líneas K desde $Z=13$ hasta $Z = 63$, con 100 kV, se excitan hasta $Z = 87$ y aunque 100 kV excitarán más fácilmente a las líneas K que 50 kV, no existen cristales dispersivos para esas energías que difracten las líneas a un ángulo razonable sin que la línea del fondo también aumente.

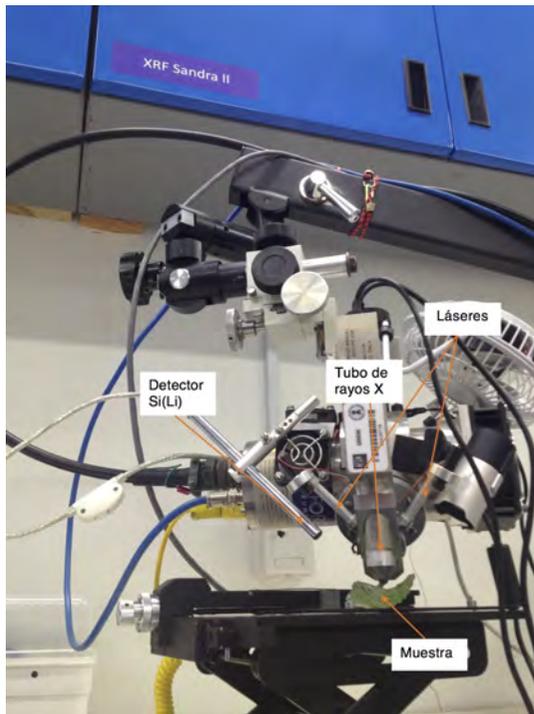
La intensidad de los rayos característicos de la muestra irradiada, restándole el fondo continuo, está dada por $I = A \times C(V - V_K)^n$, donde A es constante, C es la corriente, V es el voltaje aplicado que debe ser igual (o mayor) al voltaje crítico V_K para las líneas K, n es una constante que toma valores entre 1.5 y 2 dependiendo de la línea de emisión. Esta ecuación se cumple siempre y cuando V no sobre pase por 4 veces a los valores críticos de V_k o V_L (para las líneas L). El límite inferior de longitud de onda λ_0 no depende del material de catión, sino que responde a la siguiente relación:

$$\lambda_0[\text{Å}] = \frac{12.39813}{V[\text{kV}]} \quad (3.10)$$

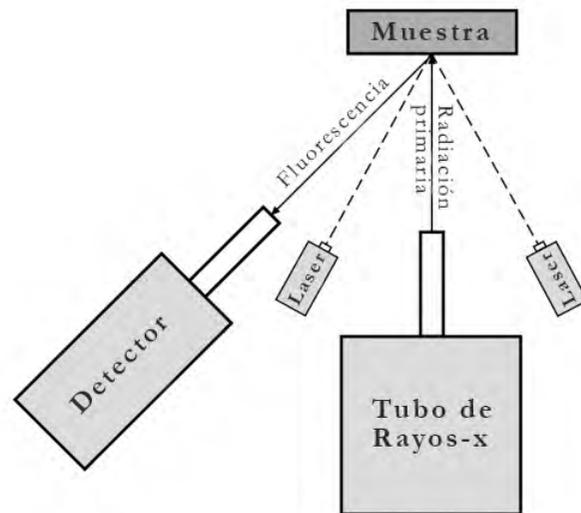
Los elementos más usados como ánodos son Cr, Cu, Mo, Rh y Pt. El catión de molibdeno tiene ventaja para excitar las líneas K del Ge hasta Nb y líneas L de Os hacia arriba, mientras que el Cr tiene ventaja sobre las líneas K del V y hacia abajo y líneas L de Ce hacia abajo. Es importante mencionar que la radiación continua *bremssstrahlung* se extiende hasta por debajo de la energía de intensidad máxima del haz de fotones característicos, así que también se utiliza para producir fluorescencia en la muestra.

3.3.2.1. Aplicación de XRF

Se utilizó el sistema SANDRA (Sistema de Análisis No Destructivo por RAYos X, ver figura 3.9a) para obtener los espectros de fluorescencia de rayos X. SANDRA tiene un detector Amp-Tek X-123 SDD con un tubo de rayos X de Mo. Es el resultado de un prototipo anterior con un sistema Rover con detectores Si-PIN y CZT de *Amptek*. En el arreglo geométrico, el detector está 45° de la dirección de excitación de los rayos X. Ver figura 3.9b. El equipo cuenta con un módulo de control, un módulo de análisis (compuesto del tubo de rayos X y el detector de rayos X), un módulo de soporte con un brazo, la fuente de poder y un amplificador de señales del detector de rayos X (Figura 3.9a). El tubo de rayos X está alimentado por una fuente de alto voltaje *XLG50P100 Spellman*. El tubo está montado sobre un soporte X-Y-Z por lo que se puede desplazar 3 cm en cada dirección frente al área de análisis. Tres ventiladores pequeños por debajo del tubo lo enfrían. Un termopar en el tubo monitorea la temperatura que no debe exceder de 50°C para su buen funcionamiento. El diámetro del haz es de 1 mm, el detector es un Si-PIN (modelo XR-100-CR) de *Amptek*. El detector Si-PIN tiene una área activa de 6mm^2 , $500\mu\text{m}$ de grosor y una ventana de berilio de $5\mu\text{m}$, además tiene una resolución en la detección de energía de a 5.9keV (línea K_α de l Mn) de 180eV ^[86].



(a) Arreglo experimental de XRF.



(b) Esquema del arreglo experimental de XRF.

Figura 3.9. Esquema del arreglo de XRF Fuente: Melcher *et al.*^[87]

Considerando los parámetros anteriores, la energía de los picos K del tubo de rayos X es absorbida en el aire y disminuyen su intensidad en un 1% mientras que los L disminuyen y solo un 3.6% de la intensidad es detectada. Por esta razón la dispersión de los rayos X es débil y no puede ser detectada, el pico L del Mo se superponen con la K de S y las M del Pb. Solo los rayos X emitidos en la muestra por elementos ligeros son absorbidos significativamente por el centímetro y

medio de aire. Para Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe y Cu el porcentaje de las K_α transmitidas son 5, 24, 36, 51, 61, 76, 85, 92, 97 y 99 %, respectivamente si se necesita detectar elementos más ligeros se necesita despejar el camino con un haz de He.^[86]

Los parámetros que se utilizaron fueron $300\mu\text{A}$ para la corriente, 45kV de diferencia de voltaje y un tiempo de adquisición de 90 segundos. Para un voltaje acelerador de 45 kV según la ecuación 3.10, la longitud de onda más corta (es decir la frecuencia más grande que podrá) será de 0.0276 nm, es decir energía de $\sim 44.3\text{keV}$ suficiente para excitar hasta Ks de $Z = 64$ y las Ls de $Z = 92$.

Se calibró el aparato con una moneda de cobre y plata. De las 52 muestras se tomaron entre 3 y 7 puntos por vidrio dependiendo de la muestra. Se hizo un registro de los diferentes puntos sobre las fotografías de luz visible tomadas con la técnica de falso color y se anotaron algunas características específicas clave. Se tomaron como referencias la obsidiana 278 y buffalo 2704 ambas piezas del NIST (*National Institute of Standards and Technology*).

3.3.2.2. Procesamiento de datos

El procesamiento de datos se realizó con el software *PyMca* (desarrollado por el grupo de Software del *European Synchrotron Radiation Facility*). Este programa realizó una deconvolución para determinar el área bajo la curva de cada pico de un espectro. Incluyendo los parámetros de el aparato, pudo hacer un buen ajuste del fondo y después arrojó en una tabla los valores de las áreas. *PyMca* permitió hacer un análisis de varios espectros al mismo tiempo (modo “*Batch*”). Se asumió que la matriz de todas las muestras era similar (de SiO_2) y se hizo un ajuste general para procesar los espectros de todas las muestras. Al identificar elementos pesados como el plomo y el bario, que además tienen líneas de energía que se empalman con las del arsénico y el titanio respectivamente (el arsénico no se podía distinguir del plomo), la desviación estándar de los promedios de las muestras por vidrio superó en casi todos los casos el 40%. Por esta razón se identificaron las muestras que tuvieran Ba, As y Pb y se dividieron en los siguientes grupos:

Cuadro 3.3. Grupos XRF

Grupo 1	Ba	alta intensidad de Pb	y As
Grupo 2	-	alta intensidad de Pb	o As
Grupo 3	Ba	baja intensidad de Pb	o As
Grupo 4	-	baja intensidad de Pb	o As
Grupo 5	-	-	o As
Grupo 6	Ba	Pb	-

Después se volvió a hacer el procesamiento en seis diferentes grupos haciendo un ajuste de parámetros diferente para cada grupo. Las líneas de varios elementos se traslaparon, como Ti- K_α con Ba- L_α y Ti- K_β con Ba- L_β . También As- K_α con Pb- L_α , Fe- K_β con Co- L_α , Cr- K_β con Mn- K_α y finalmente la K_β de Sr se traslapó con el pico del efecto Compton. Para resolver este problema se tomaron las razones de muestras o referencias que no tuvieran este traslape para corregir las intensidades relativas. En el cuadro 3.4 se observa el elemento y la muestra de donde se obtuvo la razón. Estas razones se aplicaron para ajustar los datos y obtener un conteo (área bajo la curva de cada pico) más preciso para poder hacer el análisis elemental.

Cuadro 3.4. Proporciones entre Ks y Ls

Elemento	Muestra	K_{β}/K_{α}	L_{β}/L_{α}	L_{γ}/L_{β}	K_{α}/L_{β}
Ti	referencia NIST 287	0.277	-	-	-
Ba	referencia NIST 1412	-	0.757	0.185	0.22
As	v13s.3	0.200	-	-	-
Pb	referencia NIST 1412	-	0.577	0.223	-
Sr	referencia NIST 1412	0.164	-	-	-
Fe	referencia NIST 287	0.185	-	-	-
Co	v03s.1,2,3,4	0.166	-	-	-

Se obtuvo el promedio del conteo para todos los puntos de una misma muestra.

3.3.3. Análisis por haz de iones: PIXE y PIGE

Detector Si(Li) para bajas energías y LEGe con filtro de aluminio para altas energías en PIXE

Los detectores de silicio anteriormente mencionados en la sección 3.3.2 para fluorescencia de rayos X también se utilizan en la técnica de PIXE pero a diferencia de XRF, esta técnica utiliza dos detectores, uno para bajas energías y otro para altas energías. El detector de altas energías generalmente es de germanio. Y el de bajas energías es de silicio, como el de XRF, particularmente puede contener litio lo que aumenta la región sensible del detector^[88].

Aunque existen dos tipos comerciales de detectores de germanio, el hiper puro HpGe y el Ge (Li) el detector usado para el Tandem Pelletron es de Ge (Li). Este, es un detector semiconductor con diodos tipo P-I-N es decir que existe una región intrínseca (I) semiconductor sin dopar entre un semiconductor de tipo P y una región semiconductor de tipo N. Cuando un fotón interactúa con la región intrínseca del detector, se producen pares electrón- hueco, ambos iones son libres de moverse, en direcciones opuestas. En presencia del campo eléctrico, estos pares se separan y son barridos rápidamente por sus respectivos electrodos colectores. La carga resultante es integrada por un preamplificador sensible a la carga y se convierte en un impulso de voltaje con una amplitud proporcional a la energía del fotón original. Para mantener baja la corriente de fuga, el detector debe tener muy pocas impurezas eléctricamente activas.

Específicamente el modelo con que cuenta el haz externo es un LEGe (*Low Energy Germanium*), la eficiencia de este detector cae por debajo de los 5keV^[89]. El detector es sensible a energías por arriba de los 100keV, por lo que también se usa para espectroscopías de rayos γ en el rango de energía de 50 keV a 10 MeV. La atenuación de rayos γ en un material es causada por su interacción debido a efectos fotoeléctricos, Compton y de producción de pares y la atenuación total del haz de fotones está dada por $N = N_0 e^{-\mu x}$. Dado que la profundidad de penetración es inversamente proporcional a la concentración neta de impurezas eléctricas y dado que la eficiencia del contador también depende de la pureza del material, se necesitan grandes volúmenes de material muy puro para garantizar una alta eficiencia de conteo para fotones de alta energía.

Fuente del haz de iones

Para las diferentes técnicas anteriormente mencionadas se utilizó un haz de iones producidas en el acelerador Tandem Pelletron de 3MV del Instituto de Física de la UNAM. Los aceleradores electrostáticos tipo Tandem funcionan con un proceso de doble aceleración de los iones. Uno se produce en dos fuentes externas y el otro al interior del tubo (figura 3.10). Las fuentes externas

producen iones negativos. La primera es del tipo SNICS (por sus siglas en inglés *Source of Negative Ions by Cesium Sputtering*), donde se tiene un cátodo de cobre con el elemento del que se desea producir los iones (oro, plata, hidruro de potasio) y los iones negativos se extraen por medio de un proceso de erosión por irradiación de iones de cesio. La segunda fuente es una NEC Alphasross que crea iones positivos a partir de un gas con radiofrecuencia. Después, los iones pasan por un gas de rubidio que les cede fácilmente electrones transformándolos en negativos. Los iones de ambas fuentes saldrán con una energía de 50 keV^[90].

Posteriormente con un electroimán, los iones son inyectados al tubo acelerador donde se encuentra la terminal de alto voltaje (justo a la mitad). En el caso del acelerador del Instituto de Física la máxima diferencia de potencial que se puede obtener en la terminal es 3 MV. La terminal de alto voltaje se carga mediante una o más cadenas formadas por barras de metal unidas por juntas de plástico. Las barras de metal son conocidas como “pellets”. La terminal de alto voltaje ejerce una fuerza atractiva sobre los iones negativos, los cuales al llegar a ella atraviesan un gas de N₂ donde perderán electrones y se volverán positivos. Después la misma terminal ejercerá una fuerza repulsiva acelerándolos de nuevo. Finalmente el haz pasa por un desviador en el eje Y para corregir desvíos del eje central y por unas lentes de cuadrupolo magnético para colimar el haz.

La energía cinética E_c de los iones al salir del tubo será de $E_c = (1 + q)e \times V$ donde q es la carga del ion, e es la carga del electrón y V el voltaje aplicado.

3.3.3.1. PIXE cuantitativo

Se considera que trabajamos con una muestra gruesa si el proyectil (ion) pierde toda su energía mientras pasa por esta. Para una geometría como la mostrada en la figura 3.11 con una muestra homogénea y gruesa la intensidad $Y(Z)$ de las principales líneas características de rayos X ($K_{\alpha 1}$ y $L_{\alpha 1}$) del elemento Z (con masa atómica A_Z) y con una concentración C_Z es

$$Y(Z) = \frac{N_{Av}\omega_Z b_Z^\alpha t_Z \epsilon_Z (\Omega/4\pi)}{A_Z} N_p C_Z \int_{E_0}^{E_f=0} \frac{\sigma(E) T_z(E) dE}{S_m(E)} \quad (3.11)$$

donde E_0 es la energía inicial del ion, E_f es la energía final a la salida de la muestra y es igual a cero por definición de muestra gruesa. $S_m(E)$ es el poder de frenado de la matriz de la muestra, $\sigma(E)$ es la sección transversal de ionización, ω_Z es el rendimiento cuántico de la fluorescencia (ver sección 3.3.1), b_Z^α la fracción de ramificación de la línea principal en las series, t_Z es la transmisión a través de absorbentes presentes y Ω es al ángulo sólido del detector. N_p es el número de protones incidentes y N_{av} es el número de Avogadro. El poder de frenado $S_m(E)$ es la suma lineal del poder de frenado de cada componente. Y ϵ_Z es la eficiencia relativa de los detectores. La curva de eficiencia para los detectores de silicio Si(Li) y LEGe se suelen tomar en cuenta en los programas utilizados para analizar La dependencia lineal entre Y_Z y C_Z se modifica por el término integral, llamado matriz de correcciones que solo se puede conocer si todas las concentraciones de todos los elementos presentes se conocen. En este término integral:

$$T_Z(E) = \exp \left[- \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_Z \frac{\cos \alpha}{\sin \theta_{TO}} \int_{E_0}^E \frac{dE}{S_M(E)} \right] \quad (3.12)$$

Aquí, el coeficiente de atenuación de la masa de la matriz $\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_Z$ es la suma de las concentraciones en peso de los coeficientes de atenuación de masa de todos los elementos de la matriz.

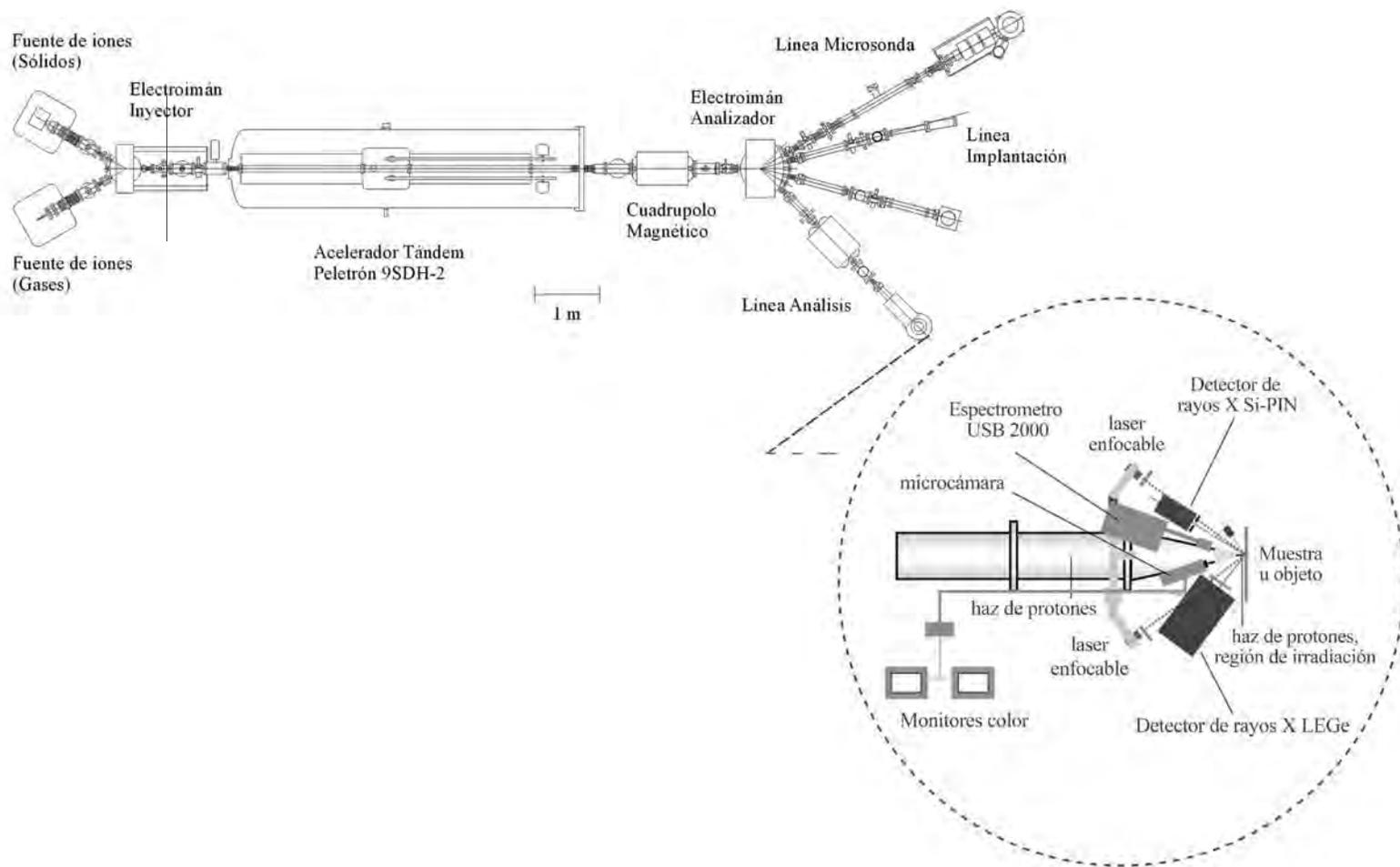


Figura 3.10. Esquema del Tandem Pelletron y haz externo con detectores. Basada en las imágenes de Mitrani^[90] y [http : //www.fisica.unam.mx/andrea/tecnicas_equipos/iones.html](http://www.fisica.unam.mx/andrea/tecnicas_equipos/iones.html).

El análisis cuantitativo con PIXE generalmente requiere calibrar del sistema con estándares de referencia conocidos. Estos estándares de referencia pueden ser muestras delgadas o gruesas. Sin embargo, se ha desarrollado un método analítico cuantitativo absoluto sin estándares externos para el análisis de muestras gruesas por PIXE. Para el PIXE de iones ligeros que utiliza protones, las secciones transversales teóricas y las potencias de detención de iones son generalmente aceptadas en $\pm 5\%$ aproximadamente^[79].

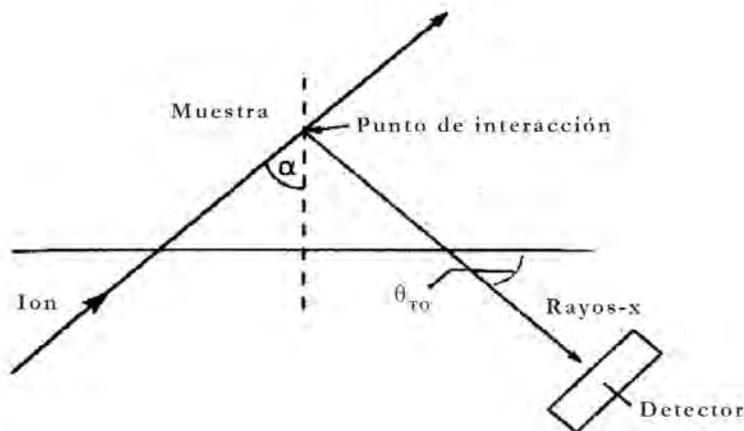


Figura 3.11. Arreglo de haz detector y muestra de PIXE. Imagen basada en Fuente: Wang y Nastasi^[91]

Cuando se conoce la presencia de todos los elementos mayoritarios (es decir de la matriz) de una muestra gruesa la integral de la ecuación 3.11 se puede calcular directamente usando una base de datos y las concentraciones de la matriz. Cuando se desconoce, la estequiometría de la matriz se puede calcular simultáneamente usando un segundo detector calibrado para los elementos mayoritarios. La ecuación 3.11 se reduce simplemente a la ecuación lineal

$$Y(Z) = HC_Z Y_i(Z) Q \epsilon_Z t_Z \quad (3.13)$$

en donde Y_i es el rendimiento teórico de rayos X por unidad de ángulo sólido, por unidad de concentración y por unidad de carga Q del haz. La constante H es la combinación del ángulo sólido del detector y cualquier factor de calibración para la carga integrada Q . Esta constante H puede determinarse con estándares. Cuando la precisión se prueba con materiales de referencia en cualquier contexto analítico dado, a veces se observa dependencia de H a la energía de rayos X; estos tienden a ocurrir a energías de rayos X por debajo de 5 keV y por encima de 30 keV.

Despejando de la ecuación 3.13 podemos calcular la concentración de los elementos simplemente con parámetros geométricos del sistema. Este procesamiento suele ser llevado a cabo con programas de análisis especializados.

En un espectro de PIXE los picos se superponen sobre un fondo continuo debido principalmente al *bremstrahlung* y a veces efecto Compton de rayos gamma. Para extraer las áreas bajo los picos se suele hacer un ajuste de mínimos cuadrados no lineales. Antes de que comience el ajuste en cualquier software de análisis para PIXE, la base de datos de intensidades de rayos X relacionales para cada elemento debe corregirse para la absorción de la matriz, la transmisión del filtro y la eficiencia del detector. Varios software de análisis de PIXE están disponibles, toman diferentes

enfoques para la descripción del pico como gaussiana o voigtiano, del fondo y emplean diferentes bases de datos. El uso de enfoques matemáticos para quitar el fondo ha demostrado ser exitoso en los casos de los paquetes de software GeoPIXE^[92] y GUPIX^[93].

3.3.3.2. PIGE cuantitativo

Por la limitación en los detectores de Si (Li) en PIXE elementos entre el hidrógeno y el flúor no son detectables. La técnica de emisión de rayos gamma inducida por partículas (PIGE por sus siglas en inglés, *Particle-Induced Gamma-ray Emission*) también es una técnica de interacción de un haz de iones con la materia pero las reacciones detectadas en esta técnica son de origen nuclear.

Cuando una muestra es radiada con iones de energía del orden de algunos mega electronvolts la energía del ion puede superar la barrera coulombiana, es decir, puede interactuar con el núcleo, excitándolo. Estas interacciones pueden ser del tipo (p, γ) , $(p, p'\gamma)$, y $(p, \alpha\gamma)$ formando núcleos compuestos y altamente excitados que se desexcitan emitiendo un rayo gamma. Estos rayos tienen energías características de cada elemento. En general la llamada excitación de Coulomb $(p, p'\gamma)$ es la más común para hacer análisis de composición.

La intensidad total de los rayos gamma emitida también se puede utilizar para calcular la concentración por peso correspondiente a elementos de la superficie (con un máximo de $50 \mu\text{m}$ de acuerdo a Wang y Nastasi^[91]). La mejor sensibilidad se alcanza para elementos con números atómicos de $3 < Z < 20$ ^[79]. Por eso es necesario utilizarla junto con otras técnicas como PIXE^[19]. Las secciones eficaces en PIGE son algunos órdenes de magnitud menores a las de PIXE y decaen drásticamente cuando Z aumenta por la repulsión coulombiana. A diferencia de PIXE, esta técnica no muestra sensibilidad continua, cada elemento es un caso especial dependiendo de la probabilidad de una reacción y de la sección eficaz que depende de la energía de la partícula incidente.

Cuadro 3.5. Energías para las reacciones más comúnmente detectadas.

Reacción	E_γ (keV)	Reacción	E_γ (keV)
${}^7\text{Li} (p, n\gamma){}^7\text{Be}$	429	${}^{27}\text{Al} (p, p'\gamma)$	843, 1014
${}^7\text{Li} (p, p'\gamma)$	478	${}^{27}\text{Al} (p, \alpha\gamma){}^{24}\text{Mg}$	1368
${}^9\text{Be} (p, \gamma){}^{10}\text{B}$	3562	${}^{27}\text{Al} (p, \gamma){}^{28}\text{Si}$	1778
${}^{10}\text{B} (p, \alpha\gamma){}^7\text{Be}$	429	${}^{28}\text{Si} (p, p'\gamma)$	1779
${}^{10}\text{B} (p, p'\gamma)$	717	${}^{29}\text{Si} (p, p'\gamma)$	1273, 755
${}^{11}\text{B} (p, p'\gamma)$	2125	${}^{30}\text{Si} (p, p'\gamma)$	2234
${}^{15}\text{N} (p, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$	4439	${}^{31}\text{P} (p, p'\gamma)$	1266
${}^{18}\text{O} (p, p'\gamma)$	1982	${}^{31}\text{P} (p, \alpha\gamma){}^{28}\text{Si}$	1778
${}^{19}\text{F} (p, p'\gamma)$	110, 197, 1236, 1349, 1357	${}^{31}\text{P} (p, \gamma){}^{32}\text{S}$	2230
${}^{19}\text{F} (p, \alpha\gamma){}^{16}\text{O}$	6129	${}^{32}\text{S} (p, p'\gamma)$	2230
${}^{23}\text{Na} (p, p'\gamma)$	440	${}^{33}\text{S} (p, p'\gamma)$	841
${}^{23}\text{Na} (p, \gamma){}^{24}\text{Mg}$	1368	${}^{34}\text{S} (p, \gamma){}^{35}\text{Cl}$	1220
${}^{23}\text{Na} (p, \alpha\gamma){}^{20}\text{Ne}$	1635	${}^{35}\text{Cl} (p, p'\gamma)$	1220, 1763
${}^{24}\text{Mg} (p, p'\gamma)$	1368	${}^{37}\text{Cl} (p, \alpha\gamma){}^{34}\text{S}$	2127
${}^{25}\text{Mg} (p, p'\gamma)$	585	${}^{41}\text{K} (p, \alpha\gamma){}^{38}\text{Ar}$	2168

La sensibilidad S se define como la intensidad, medida como el cociente del número de cuentas por unidad de carga entre la unidad de la masa del elemento por unidad del área de la muestra, esta es la concentración mínima detectable. El límite de detección se puede calcular como $3(N_b)^{1/2}/S$ donde N_b es el número de cuentas en el fondo dentro de un intervalo de energía igual a la anchura a la mitad de la altura del máximo (a ambos lados del pico del γ)^[79]. Los valores del límite de detección dependen fuertemente de la composición de la muestra, especialmente de las concentraciones de los elementos para los que la sensibilidad de detección del método es buena.

Basados en el análisis hecho por Cohen *et al.*^[94] a mil muestras diferentes de obsidianas y muestras de cerámicas a lo largo de 6 años, la precisión de las medidas de PIGE se encuentra en el rango de $\pm 5\%$ para muestras *gruesas* y de $\pm 15\%$ para muestras *delgadas*. Las concentraciones de elementos homogéneamente distribuidos en una muestra gruesa se pueden obtener comparando las mediciones con los estándares.

De acuerdo a Wang y Nastasi^[91] la relación para obtener la concentración de un elemento A C_A dada una muestra de referencia R es

$$C_A = \frac{Y^A Y_{puro}^R S_R(E)}{Y_R Y_{puro}^A S_A(E)} C_R \quad (3.14)$$

donde C_X es la concentración en ppm del elemento y Y_X es la intensidad.

