

**TESIS EN OPCIÓN AL GRADO DE MASTER  
EN RADIOQUÍMICA**

**Caracterización Químico Mineralógica de la  
Cerámica México Rojo encontrada en el  
Convento de Santa Teresa de Jesús**

**Autor: Lic. Luis Ramón Velázquez Maldonado**

**Tutora: Dra. Ariadna Mendoza Cuevas**



**Facultad de Ciencias y Tecnologías Nucleares  
Departamento de Radioquímica  
2011**

*a mis padres Teresa y Luis*

*a mi esposa Yamilis*

*a mi abuela María*

*a mis abuelos en el cielo*

*al profesor Simón*

## **Agradecimientos**

Al Historiador de la Ciudad de La Habana, Eusebio Leal Spengler, por la creación de estos maravillosos espacios donde se estudia el patrimonio para un mayor conocimiento de nuestras raíces culturales.

A mi tutora, Ariadna Mendoza Cuevas, Laboratorio de Arqueometría de la Oficina del Historiador de la Ciudad de La Habana, por todo el conocimiento y la experiencia transmitida, por su apoyo en cada momento.

A mi familia por brindarme toda la ayuda que necesité.

A Maurín Correa Jiménez, Laboratorio de Arqueometría de la Oficina del Historiador de la Ciudad de La Habana, por ser una excelente compañera de trabajo.

A Antonio Rodríguez Vega, Instituto Minero Metalúrgico de Moa, por su colaboración en el análisis mineralógico y la enseñanza que dejó en mí.

A Maikel González Torres, Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla, México, por la bibliografía brindada y su apoyo constante.

A Yoao Hidalgo y a Mileny Zamora Barrabí, Grupo de Arqueología de la Empresa de Restauración de Monumentos de La Oficina de Historiador de la Ciudad de la Habana, por facilitar las piezas encontradas en el Convento de Santa Teresa de Jesús y por colaborar con la investigación.

A Rubén Manzanilla, Dirección de Salvamento Arqueológico, INAH, México DF, por la bibliografía facilitada y por apoyar la investigación con piezas de origen mexicano.

A Inés M. Milia Gonzales y Angélica I. Llanes Castro, Empresa Central de Laboratorios José Isaac del Corral (LACEMI), por su apoyo en la implementación del análisis mineralógico en el Laboratorio de Arqueometría y a Rebeca Goire Noriega, de la misma institución, por su ayuda en la preparación de secciones delgadas.

A Isneri Talavera Bustamante, Diana Porro Muñoz y Oneysis Nuñez Cuadra, Centro de Aplicaciones de Tecnologías de Avanzada, La Habana, por contribuir a mi formación en el campo del Análisis Multivariado.

A Guillermo A. De la Fuente, Universidad Nacional de Catamarca, Argentina, por la bibliografía aportada.

A Sandra Delgado, Ulice Acosta y Lidice Aguilar, Sociedad Patrimonio Comunidad y Medio Ambiente, La Habana, por el apoyo a cada instante.

A mis compañeros de trabajo en el Gabinete de Restauración y Conservación y el Colegio Universitario San Gerónimo de La Habana de la Oficina del Historiador de la Ciudad, por ayudarme siempre que lo necesité.

A los organizadores y profesores de la Maestría en Radioquímica por siempre apoyar la culminación de este sueño.

## Resumen

La cerámica México Pintado de Rojo es la alfarería foránea de tradición prehispánica de mayor importancia en el ámbito arqueológico de la Habana Vieja. Desde la aparición de las primeras piezas en el Palacio de los Capitanes Generales en 1969, su presencia en las excavaciones realizadas hasta el momento es indicativa de dos posibles fuentes de proveniencia. La primera, traída a la Villa de San Cristóbal por indios yucatecos (migración forzada: 1509-1861); la segunda, elaborada por estos con materiales originarios de Cuba. Para determinar cuál de ellas aconteció, se desarrolla una metodología de análisis de pasta cerámica por Fluorescencia de Rayos X Portátil (PXRF), en la cual los límites de detección fueron mejorados por el uso de un filtro de Pd. La caracterización del tipo cerámico arqueológico "México Rojo" encontrado en el Centro Histórico habanero se realizó mediante análisis químico elemental (PXRF) y mineralógico (Microscopio de Luz Polarizada). Los datos obtenidos por PXRF se procesaron empleando el método de Componentes Principales (PCA) para la clasificación de los fragmentos cerámicos encontrados en el Convento de Santa Teresa de Jesús, en un contexto arqueológico de finales del siglo XVIII cubano. Los análisis químicos elementales y mineralógicos se correspondieron. Se determinaron tres grupos y se soportan hipótesis de su atribución mediante análisis geoquímico de fragmentos cerámicos "México Rojo", del sitio arqueológico: El Templo Mayor de la Ciudad de México.

## Índice de materias

Introducción.	1
1. Búsqueda bibliográfica.	3
1.1. La cerámica, generalidades.	3
1.2. El grupo cerámico México Rojo.	4
1.3. Fluorescencia de Rayos X.	5
1.4. Análisis de componentes principales.	8
1.5. Análisis de procedencia en cerámica.	9
2. Materiales y métodos.	13
2.1. Población de estudio.	13
2.2. Preparación de muestras.	13
2.3. Análisis y caracterización.	15
3. Resultados y discusión.	23
3.1. Caracterización físico morfológica de los fragmentos cerámicos estudiados.	23
3.2. Evaluación del método por Fluorescencia de Rayos X Portátil para el análisis de la composición química.	25
3.2.1. Evaluación de la reproducibilidad de las mediciones.	25
3.2.2. Límites de detección.	30
3.2.3. Evaluación de exactitud.	32
3.3. Caracterización por Fluorescencia de Rayos X Portátil y Análisis de Componentes Principales de la población de piezas.	42
3.4. Análisis mineralógico.	51
3.5. Análisis Global.	53
Conclusiones	55
Recomendaciones	56
Bibliografía	57
Anexos	63



## **Introducción**

### Introducción

El estudio de proveniencia de un objeto arqueológico puede definir si este es auténtico según la hipótesis de atribución, siendo útil a la hora de identificar falsificaciones. Una pieza adquiere valor al atribuírsele un origen geográfico a partir de su historia material. Al enriquecer de esa manera la historia de las piezas más importantes, en dependencia de su antigüedad y rareza, se hace un aporte a la labor divulgativa de los museólogos lo cual origina un mayor número de visitas.

Los análisis descriptivos visuales pueden ser erróneos. En el caso de la cerámica, materiales iguales pueden aportar apariencias diferentes según la temperatura y el ambiente en que fueron cocidas las piezas. Por otro lado, el análisis multielemental, fundamentalmente de los elementos traza, combinado con el análisis multivariado (Análisis de Componentes Principales y Análisis de Clusters Jerárquicos), proporciona otro enfoque para resolver la atribución.

La espectrometría por Fluorescencia de Rayos X Portátil posibilita el análisis multielemental de modo no invasivo e in situ para objetos valiosos, pues permite transportar el equipo hasta el museo para realizar las mediciones del objeto en sala sin la necesidad de tomar muestras.

En el presente trabajo se lleva a cabo la caracterización químico mineralógica de la cerámica México Pintado de Rojo que aparece frecuentemente en las excavaciones del antiguo Convento de Santa Teresa de Jesús en la Habana Vieja, en un contexto arqueológico de finales del siglo XVIII cubano. Esta alfarería es continuadora de la cerámica prehispánica azteca y constituye el grupo cerámico foráneo de tradición prehispánica de mayor importancia en el contexto arqueológico de La Habana intramuros. Su técnica de confección fue traída a la Villa de San Cristóbal de la Habana por indios yucatecos esclavizados que eran embarcados desde el puerto de Campeche, proceso migratorio forzado que se desarrolló entre los años 1509 y 1861.