Esta técnica se utilizará para detectar sodio, magnesio, flúor y aluminio. En el cuadro 3.5 se observan energías producidas por diferentes reacciones. De la tabla A12.6a del Handbook of *Modern Ion Beam Materials Analysis* de Wang y Nastasi^[91] se tomaron las energías que se podrían ver con energías entre 1 y 7 MeV para los protones.

La fuente de iones es el acelerador Tandem Pelletron (ver 3.3.3) y detección de rayos gamma es el mismo para altas energías utilizado en PIXE (ver sección 3.3.3) detector LEGe.

3.3.3.3. Aplicación de análisis con haz de iones: PIXE y PIGE

Se utilizó un haz de protones en el acelerador Tandem Pelletron de 3MV del Instituto de Física de la UNAM. El haz tenía una energía de 3 MeV y diámetro del haz de ~ 1 mm. Se colocó la muestra a una distancia fija medida con la superposición de dos láseres a aproximadamente 1 cm. Se tomaron al mismo tiempo las mediciones para las técnicas de PIXE, PIGE e IBIL durante 900 segundos El arreglo se puede observar en la figura 3.12 .

Para las mediciones de bajas energías de PIXE se utilizó un detector de Si(Li). Este es un sistema dispersivo de energía Si (Li) que incluye un preamplificador (para optimizar el acoplamiento de la salida del detector al amplificador) y un amplificador (para amplificar la señal después de configurar los pulsos). La señal analógica del amplificador se alimenta a un convertidor analógico a digital, que luego se transfiere a la memoria de la computadora. Este detector se utilizó para determinar las concentraciones de la matriz de las muestras. Se adaptó un tubo con flujo de helio para la detección de elementos ligeros. El detector se colocó a un ángulo de aproximadamente 45° del haz incidente y a una distancia de 40mm, el flujo de helio recorría aproximadamente 35mm y el resto fue aire. Un filtro de tantalio de 5000 μm se colocó para colimar la emisión de la muestra.

Para las mediciones de altas energías para PIXE y para PIGE se utilizó un detector LEGe. Fue colocado a un ángulo fijo de 45° y a una distancia de 35mm. Al detector se le colocó un filtro para bajas energías de aluminio de 100 μm de espesor.

En el arreglo también estaba un espectrómetro de fibra óptica USB2000 Ocean Optics con un detector Sony ILX511 lineal de silicio con un arreglo CCD para medir la ionoluminiscencia producida por el haz. En la imagen 3.12 se observa una fotografía con los diferentes detectores.

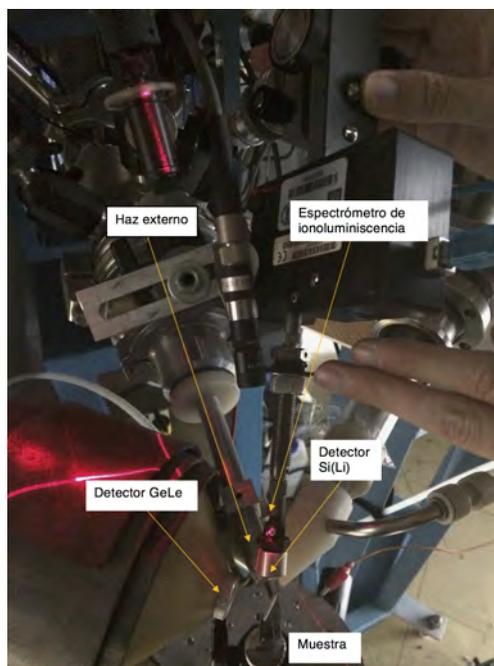


Figura 3.12. Arreglo del haz externo y diferentes detectores. Fotografía por Soledad Ortiz.

3.3.3.4. Procesamiento de datos de PIXE

Con el software *GUPIX* se analizaron los datos obtenidos con los detectores de bajas y altas energías. Este programa tomó en cuenta los parámetros geométricos del arreglo experimental y permitió integrarle un archivo con las características de los detectores que incluían el resto de los parámetros de la ecuación 3.13 para la cuantificación elemental. Esto permitió hacer un análisis tipo *batch*. Se tomaron los espectros del detector de bajas energías (Si(Li)) que se consideraron como los elementos principales de la matriz y en combinación con los espectros tomados por el detector de altas energías se normalizó la concentración de los elementos al 100%. Se asumió que todos los elementos están en estado de óxidos por lo que se obtuvieron las concentraciones en peso [wt %] de los óxidos. Esto fue posible porque el programa permite extender el análisis a dos o más elementos invisibles siempre que todos los elementos invisibles estén acoplados en una relación conocida a los elementos detectados. Por lo tanto se contabilizó el oxígeno dentro del 100% total de concentraciones es decir, se obtuvieron las concentraciones de óxidos presentes en las muestras de vidrios.

Para hacer el análisis tipo *batch* se dividieron grupos como se presenta en el cuadro 3.6, esta es una división parecida al del análisis de XRF (ver cuadro 3.3) porque se tuvo el mismo problema de sobreposición de picos.

Cuadro 3.6. Grupos

Grupo 1	As	Ba	Pb
Grupo 2	As	Ba	-
Grupo 3	As	-	Pb
Grupo 4	As	-	-
Grupo 5	-	-	Pb
Grupo 6	-	Ba	Pb

El programa arrojó un archivo con información con concentraciones para elementos de bajas energías (del Na al Fe) y otros para altas energías (del Fe al Pb en nuestro caso). Se realizó una regla de equivalencia entre las concentraciones de bajas energías y las de altas energías tomando el valor del hierro de las bajas energías como real y haciendo la equivalencia para cada elemento de altas energías.

3.3.3.5. Procesamiento de datos de PIGE

Con el software *AXIL* se obtuvieron las áreas bajo los picos de todos los espectros junto con las referencias vidrio 1411, 1412 y obsidiana 278 del NIST. Se obtuvo por una regla de tres las proporciones de todos los elementos comparándolos con las referencias. Para el sodio se utilizó la proporción área/% del vidrio NIST 1411 para los vidrios sin plomo. Mientras que la proporción para los elementos con plomo fue el promedio de las proporciones de la obsidiana 287 y el vidrio 1412. Los datos obtenidos se unieron a los datos obtenidos en PIXE, se restó la concentración obtenida en PIGE y todas las concentraciones elementales se volvieron a normalizar al 100 %.

3.3.4. Aspectos relevantes de XRF y PIXE

Cuando al analizar un espectro de cualquiera de las dos técnicas anteriores se deben tomar en consideración algunos efectos que ocurren durante el fenómeno de fluorescencia y su detección. Los llamados efectos de matriz del material son los fenómenos que pueden modificar las mediciones. Los efectos de matriz sobre un elemento i de la muestra son la combinación de estos efectos anteriores, a continuación se describen^[79].

Dispersión coherente o de Raleigh

Este fenómeno puede ocurrir cuando un fotón incidente de baja energía pasa cerca de un electrón externo con una energía de enlace alta. El fotón incidente interactúa con el electrón en la capa externa haciendo que vibre momentáneamente a la misma frecuencia que el fotón entrante. El fotón incidente entonces deja de existir y la vibración hace que el electrón irradie energía en forma de otro fotón de rayos X con la misma frecuencia y energía que las del fotón incidente, esto da la impresión de que el fotón fue dispersado. En efecto, la dirección del fotón de rayos X incidente fue alterada pero su energía no. La dispersión de Rayleigh se produce como resultado de la porción de los rayos X del tubo que rebota en los átomos sin producir fluorescencia, y se redirigen parcialmente al detector. Esto se refleja como un fuerte pico característico del material del tubo de rayos X seguido del continuo de Compton correspondiente (ver figura 3.8).

Dispersión incoherente o de Compton

Este tipo de dispersión ocurre cuando un fotón golpea un electrón débilmente enlazado y es redireccionado. El fotón pierde una fracción de su energía, que se absorbe por el electrón. La fracción que se pierde depende del ángulo en el que se golpeó el electrón. La relación entre la longitud de onda del fotón incidente λ_0 y longitud de onda dispersada incoherentemente (Compton) λ_C es:

$$\lambda_C - \lambda_0 = 0.0242(1 - \cos(\psi)) \quad (3.15)$$

ψ es el ángulo sobre el que se dispersa el haz de rayos X que en nuestros espectrómetros es igual a 90. Como el coseno de 90 es 0, generalmente hay una diferencia constante entre las longitudes de onda incidentes y las dispersadas igual a 0.024 \AA [88].

Al igual que con la absorción fotoeléctrica, la dispersión de Compton da como resultado la pérdida de un electrón y la ionización del átomo absorbente. Los fotones dispersos viajan en todas las direcciones. Sin embargo, cuanto mayor sea la energía del fotón incidente, mayor será la probabilidad de que el ángulo de dispersión del fotón secundario sea pequeño y su dirección sea hacia adelante.

Las muestras con elementos ligeros dan lugar a una alta dispersión de Compton y una baja dispersión de Rayleigh porque tienen muchos electrones débilmente unidos. Mientras más pesado el elemento, la dispersión se reduce. Para los elementos pesados, la dispersión de Compton desaparece por completo, y solo queda la dispersión de Rayleigh. La dispersión de energía en el efecto Compton es mayor que en el Rayleigh. Esto se puede observar en un espectro del tubo de rayos X, el pico de Compton más ancho que el pico de Rayleigh porque el ángulo de dispersión no es un valor único, sino un rango de valores debido a la dispersión del haz primario (ver imagen 3.6).

Bremsstrahlung

La radiación o el continuo *bremsstrahlung* es el ruido que aparece en los espectros debido a la desaceleración de los electrones cuando golpean el ánodo del tubo de rayos X. A este fenómeno también se le llama con frecuencia el fondo. En la técnica de XRF, la radiación *bremsstrahlung* es producida por el ánodo de tungsteno (W) en el tubo de rayos X y proporciona una región para el análisis de elementos pesados como el bario, la dispersión *bremsstrahlung* aparece en el extremo más energético del espectro (Figura 3.8).

Dado que la dispersión aumenta cuando el número atómico del dispersor (la muestra) disminuye, los fondos son mucho más altos para números atómicos bajos. Como aproximación al fondo en XRF podríamos decir que varía como $1/Z^2$. Esta es la razón por la cual los instrumentos no son capaces de analizar de manera confiable cerca de $Z = 11$ (Na), el fondo es relativamente alto para lidiar con los errores de conteo. Para los elementos de aproximadamente $Z = 19$ a $Z = 41$, el efecto de fondo es relativamente más bajo [79].

En la técnica de PIXE, para los picos que no se superponen, los límites de detección se determinan por el continuo del *bremsstrahlung*. A diferencia de la técnica XRF la contribución de los proyectiles a este continuo es muy pequeña. Se consideran tres fuentes de *bremsstrahlung*, por electrones cuasi-libres (QFEB), por electrones secundarios (SEB) y atómico (AB).

El principal componente es SEB, que se da cuando un electrón es expulsado de un estado de enlace y se desacelera por dispersión de Coulomb (por otros electrones) dentro de la muestra. Su energía máxima corresponde a toda la energía dada a un electrón en una colisión frontal por un protón, es decir $\sim (4m_e/m_p)E_p$. Para un haz de protones de 3 MeV este valor es $\sim 6.5 \text{ keV}$.

Cuando los proyectiles son considerablemente más grandes y energéticos que los electrones, se considera a los electrones como libres. Al pasar el campo coulombiano de los protones puede desacelerar a los electrones causando QFEB. Para protones de 3MeV el límite superior de la energía QFEB es 1.6 keV. Finalmente el *bremsstrahlung* atómico es emitido por un electrón expulsado que vuelve a caer a su mismo estado de enlace y se extiende a energías más altas de fotones^[91].

Pico escape

Cuando los fotones de rayos X interactúan con el detector de estado sólido de Si, también pueden generar fluorescencia. Cuando esto sucede pierden energía al excitar a algunos átomos de Si, que emiten rayos X K_α característicos en el detector. Si estos rayos X escapan del detector, en lugar de la energía del fotón original aparece un pico con la energía original menos la energía característica del silicio, esto es la energía característica del elemento Z $E_Z[\text{keV}] - E_{Si}[\text{keV}]$ (1.74 keV). La intensidad del pico de escape depende en la forma, tamaño y disposición de un detector de rayos X. Una vez más, el software moderno prácticamente elimina estos picos como un problema.

Pico suma

Cuando dos fotones inciden sobre el detector de rayos X simultáneamente, el circuito electrónico no puede discriminar entre los dos pulsos, y detectará un solo pulso. Entonces, aparece un pico en la energía correspondiente a la suma de energía de dos fotones. La intensidad de dicho pico de suma aumenta con la cantidad de fotones que inciden en el detector de rayos x.

Pico de difracción

Este tipo de pico solo se ve en vidrios que han empezado el proceso de recristalización. Se puede llegar a observar un pico de difracción cuando los rayos X inciden sobre un cristal de gran tamaño y se difractan por la ley de Bragg en el detector de rayos X.

Interferencia de picos

Como la resolución en energía para un detector de Si (Li) es de ~ 150 eV para la línea de rayos X del Mn K_α , la separación de algunos picos puede ser pequeña y la interferencia entre líneas adyacentes hará que los límites de detección sean considerablemente más altos.

En un espectrómetro de energía dispersa, aunque el pico intenso no se superponga al pico débil del elemento traza, si está cerca puede aumentar el fondo para el pico débil. Cuando ambos picos superpuestos son débiles y aproximadamente iguales en intensidad, se pueden usar expresiones matemáticas simples para formas de pico y fondo en un procedimiento de ajuste de mínimos cuadrados para extraer las intensidades individuales utilizando las formas de pico de Gauss.

Cuando el pico que interfiere tiene una intensidad muy alta, entonces su forma debe conocerse con mucha precisión en la región donde se produce el pico del elemento traza. Con una forma de pico incorrecta, el método de ajuste mínimos cuadrados producirá un gran error en la intensidad máxima de traza. La mejor solución para tal problema es registrar los espectros de referencia de los dos elementos que interfieren usando estándares de elemento único^[79]. Algunas interferencias de picos más comunes son ejemplos incluyen la K_β del Mn y la K_α del Fe, líneas L de Cu y Zn que están cerca de las líneas K del Na, la K_α del As con la L_α del Pb, las Ks del Ti con las Ls del Ba y el del Zr con la dispersión de Compton del tubo de molibdeno en el caso de la técnica XRF.

3.4. Técnicas de análisis complementario

3.4.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Las interacciones de la radiación infrarroja con la materia se pueden entender en términos de cambios en dipolos moleculares asociados con vibraciones y rotaciones moleculares. Si consideramos una molécula como un sistema de masas unidas por enlaces con propiedades de tipo resorte, para el caso más simple de moléculas diatómicas, solo una vibración que corresponde al estiramiento y compresión del enlace es posible.

Las moléculas poliatómicas (con N átomos) tendrán $3N$ grados de libertad. Las vibraciones pueden implicar un cambio en la longitud del enlace (estiramiento) o del ángulo (flexión). Algunos enlaces pueden estirarse en fase (simétricos) o fuera de fase (asimétrico). Una molécula triatómica tipo B-A-B no lineal tiene tres modos, dos de estiramiento, y uno de flexión.

Una molécula solo puede absorber radiación infrarroja incidente cuando esta es de la misma frecuencia que uno de los modos fundamentales de vibración (de flexión o estiramiento) de la molécula. Para que una vibración dé lugar a la absorción de radiación infrarroja, debe causar un cambio en el momento dipolar de la molécula. Cuanto mayor sea este cambio, más intensa será la banda de absorción^[95]. La complejidad de un espectro infrarrojo surge del acoplamiento de vibraciones de la molécula. Tales vibraciones se llaman vibraciones esqueléticas, las bandas asociadas con estas vibraciones producen un patrón o huella digital de la molécula.

El rango de transmisión espectral para un vidrio de silicato cal y sosa convencional sin agentes colorantes se encuentra entre $\lambda = 380$ nm (correspondiente a la región ultravioleta cercana) y $\lambda = 2500$ - 3000 nm (en la región del infrarrojo cercano)^[9]. En un vidrio la absorción de luz en las regiones ultravioleta y visible del espectro se debe a las transiciones electrónicas.

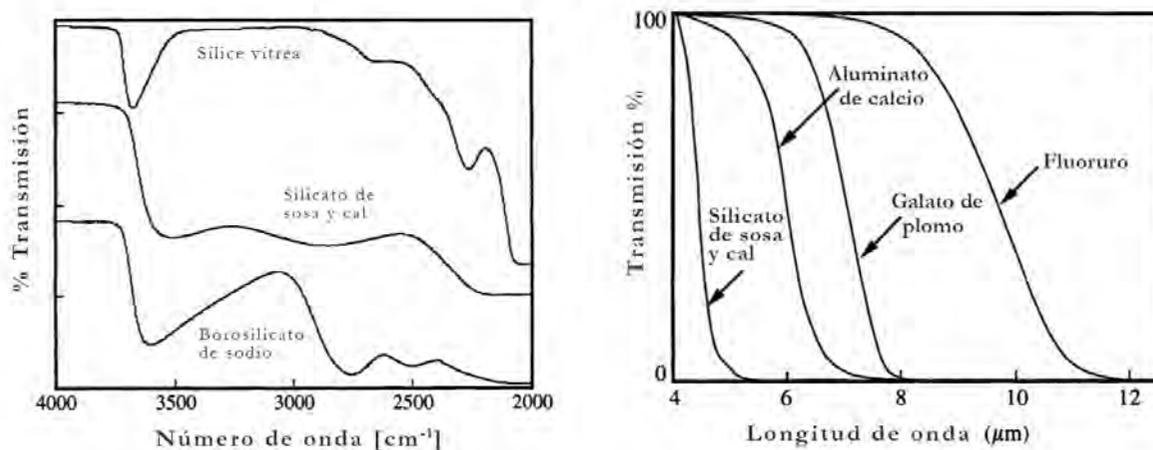
Si bien hay algunas transiciones electrónicas de menor energía en la región infrarroja del espectro, la mayoría de las absorciones ópticas en esta región en los vidrios se deben a las transiciones de vibración. Estas absorciones se pueden dividir en tres categorías: absorciones por impurezas debidas a gases o isótopos de hidrógeno; procesos de absorción donde se crean múltiples fonones junto con la absorción de un solo fotón en los bordes y las vibraciones estructurales fundamentales. La frecuencia ν de una absorción vibracional en una molécula diatómica está dada por $\nu = \left(\frac{1}{2\pi}\right)\sqrt{\frac{F}{\mu}}$ donde F es la constante de fuerza para el enlace y μ es la masa reducida de la molécula ($\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ con m_1 y m_2 las masas de cada átomo). La constante de fuerza es proporcional a la fuerza de la unión. Este modelo predice que una absorción vibratoria se desplazará hacia el infrarrojo si el enlace es débil o si las masas de los átomos son grandes. De esto se deduce que la sustitución de un átomo de número atómico pequeño y altamente cargado, por un átomo de número atómico alto, de baja intensidad de campo resultará en un cambio significativo de la absorción hacia el infrarrojo.

Absorción infrarroja por impurezas

Prácticamente todos los vidrios de óxidos contienen agua químicamente unida en forma de varios tipos de hidroxilo (Si-OH). La banda de absorción primaria debida a los enlaces Si-OH ocurre a 3673 cm^{-1} para la sílice vítrea (Figura 3.13a). Como se trata de una absorción de vibración, los armónicos ocurren a $\frac{\lambda}{2}$, $\frac{\lambda}{3}$, etc. Otras bandas debidas al hidroxilo surgen de la combinación de las frecuencias de Si-OH con vibraciones fundamentales de Si-O pero estas bandas de armónicos y combinaciones son relativamente débiles y no son de mucha importancia para las muestras delgadas.

Un trabajo reciente de Davis *et al.*^[96] indica que la banda de 3673 cm^{-1} que se encuentra en el espectro de la sílice vítrea debe deconvolucionarse en otras bandas más delgadas. Las bandas

a mayor frecuencia se atribuyen al hidroxilo, mientras que las bandas a frecuencias inferiores se atribuyen a la presencia de agua molecular disuelta. Casi toda el agua de las sílices vítreas comerciales se encuentra en forma de hidroxilo.



(a) Bandas en diferentes vidrios de silicatos. (b) Borde multifonon para diferentes tipos de vidrios.

Figura 3.13. Espectros de infrarrojo para algunos ejemplos de materiales. Imágenes basadas en Fuente: Shelby^[28]

Las bandas infrarrojas debidas a Al-OH o Ti-OH en vidrios de silicato no se han distinguido de las del Si-OH, pero causan un pequeño cambio en la posición de la banda máxima hacia frecuencias más bajas^[28].

Para absorción causada por impurezas, se ha encontrado que las moléculas de hidrógeno disueltas en los vidrios causan una banda de absorción infrarroja muy débil en los vidrios de silicato en la región de los $2.41\mu\text{m}$. Esta banda, que es relativamente simétrica y estrecha para una banda de infrarrojo en vidrios de silicato y varía solo ligeramente en su posición con la composición^[28]. El dióxido de carbono disuelto también causa una banda de absorción que se encuentra en los $4.26\mu\text{m}$ en vidrios de aluminosilicato con sodio y en vidrios de fluoruros de metales pesados. También se han informado bandas debido a especies de carbonato formadas por reacción de dióxido de carbono con óxido fundido.

Borde de absorción de multifonones

Este tipo de absorción es causado por las combinaciones de las vibraciones infrarrojas fundamentales entre los cationes y aniones que componen la estructura de vidrio. Son bandas de absorción extremadamente intensas que evitan la transformación de la luz en longitudes de onda más largas. La posición de este borde está controlada por la fuerza del enlace entre los átomos en el vidrio y la masa de esos átomos, en la figura 3.13b se muestra esta dependencia.

La eliminación del oxígeno, como en los vidrios de fluoruros de metales pesados y los vidrios calcogenuros (sulfuros, seleniuros y telurios), permite la formación de vidrios que transmiten más hacia el infrarrojo. Estos suelen ser semiconductores, lo que significa que tienen un espacio de banda menor que los encontrados para los vidrios de óxido. En la mayoría de los casos, estos vidrios son opacos en el visible, y la transmisión solo se mide a $> 1\mu\text{m}$. Las frecuencias de vibración

fundamentales para los enlaces de estas redes son mucho menores que las encontradas en los vidrios de óxido, por lo que bordes de infrarrojos se producen a longitudes de onda mucho más largas. Los vidrios de flúor generalmente tienen longitudes de onda de corte en el rango de 6 a 8 μm . La sustitución del flúor por cloro debilita los enlaces y aumenta la masa promedio provocando que el borde se vaya entre 12 y 14 μm . Los vidrios de galio y plomo son particularmente interesantes debido a su excelente transmisión infrarroja y su índice de refracción extremadamente alto.

3.4.2. Aplicación de FTIR

Se utilizó un espectrómetro Bruker-Alpha con un módulo de reflexión frontal. Se eligieron las muestras de acuerdo a la separación de los análisis anteriores. Se seleccionaron de dos a seis puntos de cada muestra, se tomó una fotografía con una cámara digital instalada y cubriendo la muestra con una tela negra se tomaron los espectros.



Figura 3.14. Imagen del espectroscopio de FTIR Bruker-Alpha con el módulo de reflexión de frente. Fuente: Manual de usuario

En modo reflectancia, se tomaron 16 escaneos en 20 segundos, con una resolución de 4cm^{-1} . Se guardó un espectro de 4000cm^{-1} hasta 400cm^{-1} .

3.4.3. Procesamiento de datos

El procesamiento de datos se llevó a cabo con el software *Origin 2015* con el cual se identificaron los picos de cada espectro. Hay cuatro métodos utilizados en Origin para detectar la línea de base automáticamente en los datos, pero particularmente se utilizó el método: definido por el usuario. También fue posible definir un valor de referencia constante o proporcionar puntos de referencia existentes a través de la hoja de datos. Originlab hace una deconvolución gaussiana.

Para la detección automática de línea base se realiza una segunda derivada para ceros. Para los ceros la curvatura κ de una curva se define como $\kappa = \frac{y''}{(1+y'^2)^{\frac{3}{2}}}$, y' y y'' son la primera y segunda derivada respectivamente. A continuación, todos los puntos de datos cuya segunda derivada se aproxima a 0 (por debajo de la tolerancia) se utilizan para hacer un ajuste polinómico de segundo orden.

3.4.4. Ionoluminiscencia (IBIL)

La ionoluminiscencia se puede definir como un fenómeno no térmico de emisión de luz inducido por irradiación de un haz de iones (IBIL por sus siglas en inglés *Ion Beam Induced Luminescence*). Como es posible hacer un análisis no invasivo en el aire, esta técnica se adapta a los requisitos para estudiar muestras arqueológicas y artísticas. Una gran ventaja es que se puede ejecutar en conjunto con cualquier otra técnica de IBA (por haz de iones) como PIXE y PIGE producidas por el acelerador de partículas Tandem Pelletron (ver sección 3.3.3).

Las señales luminiscentes logradas con IL están relacionados con los átomos emisores, concretamente a los niveles de energía de los electrones de valencia en la muestra. El análisis de los espectros de luminiscencia IR/VIS/UV puede correlacionarse con la interacción del haz de iones con las capas externas de electrones implicados en enlaces químicos y defectos estructurales de átomos de la muestra. Es decir, esta técnica es sensible al estado químico (valencia) y la simetría local del átomo emisor, especialmente al carácter covalente de los enlaces y la simetría espacial de las redes cristalinas analizadas si es el caso. Hay dos tipos de luminiscencia: intrínseca y extrínseca^[97]. La extrínseca se debe a la presencia de impurezas, por ejemplo podemos identificar la presencia de ciertos elementos, como metales de transición *d* (por ejemplo, Ti^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+}), iones con configuración 2s (por ejemplo, Tl^+ , Pb^{2+} , Sb^{3+}), elementos de tierras raras y actínidos^[97].

La emisión del material por sí solo se le conoce como luminiscencia intrínseca. Se trata de transiciones ópticas de estados excitados deslocalizados, es decir, la recombinación de electrones libres excitados en la banda de conducción con agujeros en la banda de valencia. También las transiciones ópticas que implican estados localizados recombinación de electrones-huecos atrapados en sitios defectuosos (vacantes, imperfecciones y distorsiones de los cristales, etc).

Es importante tener en cuenta que los iones utilizados para el análisis también pueden inducir cambios en las muestras irradiadas debido a la intensa ionización que puede romper enlaces moleculares, o por medio de interrupción nuclear, desplazando a los átomos enteros de sus sitios de red^[98].

Detección IBIL

El detector utilizado en el Tandem Pelletron del Instituto de Física es un CCD incluido en un espectroscopio de fibra óptica Ocean Optics. Este recoge la luz recibida del un espejo colimador o lentes colectores y convierte la señal óptica en una señal digital. Cada píxel en el detector CCD responde a la longitud de onda de la luz que lo golpea, creando una respuesta digital.

3.5. Métodos estadísticos: análisis de cúmulos

3.5.1. Tipos de Análisis de cúmulos

El análisis de cúmulos es un análisis estadístico que permite dividir los datos en grupos significativos o útiles. Existen diferentes características de este análisis que nos permite clasificarlo.

- **Jerárquico (o *anidado*) o Particionado (no anidado)** Cuando un conjunto de grupos está *anidado* significa que permitimos que los grupos formados tengan subgrupos. Estos subgrupos anidados en grupos forman una jerarquía que podríamos organizar en un árbol. Cada nodo (grupo) en el árbol (excepto por los nodos que forman las hojas) son la unión de sus hijos (subgrupos). Cuando no están anidados, este tipo de análisis es simplemente una partición de los datos en grupos cuya intersección es vacía (análisis **exclusivo**).

- **Exclusivo , Traslapado o Difuso** Un análisis del tipo **traslapado**, nos indica que un objeto puede estar simultáneamente en más de un grupo. En un grupo **difuso** cada objeto pertenece a todos los grupos pero con un peso diferente que puede ir de 0 (no pertenece al grupo) hasta 1 (pertenece completamente al grupo). Particularmente la suma de todos los pesos de un objeto debe dar 1.
- **Completo o Parcial** Un análisis completo asigna a cada objeto a un grupo mientras que uno parcial, no (por ejemplo si un objeto no pertenece a un grupo bien definido).

3.5.2. Tipos de cúmulos (grupos)

- **Bien separados.** Cada objeto en este grupo es más cercano a cada miembro del grupo que de otros objetos. La medida se puede fijar.
- Basados en **prototipos.** cada objeto en este grupo es más cercano al prototipo que define al grupo que al resto de los objetos.
- Basados en **propiedades del gráfico.** Si los datos están representados en un gráfico donde los objetos son nodos y las líneas que los unen son conexiones. se pueden separar a los grupos que estén unidos entre ellos y no a los demás.
- Basados en **densidad.** Se define por áreas de alta densidad rodeadas de baja densidad.
- Que comparten una propiedad. También llamado grupo **conceptual**, todos los miembros comparten una propiedad.

El análisis de Clustering Jerárquico Aglomerado es conveniente para el análisis y se puede desplegar gráficamente en un diagrama de tipo árbol llamado dendograma, que muestra las relaciones entre grupos y subgrupos y el orden en el que los grupos se fueron uniendo o separando.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos en las tres etapas, análisis global, elemental y complementario. En la sección de análisis elemental se hace una comparación entre los métodos utilizados: PIXE-PIGE y XRF. En la siguiente sección se describe el procedimiento para la separación de tipos de vidrio y en la última sección se obtienen datos específicos de la colección de la ex hacienda San Pedro Cholul.

4.1. Análisis global

4.1.1. Imagen infrarroja de Falso color

Como se explicó en la metodología, se obtuvo el valor promedio de la saturación $S[\%]$, el matiz $H[^\circ]$ y el brillo $B[\%]$ de las imágenes de luz visible y de falso color. La diferencia entre las coordenadas del brillo entre falso color y visible es cero en todos los casos excepto en los vidrios v03s1, v03s2, v03s3, v03s4, que son los vidrios azules. Esto último se debe a que este material absorbe más radiación en el intervalo de 760 nm. Otros casos en los que el vidrio es traslúcido pero con un ligero matiz (celeste-cian o celeste) es decir v07s1-4, v08s1-3 y 13s4 hay una diferencia de 1%. Como el análisis de falso color fue por luz transmitida, el matiz y la saturación pueden verse afectados por el grosor de la muestra y no solo con su composición. Como las muestras provienen de diferentes botella, cada muestra tiene un grosor diferente, así que decidimos priorizar la información de la coordenada del matiz. Con cada par de coordenadas polares ($S[\%]$, $H[^\circ]$) se calcularon diferentes parámetros comparativos entre los valores de la imagen en visible y la de falso color (pendiente, distancia en el plano, contraste y diferencia de saturación y de matiz) para analizar los grupos verdes, azules y rojos-naranjas. Todos los parámetros excepto diferencia de matiz y pendiente dan poca información acerca de los vidrios.

Se identificaron en el visible los siguientes matices: verde, verde-amarillo, celeste, rojo-rosa, rojo, rosa, magenta, amarillo-verde, cien, amarillo, rojo-naranja, naranja-amarillo, celeste-cian, celeste-azul. Los vidrios cuyo valor de saturación fueron menores a 7% los consideramos acromáticos y no se tomaron en cuenta (estos son vidrios transparentes) para el siguiente análisis, por ejemplo los vidrios v07s1-4 y v08s1. Utilizando la variable del matiz, se hizo un análisis de cúmulos con pesos ponderados y se dividió la colección por color en los siguientes grupos: azules, verdes, naranjas-rojos y transparentes (ver figura 4.1).

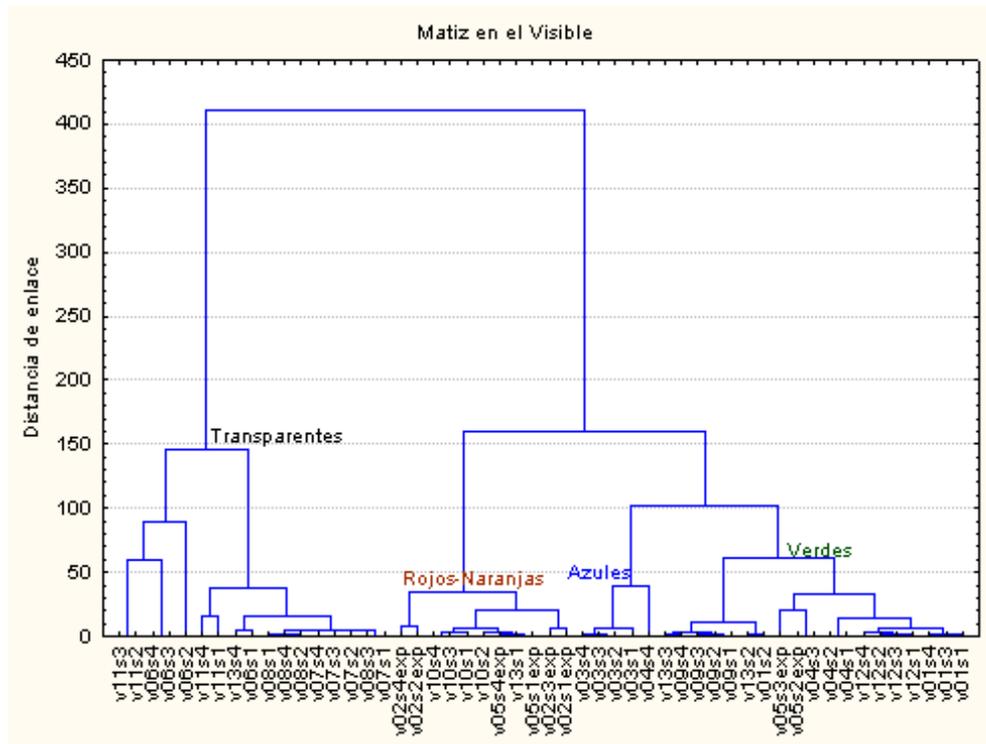


Figura 4.1. Dendrograma del análisis de cúmulos del matiz en el visible.

A continuación se presentan en las figuras 4.2, 4.3 y 4.4, las gráficas polares de la diferencia entre los valores de saturación y matiz entre las imágenes de visible y falso color. Comparando las pendientes y longitudes de estas líneas se llegó a la conclusión de que una clasificación por matiz no es suficiente. De hecho, se puede observar el caso del vidrio v05 (de los set 1, 2, 3 y 4) en la figura 4.2, visualmente presenta el mismo matiz pero su pendiente es completamente diferente. Este primer análisis nos permite un rápido acercamiento a una posible separación de tipo de vidrio.

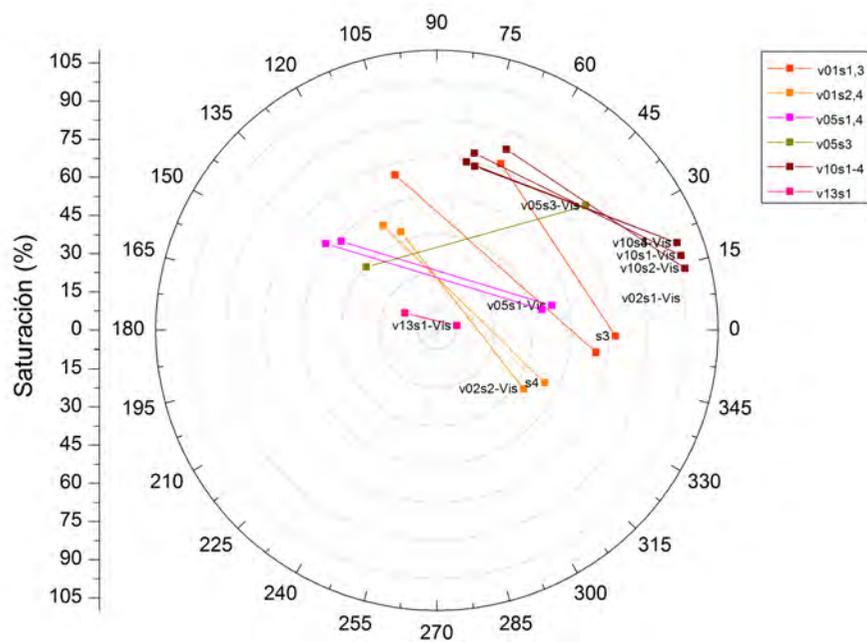


Figura 4.2. Diferencia entre los valores de visible y falso color de los vidrios rojo-naranjas.

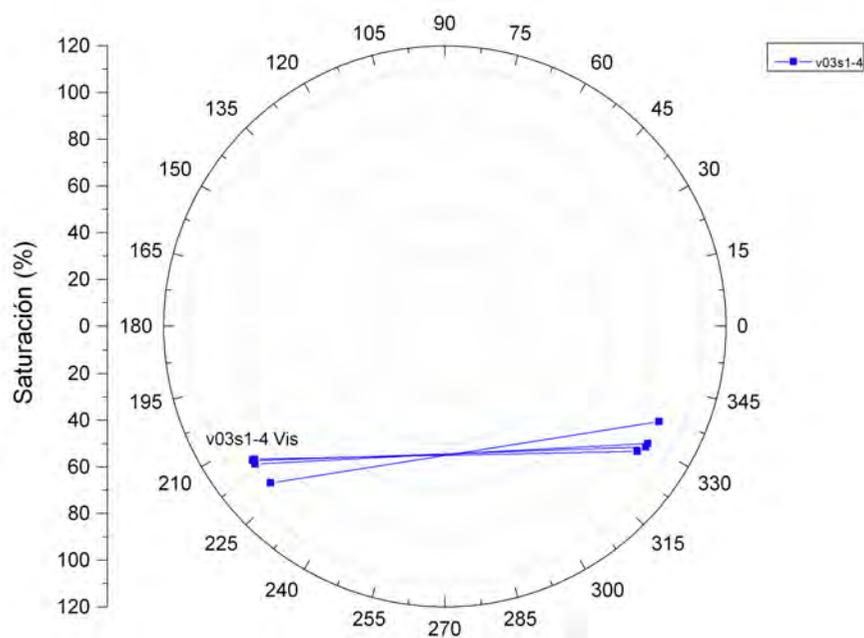


Figura 4.3. Diferencia entre los valores de visible y falso color de los vidrios azules.

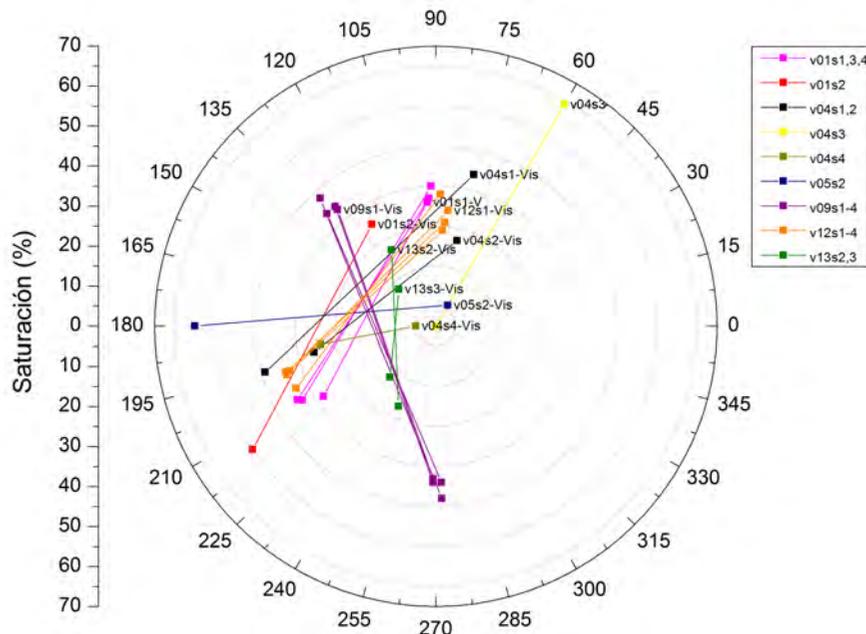


Figura 4.4. Diferencia entre los valores de visible y falso color de los vidrios verdes.

Los resultados del procesamiento de las imágenes infrarrojas de falso color (FC) se presentan en el cuadro 4.1. Se pueden observar el matiz y saturación de las fotografías tomadas a las 52 muestras. Aunque todos los vidrios presentan matiz, los vidrios con valores de saturación menores al 5% se consideran acromáticos es decir, sin color, por lo que se espera no encontrar ningún óxido cromóforo o decolorante en la composición. En caso contrario, los vidrios cuya concentración es igual o mayor al 5% e igual o menor que el 22% tienen un nivel de translucidez alto, pero sí se espera encontrar cromóforos en sus composición. Es importante mencionar que la saturación depende del grosor de la muestra porque las fotografías se tomaron con luz transmitida.

Finalmente, en la última columna se tienen los matices con los que se describen las muestras el primer reporte arqueológico. Los nombres de los matices en las recetas (y en el reporte arqueológico) son los nombres coloquiales. Por ejemplo, los vidrios v02s1-4 tiene un matiz entre rosa y rojo, pero en la literatura se le llama vidrio color ámbar (ver sección 2.2.3.4). Por esta razón es importante tener este dato para poder hacer las comparaciones al final. Esta información será utilizada para la identificación de los diferentes tipos de vidrio más adelante en la sección 4.4.

Cuadro 4.1. Imagen infrarroja de Falso color

Muestra	Saturación (%)	Matiz (°)	Matiz (Convención)	Matiz (Reporte arq. I)
v01s1	31	94	Verde-Amarillo	Verde olivo
v01s2	30	122	Verde	Verde olivo
v01s3	32	93	Verde-Amarillo	Verde olivo
v01s4	35	92	Verde-Amarillo	Verde olivo
v02s1*	63	352	Rosa-Rojo	Ámbar oscuro
v02s2*	41	326	Rosa	Ámbar oscuro
v02s3*	70	358	Rojo	Ámbar oscuro
v02s4*	47	334	Rosa	Ámbar oscuro
v03s1	100	222	Celeste-Azul	Azul cobalto
v03s2	100	216	Celeste	Azul cobalto
v03s3	100	216	Celeste	Azul cobalto
v03s4	99	215	Celeste	Azul cobalto
v04s1	39	76	Amarillo-Verde	Verde olivo
v04s2	22	76	Amarillo-Verde	Verde olivo
v04s3	64	60	Amarillo	Verde olivo
v04s4	5	180	Cian	Verde olivo
v05s1*	46	12	Rojo-Naranja	Verde oscuro
v05s2*	6	60	Amarillo	Verde oscuro
v05s3*	76	40	Naranja-Amarillo	Verde oscuro
v05s4*	42	11	Rojo-Naranja	Verde oscuro
v06s1	2	220	Celeste-Azul	Transparente
v06s2	0	0	Rojo	Transparente
v06s3	1	60	Amarillo	Transparente
v06s4	1	60	Amarillo	Transparente
v07s1	4	204	Celeste	Transparente
v07s2	7	200	Celeste-Cian	Transparente
v07s3	7	200	Celeste-Cian	Transparente
v07s4	7	200	Celeste-Cian	Transparente
v08s1	7	198	Celeste-Cian	Transparente
v08s2	2	200	Celeste-Cian	Transparente
v08s3	4	204	Celeste	Transparente
v08s4	2	200	Celeste-Cian	Transparente
v09s1	38	130	Verde	Verde
v09s2	39	130	Verde	Verde
v09s3	43	132	Verde	Verde
v09s4	39	134	Verde	Verde
v10s1	100	17	Rojo-Naranja	Ámbar
v10s2	100	14	Rojo-Naranja	Ámbar
v10s3	100	20	Rojo-Naranja	Ámbar
v10s4	100	20	Rojo-Naranja	Ámbar
v11s1	3	165	Cian-Verde	Aguamarina
v11s2	4	120	Verde	Aguamarina
v11s3	3	120	Verde	Aguamarina
v11s4	4	180	Cian	Aguamarina
v12s1	29	84	Verde-Amarillo	Verde olivo
v12s2	24	86	Verde-Amarillo	Verde olivo
v12s3	26	85	Verde-Amarillo	Verde olivo
v12s4	33	88	Verde-Amarillo	Verde olivo
v13s1	8	12	Rojo-Naranja	Rosa
v13s2	22	120	Verde	Verde
v13s3	13	135	Verde	Transparente
v13s4	4	216	Celeste	Verde

*estas fotografías fueron sobrepuestas

4.1.2. Microscopía estereoscópica

Las fotografías con el microscopio estereoscópico se tomaron con el objetivo de observar zonas con características particulares para un análisis posterior más profundo. Muchas de estas características se mencionan en la literatura: estrías, iridiscencia, sarro; superficie rayada, agrietada, rugosa, sucia corroída o lisa; y marcas de molde y burbujas. En la figura 4.5 se muestra un ejemplo de cada característica.

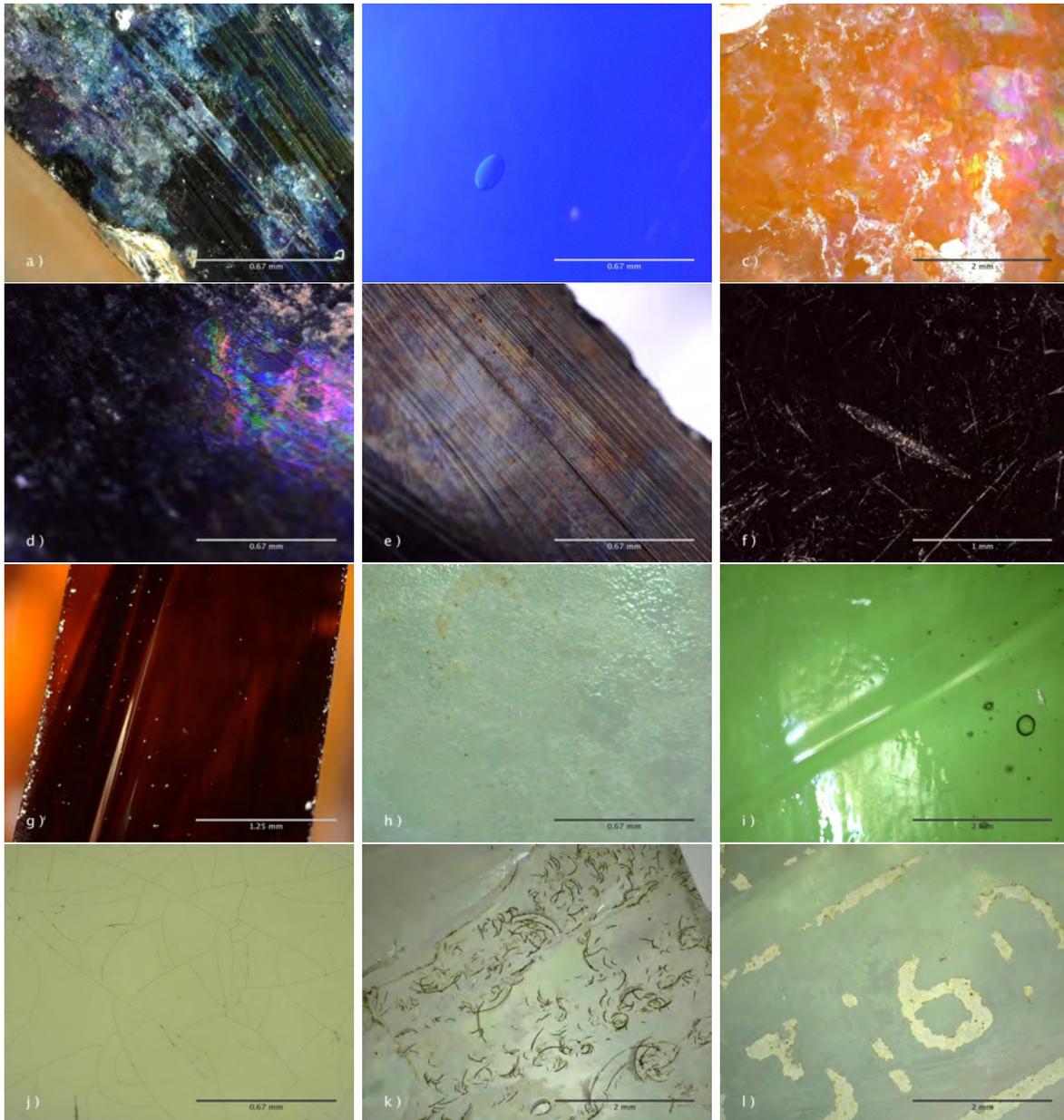


Figura 4.5. a) Estrías, iridiscencia y sarro. b) Superficie lisa con burbujas. c) Iridiscencia y sarro. d) Iridiscencia. e) Superficie rugosa con estrías. f) Superficie rayada y corroída. g) Superficie lisa con estrías. h) Superficie rugosa y sucia. i) Marca de molde y burbujas. j) Superficie agrietada. k) Marcas redondeadas y de molde. l) Pintura blanca.

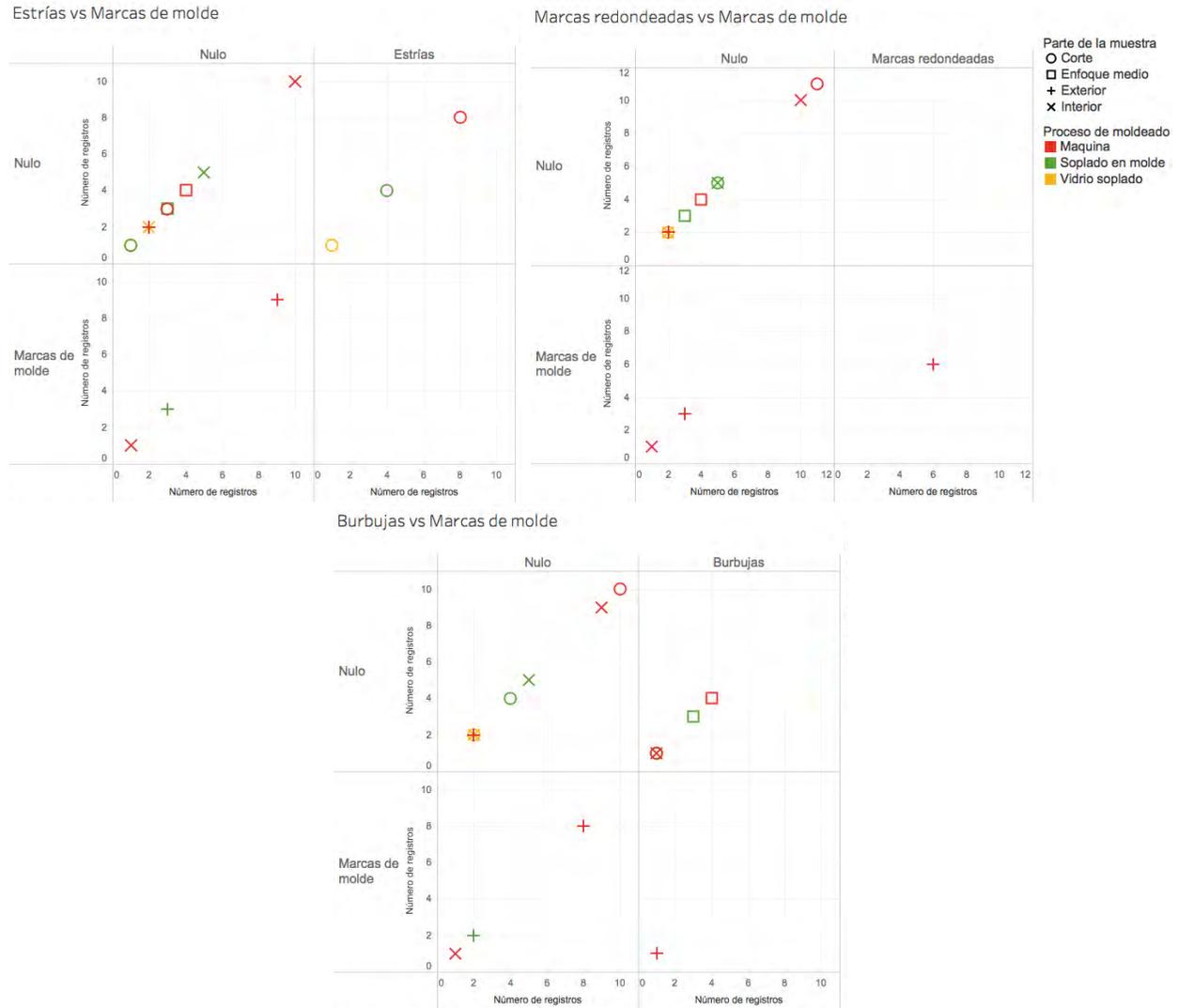


Figura 4.6. Gráficas de marcas de molde vs burbujas, estrías y marcas redondeadas. En color a la derecha se muestra el proceso de moldeo y con diferentes iconos la parte de la muestra.

En el primer reporte arqueológico se habla del proceso de moldeo más probable para cada contenedor. Para finales del siglo XIX y principios del siglo XX los procesos más comunes fueron: soplado, soplado en molde o en máquina. Es posible distinguir los dos últimos procesos por las marcas de molde^[45] (figura 4.5 i) y k).

De todas las marcas que se caracterizaron existen tres tipos que podrían estar asociadas a diferentes tipos de manufactura. Las estrías halladas en los cortes podrían ser causadas por el estiramiento del vidrio líquido, por soplado directo o en molde. La existencia de burbujas que se suele asociar a métodos más antiguos de fabricación, pues a partir del siglo XIX se empezaron a usar diferentes tipos de refinadores para disminuir el número y tamaño de estas. Y finalmente se encontró cierta relación entre las marcas redondeadas y las marcas de molde. En las gráfica de la figura 4.6 se hace una comparación entre la existencia de las marcas de molde encontradas contra la existencia de burbujas (fig. 4.5 b) e i)), estrías (fig. 4.5 a), e) y g)) y marcas redondeadas (fig. 4.5 k)). Podemos observar que la mayoría de las muestras con marcas de molde aparecen en el



Figura 4.7. Otras características registradas por microscopía espectroscópica.

exterior (cruces rojas y verdes, cuadrantes inferiores) aunque hay un caso de marcas de molde al interior de la muestra (cruz roja, cuadrantes terceros). En la primera gráfica se puede observar que las seis piezas donde se encontraron marcas redondeadas tienen marcas de molde (cruz roja, cuarto cuadrante). Generalmente estas marcas redondeadas se encontraron en los bordes elevados por lo que esta forma particular de marca se podría asociar al proceso de moldeado. Lo contrario ocurre con las estrías, estas solo se observan en los cortes de las muestras (círculos) y no se encontraron estrías donde se encontraron marcas de molde (segunda gráfica, cuarto cuadrante). Por último, podemos ver en la tercera gráfica que solo hay un caso en el que se encontraron burbujas y marcas de molde (cruz roja, cuarto cuadrante), en todos los demás casos (primer cuadrante) no hay marcas de molde.

Otras características analizadas se muestran en la figura 4.7. Podemos observar en colores en que parte de la muestra se tomó la fotografía. Solo se encontraron tres tipos de vidrio con superficie agrietada. En todas las muestras se encontró algún signo de deterioro como corrosión, sarro o iridiscencia. También se encontraron muchas muestras con residuos en la superficie que no pudieron ser lavados. A partir de estos resultados se realizaron las tomas de espectros con las técnicas de análisis elemental, por ejemplo tratando, siempre y cuando la técnica lo permitiera, tomar muestras de secciones con superficie lisa. De acuerdo a la figura 4.7 se encontraron superficies lisas al interior, exterior y corte indistintamente.

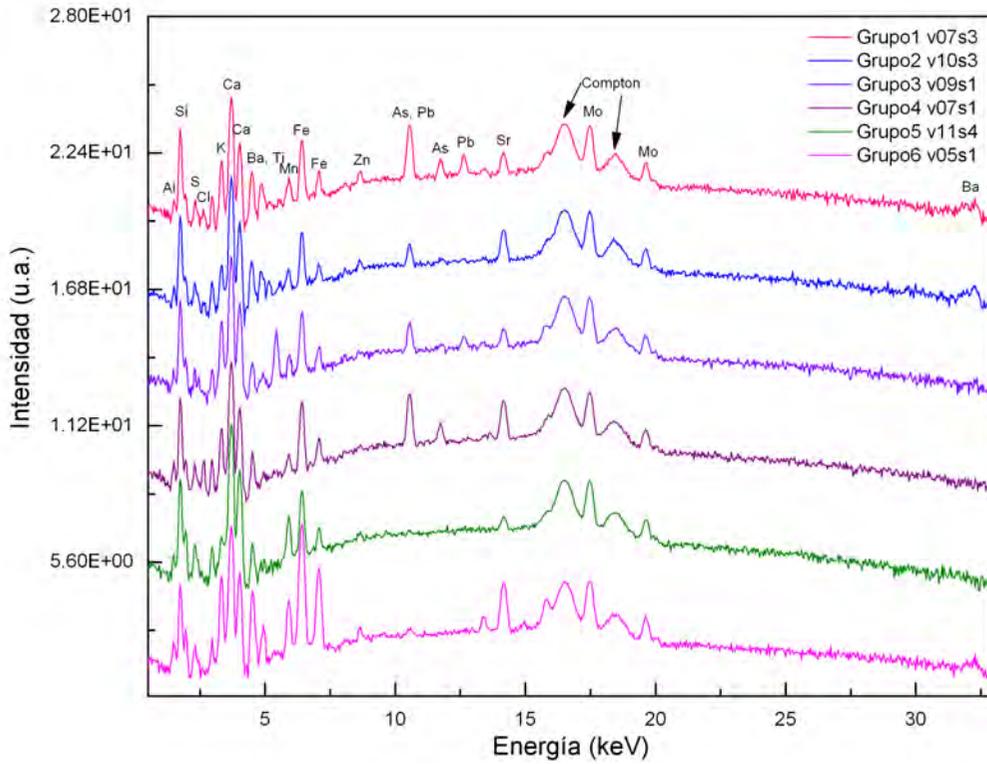
Una vez caracterizadas las zonas con presencia de sales, iridiscencia o texturas lisas y rugosas se eligieron entre 3 y 7 puntos de análisis para fluorescencia de rayos X (XRF) y se procuró tomar espectros de puntos con superficie lisa en las técnicas con haz de iones. Los resultados de las técnicas de análisis elemental se presentan a continuación.