A mediados del siglo XVI se establece en el área Este de la ciudad amurallada el barrio Campeche, constituido fundamentalmente por los indios yucatecos, los cuales comenzaron a hacer circular intensamente esta cerámica por los comercios de la villa.

La proveniencia de estas piezas se debate entre dos posibles orígenes: traídas a la Villa de San Cristóbal de La Habana por los indios yucatecos o elaboradas por estos indios con arcillas de Cuba.

## Introducción

---

El **objeto de estudio** de la presente investigación es: la población de cerámicas del tipo México Rojo encontradas en el sitio arqueológico del Convento de Santa Teresa de Jesús en el Centro Histórico de La Habana, en un contexto arqueológico de finales del siglo XVIII cubano.

El **problema científico** planteado es: ¿Cómo estudiar la atribución y procedencia de los objetos cerámicos del tipo México Rojo encontrados en el Convento de Santa Teresa de Jesús en la Habana Vieja?

Para lo cual elaboramos la siguiente **hipótesis**: Es posible caracterizar la población de cerámicas del tipo México Rojo encontradas en el Convento de Santa Teresa de Jesús en el Centro Histórico de La Habana, a partir de la Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X Portátil Dispersiva en Energía y el Análisis de Componentes Principales, para su posterior estudio de atribución y procedencia.

Nuestro **objetivo general** es: Caracterizar la cerámica del tipo México Rojo encontrada en el Convento de Santa Teresa de Jesús en la Habana Vieja a partir de la composición químico mineralógica de los tiestos, para su estudio de atribución y procedencia.

Para su cumplimiento planteamos los siguientes **objetivos específicos**:

1. Evaluar el método combinado de análisis químico por Fluorescencia de Rayos X Portátil Dispersiva en Energía y Análisis de Componentes Principales.
2. Efectuar la caracterización químico mineralógica por el método de análisis propuesto para el estudio de procedencia de la cerámica México Rojo encontrada en el Convento de Santa Teresa de Jesús en La Habana Vieja.
3. Realizar el análisis de la procedencia de los objetos cerámicos estudiados a partir del análisis global de las diferentes caracterizaciones.

La **novedad** del presente trabajo radica en que:

Se propone una metodología para el estudio de procedencia en cerámicas arqueológicas con la implementación de un Espectrómetro Portátil de Fluorescencia de Rayos X.

Por primera vez se realiza la caracterización químico mineralógica de la cerámica del tipo México Rojo encontrada en el Convento de Santa Teresa de Jesús en el Centro Histórico de La Habana.





## Búsqueda Bibliográfica

## 1. Búsqueda bibliográfica.

### 1.1. La cerámica, generalidades.

La cerámica (del griego *keramiké*) aparece unida a la evolución de los pueblos desde el neolítico (8000-7000 a. C.) [Angulo I, D. 1982]. Se puede definir como el arte y el resultado que se deriva de producir objetos duros y resistentes, moldeados con la mezcla de arcilla y agua, y luego horneados a una temperatura superior a los 500 °C [Arduino, T. 1998].

El proceso de fabricación de un objeto cerámico cuenta con los siguientes pasos generales:

- *Mezcla de materiales de la pasta cerámica:* El componente fundamental de la pasta cerámica es la arcilla ( $\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2-2\text{H}_2\text{O}$ ), con una granulometría inferior a los 0,002 mm [Prieto G, I. 2007]. Para disminuir la formación de grietas en el proceso de secado de la pieza, se mezcla la arcilla con materiales de poca o ninguna plasticidad, llamados desgrasantes [Sentanse, B. 2008]. También se añade con frecuencia, otro material conocido como fundente, para conseguir mayor vitrificación (menor porosidad) post-cocción [Sentanse, B. 2008].

Los granos de aditivo (desgrasante y/o fundente) en la pasta cerámica, pueden clasificarse según su textura en anguloso, sub-anguloso, sub-redondeado, redondeado y bien redondeado (figura 1) [Bruhns, W. 1967].



Figura 1: Clasificación de granos de aditivo según su textura.

Las formas angulosas, también conocidas como ehuédricos, y sub-angulosas o subehuedrales, pertenecen a material de meteorización que se ha mantenido en la fuente de origen, sin sufrir arrastre hacia otro sitio de acumulación, por lo que representan areniscas de origen primario. Mientras que los granos redondeados son de origen secundario [Kerr, P. F. Tercera edición].

- *Amasado:* Se homogeniza el barro con el agua, dándole la consistencia deseada y eliminando las burbujas de aire [Arduino, T. 1998].
- *Moldeado:* Se le da forma al objeto cerámico, en ocasiones con la ayuda del torno [Arduino, T. 1998].

- *Secado*: Se deja secar la pieza para que pierda la mayor cantidad posible de agua física. Cuando el proceso finaliza se alcanza el estado conocido como cuero [Arduino, T. 1998].
- *Primer horneado*: La pieza se hornea a bajas temperaturas (500°C – 750°C), generalmente como preparación para aplicar el barniz [Salmang, H. 1955]. Se obtiene de esta manera el objeto cerámico conocido como bizcocho [Arduino, T. 1998].

Las cerámicas pueden ser horneadas en atmósferas de diferentes características. Un ambiente reductor (se limita la entrada de oxígeno al sistema) provoca la combustión incompleta de los materiales orgánicos, de lo cual se deriva la acumulación de carbono, generando pastas de color negro o gris oscuro. Mientras que en una atmósfera oxidante (combustión completa del material orgánico) se obtienen colores de pasta que van del rojo al marrón [Sentanse, B. 2008].

- *Aplicación del bajo barniz*: La pieza bizcochada se decora con pigmentos a base de óxidos metálicos, los cuales pueden cambiar de color en dependencia de la temperatura a la que es sometida la pieza en el horno, y del tipo de atmósfera de cocción [Sentanse, B. 2008].
- *Aplicación del barniz*: Se unta el barniz en la pieza bizcochada usando un pincel o por baño de inmersión [Arduino, T. 1998].
- *Segundo horneado*: Se quema la pieza en el horno hasta que el barniz se convierte en un recubrimiento vítreo fuertemente adherido al cuerpo de la cerámica [Arduino, T. 1998].

### **1.2. El grupo cerámico México Rojo.**

La cerámica del tipo México Rojo [Hale S, G. 1956] carece de vidriado, y en ella se destaca la superficie bruñida y el pigmento rojo que la caracteriza [Lugo R, K. M. 2003], [Charlton, Th. H.1995]. Por lo general, la matriz de los tiestos tiene un núcleo de reducción de color gris oscuro o negro [Charlton, Th. H.1995]. Es continuadora de la cerámica prehispánica Azteca Roja en cuanto a pasta y decoración [Charlton, Th. H. 1995], [López C, G. 1976], para la cual se ha reportado una amplia cronología que abarca desde 1570 a 1780 [Deagan, K. 1987].

Esta cerámica constituye la alfarería foránea de tradición prehispánica de mayor importancia en el contexto arqueológico de La Habana [Lugo R, K. 2003]. Su presencia fue reportada por primera vez en 1969 durante las excavaciones del Palacio de Capitanes Generales (actual Museo de la Ciudad de La Habana) [Lugo R, K. 2003] y desde esa fecha ha sido encontrada en más de 12 sitios arqueológicos de la ciudad.

Se tienen registros de que Indios Yucatecos (Mayas) fueron esclavizados y traídos mediante un proceso migratorio forzado de 1509 a 1861, desde el puerto de Campeche a La Habana [Romero, L. 1995], [Hernández, C. A. 1998], los cuales se establecieron desde mediados del siglo XVI en el Barrio de Campeche [de la Torre, J. M. 1857], [Pérez Beato, M. 1936], en el área Este de la ciudad amurallada; lo que trajo como consecuencia una gran circulación de esta cerámica en los comercios de la entonces Villa San Cristóbal de La Habana.

También han sido estudiadas las evidencias arqueológicas aborígenes de contacto entre Mesoamérica y La Habana [Hernández, C. A. 1998] que justifican la hipótesis acerca del origen mesoamericano de esta alfarería que “pese a una diversidad decorativa mantiene invariablemente un mismo patrón tecnológico en su factura” [Menéndez C, S. 2001], [Lugo R, K. M. 2004].

Desde el año 2005 se ha encontrado una presencia abundante del tipo cerámico México Rojo en las excavaciones del antiguo Convento de Santa Teresa de Jesús, en contextos del siglo XVIII cubano. La edificación es una auténtica joya barroca del arte religioso colonial que tuvo su período constructivo en los finales del siglo XVII (1696-1702) y está ubicada en la calle Compostela en el Centro Histórico habanero. El convento estuvo ocupado por la Orden de las Carmelitas Descalzas durante el período 1702-1928.

### **1.3. Fluorescencia de Rayos X.**

La excitación del átomo por la acción de un fotón o de una partícula cargada conlleva a la expulsión de un electrón. El ión formado se encuentra en un estado de alta excitación, lo que implica que un electrón de las órbitas exteriores ocupe la vacante. Las transiciones electrónicas entre los estados energéticos de un átomo ionizado, provocan la emisión de rayos X característicos, cuya energía es igual a la diferencia entre las energías de enlaces del electrón reordenado, en ambos niveles energéticos del átomo [Markowicz, A. A. 2002].

#### ***Fluorescencia de Rayos X Dispersiva en Energía.***

Con la implementación y el posterior desarrollo (Finales de la década de los sesenta y principio de la de los setenta del siglo XX), de los detectores de semiconductores y el circuito de procesamiento de pulsos asociado, se pudieron alcanzar resoluciones energéticas inferiores a los 200 eV, la cual es más pobre que la alcanzada por la Fluorescencia de Rayos X Dispersiva en Longitud de Onda, pero la alta eficiencia inherente al método de energía dispersiva compensa esto, permitiendo además el uso de múltiples geometrías experimentales que no pueden ser implementadas para la WDXRF [Ellis, A. T. 2002].

La EDXRF se caracteriza por no discriminar la radiación secundaria procedente de la muestra analizada. La interacción de todos los fotones de diferentes energías de la emisión

secundaria con el detector conlleva a una limitación de la capacidad de conteo, pues el sistema de procesamiento de pulsos tiene una capacidad limitada (1-50 kcps). Ante la necesidad de extraer del haz detectado la mayor cantidad de información útil, la optimización del sistema de excitación se presenta como una alternativa para incrementar la relación señal-ruido intrínseca [Ellis, A. T. 2002].

### ***EDXRF Portátil.***

Solo con el desarrollo de los tubos de rayos X de pequeñas dimensiones y poco peso (alrededor de 500 g), los detectores miniaturizados (enfriamiento por efecto Peltier) de bajo peso y el analizador multicanal de pequeñas dimensiones, se pudieron construir los primeros sistemas completamente portátiles de Fluorescencia de Rayos X Dispersiva en Energía [Cesareo, R. 2004].

El detector diodo Si-PIN es el más usado en la EDPXRF. Un modelo típico tiene un espesor de Si de 300  $\mu\text{m}$ , exhibe una resolución energética de 160 – 200 eV, y su mayor utilidad se encuentra en el rango del espectro energético de 25 – 30 keV. Otros modelos tienen un espesor de Si de 500  $\mu\text{m}$ , presentan una resolución energética de 200 – 220 eV y su utilidad se extiende hasta las energías próximas a los 50 keV [Cesareo, R. 2004].

Los tubos de rayos X desarrollados para esta instrumentación son de baja potencia (de 5 kV a 50 kV, de 10  $\mu\text{A}$  a 1 mA), con ánodo adecuado para aplicaciones analíticas (Pd, Ag, Rh, W), y dotados de una ventana delgada de Be, blindaje y colimación para disminuir las dosis recibidas por el operador y el público (durante las mediciones in situ) así como para restringir la zona de irradiación en la muestra (importante en la determinación multielemental, no invasiva de diferentes detalles en la superficie de los objetos) [Cesareo, R. 2004].

El tubo de rayos X empleado en cada caso depende de los elementos químicos que se quieran determinar. Son adecuados para las aplicaciones analíticas de los elementos químicos excitados eficientemente, presentando limitaciones solo para aquellos que se encuentran en concentraciones inferiores a 1 ppm. [Cesareo, R. 2004].

### ***Uso de filtros para mejorar la relación señal ruido.***

Los filtros de metales puros y espesor delgado (aproximadamente 10 - 500  $\mu\text{m}$ ), pueden ser utilizados (colocándolos en el plano de la salida del haz de rayos X primario) como absorbentes de rayos X, para modificar el espectro energético proveniente de la fuente, el cual es finalmente usado para la excitación de los elementos químicos en la muestra [Ellis, A. T. 2002].

La distribución energética del haz que llega a la muestra, determina la efectividad de excitación de las líneas de fluorescencia. La influencia del filtro se traduce en una reducción

del fondo en la zona de interés así como en una disminución en la intensidad de los picos de menor energía.

Las características del filtro se definen por su curva de absorción, la cual es una consecuencia del material que lo compone y de su espesor [Ellis, A. T. 2002].

**Análisis cuantitativo.**

En la Fluorescencia de Rayos X, la concentración del elemento químico en la matriz no tiene una dependencia lineal con la intensidad analítica registrada, pues se relacionan según la ecuación de Shermann (ecuación 1).

$$I_i = G\varepsilon(E_i) \int_{E_0 > E_{ab}}^{E_{max}} K_i w_i \frac{[1 - \exp(-\chi_i \rho_M d)]}{\chi_i} I_0(E_0) dE_0 \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:  $I_i$  es la intensidad analítica de la radiación detectada.

$I_0$  es la intensidad de la radiación incidente.

$G\varepsilon(E_i)K_i$  es el factor de sensibilidad del espectrómetro de rayos X para el elemento i.

$w_i$  es la concentración másica del elemento i en la matriz.

$\rho_M \chi_i d$  es la masa por unidad de área del elemento i ( $\text{gcm}^{-2}$ ).

$\rho_M$  es la densidad de la matriz.

$\chi_i$  es la atenuación combinada de los rayos X primarios y los característicos.

$d$  es el espesor de la matriz analizada.

Para una muestra infinitamente gruesa  $\chi_i \rho_M d \rightarrow \infty$

Y  $e^{-\infty} = 0$  por lo que obtenemos la ecuación 2:

$$I_i = G\varepsilon(E_i) K_i w_i I_0 \frac{1}{\chi_i} \quad \text{Ecuación 2}$$

**Método del estándar externo**

Con el empleo de las sensibilidades elementales calculadas para los estándares, se pueden determinar las concentraciones en las muestras desconocidas. Para ello es esencial que la calibración de sensibilidad se efectúe partiendo de estándares de composición muy parecida o idéntica a la de la matriz estudiada, pues no se realizan correcciones para los efectos de atenuación y reforzamiento de la matriz ya que se asume que tanto en la muestra analizada como en los patrones estos efectos tienen la misma magnitud [QXAS. 2005]. También deben realizarse las mediciones de los patrones y de las muestras en las mismas condiciones geométricas y utilizando la misma fuente [de Vries, J. L. 2002].