4.2. Análisis elemental: XRF, PIXE y PIGE

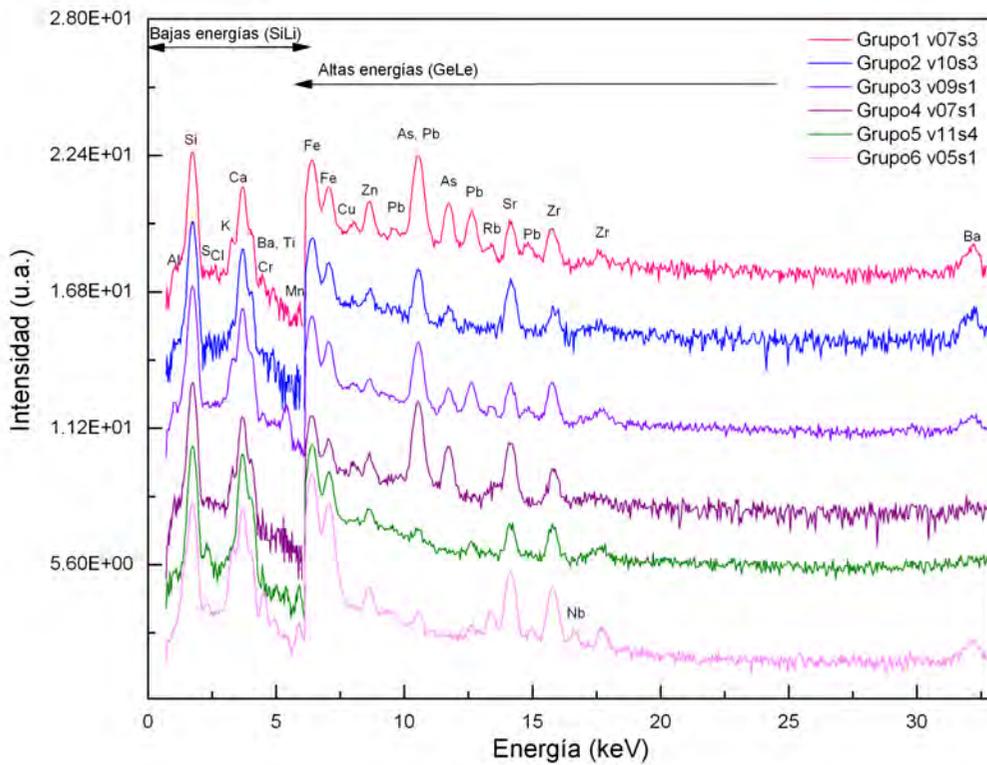
A partir del análisis global realizado con falso color y microscopía estereoscópica se realizó la caracterización elemental con las técnicas fluorescencia de rayos X (XRF), espectroscopía por emisión de rayos X inducidos por partículas (PIXE) y espectroscopía por emisión de rayos gama

inducidos por partículas (PIGE). En las figuras 4.8a, 4.8b, 4.10, respectivamente podemos observar algunos ejemplos de espectros. Para las dos primeras técnicas se muestra un ejemplo de espectro por grupo (cuadro 3.3 para XRF y cuadro 3.6 para PIXE). Para la técnica PIGE se muestra el espectro de la muestra v07s1 a modo de ejemplo. A continuación se discutirá lo observado con cada espectroscopía.

La mayoría de los elementos registrados en la literatura fueron identificados por espectroscopía XRF (figura 4.8a), aunque existieron dos inconvenientes. Primero, debido a la superposición de las líneas K y L de algunos elementos como el bario y titanio, o arsénico y plomo, el error al calcular las intensidades relativas fue grande. Esto se solucionó tomando la razón entre $K\alpha/K\beta$ de muestras o referencias que no tuvieran este traslape (ver la sección 3.3.2.2 de la metodología).



(a) Espectros de fluorescencia de rayos X (XRF).



(b) Espectros de emisión de rayos X inducidos por partículas (PIXE).

Figura 4.8. Comparación entre los espectros de las técnicas de análisis elemental. En ambas gráficas se muestra un ejemplo de cada grupo. Se muestran los espectros para las mismas muestras.

En el espectro de la figura 4.8a podemos observar los picos del efecto Rayleigh, es decir los del molibdeno de tubos de rayos X, estos se encuentran en las energías 2.26, 2.27, 17.48 y 19.61 keV, aunque los de bajas energías no sobresalen en el espectro. También se puede observar una banda ancha precediendo a los picos de los picos intensos del molibdeno, estas bandas con el efecto Compton y están alrededor de los 16.5 y 18.5 keV. Estos dos efectos se encuentran en una zona donde podrían aparecer elementos como Zr (con picos en 15.77 y el 17.07 keV) y Nb (con picos en 16.61 y 18.62 keV), elementos comunes en los vidrios.

En la figura 4.8b podemos observar cada uno de los espectros de PIXE de las mismas muestras que se presentan para XRF en la figura 4.8a. Es importante mencionar que el tiempo requerido para obtener un espectro con suficientes cuentas para PIXE es de 5 minutos, pero con este tiempo de adquisición el espectro de PIGE no cuenta con estadística suficiente y el error es muy grande. Por esta razón el tiempo de adquisición fue de 15 minutos.

En la figura 4.9 podemos observar el espectro del vidrio v07s3 del grupo 1 con un tiempo de adquisición de 5 minutos y otro de 15. En general todos los picos se definieron con un mayor tiempo de adquisición. En específico los picos del cromo y rubidio, que en el caso de los 5 minutos podrían parecer ruido y no fueron considerados por el software GUPIX en el análisis, se formaron mucho mejor y tuvieron un error menor. En el caso del bario, se obtuvieron concentraciones que tuvieron un error muy grande en el caso anterior debido a que no había suficiente registro en la intensidad por lo que el límite de detección era muy alto.

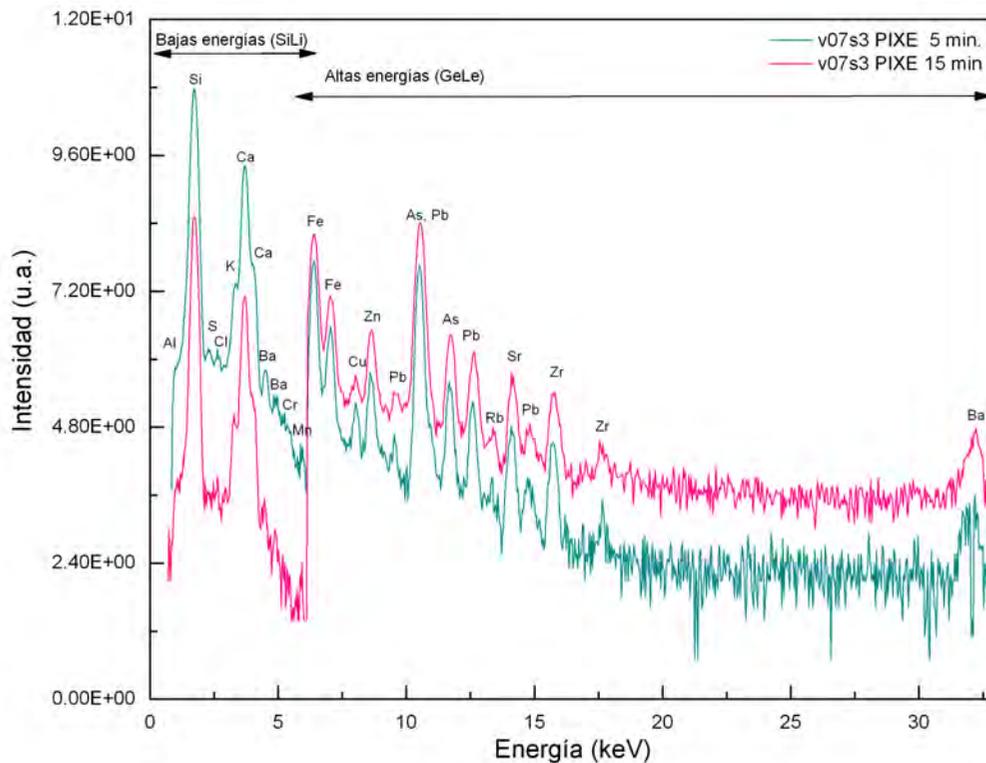


Figura 4.9. Comparación entre dos espectros de la técnica PIXE con 5 minutos y 15 minutos del vidrio v07s3.

Ya que la técnica de PIXE-PIGE es costosa en tiempo y energía, se seleccionaron muestras representativas con las técnicas de falso color y XRF, separando los diferentes tipos de vidrios o muestras que vinieran de la misma botella. Esto se explica en la sección 4.4. En el caso de PIXE,

para el análisis de datos se utilizaron también 6 grupos basados en la presencia de bario, arsénico y plomo (anteriormente mencionados). En estos casos los vidrios se mantuvieron en el mismo grupo pero en vidrios como v03s1, v03s2, v03s3 y v03s4, no parecían tener plomo en los espectros de XRF pero cambiaron de grupo al ser analizados con PIXE. En comparación con los espectros de XRF, los elementos Ba, As y Pb se encontraron como elementos menores en la mayoría de las muestras. Además se identificaron nuevos elementos como zirconio, niobio y antimonio que en el caso de XRF se traslapaban con el efecto Compton y los picos del molibdeno.

Finalmente para detectar elementos ligeros como el sodio y el flúor, se tomaron espectros de emisión de rayos gamma. En la figura 4.10 se muestra un espectro de PIGE del vidrio v07s3, podemos observar los gammas emitidos por el flúor y el pico del sodio. Utilizando referencias se calcularon las concentraciones que se presentan más adelante.

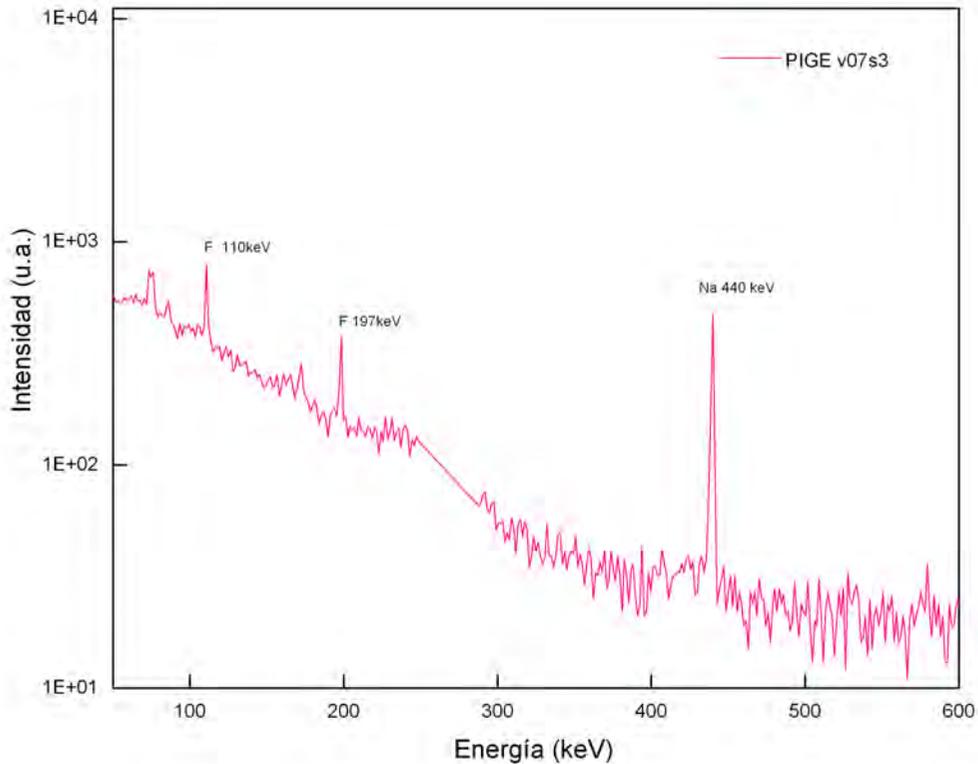


Figura 4.10. Espectro de emisión gamma inducida por partículas (PIGE) del vidrio 07s3.

Ambas técnicas resultaron ser útiles, por un lado XRF permitió la toma de espectros de diferentes puntos en cada muestra, de forma rápida y sencilla. Y PIXE-PIGE nos permitió hacer una cuantificación de las concentraciones. En la figura 4.11 podemos observar la comparación entre las secciones eficaces de PIXE y XRF. De acuerdo a Ruvalcaba Sil^[100] los elementos ligeros son más fáciles de excitar con PIXE, mientras que XRF es más adecuada para elementos más pesados. Por lo que ambas técnicas dan lugar a informaciones complementarias e incluso es posible obtener resultados similares en cuanto a límites de detección y sensibilidades para ambos métodos. Otra diferencia entre la técnica es la profundidad de análisis, la profundidad es mayor con XRF que con PIXE. Esto por supuesto depende de las características del material estudiado.

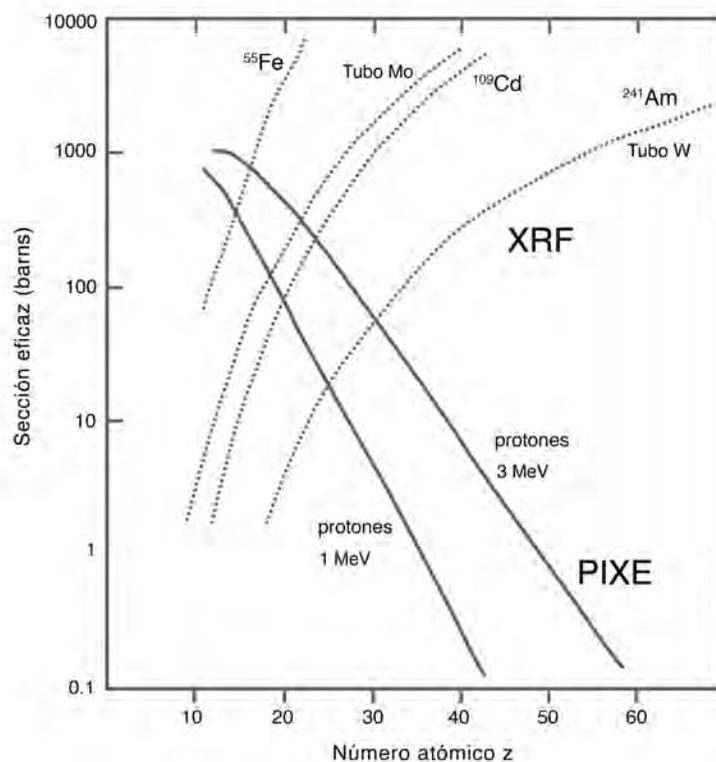


Figura 4.11. Comparación entre la secciones eficaces de XRF y PIXE. Fuente: Ruvalcaba Sil^[100]

Composición elemental

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de las dos técnicas anteriores. En primer lugar la versatilidad y facilidad de uso de la técnica XRF nos permitió tomar diferentes espectros en diferentes puntos de la muestra, previamente revisados con microscopía óptica. En el cuadro 4.2 se incluye la parte del contenedor original, es decir si el fragmento perteneció al cuerpo, cuello, base, hombro o boquilla, todos estos datos estaban incluidos en el reporte arqueológico. Por último, se incluye el lugar del punto donde se tomó la muestra (parte cóncava-interior, parte convexa-exterior o los bordes rotos-fractura) y algunas características de su estado.

Para obtener proporciones entre los elementos se normalizaron todas las intensidades respecto al silicio. Este elemento varió estadísticamente en menos de un 6 % en todos los casos. Para cada espectro se tomó la suma de las intensidades y se consideró el 100 %. Para cada elemento se obtuvo el porcentaje relativo al total. De los 3 a 7 puntos que se tomaron por cada muestra el promedio de los elementos que representaban más del 1 % del total tuvieron un 15 % de desviación estándar respecto al promedio, con lo que podremos considerar las muestras como homogéneas. Para picos con intensidades <1 % la desviación estándar fue de entre el 15 % y el 62 %.

Cuadro 4.2. Composición elemental y características del punto de análisis.

Muestra(s)	Parte del contenedor	Lugar del punto	Apariencia de la superficie	Elementos detectados
v01s1, v01s3, v01s4	cuerpo	fractura, exterior e interior	sana brillante	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn Zr As Cr
v01s2	cuerpo	exterior, interior	sana brillante	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn Zr As
v02s1	cuerpo	exterior, interior	sana brillante	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn Zr As
v02s2	base/cuerpo	fractura, exterior, interior	-	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn Zr As
v02s3	hombro	exterior, interior	-	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn Zr As Pb*
v02s4	cuello	fractura, exterior, interior	-	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn Zr As Pb*
v03s1, v03s2	cuerpo	interior	sana brillante	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Mn* As PbCoNi
		exterior	sana brillante	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn As PbCoNi
v03s3, v03s4	cuerpo	interior	sana opaca	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn As PbCoNi
		exterior	sana brillante	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn* As PbCoNi
v04s1	base	interior	iridiscencia	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn Zr As Pb* Cl
		exterior	iridiscencia	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn Zr As Cl
v04s2	cuerpo	interior	iridiscencia	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn Zr As Pb* Cl
		exterior	sana opaca	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn Zr As Cl
v04s3	boquilla	exterior	iridiscencia y sarro	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn Zr PbBaCl
v04s4	cuerpo	exterior, interior	iridiscencia y sarro	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn Zr As
v05s1, v05s4	base/cuerpo	fractura, exterior	-	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn Zr As Ba
v05s2	cuerpo	fractura, exterior, interior	-	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn As Pb Cl
v05s3	cuerpo	exterior	c/sarro	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn Zr As PbBaCr*
		interior	sana opaca	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn Zr As PbBa
v06s1, v06s2	cuerpo	fractura, exterior, interior	-	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti As PbBa
v06s3, v06s4	cuerpo	fractura, exterior	sana opaca	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti* As Pb
		interior	iridiscencia baja	Si CaAl K Fe CuZn RbSr As Pb
v07s1	hombro/ cuerpo	exterior c/marca de molde, interior	c/sarro	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn As Pb
v07s2, v07s3, v07s4	cuerpo	fractura, exterior c/marca de molde, interior	-	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn Zr As PbBa
v08s1	cuerpo/base	exterior, fractura	-	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn As PbBa
v08s2	base	fractura, exterior, interior	-	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn As Pb
v08s3	cuerpo	exterior, interior	-	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn As Pb
v08s4	hombro	exterior, interior	-	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn As Pb
v08s2, v08s3, v08s4	cuerpo, base, hombro	exterior c/pintura blanca	sana opaca	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn Zr As Pb
v09s1	base	exterior, interior	-	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn*Zr As Pb Cr
v09s3	hombro†	exterior, interior	sana brillante	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Zr As Pb Cr
v09s2, v09s4	cuerpo	fractura, interior	sana opaca	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Zr As Pb Cr
		exterior	sana opaca	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn*Zr As Pb Cr
v10s1, v10s2, v10s3, v10s4	cuerpo	fractura, exterior, interior	sana brillante	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn As PbBa
v11s1, v11s2, v11s3, v11s4	cuerpo/base	fractura, interior	sana brillante	Si CaAl K Fe CuZn Sr Ti Mn Pb
		exterior	c/sarro	Si CaAl K Fe CuZn Sr Ti Mn Pb Cl*
v12s1, v12s2, v12s3, v12s4	cuello	exterior, interior	sana brillante	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn As Pb
v13s1	cuerpo/base	exterior	sana brillante	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti As PbBaSe
		interior	iridiscencia media	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn* As PbBaSe
v13s2	cuerpo	exterior c/marca de molde, interior	iridiscencia media	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn Zr As PbBa
		fractura	sana brillante	Si CaAl Fe CuZn RbSr Ti Zr As PbBa
v13s3	base	exterior c/marca de molde	alterada	Si CaAl K*Fe CuZn RbSr Ti Mn*Zr As PbBa
		interior c/marca de molde	alterada	Si CaAl K*Fe CuZn RbSr Ti Zr As PbBa
v13s4	cuerpo/base	fractura, exterior c/marca de molde, interior	alterada	Si CaAl K Fe CuZn RbSr Ti Mn As PbBa

†cuerpo u hombro

* intensidades relativas bajas, problemas de superposición de líneas o límites de detección altos

La técnica de PIXE-PIGE es una poderosa herramienta que nos permitió obtener las concentraciones de los elementos encontrados. En el cuadro 4.3 se muestran las concentraciones de los elementos mayoritarios, y en los cuadros 4.4 y 4.5 los elementos minoritarios y traza. Para el óxido

de sodio y el flúor el error que se tomó fue la desviación estándar porcentual del promedio de las mediciones de las referencias. Para los elementos sin plomo el vidrio NIST 1411 tuvo un error del 19 % para el flúor y 15 % para el sodio, para las muestras con plomo la referencia de obsidiana NIST 278 tuvo una desviación estándar porcentual de del 14 % para el sodio y del 20 % para el flúor.

Las concentraciones para los demás elementos tienen un error promedio porcentual de 10 % en elementos traza y del 5 % en elementos mayoritarios^[101]. Como el tiempo de exposición fue de 15 minutos, fue necesario separar las muestras que fueran del mismo tipo de vidrio, esto se explica en la sección 4.4, por esto se incluye una columna de número de vidrio.

Cuadro 4.3. Concentraciones de óxidos de elementos mayoritarios

Muestra	Parte del contenedor	Matiz	Número de vidrio	Na ₂ O wt %	Al ₂ O ₃ wt %	SiO ₂ wt %	CaO wt %	K ₂ O wt %	FeO wt %	MgO wt %	MnO $\mu\text{g/g}$
v01s1	cuerpo	Verde olivo	v01	3.02	8.99	66.26	16.82	2.59	1.34	-	2091
v01s2	cuerpo	Verde olivo	v02	3.90	6.42	68.28	15.66	2.33	1.91	0.41	1375
v02s1	cuerpo	Ámbar oscuro	v03cp	6.07	2.44	80.38	9.61	0.34	0.42	-	707
v02s2	base/cuerpo	Ámbar oscuro	v03bs	18.42	2.21	68.94	8.58	0.34	0.40	0.15	719
v02s3	hombro	Ámbar oscuro	v03hm	9.84	2.50	77.00	9.11	0.24	0.46	-	725
v02s4	cuello	Ámbar oscuro	v03cll	6.39	2.72	78.94	10.44	0.46	0.46	-	855
v03s1	cuerpo	Azul cobalto	v04	17.88	3.21	72.36	3.28	1.51	0.05	0.96	28
v03s2	cuerpo c/marca	Azul cobalto	v04mr	6.60	3.70	82.79	3.91	1.88	0.04	0.56	42
v03s3	cuerpo	Azul cobalto	v05	10.57	3.04	74.39	10.75	0.41	0.26	-	104
v03s4	cuerpo	Azul cobalto	v05	9.40	3.47	73.99	10.09	0.29	0.25	1.27	123
v04s1	base	Verde olivo	v06bs	9.80	4.83	62.07	15.84	1.13	1.58	2.84	748
v04s2	cuerpo	Verde olivo	v06cp	3.78	4.94	67.11	16.71	1.24	1.73	3.06	920
v04s3	boquilla	Verde olivo	v06bq	3.22	5.36	63.73	19.79	1.38	1.96	1.49	1.05 wt %
v05s1	base	Verde oscuro	v07bs	6.36	8.46	57.78	17.43	2.77	3.82	0.79	1978
v05s2	cuerpo	Negro	v08	2.28	8.59	61.28	18.64	1.10	2.83	2.25	1.49 wt %
v05s3	cuerpo	Negro	v09	6.41	4.15	61.35	17.36	1.30	3.55	2.97	9882
v05s4	cuerpo/base	Verde oscuro	v07cp	4.04	8.80	60.18	16.76	2.76	3.70	1.44	2379
v06s1	cuerpo	Transparente	v10cp	17.01	1.76	71.66	7.75	0.16	0.07	0.32	73
v06s2	cuerpo/base	Transparente	v10bs	11.17	1.39	76.54	8.89	0.18	0.08	0.17	139
v06s3	cuerpo	Transparente	v11	27.10	1.33	63.82	6.99	0.13	0.04	0.11	12
v07s1	hombro	Transparente	v12	8.67	2.72	77.32	8.79	0.71	0.12	1.01	147
v07s3	cuerpo	Transparente	v13	16.50	2.02	70.37	7.44	0.63	0.20	1.68	317
v08s1	cuerpo	Transparente	v14	21.07	1.30	66.70	8.31	0.32	0.12	0.72	155
v08s2	base	Transparente	v15bs	25.68	1.87	63.56	7.08	0.24	0.07	0.29	46
v08s3	cuerpo	Transparente	v15cp	13.54	1.26	74.16	9.41	0.26	0.16	-	110
v08s4	hombro	Transparente	v15hm	12.77	3.35	73.66	8.83	0.20	0.22	-	75
v09s1	base	Verde	v16bs	17.13	2.75	66.33	11.62	1.05	0.18	0.19	127
v09s3	cuerpo	Verde	v16cp	6.76	3.51	74.85	13.13	1.16	0.17	-	121
v09s4	hombro*	Verde	v16hm	13.27	3.18	69.67	12.05	1.02	0.17	-	141
v10s3	cuerpo	Ámbar	v17	24.21	1.33	63.63	8.87	0.17	0.12	0.62	275
v11s4	cuerpo/base	Transp. aqua	v18	14.33	1.37	64.16	18.51	0.13	0.19	-	801
v12s3	cuello	Verde olivo	v19	4.27	6.44	66.82	15.08	2.15	1.86	2.24	5233
v13s1	cuerpo/base	Transp. rosa	v20	9.61	1.85	75.33	10.07	0.09	0.12	1.38	68
v13s2	cuerpo	Transp. verde	v21	32.40	1.42	58.26	5.53	0.17	0.09	1.03	58
v13s3	base	Transparente	v22	5.72	0.93	82.44	8.41	0.13	0.02	0.77	56
v13s4	cuerpo/base	Transp. verde	v23	6.38	1.93	82.72	7.45	0.15	0.13	-	129

*posible parte del contenedor

Cuadro 4.4. Concentraciones de elementos traza: óxidos de metales de transición.

Número de vidrio	TiO ₂ μg/g	Cr ₂ O ₃ μg/g	CoO μg/g	NiO μg/g	CuO μg/g	ZnO μg/g	ZrO ₂ μg/g	Nb ₂ O ₅ μg/g
v01	2315	495	-	-	-	115	659	-
v02	3866	154	-	35	64	58	269	59
v03cp	1617	124	-	17	-	66	270	-
v03bs	1817	45	-	26	33	65	235	-
v03hm	2116	220	-	31	33	66	317	-
v03cII	1331	-	-	22	31	79	248	-
v04	388	97	572	-	-	39	99	-
v04mr	-	-	476	-	-	30	52	-
v05	-	-	644	82	215	19	130	-
v05	-	-	647	83	196	17	119	-
v06bs	2300	298	76	38	51	194	306	-
v06cp	1939	574	-	13	65	216	310	-
v06bq	2840	431	-	54	280	275	285	-
v07bs	8579	153	-	78	65	120	522	89
v08	5019	-	-	85	195	167	250	-
v09	2450	-	-	103	88	61	417	-
v07cp	8546	206	-	84	75	118	563	63
v10cp	-	-	-	-	28	16	61	-
v10bs	-	-	15	10	46	21	86	-
v11	260	-	-	3	18	29	64	-
v12	535	-	-	-	67	68	80	-
v13	427	250	-	-	68	134	198	-
v14	745	411	-	-	86	70	125	-
v15bs	577	111	-	-	30	51	67	-
v15cp	925	437	-	17	67	84	109	-
v15hm	758	158	-	44	39	64	69	-
v16bs	517	1394	-	-	38	29	242	-
v16cp	-	1808	-	-	36	25	243	-
v16hm	730	1644	-	-	34	28	252	-
v17	-	-	-	-	20	36	20	-
v18	1045	365	-	-	-	32	103	-
v19	1978	-	-	53	61	198	139	-
v20	377	-	9	-	49	29	97	-
v21	452	-	-	-	109	21	149	-
v22	1936	-	-	-	-	-	129	-
v23	510	-	-	-	149	40	41	-

Se considera que XRF y PIXE-PIGE son técnicas complementarias, es decir, por un lado las ventajas de la técnica de XRF son la rápida toma de espectros sobre diferentes partes de la muestra. Por la forma del montaje de PIXE fue muy difícil tomar muestras de los cortes en los vidrios que son, de acuerdo a microscopía, donde se encuentran la mayoría de los casos de superficies lisas. Por esta razón se tomaron espectros generalmente en el exterior de las muestras. Por otro lado, con la técnica PIGE fue posible la identificación del sodio y se encontró que existía flúor en todas las muestras. Junto con PIXE estas técnicas de haz de iones nos permitieron cuantificar las concentraciones de los óxidos. Después de la caracterización elemental se procedió a realizar algunas técnicas complementarias que se presentan a continuación.

Cuadro 4.5. Concentraciones de elementos traza.