Si desarrollamos la ecuación 2 para el elemento *i* en la muestra desconocida y en el patrón certificado y luego dividimos ambas expresiones, obtenemos la ecuación 3.

$$\frac{I_{i,m}}{I_{i,p}} = \frac{W_{i,m}}{W_{i,p}} \tag{Ecuación 3}$$

Donde:  $I_{i,m}$  es la intensidad detectada para el elemento *i* en la muestra.

$W_{i,m}$  es la concentración másica del elemento *i* en la muestra.

$I_{i,p}$  es la intensidad detectada para el elemento *i* en el patrón.

$W_{i,p}$  es la concentración másica del elemento *i* en el patrón.

**1.4. Análisis de Componentes Principales.**

El Análisis de Componentes Principales es una aproximación estadística que puede explicar un gran número de variables en términos de sus dimensiones subyacentes comunes (factores). De esta manera condensa la información en un conjunto más pequeño de variables con una pérdida mínima de información [Hair, J. F. 1999].

En la matriz de datos originales, cada muestra es un vector en el espacio *m*-dimensional. Donde *m* es el número de variables del sistema y la dimensión del espacio vectorial en que se encuentran las muestras. PCA calcula la base más significativa para re-expresar un conjunto de datos ruidosos. El objetivo es que la nueva base filtre el ruido y revele la información útil oculta, determinando qué dimensiones son importantes y cuales son redundantes en los datos [Talavera B, I. 2009].

Esta técnica del análisis de sistemas de datos, puede lograr su propósito desde una perspectiva exploratoria o confirmatoria, en dependencia de si se trata o no de un análisis supervisado [Hair, J. F. 1999].

### 1.5. Análisis de procedencia en cerámica.

El análisis de procedencia en cerámicas arqueológicas es una investigación típica de Arqueometría que se basa en el estudio de la composición de la pasta. Partiendo de que en la misma se encuentra una relación de componentes (mayoritarios, minoritarios y trazas) equivalente a la de las fuentes originales de los materiales arcillosos que conforman el tiesto [Boucher, S. 1997]. También existe una gran similitud entre las fases mineralógicas de la pasta proveniente de una fuente y la de los materiales arcillosos del sitio [Lee, C. H. 2010], [Capedri, S. 2003]. El fundamento teórico mantiene que las diferencias entre materias primas de diferentes fuentes son reconocibles analíticamente pues las variaciones en composición son mayores entre las fuentes que en las fuentes mismas [Rice, P. M. 1987].

En ocasiones no se puede establecer una relación directa entre los agrupamientos obtenidos y un origen de producción (análisis no supervisado), porque faltan las piezas originales del sitio para realizar las comparaciones necesarias, por ejemplo los fragmentos cerámicos extraídos de los sitios arqueológicos de los hornos.

Sin embargo, el objetivo principal del estudio radica en establecer la procedencia del objeto cerámico, aunque se emplea además para determinar la receta de fabricación de la pieza y para sugerir o comprobar posibles rutas comerciales y lazos de intercambio cultural entre las diferentes regiones [Ortega, L. A. 2005]. Por eso, en el caso del análisis no supervisado, las investigaciones se apoyan en una técnica complementaria que permita sustentar teorías de atribución de procedencia (puede ser el análisis mineralógico) [Ortega, L. A. 2005].

Para efectuar correctamente el análisis de procedencia en cerámicas arqueológicas, se deben tener en cuenta los siguientes factores [Mommssen, H. 2004]:

- 1) Cada muestra del volumen de la pasta debe ser representativa de la vasija completa. Aquellas cerámicas preparadas a partir de un barro con aditivos de diferentes características, distribuidos en el volumen de manera arbitraria por el proceso de mezclado amasado y moldeado de la pieza, tendrá que ser analizada en una muestra mayor que la empleada para el análisis de matrices homogéneas.
- 2) El análisis debe realizarse con el mayor número posible de elementos químicos. Aunque según el caso (se determina durante la investigación) pueden pocos elementos caracterizar las diferencias. Los elementos trazas son los más importantes.
- 3) El método de análisis en uso debe tener una precisión experimental suficientemente alta. Una baja precisión en la medición equivale a un mayor margen de error, lo que incrementará las oportunidades para un agrupamiento equivocado.
- 4) La dispersión de concentración en una cierta pasta debe asumirse más pequeña que la dispersión entre diferentes pastas.
- 5) Deben ser tomados en consideración los márgenes de error de elementos individuales de la medición, los cuales no son los mismos para cada elemento y el cual depende del método



de análisis. Los usuales procedimientos de estadística multivariada, como el Análisis de Componentes Principales o el Análisis Jerárquico de Clusters [Baxter, 1994], desprecian estos márgenes de errores individuales y dan a cada valor de concentración un peso igual, por lo que estos deben considerarse en el procesamiento de los datos.

### ***Principales enfoques de investigación.***

Las investigaciones relacionadas con el tema se desarrollan según dos enfoques:

El integrador [Buxeda, J. 2001] propone el estudio de las cerámicas combinando métodos tales como el análisis multielemental del volumen y el examen mineralógico haciendo uso del estudio petrográfico, Microscopía Electrónica de Barrido con Sistema de Rayos X Dispersivo en Energía (SEM-EDX) y/o algunas veces Difracción de Rayos X (XRD) [Mommsen, H. 2004], que “miran” diferentes registros de la información almacenada en la cerámica. El segundo enfoque, el de análisis multielemental [Jamieson, R. W. 2004], [Vaughn, K. J. 2006] es sensible en identificar diferentes pastas, producto de diferentes recetas o diversa composición del depósito de arcilla.

Cuando la interrogante es sobre la proveniencia de la cerámica, el análisis químico multielemental, sin otro análisis adicional, funciona bien [Mommsen, H. 2004]. Estudios han demostrado que antiguos alfareros homogenizaron muy bien sus pastas y que la existencia de un patrón químico sobre un periodo largo de tiempo no es tan asombrosa, ya que los alfareros parecen haber sido bastante conservadores usando una receta exitosa de preparación de la pasta para evitar posibles pérdidas económicas debido a dificultades en el proceso de cocción [Mommsen, H. 2004], [Tite, M. S. 1999]. En contraste, si las preguntas están dirigidas a conocer la tecnología de la producción cerámica y las recetas especiales aplicadas por los antiguos alfareros para preparar las pastas, el método integrador es indispensable [Mommsen, H. 2004].

### ***Técnicas de análisis.***

El uso de la microscopía de luz polarizada puede proporcionar resultados acerca de los tipos litológicos presentes, el componente mineralógico principal de la matriz, la actividad óptica de la misma, su color, el nivel de empaquetamiento, la granulometría, la porosidad, la presencia o no de inclusiones así como la distribución de las mismas [Capedri, S. 2003]. Existe luego la posibilidad de conocer si la mineralogía del material es compatible con la del área circundante al yacimiento. Podemos encontrar su aplicación tanto en el enfoque integrador, junto a la Difracción de Rayos X y a la caracterización multielemental [Belfiore, C. M. 2007], como en el empleo de una sola técnica [Hall, M. E. 2001], apoyando al análisis por Activación Neutrónica o al de Fluorescencia de Rayos X (en el caso del análisis no supervisado).

El análisis de elementos químicos puede dar información sobre la atribución y/o el origen geográfico cuando existen dudas en cuanto a la clasificación tipológica. Si las posibles fuentes de procedencia no han sido caracterizadas, es esencial la caracterización de cada tipo, preferiblemente en las mismas condiciones experimentales de análisis. La Fluorescencia de rayos X y sus variantes (micro-Fluorescencia de rayos X ( $\mu$ XRF), fluorescencia de rayos X en reflexión Total (TXRF), Fluorescencia de rayos X excitada con radiación sincrotrónica (SXRF)), la Emisión de rayos X inducida por protones (PIXE) y el análisis por activación neutrónica (NAA) son los métodos de análisis multielemental de mayor aplicación en Arqueometría [Mommsen, 1994], [Shaw, 1997] ya que no requieren preparación química en absoluto de las muestras para el análisis simultáneo de todos los elementos detectados.

La composición química de los elementos mayoritarios, minoritarios y trazas provee una huella dactilar para el establecimiento de grupos entre las cerámicas realizadas con los mismos materiales crudos y al mismo tiempo nos aporta un criterio para distinguir entre grupos de diferentes fuentes de materiales originales [Tite, M. S. 2008]. Lo cual se cumple con mayor rigor mientras más numerosa sea la población de muestras estudiadas [Tite, M. S. 2008].

El análisis por fluorescencia de rayos X es un método completamente aceptado para el estudio de proveniencia de cerámica [Tite, M. S. 2008]. Las ventajas de los modernos sistemas analíticos [Tsuji, K. 2004] de rayos X son numerosas: análisis no destructivo, tiempos cortos de medición, flexibilidad analítica, alta reproducibilidad y posibilidad de la implementación de la técnica en un sistema portátil, presente sobre todo en la Fluorescencia de Rayos X Dispersa de Energía [Cesareo, R. 2004]. La principal deficiencia del método está dada por la influencia de los efectos de reforzamiento y atenuación que la matriz puede producir [de la Fuente C, F. 1986], haciendo de esta manera que su aplicación esté condicionada en gran medida por la naturaleza de la muestra analizada.

### ***Aplicación de PXRF.***

La Espectrometría por Fluorescencia de Rayos X Portátil posibilita el análisis multielemental de modo no destructivo e in situ para objetos valiosos, pues permite transportar el equipo hasta el museo para realizar las mediciones del objeto en sala sin la necesidad de tomar muestras, lo cual es de gran importancia ya que en muchos casos el objeto a analizar es de una pieza que por su tamaño o por su valor, no puede ser transportada al laboratorio.

Diferentes investigaciones emplean equipos portátiles de XRF para la caracterización de cerámicas arqueológicas [Papadopoulou, D. N. 2004], [Papageorgiou, I. 2007], [Frankel, D. 2011]. Los cuales generalmente cuentan con un tubo de rayos X de baja potencia en la unidad de excitación con ánodo de Ag, Mo y Pd [Cesareo, R. 2004], [Papadopoulou, D. N.

2004], [Frankel, D. 2011] entre otros. Siendo convenientes para la excitación de importantes elementos en el análisis, tales como el Nb, Zr e Y [de Francesco, A. M. 2008], [Pecchioni, E. 2007]. En estos equipos el uso de óptica de rayos X aumenta la colimación del haz sin que se pierda intensidad en la radiación incidente [Cesareo, R. 2004]. Por otra parte, la aplicación de filtros puede mejorar la relación señal ruido de zonas de interés en el espectro [Ellis, A. T. 2002]. Para los estudios de cerámica generalmente se emplean filtros de Pd y Ag [Mendoza C, A. 2007], [Hall, M. E. 2001], [Hall, M. 2002] entre otros. El uso de detectores miniaturizados Si-drift con enfriamiento por efecto Peltier es frecuente debido a que presentan alta resolución y pequeñas dimensiones [Cesareo, R. 2004]. Para aquellos equipos que no tienen incorporada una óptica de rayos X, el haz incidente es de 1 cm de diámetro [Hall, M. E. 2001]. Por lo general, los tiempos de medición oscilan entre 500 s y 2000 s [Hall, M. E. 2001], [Mendoza C, A. 2007].

Estos sistemas económicos y transportables hasta el lugar de almacenamiento o conservación de la pieza, han demostrado poder resolver el problema de la caracterización de las poblaciones de cerámicas arqueológicas y sugerir la proveniencia, siempre que se trate de un análisis supervisado [de Francesco, A. M. 2008], [Papageorgiou, I. 2007]. Es cierto que equipos de estas características (portátil, tubo de rayos X e baja potencia, ánodo de Ag, Mo o Pd) tienen baja eficiencia de excitación para los elementos ligeros, Al, Si, P, S [Cesareo, R. 2004], los cuales son importantes para la caracterización de las arcillas [Salmang, H. 1955], pero logran detectar eficientemente los elementos que mejor describen los sistemas de datos para este tipo de piezas [de Francesco, A. M. 2008], [Pecchioni, E. 2007]. Aunque el Análisis por Activación Neutrónica determine más elementos químicos en realidad son pocos (alrededor de 5), los que mejor describen el sistema [Fournier, P. 2007], lo cual también puede asegurar la técnica PXRF para los elementos Rb, Sr, Y, Zr y Nb.

Por todo lo anterior, consideramos que es la PXRF una alternativa muy interesante para abordar este tipo de investigaciones.



## **Materiales y Métodos**

### **2. Materiales y métodos.**

En el Laboratorio de Arqueometría de la Oficina del Historiador de la Ciudad de La Habana (OHCH), se desarrollaron los análisis físico morfológico, PXRF y Mineralógico. La Empresa Central de Laboratorios José Isaac del Corral (LACEMI), apoyó la realización del estudio mineralógico de los fragmentos cerámicos. Los análisis de PIXE fueron realizados en Los Laboratorios del Museo del Louvre en París.

#### **2.1. Población de estudio.**

Las piezas estudiadas están relacionadas con dos sitios arqueológicos: el antiguo Convento Santa Teresa de Jesús del Centro Histórico de La Habana (contexto arqueológico de finales del siglo XVIII cubano) y el Templo Mayor de La Ciudad de México.

El grupo de piezas encontradas en La Habana, está conformado por cien fragmentos (con los códigos: 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 32, 35, 36, I, II, III, IV, V, VI, S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20, S22, S23, S24, S25, S26, S27, S29, S30, S31, S32, S33, S34, S35, S36, S37, S39, S40, S41, S42, S43, S44, S45, S46, S47, S48, S49, S50, S51, S52, S53, S54, S55, S57, S58, S59, S60, S61, S62, S63, S64, S65, S66, S67, S68) y cuatro piezas arqueológicamente definidas como completas (con los códigos: 5, 31, 33 y 34).

Los tiestos procedentes de México constituyen un conjunto de seis fragmentos cerámicos (con los códigos: M1, M2, M3, M4, M5 y M6), los cuales completan la población de estudio, para un total de ciento diez piezas.

#### **2.2. Preparación de muestras.**

Se prepararon los tiestos para el análisis no invasivo, luego las pastillas a partir de las cerámicas seleccionadas. También se hicieron secciones pulidas de los fragmentos cerámicos para estudios de PIXE y caracterización físico morfológica. Finalmente, fueron preparadas las secciones delgadas para el estudio mineralógico de los tiestos.

#### ***Fragmento cerámico.***

Primero las ciento diez piezas se limpiaron con escobilla suave para remover el polvo y la suciedad. Luego se aplicó una solución de agua destilada y etanol (BDH, 99,7-100% de pureza), al 1:1, con un tapón de algodón, para eliminar la tierra adherida en los poros de la cerámica. Después se lavaron los tiestos varias veces con agua destilada caliente [Morales A. 2003].

### ***Pastilla.***

A partir de veintisiete fragmentos (con los códigos: 1, 2, 3, 6, 11, 12, 14, 15, 20, 21, 22, 30, 35, M1, M2, M4, M6, S10, S20, S29, S35, S40, S43, S44, S46, S59 y S62) se realizaron las pastillas correspondientes.

El paso inicial del proceso consistió en aserrar una esquirla del fragmento cerámico con el empleo del disco de diamante. Después fue eliminada la capa pictórica mediante el raspado mecánico con cuchilla de acero y se limpió toda la superficie con escobilla suave.