Número de vidrio	F $\mu\text{g/g}$	SO ₃ $\mu\text{g/g}$	Cl $\mu\text{g/g}$	As ₂ O ₃ $\mu\text{g/g}$	Se ₂ O $\mu\text{g/g}$	Rb ₂ O $\mu\text{g/g}$	SrO $\mu\text{g/g}$	Sb ₂ O ₃ $\mu\text{g/g}$	BaO $\mu\text{g/g}$	PbO $\mu\text{g/g}$
v01	917	2398	-	-	-	100	330	-	-	80
v02	851	3377	-	-	-	99	305	-	-	66
v03cp	1275	1947	779	66	-	14	125	-	-	41
v03bs	3711	990	1356	57	-	10	104	-	-	30
v03hm	1195	2404	878	65	-	5	118	-	-	35
v03c11	430	2453	-	78	-	11	120	-	-	-
v04	1747	1862	363	1129	-	123	87	-	495	131
v04mr	698	-	1735	953	-	104	83	-	556	105
v05	2102	-	537	341	-	-	438	-	981	31
v05	3450	4072	1249	386	-	-	422	-	1200	20
v06bs	7971	4323	1936	-	-	35	401	-	-	105
v06cp	4375	2975	2047	-	-	38	442	-	-	98
v06bq	7443	1611	3189	-	-	31	519	-	2117	738
v07bs	7947	3900	103	-	-	84	894	-	1072	83
v08	1000	-	575	4561	-	45	839	406	1500	368
v09	7485	7293	508	-	-	56	328	-	-	82
v07cp	6352	3432	-	-	-	84	848	-	-	70
v10cp	1466	1903	657	1652	-	-	114	-	6358	-
v10bs	1000	3268	84	2253	-	-	162	-	8400	-
v11	2486	589	66	891	-	3	49	-	-	-
v12	931	2659	-	1300	-	-	595	-	-	-
v13	2130	960	764	1288	-	39	201	-	3971	557
v14	4239	2179	660	1128	-	-	365	-	3117	967
v15bs	6241	2524	401	1454	-	-	128	-	-	95
v15cp	1779	2694	-	3062	-	-	276	-	2136	239
v15hm	1845	4173	-	1963	-	-	177	-	-	144
v16bs	3264	758	221	256	-	22	147	-	-	259
v16cp	1007	-	-	237	-	25	137	-	-	264
v16hm	1462	1137	-	262	-	16	140	-	-	238
v17	2404	3589	384	182	-	-	261	-	2899	-
v18	1966	8494	-	-	-	-	81	-	-	36
v19	838	1517	-	-	-	104	736	-	-	184
v20	4917	1249	1196	4025	202	-	495	-	2334	-
v21	3520	672	357	1048	-	-	332	-	3972	-
v22	1966	4260	401	665	-	-	390	-	5587	-
v23	747	2335	581	1572	-	-	569	-	5428	-

4.3. Análisis complementario

4.3.1. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Con la separación de los tipos de vidrios en la sección 4.4 a partir de las técnicas de falso color y fluorescencia de rayos X, se seleccionaron las muestras para espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). A partir de la identificación de las bandas de todos los espectros se dividieron las muestras en grupos como se muestra en el cuadro 4.6. Los grupos se diferencian por la posición de la banda más intensa y por un hombro que aparece en algunos espectros. Un ejemplo de cada grupo se presenta en las figuras 4.12 y 4.13.

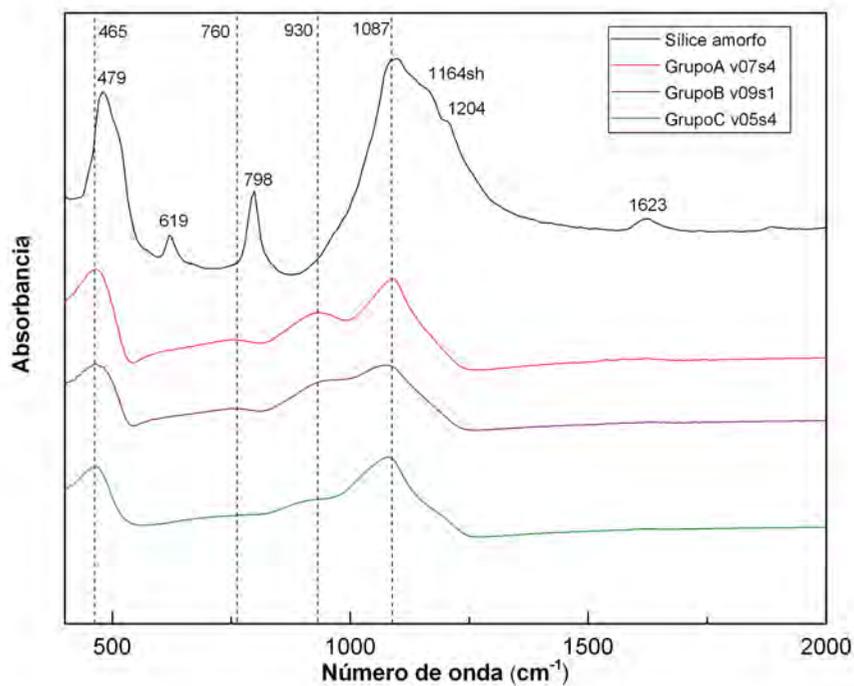


Figura 4.12. Espectro del sílice amorfo (fuente: webbook.nist.gov) y grupo A, B y C.

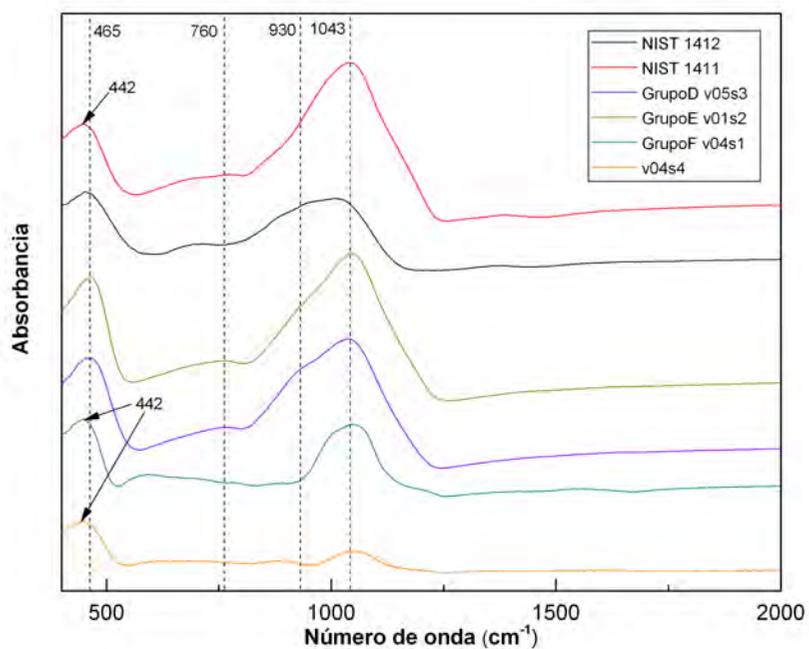


Figura 4.13. Espectro de las referencias NIST1411 y 1412, grupos D, E, F.

Cuadro 4.6. Grupos para FTIR

	Bandas alrededor de \sim	Muestras
GrupoA	465, 760sh, 930w, 1087	v06s1, v06s2, v06s4, v07s1, v07s4, v08s1, v09s4, v10s4, v13s3, v13s4,
GrupoB	465, 760sh, 930sh, 1087	v02s1, v02s2, v02s3, v02s4, v03s1, v03s4, v08s4, v09s1, v13s1, v13s2
GrupoC	465, 760sh, 1087	v05s3, v11s4
GrupoD	465, 760sh, 930sh, 1043	v05s2, v05s4
GrupoE	465, 760sh, 1043	v01s1, v01s2, v12s3
GrupoF	442, 596w, 1043	v04s1, v08s2

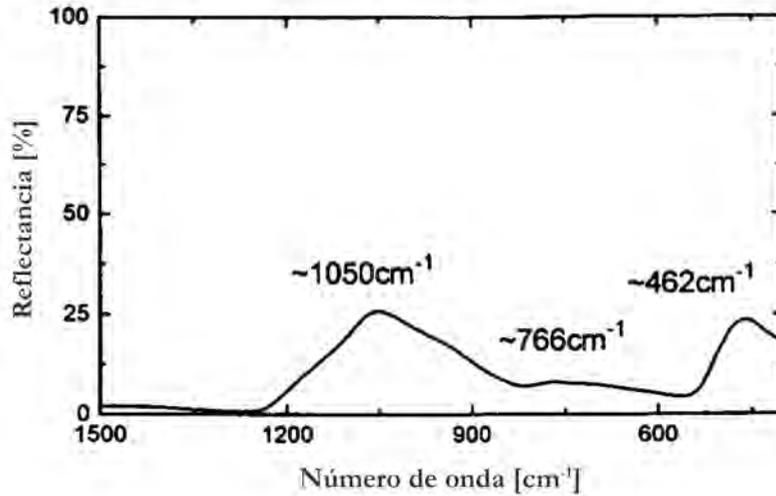
sh: hombro, w: banda débil.

En la imagen 4.14a podemos observar un espectro de un vidrio de silicato sosa y sal, donde observamos bandas en $\sim 1050\text{cm}^{-1}$, $\sim 766\text{cm}^{-1}$ y en $\sim 462\text{cm}^{-1}$. Excepto el grupo F todos los grupos presentan banda alrededor de 465cm^{-1} y 760cm^{-1} similar al del espectro del vidrio de silicato sosa y cal, sin embargo el máximo de la banda alrededor de 1050cm^{-1} en los grupos A, B y C se ve desplazado.

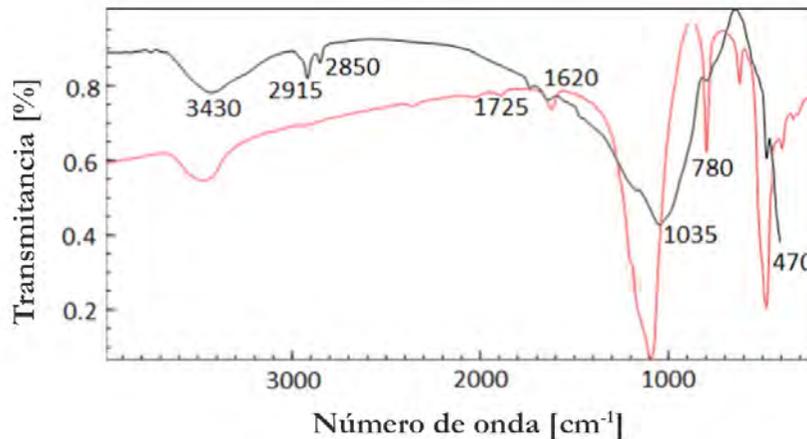
Las muestras se separaron en dos grandes grupos, las gráficas se presentan en la figuras 4.12 y 4.13. Los espectros de la figura 4.12 muestran un máximo alrededor del 1087cm^{-1} , estos son los espectros de los grupos A, B y C, en esta misma gráfica podemos observar el espectro del sílice vítreo que tiene una banda alrededor de 1098cm^{-1} . Por otro lado, en la figura 4.13) los grupos D, E y F tienen un máximo alrededor de 1043cm^{-1} , al igual que la referencia NIST 1411, mucho más parecido al máximo del vidrio de silicato sosa y cal. En los grupos A, B, C y D podemos observar un hombro (o banda débil en el caso del grupo A) alrededor de los 930cm^{-1} . El caso de los vidrios v04s1, v04s3 y v04s4 fue difícil tomar espectros con estadística razonable debido a que tenían mucho óxido y una forma no plana. Esto provocó espectros de baja intensidad y picos poco definidos como se puede apreciar en el último espectro de la figura 4.13.

En la figura 4.14b se muestra un espectro de otro ejemplo de vidrio silicato sosa y cal. En el artículo de Gentelli y Medhat^[102] se compara el espectro de una cuenta de vidrio negro con el espectro del sílice amorfo. Podemos observar en el espectro de la muestra que las bandas son anchas y achatadas, y también similares a los espectros de las muestras de vidrio de la colección que estamos estudiando. En este artículo se asocia la fuerte banda de transmisión de 1035cm^{-1} a la vibración de estiramiento simétrica Si-O-Si. Los modos de vibración de estiramiento asimétricos de las moléculas de SiO_2 se pueden observar a 780cm^{-1} , así como el modo de flexión a 470cm^{-1} en una banda débil. Una banda alrededor de los $940\text{-}960\text{cm}^{-1}$ indican la presencia de Si-OH.

El cambio observado en la posición de la banda estiramiento asimétrico del Si-O-Si puede dar información relacionada al nivel de amorfización del vidrio, esto está directamente relacionado con su temperatura ficticia T_f y podría ser relacionado con el método de manufactura del vidrio. En diversos artículos se asocia el cambio en el máximo de la banda de la vibración de estiramiento simétrica (1050cm^{-1}) con el historial térmico^[103-106], específicamente con el cambio en la temperatura ficticia. En un estudio de vidrios históricos Raffaëly *et al.*^[25] lograron diferenciar dos procesos de manufactura de vidrio plano: sobre superficie plana o mediante soplado en cilindro. En este trabajo se logra determinar la temperatura ficticia T_f de muestras arqueológicas a partir de la posición de la banda de estiramiento asimétrico del Si-O-Si de 1050cm^{-1} . La aplicación de esta metodología debería tomar en cuenta más variables y podría ser objeto de un estudio futuro.



(a) Espectros de infrarrojo de un vidrio de silicato sosa y cal. Fuente: Lee *et al.*^[107].



(b) Espectros de infrarrojo cuenta de vidrio (en rojo) y sílice amorfa. Fuente: Gentelli y Medhat^[102].

Figura 4.14. Referencias de vidrio de silicato sosa y cal.

4.3.2. Ionoluminiscencia (IBIL)

En la figura 4.15 se muestran algunos ejemplos de espectro de ionoluminiscencia. Esta técnica complementaria nos permitió confirmar la presencia de algunos elementos de transición. Como Mn^{2+} que de acuerdo a Calderon^[108] tiene una banda alrededor de los 530nm para el óxido de manganeso en coordinación tetraédrica y posiblemente en coordinación octaédrica alrededor de 630nm, aunque en los espectros se ve como un pequeño hombro. De acuerdo a este trabajo, una banda alrededor de los 730nm pertenece al Cr^{3+} . Por otro lado en De Bardi *et al.*^[73] se afirma que las bandas 737nm y 777nm corresponden respectivamente a Fe^{3+} y Ti^{3+} . Estas bandas pueden observarse en los espectros de ionoluminiscencia, lo que corrobora la información obtenida mediante

las técnicas de análisis elemental.

Según este mismo artículo la banda ancha alrededor de los 390nm es radiación intrínseca del material, esta banda podría proporcionarnos información acerca de los defectos del vidrio. Estos defectos podrían ser los causantes de la coloración. En trabajos futuros podría asociarse estos defectos a propiedades mecánicas del vidrio como su dureza y durabilidad química. Estas propiedades podría dar información acerca de la manufactura. Un trabajo que profundizara más en ionoluminiscencia podría obtener con más detalles esta relación.

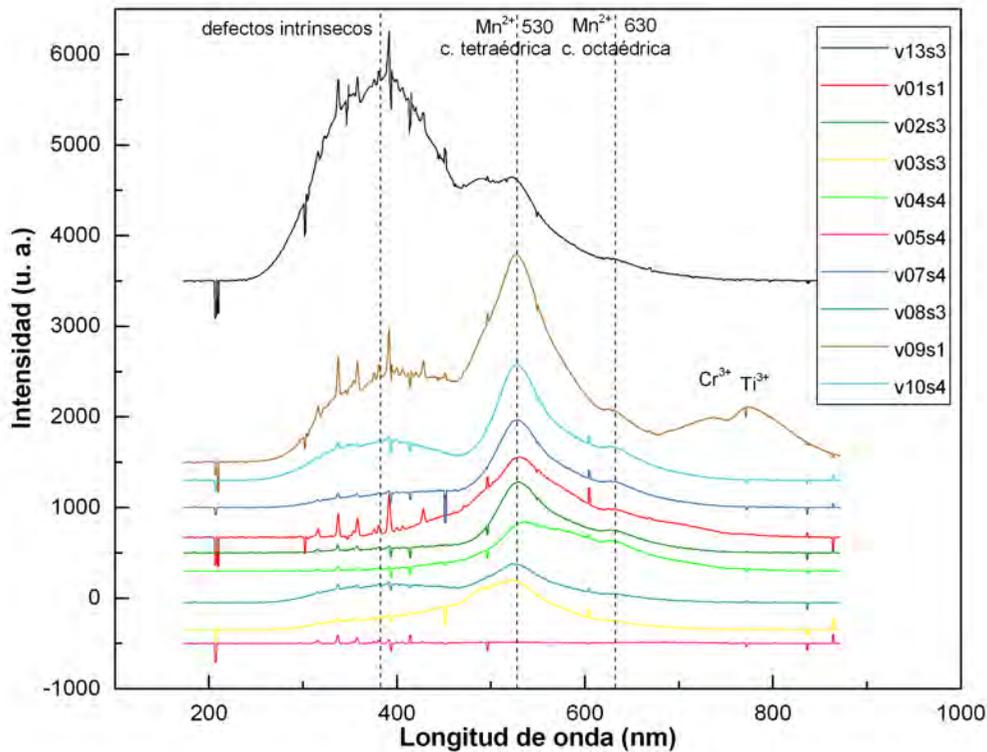


Figura 4.15. Espectros de ionoluminiscencia

4.4. Separación de las muestras

Como se mencionó en la sección anterior se hizo una separación de muestras con el fin de corroborar que los vidrios de cada set pertenecieran a la misma botella o contenedor, además de ser necesario reducir el número de espectros a tomar con la técnica PIXE-PIGE. Se procedió a hacer una separación por medio de un análisis de cúmulos^[99]. Se separaron por el color (específicamente el matiz) visible con falso color y después con los resultados de XRF, finalmente se corroboró con los datos obtenidos con PIXE. El análisis realizado con el software *Statistica* con una regla de amalgamamiento de promedios de grupos ponderados con peso y distancias euclidianas, arrojó los siguientes resultados.

4.4.1. Separación por imagen infrarroja de falso color

A partir de los datos obtenidos con imagen infrarroja de falso color se realizó un análisis de cúmulos. Los parámetros que se tomaron en cuenta fueron el matiz en el visible y la pendiente de las rectas obtenidas por la diferencia de matiz y saturación entre las imágenes de visible y de falso color (ver sección 3.2.1). A continuación se muestra el análisis de cúmulos jerárquico aglomerado en un dendograma que muestra las relaciones entre grupos y subgrupos y el orden en el que los grupos se fueron uniendo o separando.

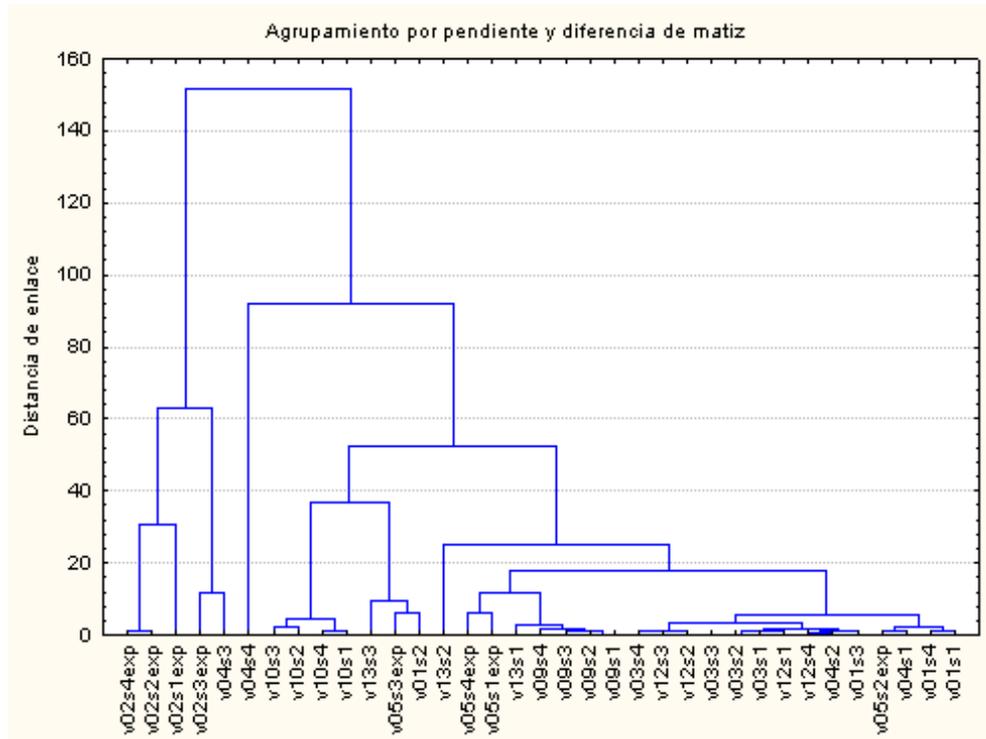


Figura 4.16. Dendograma del análisis de cúmulos de la técnica falso color.

La figura 4.16 muestra una separación entre el vidrio v01s.2 y los vidrios v01s1, v01s3 y v01s4 del 8.5 % en promedio. Los vidrios v02s2 y v02s4 tienen una distancia cero, mientras que los vidrios v02s1 y v02s3 tienen una distancia de 13 y 18 % respectivamente, aun así, se muestran en un grupo apartado del resto por la máxima distancia; el vidrio v04s3 es una boquilla, en realidad es una pared doble y lo coloca más cerca del vidrio v02s3. La distancia entre los vidrios v04s1 y v04s2 es nula y hay una separación de más del 40 % de los otros dos vidrios respecto a estos, por lo que se sugiere que son diferentes.

Los vidrios v05s1 y v05s2 tienen una distancia de 2 % mientras que hay una distancia del 5 % y 10 % para los vidrios v05s2 y v05s3 respectivamente. Los vidrios v13s1-3 tienen una diferencia mayor al 10 % en distancia entre ellos por lo que podrían ser diferentes vidrios, aunque en el matiz del visible las muestras v13s2 y v13s3 son muy cercanas, esta diferencia podría ser por que son muestras con un grado de translucidez mayor. El vidrio v13s4 junto con los vidrios v06s1-4, v07s1-4, v08s1-4, v11s1-4 son completamente transparentes por lo que no se pudo hacer ningún análisis con falso color. Aun así a simple vista el vidrio v08s.1 es más opaco que los vidrios v08s2-4.

debajo del 5.5% (distancia de enlace 1). Por composición los vidrios v13s1-4, v07s1 y v06s3,4 son similares. Esto también ocurre para los vidrios v07s2-4 con el v08s1; y con los vidrios v08s2-4 con v06s1,2. Todos los vidrios anteriores son del grupo Transparentes definido en la sección 4.1. Los vidrios v10s1-4 y v03s3,4 por composición también entran en un grupo. Con esta separación terminamos con 26 diferentes tipos de vidrio.

PIXE

Finalmente utilizando las concentraciones obtenidas con la técnica de emisión de rayos X inducidas por partículas (PIXE) se hizo un tercer análisis de cúmulos. No se utilizaron las concentraciones para sodio y magnesio cuyo error varía entre el 10% y 69%, estos elementos son livianos y es fácil que se lixivien por lo que pueden presentar variaciones grandes incluso en una sola muestra. Tampoco se utilizó la información obtenida con PIGE.

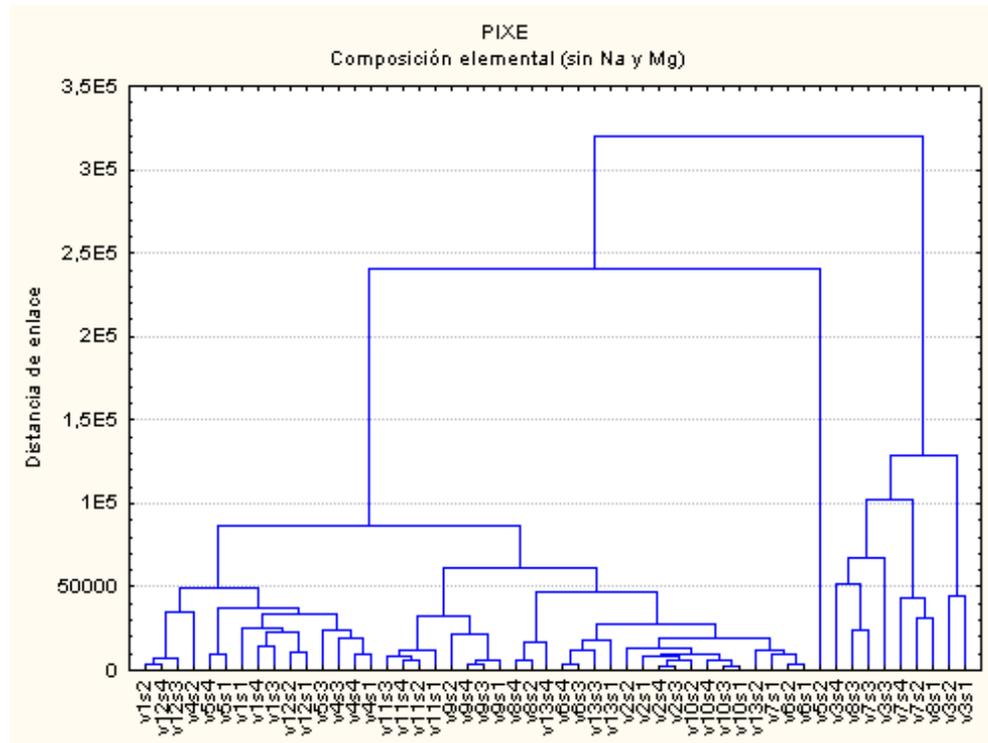


Figura 4.18. Dendrograma del análisis de cúmulos de la técnica PIXE.

En la figura 4.18 podemos observar el dendrograma obtenido. Por la distancia de enlace de los grupos, los vidrios v03, v04, v07 y v08 se separaron mientras que se noto una distinción en composición entre el vidrio v09s2 y el resto del vidrio v09 y entre el vidrio v10s2 y el resto de los vidrios v10. Excepto por los cuatro casos anteriores, el análisis de cúmulos producido por PIXE corrobora las separación por XRF, dando 30 diferentes tipos de vidrio en la colección.

Finalmente una revisión subsecuente con el arqueólogo del proyecto mostró que todas las piezas del vidrio v02s1-4 son de la misma botella, pero de diferentes secciones como cuello, hombro, base y cuerpo. La misma botella puede tener diferentes componentes debido al proceso de manufactura. Esto también ocurrió con los vidrios v04s1-4, v07s1-4, v08s2-4, con el vidrio v03s3 y v03s4. Después

de corroborar estos datos se llegó a la conclusión de que se tienen 23 tipos diferentes de vidrio, más específicamente 23 tipos de contenedores.

En la figura 4.19 se muestra la separación de los tipos de contenedor. Originalmente se tenían 13 tipos divididos en 4 sets. Como encabezado de cada columna se tiene la técnica que se aplicó y las flechas indican cómo se fueron separando. En los casos de los vidrio v02, v04 y v07 las muestras de cada set son de la misma botella o contenedor pero muestran características diferentes dependiendo de la parte de la botella de la que proceden (boquilla, base, cuerpo, hombro, etc.). Esto último puede darnos información acerca de la manufactura de las botellas.

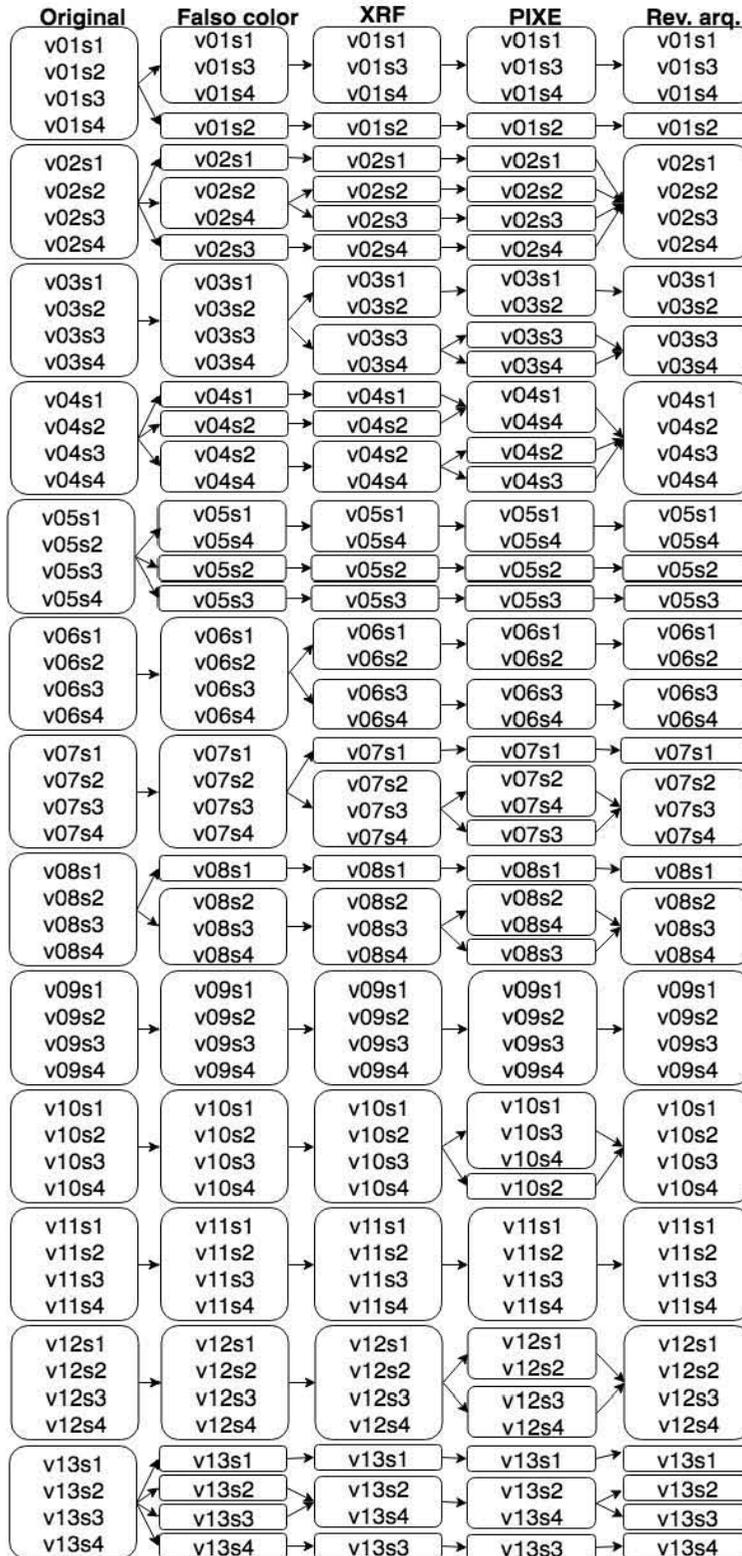


Figura 4.19. Proceso de separación de las muestras

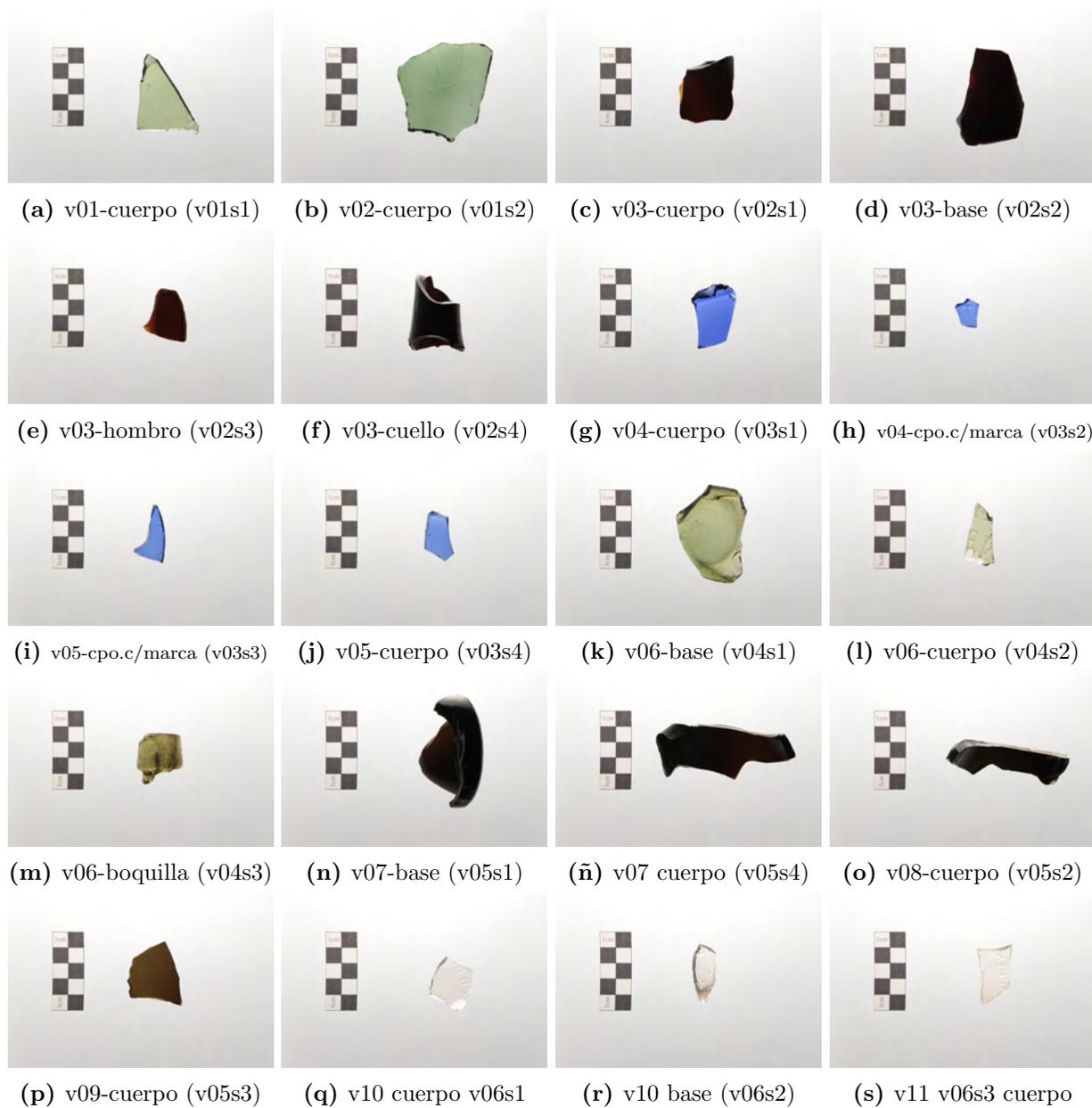


Figura 4.20. Muestras seleccionadas.

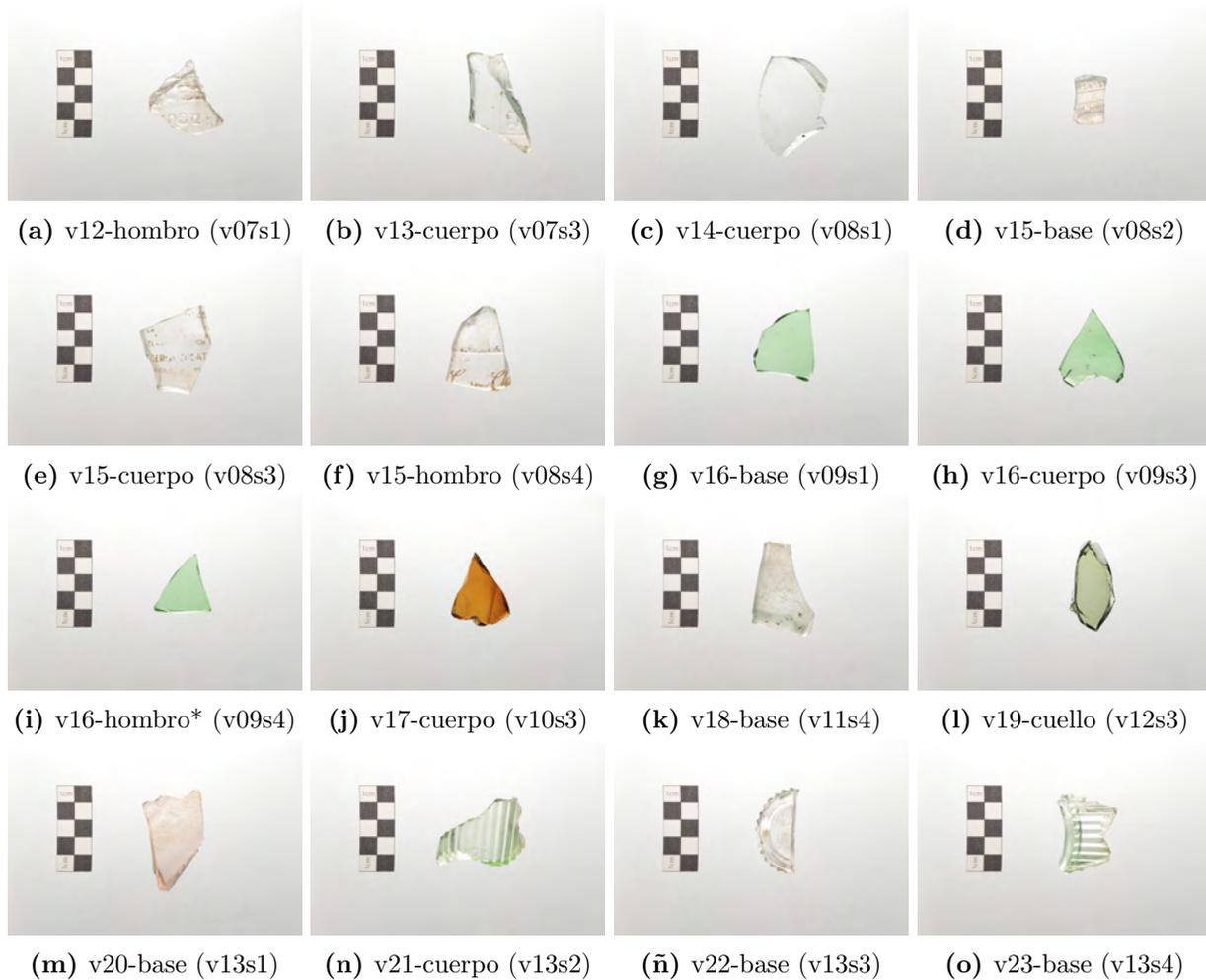


Figura 4.21. Muestras seleccionadas.

4.5. Interpretación de los resultados

Después de aplicar la metodología propuesta a la colección de vidrios de la ex hacienda San Pedro Cholul se presenta la interpretación de los datos obtenidos con las técnicas de fluorescencia de rayos X (XRF) y emisión de rayos X y rayos gamma inducidos por partículas (PIXE y PIGE). Una de las ventajas de la técnica de XRF fue que nos permitió tomar espectros de diferentes puntos sobre la muestra (ver cuadro 4.2). Este análisis nos permitió comparar las intensidades de los elementos dependiendo de dónde se tomó el espectro.

En la figura 4.22 se muestra el caso particular de los vidrios v13 y v16 (en la clasificación del cuadro 4.3). Podemos observar en el caso del vidrio v16 que es bastante homogéneo. Por otro lado el vidrio v13 muestra una menor cantidad de calcio en el exterior e interior con respecto a la fractura. Esto podría indicar la lixiviación de los elementos ligeros en las superficies expuestas a la intemperie. La presencia de mayores cantidades de arsénico y plomo en el exterior con marcas de molde podría estar relacionado al método de manufactura.

Las zonas exterior e interior que estuvieron en contacto con el suelo tienen una mayor cantidad de hierro y titanio, posiblemente relacionada con la presencia de sarro en la muestra, observado en los análisis de microscopía esteresocópica (figura 4.7). El corte es probablemente reciente porque presenta una superficie lisa y no presenta sarro. Este análisis permitió realizar las pruebas de PIXE en lugares preferentemente sin alteraciones. Con la técnica XRF pudimos identificar todos los elementos mayoritarios como Si, Ca, K y Fe pero elementos esperados como el sodio y magnesio no fueron detectados, esta es una limitación de la técnica. Con el cuadro 4.2 es posible identificar los metales de transición relacionados a los óxidos que le dan color a los vidrios además de decolorantes y opacificadores como el arsénico y plomo. A diferencia de la fluorescencia de rayos X, la técnica de PIXE-PIGE nos permitió cuantificar las concentraciones. Como podemos observar en la cuadro 4.3, todos los vidrios contienen entre 58 % y 83 % de dióxido de silicio, entre 3 % y 19 % de óxido de calcio y entre 2 % y 32 % de sodio, además de entre 0.2 % y 3 % de potasio. Estos son, según la literatura^[9,28,56] los componentes principales de vidrio manufacturado por el hombre.

Para determinar el tipo de vidrio tomando en cuenta los fundentes se utilizó la clasificación de Schalm *et al.*^[109], que se observa en la figura 4.23. En primer lugar, dado que ninguna muestra contiene más del 15 % de plomo (ver cuadro 4.4) no se considera al plomo como modificador de red, por lo que todos los vidrios son de silicato y cal^[28]. En la figura 4.24 se presentan las concentraciones de los vidrios que tienen menos de 6 %wt de sodio, estos son v01s1, v01s2, v04s3, v05s2, v05s4 y v12s3 y v13s3. De estos vidrios, las muestras v01s1, v01s2 y v05s4 tienen un cociente de $K_2O/Na_2O > 0.5$. Esto significa que son vidrios de silicato, cal y potasa, aunque es probable que el alto contenido en potasio se deba a que fue introducido como una de las impurezas que acompañan al óxido de calcio, pues estas muestras tienen un alto contenido en calcio. Además, el sodio, al ser un elemento de fácil lixiviación, puede presentar pérdidas^[18]. Este podría ser el caso de la muestra v05s4 (base), que es de la misma botella que la muestra v05s1 (cuerpo) y cuyos valores en concentraciones de CaO y Na₂O no son lejanas pero se clasificaron en diferentes grupos. El resto de las muestras con menos del 6 %wt de óxido de sodio se les considera vidrios de contenido alto de cal y bajo en alcalinos. Todas las muestras con más de 6 %wt de óxido de sodio son vidrios de silicato sosa y cal. En los dos casos anteriores el contenido de potasio se puede atribuir a impurezas de la cal.

Como elemento mayoritario también se encuentra el aluminio, la concentración del óxido de este elemento se puede comparar con las de los elementos alcalinos. En la figura 4.25 se muestran las concentraciones de los óxidos de aluminio, sodio y potasio. Podemos observar en el cuadro

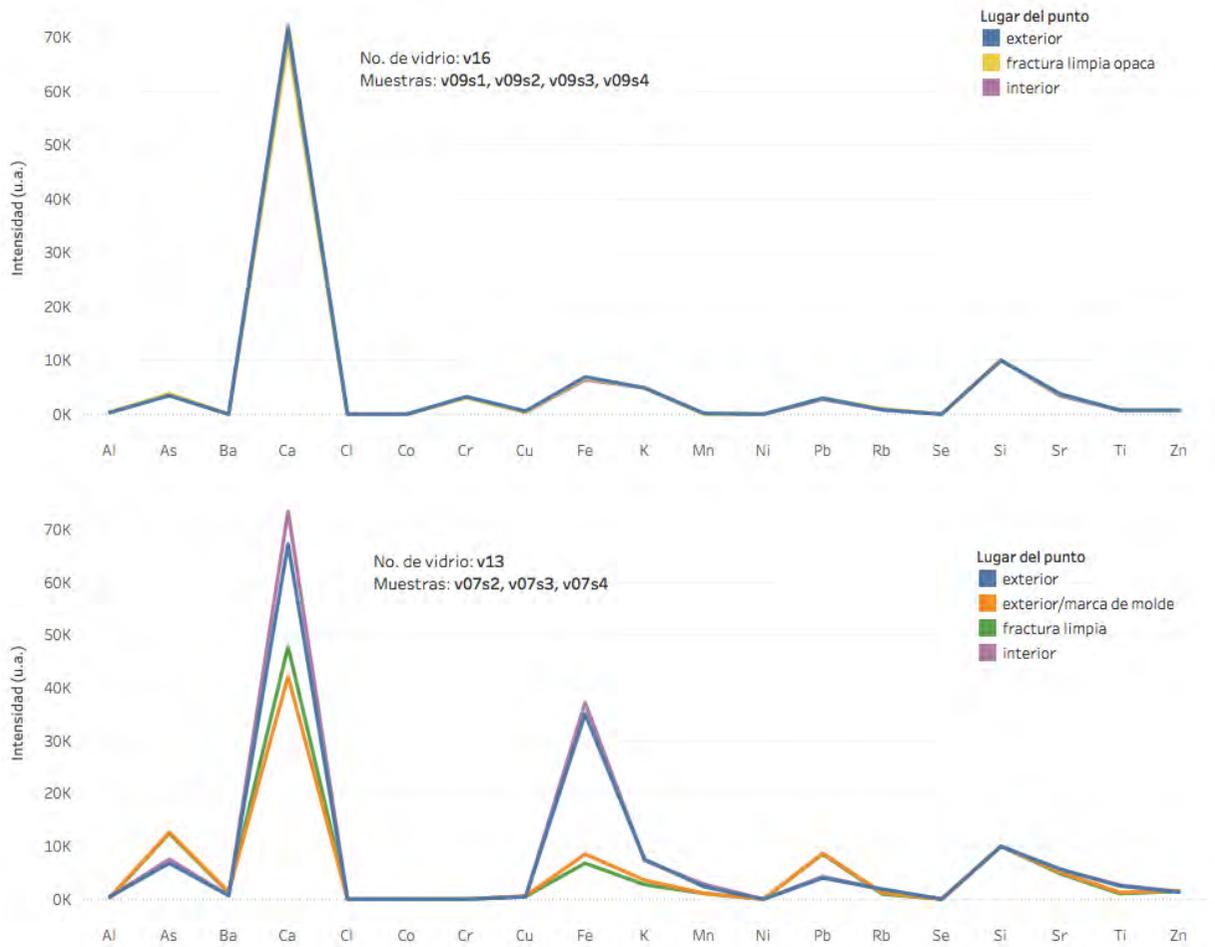


Figura 4.22. Intensidades de todos los elementos encontrados para el vidrio v013 con sarro en la superficie y v16 sin sarro

4.3 que el porcentaje de óxido de aluminio está entre 0.9% y 9%. En vidrios de esta época es común el uso de óxido de aluminio como estabilizador para darles resistencia al agua^[28]. Como se menciona en la sección 2.1.5, es posible que aluminio se comporte como modificador de red cuando la concentración molar de Al_2O_3 es más alta que las de los óxidos alcalinos ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O} > 1$). En la figura 4.25 podemos ver que los vidrios con proporción ≤ 1 , es decir v01s1, v01s2, v04s2, v04s3, v05s2, v05s4 y v12s3 tienen valores de óxidos de sodio menor a 4.1% contra valores de óxido de aluminio por arriba del 5%. Aunque es posible que estos vidrios muestren una mayor lixiviación de sodio en la superficie, se consideran vidrios de aluminosilicato.

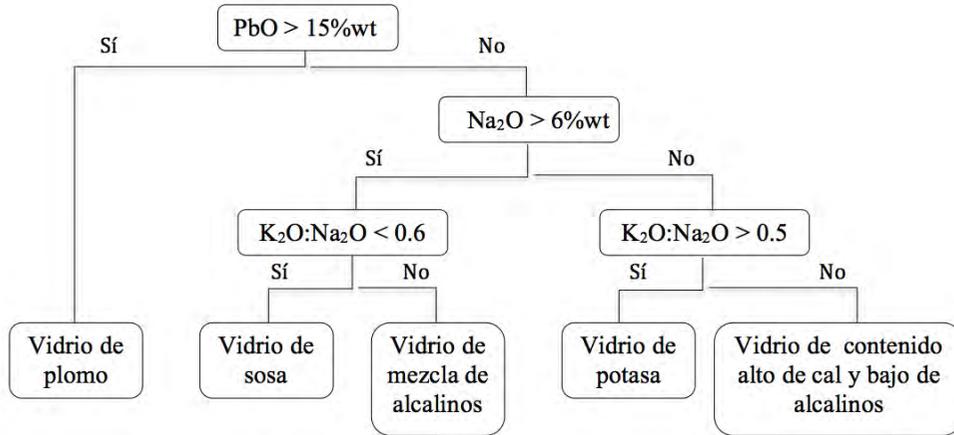


Figura 4.23. Clasificación de vidrios de acuerdo a Schalm *et al.*^[109].

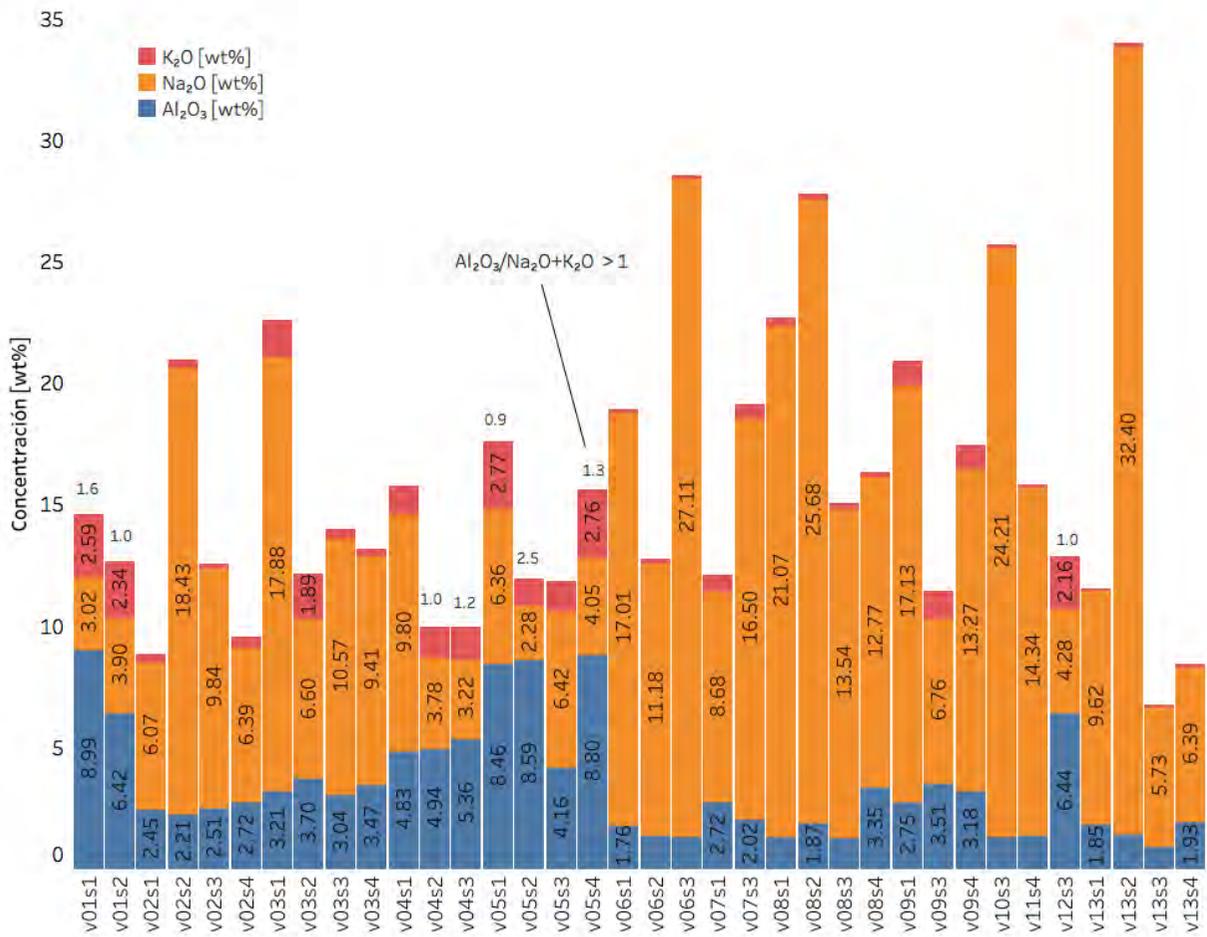


Figura 4.25. Proporción óxido de aluminio con óxidos alcalinos

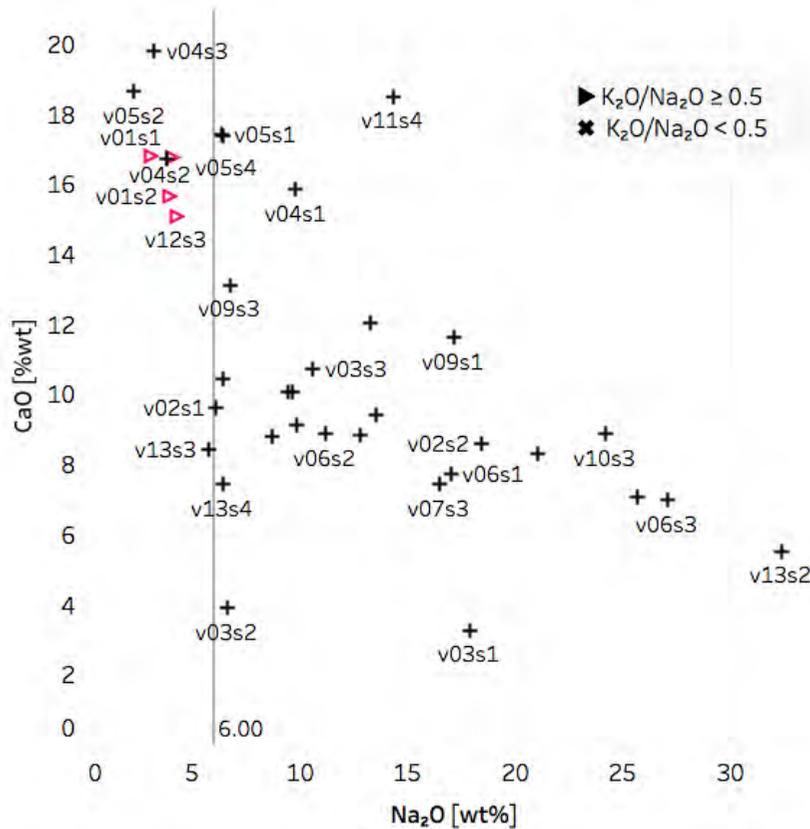


Figura 4.24. Concentraciones de óxido de sodio contra óxido de calcio

Para los óxidos minoritarios de hierro y manganeso en la figura 4.26 podemos observar una correlación entre las concentraciones de los óxidos de calcio, aluminio y hierro. Muestras con altas concentraciones de óxido de calcio presentan (en comparación con otras muestras) concentraciones mayores de aluminio y hierro. De acuerdo a Janssens^[9] el hierro puede ser una impureza de la cal o la arena utilizadas. Para los vidrios v01s1, v01s2, v04s1, v04s2, v04s3, v05s1, v05s2, v05s3, v05s4 y 12s3 (y en menor proporción en los vidrios v2s1, v2s2, v2s3, v2s4) el óxido de hierro también tiene función de cromóforo por sus altas concentraciones, dando tonalidades oscuras en los vidrios^[28]. En estos vidrios también se encuentra una concentración mayor de óxido de manganeso comparado con otras muestras. Este componente suele ser utilizado para contrarrestar el oscurecimiento por el óxido de hierro, por lo que se considera como un decolorante (ver 2.2.3.5).

El óxido de plomo en concentraciones grandes puede ser considerado vitrificador, estabilizador y fundente de acuerdo a Shelby^[28]. Como se mencionó anteriormente no se tiene ningún vidrio de plomo en esta colección, su concentración fue de hasta 900ppm. En estas concentraciones es posible que el óxido de plomo haya sido agregado como estabilizador, u opacificador si se combina con óxido de arsénico^[56]. En la figura 4.27 podemos observar las proporciones entre los óxidos de plomo y arsénico. El óxido de arsénico, por su parte, puede funcionar como decolorante menor^[56] o en combinación con nitratos de potasio puede ser agente refinador.^[28]

En la figura 4.27 también se muestran las concentraciones de los óxidos de metales de transición que son las moléculas que le dan color al vidrio. Comparando las concentraciones de estos óxidos

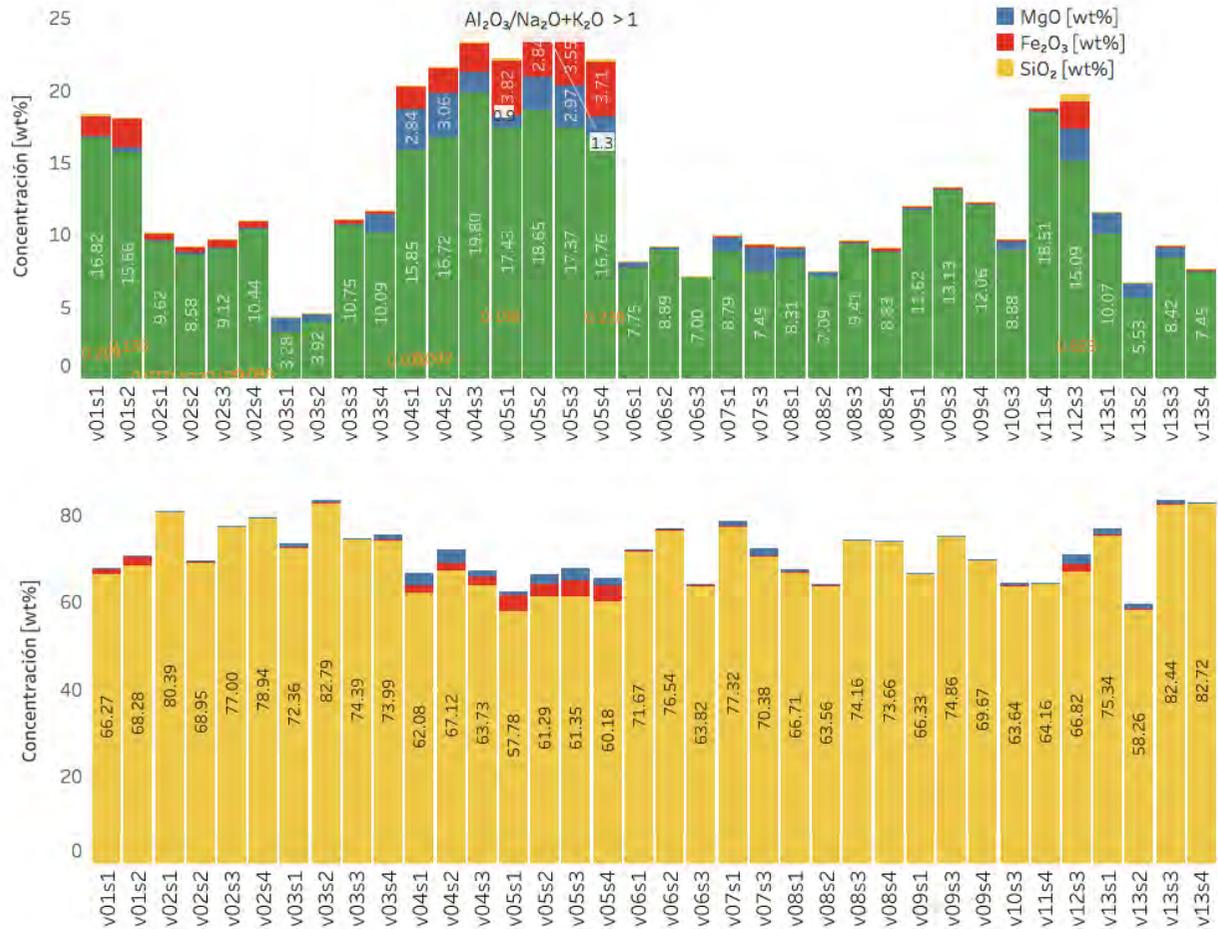


Figura 4.26. Proporción óxido de aluminio con óxidos de hierro y manganeso.

con lo encontrado en la literatura^[9,28,52,56,57] se asoció el matiz de los vidrios a estos óxidos de metales de transición. El azul se relacionó con óxido de cobalto, los verdes con los óxidos de cromo, níquel, cobre y hierro, las sombras rosadas con óxido de selenio y se lograron relacionar óxidos de hierro, azufre y cromo con los vidrios ámbar, ámbar oscuros y negros. Finalmente, el óxido de zinc puede funcionar como decolorante del óxido de hierro^[9]. Estos resultados se pueden observar en el cuadro 4.8.