Para proceder a su trituration, la pasta cerámica limpia fue colocada en el interior de un sobre de papel y se le aplicaron golpes con el martillo de goma. Luego el material contenido en el sobre (varios pedazos y polvos de diferentes granulometrías) se maceró de manera continua en el mortero de cerámica, hasta lograr la completa pulverización de los pedazos así como la mayor homogeneidad posible. El polvo resultante fue sometido a un segundo proceso de maceración en el mortero de ágata, con el que se pudo alcanzar un polvo de menor granulometría y mayor homogeneidad. Finalmente se realizó el tamizado de la muestra a un tamaño de grano inferior a los 63  $\mu\text{m}$ .

Después el polvo fue pesado en una balanza analítica SARTORIUS modelo BP221S, y se le añadió el 5 % en masa de metil-celulosa (Kalys, 100 % de pureza) como aglutinante. Luego se homogenizó la mezcla mediante la maceración en el mortero de ágata.

El polvo resultante fue depositado en un troquel que permite obtener pastillas de 1 cm de diámetro y 5 mm de espesor, y se comprimió (15 Toneladas) en una prensa hidráulica manual SPECAC modelo S15011.

### ***Sección pulida.***

En los fragmentos cerámicos 1, 2, 3, 7, I, II, III, IV, V y VI, se aserró una esquirla con el empleo del disco de diamante. Una de las superficies de pasta cerámica fue pulida mediante la frotación sucesiva con los abrasivos carborundum 100, FFF y 600 terminando con esmeril 302  $\frac{1}{2}$  (esmeril grueso, medio y fino), todos de la American Optical Company. En el caso del fragmento 2 se omitió la abrasión con el carborundum 100, pues presenta una matriz muy blanda.

### ***Sección delgada.***

Se prepararon las secciones delgadas de dieciocho fragmentos cerámicos (con los códigos 1, 2, 3, 7, 10, 12, 20, 28, 32, I, III, V, VI, M1, M2, M4, M5, M6).

Primero se obtuvo la sección pulida correspondiente. Luego la superficie plana se lavó con agua y fue montada sobre un portaobjetos empleando el bálsamo de Canadá (Optika, 100 % pureza) como cementante.

En la siguiente etapa, la esquirla fue pulida (en su otra cara) con carborundum y esmeril sobre una pulidora de 30 cm de diámetro y 600 r.p.m de velocidad de giro. Luego se terminó de rebajar sobre un cristal bruñido cubierto de esmeril. La abrasión con el esmeril más fino fue aplicada hasta que se pudo obtener un espesor de 0,03 mm, lo cual se controló mediante la observación en el microscopio de luz polarizada (Carl Zeiss Jena) de los colores de interferencia de algunos minerales presentes en la muestra.

Luego se lavó con agua y después de secar, la sección fue untada de bálsamo de Canadá (Optika, 100 % de pureza) fresco. Posteriormente se calentó para cubrirla con un cristal cubreobjetos de 0,17 mm de espesor.

Finalmente se dejó enfriar la preparación y luego fue eliminado el bálsamo sobrante con xileno (Dickinson, 100 % pureza).

### **2.3. Análisis y caracterización.**

Para el estudio de los fragmentos cerámicos fue necesaria la aplicación de la Microscopía de Luz Incidente, la Espectrometría de Rayos X Portátil Dispersiva en Energía, el Análisis del Espectro de Rayos X por Ajuste Iterativo de Mínimos Cuadrados, el Análisis de Componentes Principales, la Emisión de Rayos X Inducida por Protones y la Microscopía de Luz Polarizada.

#### ***Análisis Físico Morfológico.***

El estudio de la sección transversal del fragmento cerámico fue realizado en el microscopio trinocular de luz transmitida OPTICA N-400T, el cual se encuentra acoplado a una fuente de luz con fibra óptica que permitió realizar la observación en condiciones de luz incidente. La determinación del espesor de la sección transversal y la granulometría del aditivo se desarrolló con el empleo de un micrómetro ocular.

Las fotomicrografías fueron obtenidas con la cámara EVERFOCUS EQ250/P de señal analógica, acoplada al microscopio de luz transmitida. Fue necesario el empleo de la tarjeta de conversión de señal analógica-digital VS-USB2800D y el software VISION 3.1 para lograr la digitalización de las mismas.

Las fotografías de secciones transversales completas se adquirieron con la cámara SONY DSC-W580.

#### ***Espectrometría de Rayos X Portátil Dispersiva en Energía.***

Para los análisis de PXRF se utilizó el prototipo ArtXArt desarrollado en el Laboratorio de Arqueometría de la Oficina del Historiador de Ciudad de La Habana [Mendoza C, A. 2000], [Newsletter. 2001].

La unidad de excitación se basa en un Tubo de Rayos X con ánodo de Pd (50 kV, 1 mA) de la firma Oxford, modelo XTF5011.

Se utiliza un detector de Diodo Si-PIN (enfriamiento por efecto Peltier), modelo XR-100CR de la AMPTEK. Este se encuentra acoplado al preamplificador (AMPTEK modelo PX2T/CR) y la tarjeta multicanal (AMPTEK modelo MCA8000A).

El detector y el tubo de rayos X están unidos en una misma estructura que denominaremos como cabeza de medición.

El software empleado para la adquisición del espectro es el PMCA versión 2.0.1 de la AMPTEK.

### *Condiciones de medición.*

En los análisis por PXRF se empleó un filtro de Pd de la BDH y las condiciones de medición que aparecen ilustradas en la tabla 1.

Tabla 1: Condiciones de medición para los análisis de PXRF de los 110 fragmentos cerámicos y las 27 pastillas.

<b>Parámetro</b>	<b>Magnitud</b>	<b>Valor</b>
Voltaje	kV	40
Corriente	mA	0,1
Tiempo de medición	s	2000
Material del colimador	-	Ag
Diámetro del haz	cm	1
Distancia detector-muestra	cm	2
Distancia fuente-muestra	cm	8,7
Geometría	Grados	90
Canales utilizados	Canales	2048
Uso (Si/No) de filtro	-	Si
Material del filtro	-	Pd
Espesor del filtro	mm	0.13

### *Posicionamiento.*

Para las piezas completas y los fragmentos cerámicos se utilizó una mesa de altura variable alineada con la posición del ángulo de 45° entre el haz de rayos X y el plano de medición, 45° entre este plano y el detector y 90° entre el haz de rayos X y el detector (figura 2).



En el caso de los fragmentos fue necesario fijar a la mesa de altura variable un porta muestras alineado con la geometría establecida y que pudiera desplazarse para establecer el enfoque sin que se alterara esta condición.