El óxido de bario suele ser agregado en forma de BaSO₄ a la mezcla como estabilizador^[28]. En la figura 4.28 podemos observar que en los vidrios con menor concentración de óxido de aluminio hay mayor concentración de óxido de bario, en estos casos la muestra también tiene óxido de azufre. Otro estabilizador es el óxido de zirconio pero su concentración en todas las muestras está por debajo de 669 ppm, por lo que es probable que sea una impureza de algún otro ingrediente^[9].

De acuerdo con varios autores^[19,28,52,56] los óxidos de estroncio, niobio, titanio, potasio y rubidio son impurezas de la piedra caliza o de la arena utilizadas. Observamos en el cuadro 4.5 que tenemos flúor en todas las muestras, según Shelby^[28] los fluoruros se utilizan como agentes refinadores junto con los sulfuros, el óxido de antimonio es también de los agentes refinadores más usados en el siglo

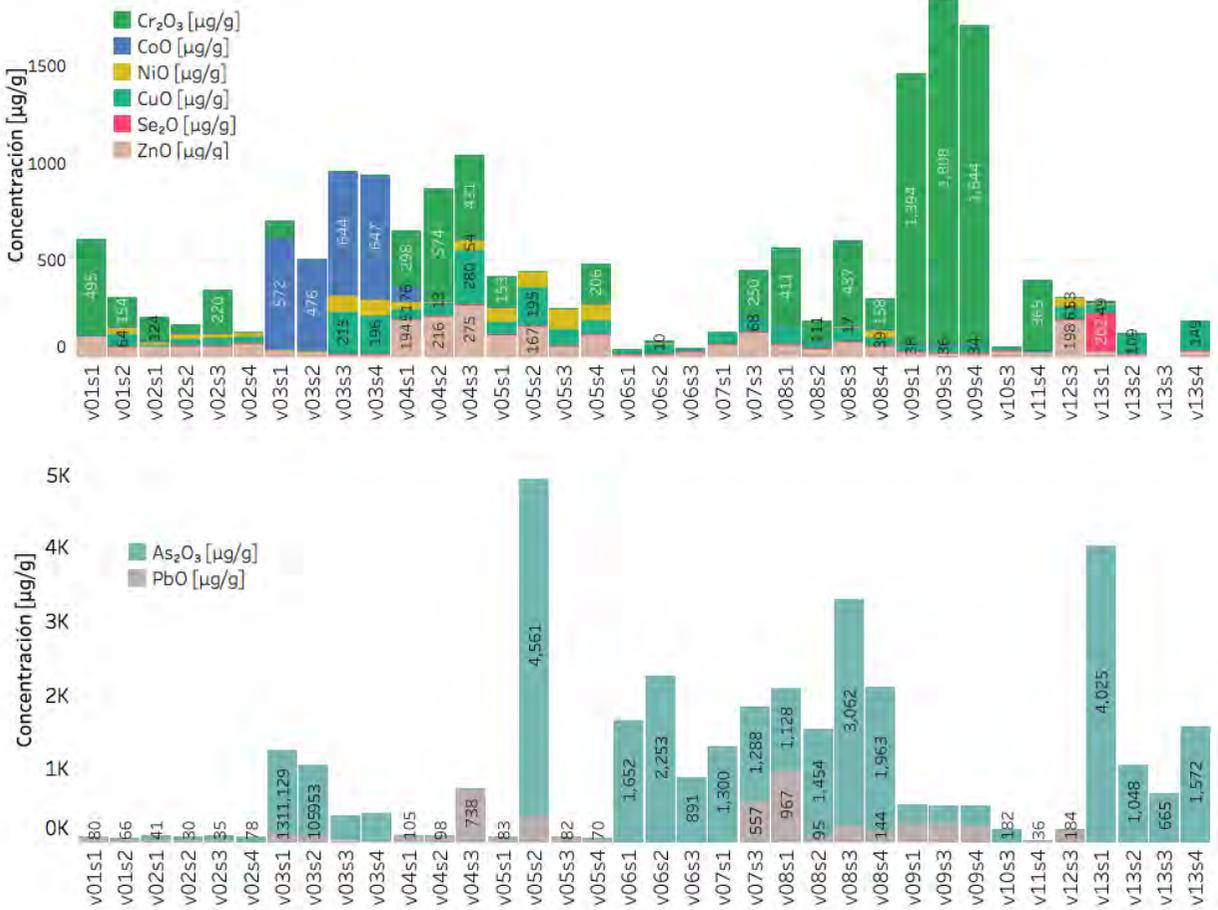


Figura 4.27. Proporción óxidos cromóforos, opacificadores o decolorantes

XIX^[28].

Un último componente en estas muestras, que podría darnos información acerca del método de manufactura es el cloro. En la figura 4.29 podemos observar la concentración de cloro por muestra y el método de manufactura en colores. El cloruro de sodio es utilizado como fluidificante del vidrio^[28]. Aunque sabemos que los vidrios v04s1, v04s2, v04s3 y v04s4 pertenecen a la misma botella, los análisis mediante las diversas técnicas arrojaron concentraciones diferentes e incluso distintos elementos. Es posible que la boquilla, por ejemplo, haya sido una aplicación a la botella, lo que confirmaría el método de soplado en molde.

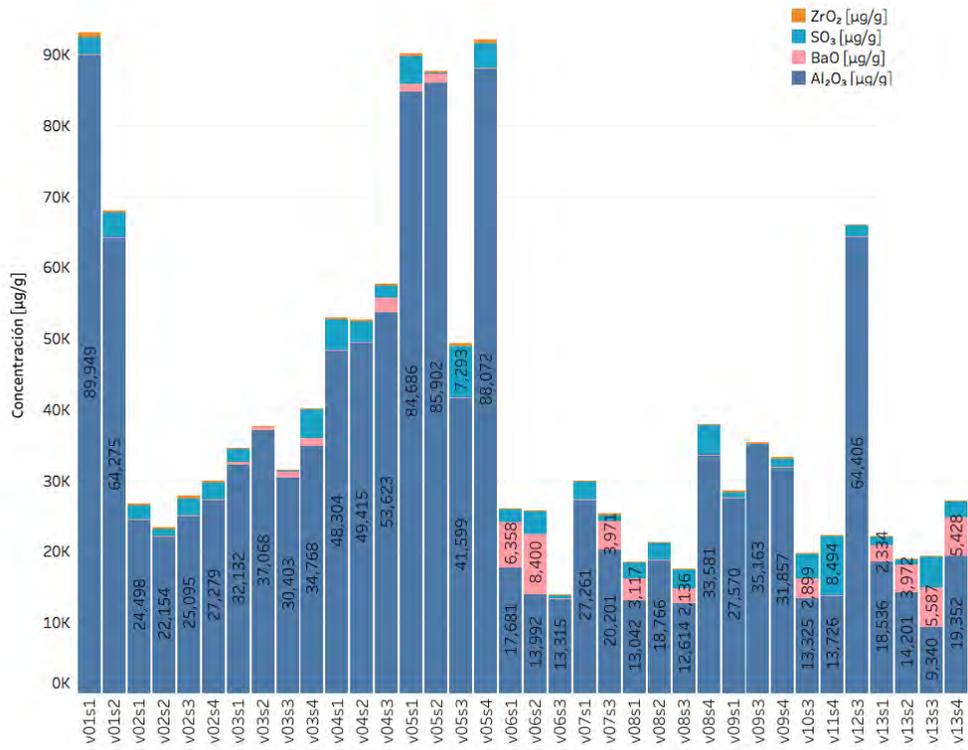


Figura 4.28. Proporción óxido de aluminio con óxidos de bario y azufre.

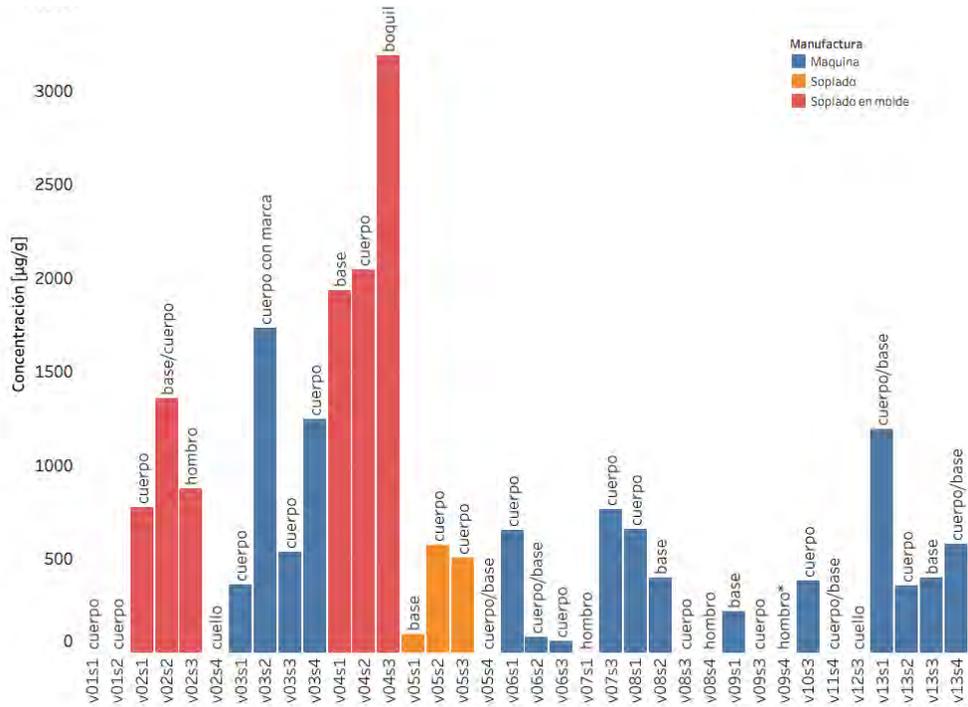


Figura 4.29. Concentración de cloro por muestra y método de manufactura.

Cuadro 4.7. Información completa del reporte arqueológico de la colección San Pedro Cholul.

Muestra	Número de vidrio	Parte del contenedor	Manufactura	Marca	Procedencia
v01s1	v01	cuerpo	Soplado en molde	Vino	Desconocida
v01s2	v02	cuerpo	Soplado en molde	Vino	Desconocida
v02s1	v03cp	cuerpo	Soplado en molde	Cerveza	Desconocida
v02s2	v03bs	base/cuerpo	Soplado en molde	Cerveza	Desconocida
v02s3	v03hm	hombro	Soplado en molde	Cerveza	Desconocida
v02s4	v03cll	cuello	Soplado en molde	Cerveza	Desconocida
v03s1	v04	cuerpo	Maquina	Cosmetica	Desconocida
v03s2	v04mr	cuerpo con marca	Maquina	Cosmetica	Desconocida
v03s3	v05	cuerpo	Maquina	Cosmetica	Desconocida
v03s4	v05	cuerpo	Maquina	Cosmetica	Desconocida
v04s1	v06bs	base	Soplado en molde	U.W.A.S.	EUA
v04s2	v06cp	cuerpo	Soplado en molde	U.W.A.S.	EUA
v04s3	v06bq	boquilla	Soplado en molde	U.W.A.S.	EUA
v05s1	v07bs	base	Soplado	Vidrio negro inglés	Desconocida
v05s2	v08	cuerpo	Soplado	Vidrio negro inglés	Desconocida
v05s3	v09	cuerpo	Soplado	Vidrio negro inglés	Desconocida
v05s4	v07cp	cuerpo/base	Soplado	Vidrio negro inglés	Desconocida
v06s1	v10cp	cuerpo	Maquina	Scotts Emultion	EUA
v06s2	v10bs	cuerpo/base	Maquina	Scotts Emultion	EUA
v06s3	v11	cuerpo	Maquina	Scotts Emultion	EUA
v07s1	v12	hombro	Maquina	Sidra Pino	México
v07s3	v13	cuerpo	Maquina	Sidra Pino	México
v08s1	v14	cuerpo	Maquina	Carta Clara	México
v08s2	v15bs	base	Maquina	Carta Clara	México
v08s3	v15cp	cuerpo	Maquina	Carta Clara	México
v08s4	v15hm	hombro	Maquina	Carta Clara	México
v09s1	v16bs	base	Maquina	P.U.A.	México
v09s3	v16cp	cuerpo	Maquina	P.U.A.	México
v09s4	v16hm	hombro*	Maquina	P.U.A.	México
v10s3	v17	cuerpo	Maquina	Hémostyl	Francia
v11s4	v18	cuerpo/base	Soplado en molde*	Bebida	Desconocida
v12s3	v19	cuello	Soplado	Gancia	Italia
v13s1	v20	cuerpo/base	Maquina	Veladora	Desconocida
v13s2	v21	cuerpo	Maquina	Veladora/R SA	Desconocida
v13s3	v22	base	Maquina	Veladora/cruz en base	Desconocida
v13s4	v23	cuerpo/base	Maquina	Veladora sin cruz	Desconocida

U.W.A.S. responde a Udolfo Wolfe's Aromatic Schnapps y P.U.A. Productos de uva de Aguascalientes

A continuación se presenta la información completa del reporte arqueológico en el cuadro 4.7 y toda la información obtenida con las técnicas de análisis elemental en el cuadro 4.8. Dada la variedad de procedencias de cada uno de los contenedores es imposible hacer una comparación directa entre las concentraciones como se suele hacer en estudios de vidrios previos^[11,19,21,22,25], en los que se comparan elementos traza como el estroncio y titanio para poder determinar procedencia.

Cuadro 4.8. Información obtenida de la colección San Pedro Cholul

Número de vidrio	Matiz	Tipo de vidrio	Estabilizador	Cromóforo	Decolorante	Opacificador	Agentes refinadores
v01	Verde olivo	Aluminosilicato, potasa y cal	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	MnO	-	fluoruros, sulfatos
v02	Verde olivo	Aluminosilicato, potasa y cal	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CuO, NiO	MnO	-	fluoruros, sulfatos
v03cp	Ambar oscuro	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ , SO ₃ , Cr ₂ O ₃ , NiO	MnO	-	fluoruros, sulfatos
v03bs	Ambar oscuro	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ , SO ₃ , Cr ₂ O ₃ , CuO, NiO	MnO	-	fluoruros, sulfatos
v03hm	Ambar oscuro	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ , SO ₃ , Cr ₂ O ₃ , CuO, NiO	MnO	-	fluoruros, sulfatos
v03cll	Ambar oscuro	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ , SO ₃ , Cr ₂ O ₃ *, CuO, NiO	MnO	-	fluoruros, sulfatos
v04	Azul cobalto	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃ , BaO, SO ₃	CoO, Cr ₂ O ₃	As ₂ O ₃	-	fluoruros, sulfatos
v04mr	Azul cobalto	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃ , BaO, SO ₃	CoO	As ₂ O ₃	-	fluoruros, sulfatos
v05	Azul cobalto	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃ , BaO, SO ₃	CoO, Cr ₂ O ₃ , NiO	As ₂ O ₃	-	fluoruros
v05	Azul cobalto	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃ , BaO, SO ₃	CoO, Cr ₂ O ₃ , NiO	As ₂ O ₃	-	fluoruros
v06bs	Verde olivo	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , CuO, CoO, NiO	MnO	-	fluoruros, sulfatos
v06cp	Verde olivo	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , CuO, NiO	MnO	-	fluoruros, sulfatos
v06bq	Verde olivo	Aluminosilicato, contenido alto de cal y bajo en alcalinos	Al ₂ O ₃ , BaO, SO ₃	Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , CuO, NiO	MnO	-	fluoruros, sulfatos
v07bs	Verde oscuro	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃ , BaO, SO ₃	Fe ₂ O ₃ , SO ₃ , Cr ₂ O ₃ , NiO, CuO	MnO	-	fluoruros, sulfatos
v08	Negro	Aluminosilicato, contenido alto de cal y bajo en alcalinos	Al ₂ O ₃ , BaO, SO ₃	Fe ₂ O ₃ , NiO, CuO	MnO, As ₂ O ₃	-	Sb ₂ O ₃ , fluoruros
v09	Negro	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ , SO ₃ , NiO, CuO	MnO	-	fluoruros, sulfatos
v07cp	Verde oscuro	Aluminosilicato, potasa y cal	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ , SO ₃ , Cr ₂ O ₃ , NiO, CuO	MnO	-	fluoruros, sulfatos
v10cp	Transparente	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃	-	As ₂ O ₃	-	fluoruros, sulfatos
v10bs	Transparente	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃	-	As ₂ O ₃	-	fluoruros, sulfatos
v11	Transparente	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃	-	As ₂ O ₃	-	fluoruros, sulfatos
v12	Transparente	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃	-	As ₂ O ₃	-	fluoruros, sulfatos
v13	Transparente	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃ , BaO, SO ₃	-	-	As ₂ O ₃ +PbO	fluoruros, sulfatos
v14	Transparente	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃ , BaO, SO ₃	-	-	As ₂ O ₃ +PbO	fluoruros, sulfatos
v15bs	Transparente	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃	-	-	As ₂ O ₃ +PbO	fluoruros, sulfatos
v15cp	Transparente	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃ , BaO, SO ₃	-	-	As ₂ O ₃ +PbO	fluoruros, sulfatos
v15hm	Transparente	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃	-	-	As ₂ O ₃ +PbO	fluoruros, sulfatos
v16bs	Verde	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	-	As ₂ O ₃ +PbO	fluoruros, sulfatos*
v16cp	Verde	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	-	As ₂ O ₃ +PbO	fluoruros, sulfatos
v16hm	Verde	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	-	As ₂ O ₃ +PbO	fluoruros, sulfatos*
v17	Ámbar	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃ , BaO, SO ₃	Fe ₂ O ₃ , SO ₃	-	-	fluoruros, sulfatos
v18	Transparente-aquamarina	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃	-	-	-	fluoruros, sulfatos
v19	Verde olivo	Aluminosilicato, contenido alto de cal y bajo en alcalinos	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ , CuO, NiO	MnO	-	fluoruros, sulfatos
v20	Transparente-rosa	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃ , BaO, SO ₃	Se ₂ O, CuO	As ₂ O ₃	-	fluoruros, sulfatos
v21	Transparente-verde	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃ , BaO, SO ₃	CuO	As ₂ O ₃	-	fluoruros, sulfatos
v22	Transparente	Silicato, contenido alto de cal y bajo en alcalinos	Al ₂ O ₃ , BaO, SO ₃	-	As ₂ O ₃	-	fluoruros, sulfatos
v23	Transparente-verde	Silicato, sosa y cal	Al ₂ O ₃ , BaO, SO ₃	CuO	As ₂ O ₃	-	fluoruros, sulfatos

Capítulo 5

Conclusiones

En general, las técnicas aplicadas durante los tres tipos de análisis nos permitieron obtener información de manera no destructiva de nuestra colección. Las técnicas de falso color y microscopía estereoscópica probaron ser rápidas para una evaluación global. Es decir, se pudo analizar la colección entera de vidrios de forma eficaz y en corto tiempo mediante imagen infrarroja de falso color y visible. Por otro lado con microscopía estereoscópica se lograron estudiar en detalle varios puntos de la superficie de las muestras. La manipulación de los fragmentos en ambas técnicas fue mínima.

En cuanto a las técnicas de análisis elemental, como se explicó en la discusión, XRF y PIXE-PIGE se complementan entre ellas. La técnica de XRF tiene una mayor sección eficaz para valores de Z entre el Ti y el Nb. Por su baja sección eficaz en elementos ligeros, no se pudieron observar elementos como el Na y el Mg por su baja concentración. Además el efecto Compton y las líneas del molibdeno del tubo de rayos X se sobrepusieron con las líneas del Zr, Nb y Sb por lo que no se pudieron detectar estos elementos con claridad. Por otro lado fue más fácil detectar elementos como el Ba por sus emisiones Ks y Ls. Estas limitaciones de la técnica en el laboratorio, se podrían aminorar con XRF al vacío para detectar magnesio y sodio si sus concentraciones son notorias y; si se utilizara un tubo de rayos X que no fuera de molibdeno (de rodio, por ejemplo) se podrían detectar los elementos cuyas energías están en el rango de los efectos Raleigh y Compton aunque se producirían otras superposiciones.

PIXE por su parte demostró ser un método eficiente y no destructivo para la caracterización del vidrio, incluso para elementos más ligeros que el silicio. La técnica permitió la determinación de las concentraciones para los elementos más pesados que el aluminio. Los elementos del silicio al estroncio fueron detectados exitosamente y permiten la especificación del procedimiento de fabricación del vidrio. Como limitante, cada espectro tuvo un tiempo de adquisición más prolongado respecto al de XRF debido a que las mediciones de ionoluminiscencia, PIXE y PIGE son simultáneas. A diferencia de XRF, que necesita un detector, para las técnicas por haz de iones se utilizan dos detectores para PIXE y PIGE y otro más para ionoluminiscencia. Por lo anterior se tomaron espectros solo de las muestras previamente seleccionadas en la separación de los tipos de vidrios. Además la colocación de los fragmentos para el análisis no nos permitió acceder a todos los lugares en las muestras, en la mayoría de los casos se tomaron espectros de las zonas convexas de los vidrios.

Las espectroscopías por XRF y PIXE se ven afectadas por la condición de la superficie de la muestra. En casos en que los vidrios tengan bajas concentraciones de sodio, por su manufactura o posiblemente por la fácil lixiviación de este elemento, su determinación por estas técnicas puede

ser difícil. En el caso de la lixiviación del Na, se puede pulir la superficie del vidrio con papel de lija antes del análisis si las circunstancias lo permiten. Por esta razón la técnica de PIGE fue necesaria para detectar este elemento.

La combinación de los métodos de PIXE y PIGE aumenta en gran medida la precisión del análisis. Una ventaja de PIGE es la alta energía de los rayos gamma que disminuye los efectos de matriz, por lo que los elementos ligeros fueron detectados con facilidad. Además, la topografía de la superficie no influye significativamente en las mediciones. Usando PIGE en combinación con PIXE, casi todos los elementos se pueden detectar simultáneamente. Por otro lado, PIGE solo puede usarse para el análisis de elementos ligeros determinados, y su sensibilidad para muchos elementos menor a la de PIXE. La concentración del sodio y flúor se calculó con materiales de referencia con matrices parecidas a las de los vidrios de la colección.

En general para las técnicas de haz de iones los detectores se puede colocar inmediatamente frente a la muestra, proporcionando un ángulo sólido máximo para una mejor sensibilidad. La preparación de muestras es simple y, como se dijo antes, fue posible tomar los espectros de las técnicas de PIXE, PIGE e ionoluminiscencia al mismo tiempo.

Respecto a las técnicas complementarias, estas nos proporcionaron información que ayudó a confirmar la ya obtenida con las demás técnicas pero también dieron información adicional que no se pudo obtener con las técnicas elementales. No fue posible profundizar en las espectroscopías de infrarroja (FTIR) e ionoluminiscencia, sin embargo ambas técnicas podrían servir para estudios posteriores. En el caso de FTIR se pueden realizar trabajos futuros relacionados con el historial térmico y la manufactura de los vidrios.

Por lo tanto, aunque todas estas técnicas ya se han utilizado para estudiar colecciones de vidrios extranjeros, donde probaron su efectividad, la metodología planteada en esta tesis proporciona una referencia integrando técnicas disponibles en el laboratorio para el estudio de colecciones de vidrios nacionales en el futuro.

Particularmente, el análisis global sirvió como un primer acercamiento a la colección de vidrios de la ex hacienda San Pedro Cholul. Mediante falso color se observaron las diferencias de matiz entre las muestras (en las fotografías con luz visible) y se realizó un análisis del contraste (diferencia de matiz) entre las imágenes con luz visible y las de falso color. Además se hizo un registro fotográfico de calidad de las 52 muestras. Mediante microscopía estereoscópica fue posible identificar los diferentes signos de corrosión como presencia de sales e iridiscencia. Las diferentes marcas y defectos de manufactura nos permitieron relacionar el vidrio con su posible método de manufactura.

Analizando los resultados de la separación de muestras por falso color, las técnicas de análisis elemental y tras una revisión con el arqueólogo, se llegó a la conclusión de que hay 23 tipos de vidrio diferentes, es decir 23 tipos de botellas o contenedores diferentes. Cada muestra es un pedazo de un contenedor y puede ser boquilla, cuello, hombro, cuerpo o base. En algunos casos la composición elemental de las muestras que eran aparentemente de la misma botella resultaron diferentes en concentración o en presencia de algunos elementos por lo que se analizaron mediante todas las técnicas.

Fue posible una caracterización elemental total de la composición de las muestras mediante las técnicas XRF y PIGE-PIXE. Mediante XRF se caracterizaron cualitativamente los compuestos tomando en cuenta puntos de análisis específicos en las muestras, dando como resultado una diferencia pequeña en cuanto a las intensidades de elementos relacionados a la corrosión como el hierro.

Con la caracterización cuantitativa de PIXE fue posible interpretar los resultados, para su

posible función en la receta del vidrio. Se determinó (i) la composición principal de los vidrios, es decir, los compuestos principales que los caracterizan: los óxidos de silicio, sodio, potasio, calcio, hierro, magnesio y aluminio; (ii) los aditivos, es decir, opacificantes y colorantes y decolorantes: los óxidos de metales como cromo, cobalto, cobre, etc. y (iii) elementos traza que indican diferencias en las materias primas de diferentes fuentes: óxidos de titanio, manganeso, antimonio y azufre. Fue posible determinar la proporción entre elementos de composición (fundentes/estabilizadores, vitrificadores/fundentes, fundentes/impurezas, etc). Los datos obtenidos muestran concordancia con la información de vidrios de la época.

Esta metodología basada en técnicas espectroscópicas y de imagen, aplicadas dentro del laboratorio e *in situ*, fue capaz de caracterizar elemental y molecularmente colecciones mexicanas de vidrios de manera específica y no destructiva. Paralelamente a una revisión histórica, este trabajo ayudará a identificar vidrios nacionales y a obtener información sobre el proceso de fabricación, procedencia y materia prima utilizada en este período histórico en México. Estos primeros resultados servirán como referencia para futuras investigaciones sobre este tema.

Apéndice A

Polimorfos del sílice

Los polimorfos de la sílice o sílices son las diferentes estructuras en las que se puede encontrar el sílice. Su formación depende de las condiciones de presión y temperatura a los que están sometidos.

Existen polimorfos cristalinos estables en la naturaleza como el cuarzo ($-\alpha$ y $-\beta$), la tridimita- β , la cristobalita ($-\alpha$ y $-\beta$) la coesita y la stishovita. En la naturaleza al sílice en estado vítreo, se le llama lechatelierita y se forma en general por la fusión de arena de cuarzo cuando cae un rayo. Además, se han sintetizado otros polimorfos meta-estables como el sílice en estado vítreo y la zeolita^[110].

Cada polimorfo tiene como celda unitaria a los tetraedros formados por $(SiO_4)^{4-}$. Se pueden formar redes lineales, planas o tridimensionales dependiendo de como se unen los tetraedros que comparten vértices (oxígenos). Así, cada anión de oxígeno está coordinado con dos cationes de silicio y cada Si con 4 oxígenos.

Bajo condiciones ambientales normales el cuarzo- α es el polimorfo más favorecido a formarse. Éste tiene una estructura cristalina trigonal, mientras la temperatura va aumentando la configuración se va volviendo menos distorsionada; al pasar los $573^\circ C$ la estructura se vuelve hexagonal y se le conoce como cuarzo- β (Fig. A.1(a)). Esta transformación térmica preserva las propiedades del cuarzo^[37].

Si la temperatura sigue aumentando, los enlaces Si-O se empiezan a romper, dejando que los tetraedros se acomoden de una forma más sencilla. A $867^\circ C$ el cuarzo- β empieza a transformarse en tridimita- β que es una estructura hexagonal más simple de densidad más baja. Esta transformación genera una pérdida en las propiedades ópticas del cuarzo. Al calentar la tridimita- β a $1470^\circ C$ la estructura se vuelve cúbica (específicamente FCC), este polimorfo es la cristobalita- β y es la forma más simple del sílice a temperatura ambiente^[37]. Finalmente a $1723^\circ C$ la cristobalita se funde. A menor temperatura y bajo presiones más altas se forman otros polimorfos, por ejemplo la coesita (estructura tetragonal) y la stishovita (estructura tetragonal). En el Cuadro A.1 se presentan algunas características de los polimorfos.

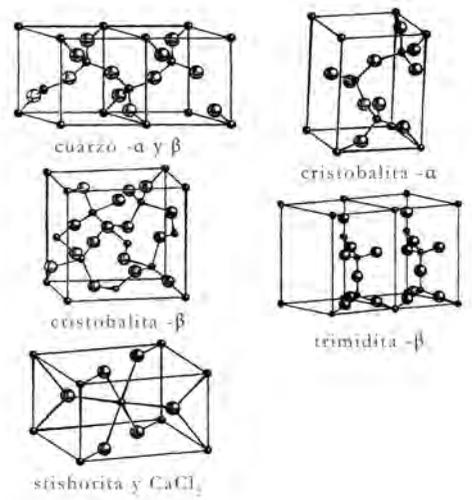


Figura A.1. Celdas unitarias del (a) cuarzo (α y β), (b)cristobalita- α , (c) cristobalita- β ,(d) tridimita- β y (e) stishovita.