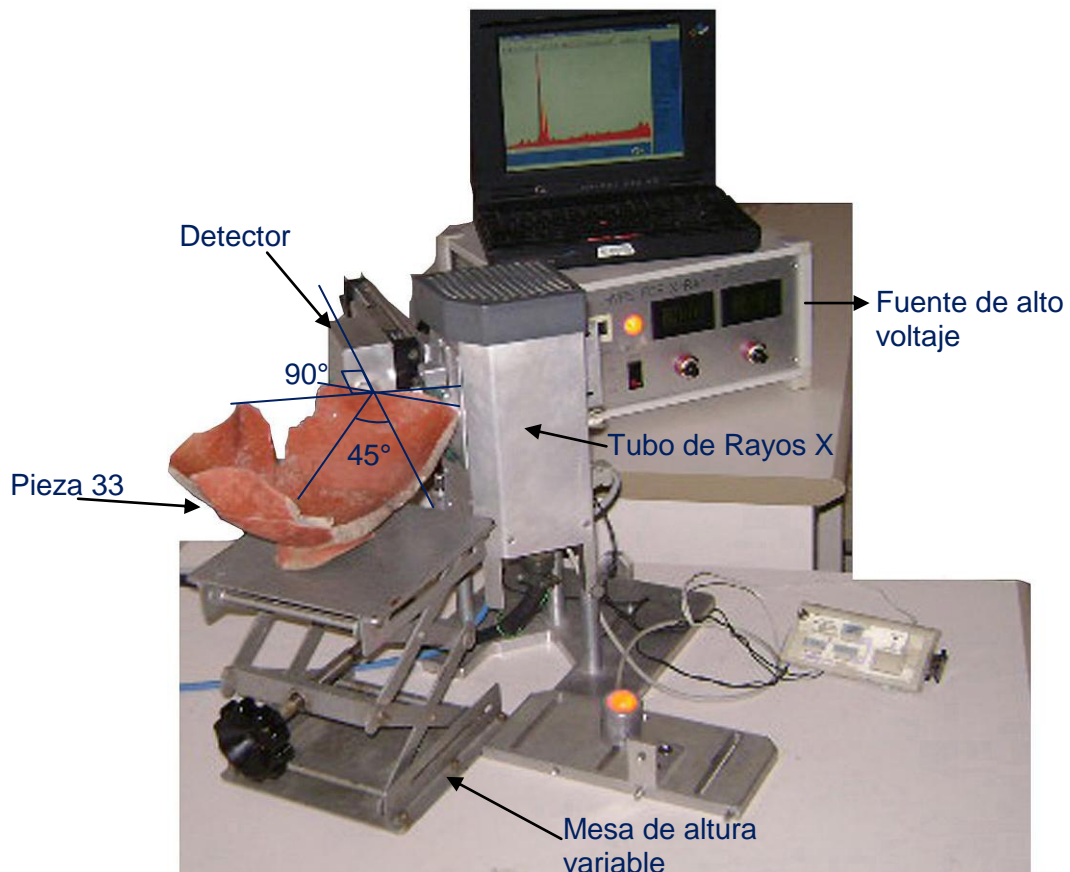


Figura 2: Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X Portátil ArtXArt y pieza 33. Se puede observar la geometría establecida.

Las pastillas se colocaron en una pequeña mesa con portamuestra que se inserta en la cabeza de medición y establece rigurosamente la geometría aplicada para las mediciones de los tiestos.

### *Selección del punto de medición.*

La selección del punto a irradiar para el análisis se realiza mediante dos láseres (figura 3), el primero indica el haz de rayos X y está situado lateralmente a la salida del tubo de rayos X, un espejo insertado en el cono contenedor de los colimadores refleja el haz del láser hacia la dirección de salida de los rayos X y el segundo, situado coaxial al detector, indica la posición del detector, así en la intersección de los dos puntos de láseres se realiza la medición.

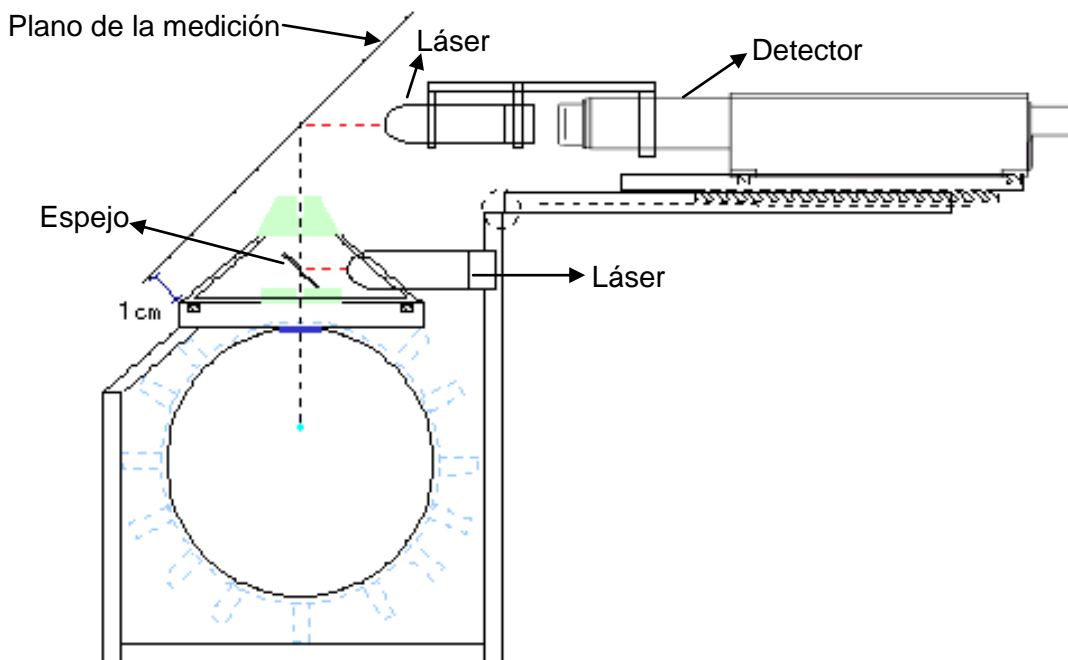


Figura 3: Sección transversal de la cabeza de medición. Se puede observar el sistema de selección del punto de medición.

En el cono contenedor de los colimadores se inserta el dispositivo que tiene dos posiciones de trabajo: una de espejo, para el proceso de selección del punto de medición mediante los láseres y la otra de “hueco”, por donde salen los rayos X.

*Análisis del Espectro de Rayos X por Ajuste Iterativo de Mínimos Cuadrados.*

Se utiliza el software AXIL IAEA QSAX 3.5 para la determinación de las áreas de los picos de interés. En todos los casos el espectro de PXRF fue dividido en 4 zonas (tabla 2) para lograr un ajuste con valores de  $\chi^2$  lo más cercanos posible a 1 [QXAS. 2005].

Tabla 2: Características de las zonas de análisis en el espectro de PXRF.

<b>Tiestos, pastillas, OU-6, SARM 69 y DR-N</b>				
	<b>Zona 1</b>	<b>Zona 2</b>	<b>Zona 3</b>	<b>Zona 4</b>
<b>Elementos químicos</b>	Del Si al Cr	Mn, Fe, Ni	Cu, Zn, Ga, Pb	Del Rb al Nb
<b>Background</b>	Exponencial Orden 2	Polinomio ortogonal, orden 1	Polinomio ortogonal, orden 1	Smooth filter, 15 iteraciones
<b>NIST 610</b>				
	<b>Zona 1</b>	<b>Zona 2</b>	<b>Zona 3</b>	<b>Zona 4</b>
<b>Elementos químicos</b>	Si, P	Ca	Del Ti al Se, Pb	Del Rb al Mo
<b>Background</b>	Lineal, orden 2	Lineal, orden 1	Exponencial, orden 3	Smooth filter, 15 iteraciones

En los dos casos generales presentados en la tabla 2, la elevada concentración de Fe del primero y de Ca en el segundo, condicionan la utilización de tres modelos diferentes para el análisis de la zona comprendida entre la  $K\alpha$  del Si y la  $L\alpha$  del Pb. Finalmente, tenemos la zona de los elemento fuertemente influenciados por el empleo del filtro de Pd, los cuales requieren de un análisis espectral independiente.

### *Evaluación de reproducibilidad.*

En el estudio se emplea el patrón certificado NIST 610 (vidrio) [Certificate of analysis. 1992]. El criterio utilizado para evaluar la dispersión de los resultados en las tres condiciones de operación investigadas fue el coeficiente de variación de Pearson, el cual se define según la ecuación 4.

$$CV (\%) = \frac{S}{\bar{X}} 100 \quad \text{Ecuación 4.}$$

Donde: **CV** es el coeficiente de variación de Pearson.

**S** es la desviación estándar del conjunto de mediciones.

$\bar{X}$  es la media aritmética del conjunto de mediciones.