FUENTE: [111]

Cuadro A.1. Características de polimorfos del sílice

Polimorfo	Estructura	Estable a temperatura ¹ [°C]	Estable a presión [GPa]
cuarzo bajo (α)	trigonal	< 573	1.013×10^{-4}
cuarzo alto (β)	hexagonal	573-867	1.013×10^{-4}
tridimita alta (β)	hexagonal	867-1470	1.013×10^{-4}
cristobalita alta (β)	cúbica	1470-1728* *punto de fusión	1.013×10^{-4}
coesita	monocíclica	500-800	3.0×10^{-5} - 3.5×10^{-5}
stishovita	tetragonal	> 1200	1.3×10^{-4}

¹Base de datos: www.minweb.co.uk

Apéndice B

Propiedades del vidrio

Durabilidad Química

La Durabilidad química está asociada a la corrosión causada por agua o sustancias acuosas, la solubilidad de la sílice en estado vítreo en soluciones acuosas en función del pH, se muestra en el cuadro B.1.

Cuadro B.1. Solubilidad de sílice vítrea en soluciones acuosas de pH 6-8. FUENTE:^[112]

Solubilidad de sílice vítrea en soluciones acuosas de pH 6-8	
T [°C]	Solubilidad [<i>g</i> SiO ₂ / <i>g</i> sol. X 10 ⁴]
0	0.7
25	1.2
50	2.2
100	4
200	10

Expansión térmica

En la figura B.1 se muestra los coeficientes antes y después de calentar. Abajo de los 0°C el coeficiente de expansión lineal depende del historial térmico de la sílice.

Linear Coefficient of Expansion of Vitreous Silica with Low Water Content (<0.01%)			
Before Heating ^a		After Heating at 1000°C ^b	
Temperature (°C)	$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{dL}{dt} \times 10^6 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	Temperature (K)	$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{dL}{dt} \times 10^6 \text{ (K}^{-1}\text{)}$
-50	0.25	250	0.36
0	0.38	200	0.26
25	0.41	150	-0.08
50	0.43	120	-0.30
100	0.48	100	-0.44
200	0.53	80	-0.57
300	0.56	60	-0.67
400	0.57	40	-0.70
500	0.57	30	-0.72
600	0.56	20	-0.60
800	0.54	10	-0.24
1000	0.54	5	-0.04

^a From Sosman (1927).

^b First eight values from White (1973); last four from Kurkjian *et al.* (1972).

Figura B.1. FUENTE:^[113–115]

Los átomos aumentan su vibración al cuando la energía térmica aumenta. El coeficiente de

expansión lineal $\alpha_{\Delta T}$ se usa como:

$$\alpha_{\Delta T} = 1/l_0 \cdot \Delta l / \Delta T \quad (\text{B.1})$$

este coeficiente define la variación de la longitud l_0 cuando se calienta la muestra sobre la temperatura T . Para temperaturas por debajo de la temperatura de transición T_g en un vidrio correctamente templado, este coeficiente es prácticamente constante. Algunos coeficientes se muestran en la Figura B.2.

SiO ₂	Sodium borosilicate	Soda-lime silicate	Lead crystal (24 wt. % PbO)
0.5×10^{-6}	3.3×10^{-6}	$8.7\text{--}9.0 \times 10^{-6}$	$9.5\text{--}10.5 \times 10^{-6}$

Figura B.2. Coeficiente lineal de expansión térmica [K^{-1}] para algunos vidrios de referencia. FUENTE:^[9]

Conductividad térmica

Se muestran en la figura B.3

Temperature (°C)	Thermal conductivity ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	Temperature (K)	Thermal conductivity ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
-173	0.67	20	0.17
-150	0.84	10	0.13
-100	1.05	5	0.10
0	1.32	2	0.047
25	1.37	1	0.015
50	1.41	0.5	4.4×10^{-3}
100	1.48	0.2	1.0×10^{-3}
200	1.59	0.1	2.8×10^{-4}
300	1.71		

* Values in left column from Ratcliffe (1963) and Danielson (1982). Values in right column from Zeller and Pohl (1971).

Figura B.3. FUENTE:^[116–119]

Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica en los vidrios de sílice es causada los cationes contaminantes, generalmente de litio y sodio^[9], así que esta propiedad depende de la concentración de estos elementos en la muestra. En la figura B.4 se muestran los coeficientes para vidrios de silicio tipo 1 estos son los producidos con cuarzo natural por fusión eléctrica en vacío casi no contienen grupos OH (5ppm o menos) relativamente alta cantidad de impurezas metálicas de 30 a 100 ppm de Al y 4 ppm de Na (en %Wt).

t (°C)	$\log \sigma$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	t (°C)	$\log \sigma$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
800	-6.4	1000	-5.4
600	-7.4	1200	-4.8
500	-8.1	1400	-4.4
400	-9.0	1600	-4.1
300	-10.6		
200	-13.3		
150	-15.0		

^a First seven values from Owen and Douglas (1959); next four values from Veltri (1963).

Figura B.4. FUENTE:^[120,121]

Viscosidad

El comportamiento plástico-viscosos de la sílice líquida mientras la temperatura va cambiando juega un papel esencial en los pasos de la producción del vidrio (Figura B.5). Los procesos de fundido y refinado están determinados por la viscosidad; también el grado de homogeneidad, el proceso de moldeado (soplado, prensado, etc), los rangos de devitrificación térmica, el grado de recocido y el grado de relajación y estrés.

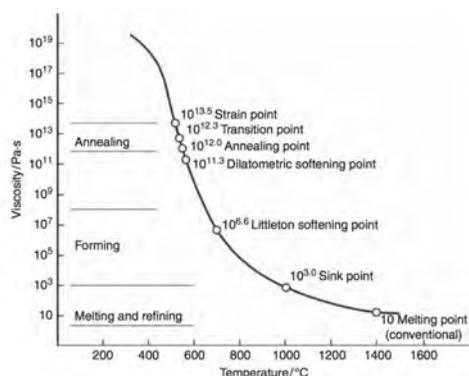


Figura B.5. Esta es una curva característica de viscosidad contra temperatura de un vidrio de cal y sosa mostrando los puntos fijos en la curva más importantes y rangos de viscosidad para diferentes pasos de la fabricación de vidrios. FUENTE:^[9]

Los puntos fijos en la curva más importantes se muestran en la figura B.6).

Fixed points	η [Pa·s]	Reference
Strain point	$10^{13.5}$	[16,17]
Transition point	$10^{12.0} - 10^{12.5}$	
Annealing point	$10^{12.0}$	[16,17]
Dilatometric softening point	$10^{10.3}$	
Littleton softening point	$10^{6.6}$	[18,19]
Flow point	$10^{4.0}$	[20]
Sink point	$10^{3.0}$	[21]
Melting point (conventional)	10	

Figura B.6. Viscosity fixed points FUENTE:^[9]

Bibliografía

- [1] S Sciuti y G Suber. Nuclear and atomic physics in art research and diagnostic. *La Rivista del Nuovo Cimento (1978-1999)*, 14(7):1–75, 1991.
- [2] José Roberto Peralta Rodríguez. Desarrollo de la óptica oftálmica y uso de anteojos en la ciudad de México durante los siglos xvii xviii. *Secuencia*, (62):007, 2005.
- [3] Hattula Moholy-Nagy. Mexican obsidian at Tikal, Guatemala. *Latin American Antiquity*, 10(3):300–313, 1999.
- [4] D Tenorio, M Jiménez-Reyes, y G Lagarde. Mexican obsidian samples analysed by PIXE and aas. *International Journal of PIXE*, 7(01n02):17–24, 1997.
- [5] J Gazzola, M Sanchez Del Rio, C Solís, y T Calligaro. Particle-induced x-ray emission (PIXE) analysis of obsidian from teotihuacan. *Archaeometry*, 52(3):343–354, 2010.
- [6] Héctor Hernández Álvarez y Geiser Gerardo Martín Medina. Arqueología colaborativa y recuperación de la memoria histórica: Hacienda San Pedro Cholul, Yucatán. *Temas antropológicos: Revista científica de investigaciones regionales*, 38(2):109–127, 2015.
- [7] Koen Janssens, G Vittiglio, I Deraedt, A Aerts, Bart Vekemans, Laszlo Vincze, F Wei, I De Ryck, O Schalm, F Adams, *et al.* Use of microscopic XRF for non-destructive analysis in art and archaeometry. *X-ray Spectrometry*, 29(1):73–91, 2000.
- [8] C Lahanier, G Amsel, C Heitz, M Menu, y HH Andersen. Editorial of proceedings of the international workshop on ion-beam analysis in the arts and archaeology, nuclear instruments and methods in physics research, b, 1986.
- [9] Koen Janssens. *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*. John Wiley & Sons, 2013.
- [10] Kyriaki Polikreti, Joanne MA Murphy, Vasilike Kantarelou, y Andreas Germanos Karydas. XRF analysis of glass beads from the mycenaean palace of nestor at Pylos, Peloponnesus, Greece: new insight into the lba glass trade. *Journal of Archaeological Science*, 38(11):2889–2896, 2011.
- [11] G Vaggelli, V Lovera, R Cossio, y P Mirti. Islamic glass weights from Egypt: a systematic study by non-destructive μ -XRF technique. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 363:96–102, 2013.
- [12] Izumi Nakai y Yoko Shindo. Glass trade between the middle east and asia. *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass, Volume I*, pages 445–457, 2013.

- [13] K Janssens, S Cagno, I De Raedt, y P Degryse. Transfer of glass manufacturing technology in the sixteenth and seventeenth centuries from southern to northern europe: using trace element patterns to reveal the spread from Venice via Antwerp to London. *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass, Volume I*, pages 537–562, 2013.
- [14] Sarah Maltoni, Alberta Silvestri, Alessandra Marcante, y Gianmario Molin. The transition from roman to late antique glass: new insights from the domus of Tito Macro in Aquileia (Italy). *Journal of Archaeological Science*, 73:1–16, 2016.
- [15] Farahnaz Koleini, Philippe Colomban, Alexander Antonites, y Innocent Pikirayi. Raman and XRF classification of asian and european glass beads recovered at Mutamba, a southern african middle iron age site. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 13:333–340, 2017.
- [16] Tadeusz Malinowski. *Research on glass of the Lusatian and Pomeranian cultures in Poland*. 1990.
- [17] G Murillo, R Policroniades, D Tenorio, B Méndez, E Andrade, JC Pineda, EP Zavala, y JL Torres. Analysis of mexican obsidians by iba techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 136:888–892, 1998.
- [18] Georges Weber, David Strivay, Lucien Martinot, y Henri-Pierre Garnir. Use of PIXE–PIGE under variable incident angle for ancient glass corrosion measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 189(1-4):350–357, 2002.
- [19] Žiga Šmit, Primož Pelicon, Miha Holc, y Mateja Kos. PIXE/PIGE characterization of medieval glass. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 189(1-4):344–349, 2002.
- [20] Alessandro Zucchiatti, Lucia Canonica, Paolo Prati, Aurora Cagnana, Stefano Roascio, y Aurelio Climent Font. PIXE analysis of v–xvi century glasses from the archaeological site of San martino di ovaro (Italy). *Journal of Cultural Heritage*, 8(3):307–314, 2007.
- [21] N Carmona, I Ortega-Feliu, B Gomez-Tubio, y MA Villegas. Advantages and disadvantages of PIXE/PIGE, XRF and EDX spectrometries applied to archaeometric characterisation of glasses. *Materials Characterization*, 61(2):257–267, 2010.
- [22] François Mathis, G Othmane, Olivier Vrielynck, H Calvo del Castillo, Grégoire Chene, Thomas Dupuis, y David Strivay. Combined PIXE/PIGE and IBIL with external beam applied to the analysis of merovingian glass beads. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(11-12):2078–2082, 2010.
- [23] P Duerden, E Clayton, JR Bird, y DD Cohen. Recent ion beam analysis studies on archaeology and art. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 14(1):50–57, 1986.
- [24] Th Calligaro. PIXE in the study of archaeological and historical glass. *X-Ray Spectrometry*, 37(2):169–177, 2008.

- [25] L Raffaëly, Bernard Champagnon, N Ollier, y D Foy. IR and Raman spectroscopies, a way to understand how the roman window glasses were made? *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(2-9):780–786, 2008.
- [26] Ahti Niilisk, Peeter Ritslaid, Jaak Kikas, Arvi Haak, y Ain Mäesalu. Elemental and Raman investigation of 13th–14th and 16th century enamelled glass beakers found in estonia. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 16:205–212, 2017.
- [27] Héctor Hernández Álvarez y Mario Zimmermann. Sendas del henequén: un estudio arqueológico de la hacienda San Pedro Cholul, Yucatán. *Mérida: Universidad Autónoma de Yucatán*, 2016.
- [28] James E. Shelby. *Introduction to glass science and technology*. Royal Society of Chemistry, 2005.
- [29] William Houlder Zachariasen. The atomic arrangement in glass. *J. Am. Ceram. Soc*, 54(10):3841–3851, 1932.
- [30] A Dietzel. The cation field strengths and their relation to devitrifying processes, to compound formation and to the melting points of silicates. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chemie*, 48:9–23, 1942.
- [31] Kuan-Han Sun. Fundamental condition of glass formation. *Journal of the American Ceramic Society*, 30(9):277–281, 1947.
- [32] Harold Rawson. *The Relationship Between Liquidus Temperature Bond Strength and Glass Formation*. British Thomson-Houston, 1957.
- [33] A Smekal. Über die Natur der glasbildenden Stoffe. *Glastechn. Ber*, 22:278–289, 1949.
- [34] Linus Pauling. *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry*, volume 18. Cornell university press, 1960.
- [35] Victor Moritz Goldschmidt, Thomas Barth, G. Lunde, y W. Zachariasen. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente: 7. Die Gesetze der Krystallochemie. 1926.
- [36] L. J. Alemany, M. A. Banares, E. Pardo, F. Martín-Jiménez, y J. M. Blasco. Morphological and structural characterization of a titanium dioxide system. *Materials Characterization*, 44(3):271–275, 2000.
- [37] James F Shackelford y Robert H Doremus. Ceramic and glass materials. *Structure, properties and processing*. Springer, 2008.
- [38] Q Shabir, A Pokale, A Loni, DR Johnson, LT Canham, R Fenollosa, M Tymczenko, I Rodríguez, F Meseguer, Ana Cros, *et al.* Medically biodegradable hydrogenated amorphous silicon microspheres. *Silicon*, 3(4):173–176, 2011.
- [39] Bertram Eugene Warren y J Bisce. The structure of silica glass by x-ray diffraction studies. *Journal of the American Ceramic Society*, 21(2):49–54, 1938.
- [40] Friedrich Liebau. *Structural chemistry of silicates: structure, bonding, and classification*. Springer Science & Business Media, 2012.

- [41] Peter J Heaney. Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 29(1):1–40, 1994.
- [42] Paul W Wang y Lipeng Zhang. Structural role of lead in lead silicate glasses derived from xps spectra. *Journal of non-crystalline solids*, 194(1-2):129–134, 1996.
- [43] Annelore Blomme, Jan Elsen, Dieter Brems, Andrew Shortland, Elissavet Dotsika, y Patrick Degryse. Tracing the primary production location of core-formed glass vessels, mediterranean group i. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 5:1–9, 2016.
- [44] Luigi Zecchin. Le ricette vetrarie di montpellier. *Journal of Glass Studies*, pages 75–82, 1964.
- [45] Dessamae Lorrain. An archaeologist’s guide to nineteenth century American glass. *Historical Archaeology*, 2(1):35–44, 1968.
- [46] Salvador Corrales. La industria del vidrio en el noreste de México. *Trayectorias*, 12(30), 2010.
- [47] Tessy López y Ana Martínez López. *El mundo mágico del vidrio*. Fondo de Cultura Económica, 2012.
- [48] Héctor Abraham Hernández Álvarez. Reporte final: “arqueología histórica en la hacienda San Pedro Cholul”. Technical report, Instituto Nacional de Antropología e Historia, 2013.
- [49] Héctor Abraham Hernández Álvarez. Propuesta de investigación, convocatoria de investigación científica básica 2015, conacyt: “San Pedro Cholul: geoarqueología, historia e industrialización de una hacienda henequenera yucateca de principios del siglo xx”. Technical report, Universidad Autónoma de Yucatán, Facultad de Ciencias Antropológicas, 2015.
- [50] V Swamy, Surendra K Saxena, Bo Sundman, y J Zhang. A thermodynamic assessment of silica phase diagram. *Journal of Geophysical research-all series*, 99:11–787, 1994.
- [51] E Meechoowas, P Ketboonruang, K Tapasa, y T Jitwatcharakomol. Improve melting glass efficiency by batch-to melt conversion. *Procedia engineering*, 32:956–961, 2012.
- [52] Kurt Nassau. *The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color*. Wiley-VCH, 2nd ed. edition, 2001.
- [53] Amal Paul. *Chemistry of glasses*. Springer Science & Business Media, 1989.
- [54] Justine Bayley, Ian Freestone, y Caroline Jackson. *Glass of the Roman world*. Oxbow Books, 2015.
- [55] DJ Barber y Ian C Freestone. An investigation of the origin of the colour of the lycurgus cup by analytical transmission electron microscopy. *Archaeometry*, 32(1):33–45, 1990.
- [56] Sandra Davison y Ronald Gordon Newton. *Conservation and restoration of glass*. Routledge, 2008.
- [57] FA Kirkpatrick y George G Roberts. Production of selenium red glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 2(11):895–904, 1919.

- [58] WES Turner y HP Rooksby. Further historical studies based on x-ray diffraction methods of the reagents employed in making opal and opaque glasses. *Jahrbuch des Römisch-Deutschen Zentralmuseums Mainz*, 8:1–6, 1961.
- [59] Ronald GV Hancock, Susan Aufreiter, y Ian Kenyon. European white glass trade beads as chronological and trade markers. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 462, 1996.
- [60] Žiga Šmit, Primož Pelicon, Gregor Vidmar, Benjamin Zorko, Miloš Budnar, Guy Demortier, Bernard Gratuze, Sašo Šturm, Marjan Nečemer, Peter Kump, *et al.* Analysis of medieval glass by x-ray spectrometric methods. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 161:718–723, 2000.
- [61] Michael Melcher y Manfred Schreiner. Glass degradation by liquids and atmospheric agents. *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*, pages 609–651, 2013.
- [62] Teresa Palomar. Effect of soil ph on the degradation of silicate glasses. *International Journal of Applied Glass Science*, 8(2):177–187, 2017.
- [63] H Scholze. Chemical durability of glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 52(1-3):91–103, 1982.
- [64] Robert H Do Remus, Y Mehrotra, WA Lanford, y C Burman. Reaction of water with glass: influence of a transformed surface layer. *Journal of Materials Science*, 18(2):612–622, 1983.
- [65] Bruce C Bunker, George W Arnold, Edwin K Beauchamp, y DE Day. Mechanisms for alkali leaching in mixed-silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 58(2-3):295–322, 1983.
- [66] Franco Geotti-Bianchini, Luca De Riu, Giovanni Gagliardi, Massimo Guglielmi, y Carlo G Pantano. New interpretation of the IR reflectance spectra of SiO_2 -rich films on soda-lime glass. *Glasmische Berichte*, 64(8):205–217, 1991.
- [67] TM El-Shamy, J Lewins, y R-W Douglas. The dependence on the ph of the decomposition of glasses by aqueous solutions. *Glass technology*, 13(3):81–87, 1972.
- [68] Francesca Rosi, Costanza Miliani, René Braun, Roland Harig, Diego Sali, Brunetto G Brunetti, y Antonio Sgamellotti. Noninvasive analysis of paintings by mid-infrared hyperspectral imaging. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(20):5258–5261, 2013.
- [69] Dulce María Aguilar-Téllez, José Luis Ruvalcaba-Sil, Pieterjan Claes, y Diana González-González. False color and infrared imaging for the identification of pigments in paintings. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 1618:3–15, 2014.
- [70] Nicholas Eastaugh, Valentine Walsh, Tracey Chaplin, y Ruth Siddall. *Pigment compendium: optical microscopy of historical pigments*. Routledge, 2013.
- [71] K Won-In, Y Thongkam, S Pongkrapan, S Intarasiri, C Thongleurm, T Kamwanna, T Leelawathanasuk, y P Dararutana. Raman spectroscopic study on archaeological glasses in Thailand: ancient Thai glass. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 83(1):231–235, 2011.

- [72] Jesús María Rincón. Determinación de la microestructura y microanálisis (SEM/EDX) de vidrios procedentes de cuevas de mallorca y menorca. *Trabajos de Prehistoria*, 50:263–266, 1993.
- [73] Monica De Bardi, Rita Wiesinger, y Manfred Schreiner. Leaching studies of potash lime silica glass with medieval composition by IRRAS. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 360: 57–63, 2013.
- [74] NN Shcherbakova. Color stabilization in bulk-tinted glass. *Glass and Ceramics*, 63(7-8): 247–248, 2006.
- [75] David L Griscom. Defect structure of glasses: Some outstanding questions in regard to vitreous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73(1-3):51–77, 1985.
- [76] Curzio Cipriani, Marcello Corazza, Gabriele Giuli, Vanni Moggi Cecchi, Giovanni Pratesi, Paolo Rossi, y Ettore Vittone. Ion beam study of a possible extraterrestrial body signature in libyan desert glass. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 170(1-2):187–192, 2000.
- [77] Isaac Rangel Chávez. Metodología de imagen infrarroja de falso color, aplicada al estudio de pigmentos y colorantes en obras de arte y patrimonio cultural, 2018.
- [78] Stefaan Tavernier. *Experimental techniques in nuclear and particle physics*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [79] Hem Raj Verma. *Atomic and nuclear analytical methods*. Springer, 2007.
- [80] John David Jackson. *Classical electrodynamics*. John Wiley & Sons, 2007.
- [81] Henry GJ Moseley. The high-frequency spectra of the elements. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 26(156):1024–1034, 1913.
- [82] Jeffrey B Kortright y Albert C Thompson. X-ray data booklet. *X-RAY DATA BOOKLET*, 2001.
- [83] Walter Bambynek, Bernd Crasemann, RW Fink, H-U Freund, Hans Mark, CD Swift, RE Price, y P Venugopala Rao. X-ray fluorescence yields, auger, and coster-kronig transition probabilities. *Reviews of Modern Physics*, 44(4):716, 1972.
- [84] Peter Brouwer. Theory of XRF. *Almelo, Netherlands: PANalytical BV*, 2006.
- [85] MJ Berger, JH Hubbell, SM Seltzer, J Chang, JS Coursey, R Sukumar, DS Zucker, y K Olsen. Xcom: Photon cross sections database, 2010. URL <http://www.nist.gov/pml/data/xcom>, 2010.
- [86] José Luis Ruvalcaba Sil, D Ramírez Miranda, V Aguilar Melo, y Flora Picazo. Sandra: a portable XRF system for the study of mexican cultural heritage. *X-Ray Spectrometry*, 39(5): 338–345, 2010.
- [87] Michael Melcher, Manfred Schreiner, Birgit Bühler, Andrea M Pülz, y Ulrike Muss. Investigation of ancient gold objects from artemision at ephesus using portable μ -XRF. *ArcheoSciences. Revue d'archéométrie*, (33), 2009.

- [88] M Steven Shackley. An introduction to x-ray fluorescence (XRF) analysis in archaeology. In *X-ray fluorescence spectrometry (XRF) in geoarchaeology*, pages 7–44. Springer, 2011.
- [89] Nicholas Tsoufanidis. *Measurement and detection of radiation*. CRC press, 2010.
- [90] Alejandro Mitrani. *Desarrollo e implementación de una microsonda de iones para caracterización de materiales*. PhD thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, 2017.
- [91] Yongqiang Wang y Michael Anthony Nastasi. *Handbook of modern ion beam materials analysis*. MRS, Materials Research Soc., 2009.
- [92] CG Ryan, DR Cousens, SH Sie, y WL Griffin. Quantitative analysis of PIXE spectra in geoscience applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 49(1-4):271–276, 1990.
- [93] JA Maxwell, WJ Teesdale, y JL Campbell. The guelph PIXE software package ii. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 95(3):407–421, 1995.
- [94] David D Cohen, Rainer Siegele, Ivo Orlic, y Ed Stelcer. Long-term accuracy and precision of PIXE and PIGE measurements for thin and thick sample analyses. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 189(1):81–85, 2002.
- [95] Barbara Stuart. *Infrared spectroscopy*. Wiley Online Library, 2005.
- [96] KM Davis, A Agarwal, M Tomozawa, y K Hirao. Quantitative infrared spectroscopic measurement of hydroxyl concentrations in silica glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 203: 27–36, 1996.
- [97] Gregor Hlawacek, Vasilisa Veligura, Raoul van Gastel, y Bene Poelsema. Helium ion microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 32(2):020801, 2014.
- [98] Nikola Marković, Zdravko Siketić, D Cosic, HK Jung, NH Lee, W-T Han, y Milko Jakšić. Ion beam induced luminescence (IBIL) system for imaging of radiation induced changes in materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 343:167–172, 2015.
- [99] Michael Steinbach Anuj Karpatne Pang-Ning Tan y Vipin Kumar. *Introduction to data mining*. Pearson Education India, 2006.
- [100] José Luis Ruvalcaba Sil. Las técnicas de origen nuclear: PIXE y RBS. In *La ciencia y el arte: ciencias experimentales y conservación del Patrimonio Histórico*, pages 151–172. Ministerio de Cultura, 2008.
- [101] José Luis Ruvalcaba-Sil, L Manzanilla, Emiliano Melgar, y Rufino Lozano Santa Cruz. PIXE and ionoluminescence for Mesoamerican jadeite characterization. *X-Ray Spectrometry*, 37(2): 96–99, 2008.

- [102] Liesel Gentelli y AbdelRahman Medhat. A multi-analytical approach for the archaeometric identification of a roman period glass furnace in the central Nile delta. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 11:330–337, 2017.
- [103] Jiawei Luo, Yuxing Zhou, Scott T Milner, Carlo G Pantano, y Seong H Kim. Molecular dynamics study of correlations between IR peak position and bond parameters of silica and silicate glasses: Effects of temperature and stress. *Journal of the American Ceramic Society*, 101(1):178–188, 2018.
- [104] PH Gaskell y DW Johnson. The optical constants of quartz, vitreous silica and neutron-irradiated vitreous silica (i). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 20(2):153–169, 1976.
- [105] PH Gaskell y DW Johnson. The optical constants of quartz, vitreous silica and neutron-irradiated vitreous silica:(ii) analysis of the infrared spectrum of vitreous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 20(2):171–191, 1976.
- [106] Hong Li, Anand Agarwal, y Minoru Tomozawa. Effect of fictive temperature on dynamic fatigue behavior of silica and soda-lime glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(5):1393–1396, 1995.
- [107] Yong-Keun Lee, Yih Lih Peng, y Minoru Tomozawa. IR reflection spectroscopy of a soda-lime glass surface during ion-exchange. *Journal of non-crystalline solids*, 222:125–130, 1997.
- [108] T Calderon. Ionoluminescence and minerals: the state of the art. *Revista mexicana de física*, 54:21–28, 2008.
- [109] Olivier Schalm, Koen Janssens, Hilde Wouters, y Danielle Caluwé. Composition of 12–18th century window glass in Belgium: Non-figurative windows in secular buildings and stained-glass windows in religious buildings. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(6-7):663–668, 2007.
- [110] Jule A Rabo. *Zeolite chemistry and catalysis*, volume 171. Amer Chemical Society, 1976.
- [111] Nitin R Keskar y James R Chelikowsky. Structural properties of nine silica polymorphs. *Physical Review B*, 46(1):1, 1992.
- [112] Narottam P. Bansal y Robert H. Doremus. *Handbook of glass properties*. Elsevier, 2013.
- [113] Robert B. Sosman. *Properties of silica*. Chemical Catalog Company, Inc.; New York, 1927.
- [114] G. K. White. Thermal expansion of reference materials: copper, silica and silicon. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 6(17):2070, 1973.
- [115] Charles Kurkjian y William R. Prindle. Perspectives on the history of glass composition. *Journal American Ceramic Society*, 81(4):795–813, 1998.
- [116] E. H. Ratcliffe. A survey of most probable values for the thermal conductivities of glasses between about 150 and 100 °C, including new data on twenty two glasses and a working formula for the calculation of conductivity from composition. *Journal of the Society of Glass Technology*, 4(4):113–28, 1963.

- [117] D. C. Boyd, P. S. Danielson, y D. A. Thompson. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 12*. Wiley and Sons, New York, 1994.
- [118] R. C. Zeller y R. O. Pohl. Thermal conductivity and specific heat of noncrystalline solids. *Physical Review B*, 4(6):2029, 1971.
- [119] Kurt L. Wray y Thomas J. Connolly. Thermal conductivity of clear fused silica at high temperatures. *Journal of Applied Physics*, 30(11):1702–1705, 1959.
- [120] A. E. Owen y R. W. Douglas. The electrical properties of vitreous silica. *Journal of the Society of Glass Technology*, 43(211):31g, 1959.
- [121] RD Veltri. The electrical resistivity of solid and molten fused silica in the temperature range 1000-2480 c. *Physics Chemistry of Glasses*, 4(6):221–228, 1963.