### *Determinación de límites de detección.*

Se analizaron los patrones certificados OU-6 (pizarra) [Certificate of analysis. 2003], SARM 69 (cerámica) [Certificate of analysis. 2000] y DR-N (diorita) [Certificate of analysis. 1968]. Los límites de detección fueron calculados según la ecuación 5. Los valores de fondo y área utilizados en cada caso son los reportados por el análisis del AXIL.

$$LD = \frac{3\sqrt{F} C}{A} \quad \text{Ecuación 5.}$$

Donde: **LD** es el límite de detección.

**F** es el fondo bajo el pico analítico.

**C** es la concentración reportada en el certificado del patrón.

**A** es el área del pico analítico.

*Análisis cuantitativo.*

Se empleó el método de análisis cuantitativo Comparación Directa de Velocidades de Conteo con Standars Comparativos [de Vries, J. L. 2002].

Para el análisis de los seis tiestos estudiados se realizó una calibración de sensibilidad con los patrones certificados OU-6, SARM 69 y DR-N. El patrón OU-6 fue estudiado con una curva de calibración de sensibilidades realizada a partir de los patrones SARM 69 y DR-N. Para el SARM 69 se calibró con el OU-6 y el DR-N. Finalmente, se analizó el DR-N a partir de una calibración de sensibilidad basada en los patrones OU-6 y SARM 69. Los patrones fueron medidos en las mismas condiciones.

Para realizar las calibraciones de sensibilidad y aplicar el método de análisis, se empleó el software AXIL IAEA QXAS 3.5 [QXAS. 2005].

Para la evaluación de los resultados se calculó el porcentaje de error relativo según:

$$\text{Error} = \frac{|C_{\text{certificado}} - C_{\text{obtenida}}|}{C_{\text{certificado}}} 100 \quad \text{Ecuación 6}$$

***Emisión de Rayos X Inducida por Protones.***

El estudio de las seis piezas y el patrón DR-N (diorita) se realizó en el Acelerador de Partículas Gran Louvre de Análisis Elemental (AGLAE). Las condiciones de medición empleadas en el análisis se muestran en la tabla 3.

Tabla 3: Condiciones de medición para el análisis de PIXE.

<b>Muestra</b>	<b>Tiempo de análisis</b>	<b>Área analizada (µm)</b>	<b>Flujo de He (L/mn)</b>	<b>Dosis</b>	<b>Dosis /Seg.</b>
DRN	0:03:38	1000 X 1000	3,1	100088	446
I	0:20:51	5000 X 3000	3,1	447819	360
II	0:13:30	5000 X 3000	3,1	266809	304
III	0:13:31	5001 X 3000	3,2	266810	305
IV	0:18:14	5000 X 3000	3,1	290630	266
V	0:19:11	5000 X 1000	3,1	344521	288
VI	0:41:35	5000 X 3000	3,1	1000006	442

### ***Análisis de Componentes Principales.***

Se utiliza el software QUIMIOMETRIX 1.0 [Núñez, O. 2009]. En el estudio de los tiestos cerámicos analizados por PXRF, fueron considerados los elementos químicos K, Ca, Ti, Mn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb. Para las pastillas caracterizadas por PXRF se incluyen además los elementos Fe, Cu, Zn, Pb, los cuales son componentes de la capa pictórica de los fragmentos cerámicos, pero en el proceso de obtención de las pastillas la capa pictórica es retirada. El elemento químico Si junto a los otros mencionados, se incluye en el análisis de los seis tiestos estudiados por PIXE.

### *Transformaciones.*

Se aplicó la Corrección Multiplicativa de la Dispersión a las matrices correspondientes a las pastillas analizadas por PXRF y a los tiestos analizados por PIXE. Lo cual fue necesario debido a la presencia en cada una del elemento químico Fe, con una elevada intensidad del pico  $K\alpha$ .

### *Preprocesamientos.*

Para todos los Análisis de Componentes Principales realizados, las matrices de datos fueron Centradas Respecto a la Media.

### *Crossvalidación.*

En todos los Análisis de Componentes Principales realizados, se validaron los resultados por el método de Bloques Continuos excluyendo una pieza en cada iteración, con un modo de optimización exhaustivo y un nivel de confiabilidad de 0,95.

### *Criterio de semejanza.*

Para la comprobación de los grupos obtenidos en el Análisis de Componentes Principales de los ciento diez tiestos cerámicos estudiados por PXRF, se emplea el criterio de semejanza utilizado por el Análisis Jerárquico de Clúster para la formación de conglomerados [Infometrix. 2006]. Según el cual la Semejanza existente entre dos elementos vecinos puede calcularse mediante la ecuación 7.

$$\text{Semejanza}_{ab} = 1 - \left( \frac{d_{ab}}{d_{\max}} \right) \quad \text{Ecuación 7.}$$

Donde:  $d_{ab}$  es la distancia entre los vecinos a y b.

$d_{\max}$  es distancia entre los dos elementos más alejados del sistema.

La distancia calculada entre dos elementos fue la Euclidiana (ecuación 8).

$$d_{ab} = \sqrt{(a_1 - b_1)^2 + (a_2 - b_2)^2} \quad \text{Ecuación 8.}$$

Donde:  $a_1$  y  $a_2$  son los valores de factor 1 y factor 2 correspondientes al elemento **a**.

$b_1$  y  $b_2$  son los valores de factor 1 y factor 2 correspondientes al elemento **b**.

### ***Análisis Mineralógico.***

Se analizaron las secciones delgadas en el microscopio de luz polarizada Carl Zeiss Jena. Las fotografías fueron obtenidas con la cámara SONY DSC-W580. La identificación de minerales fue realizada a partir de los textos de Bruhns y Kerr [Bruhns, W. 1967], [Kerr, P. F. Tercera edición].



## Resultados y Discusión

### 3. Resultados y discusión.

El estudio fue iniciado mediante la caracterización físico morfológica de las piezas. Basados en los resultados de este primer análisis se seleccionaron seis tiestos (I, II, III, IV, V y VI) los cuales fueron analizados por PIXE y por PXRf para el correspondiente estudio comparado, el cual fue empleado junto al análisis por PXRf de los patrones certificados DR-N (diorita), OU-S (pizarra) y SARM 69 (cerámica), en el análisis de la exactitud del método PXRf. La evaluación del método consistió además en un análisis de la reproducibilidad de las mediciones y de los límites de detección. Luego se analizaron los ciento cuatro fragmentos encontrados en el Convento de Santa Teresa de Jesús y los seis procedentes del sitio arqueológico El Templo Mayor de la Ciudad de México, por PXRf, PCA y Análisis Mineralógico. Este último como método complementario que permite soportar hipótesis de procedencia geográfica. Finalmente se realiza un análisis global de todos los resultados.

#### 3.1. Caracterización físico morfológica de los fragmentos cerámicos estudiados.

Durante la clasificación de los fragmentos según las variables referidas en la tabla 4, los tiestos 2, 15, 36 y S44 fueron identificados arqueológicamente como posible cerámica del tipo Alfarería de basto, de proveniencia española [Seseña, N. 1997].

La tabla 4 muestra los agrupamientos obtenidos mediante el análisis físico morfológico. En ellos se encuentran ochenta y cuatro de los ciento diez fragmentos estudiados. Por otra parte, el cuarto conjunto reúne a las seis piezas procedentes del sitio arqueológico El Templo Mayor de la Ciudad de México.

Las variables que más información aportan sobre el fragmento cerámico son la coloración de la pasta y la naturaleza de los aditivos. Las pastas oscuras (figura 4) pueden haberse cocido en atmósfera reductora, mientras que las claras (figura 5) seguramente fueron concebidas en ambientes oxidantes [Sentanse, B. 2008].

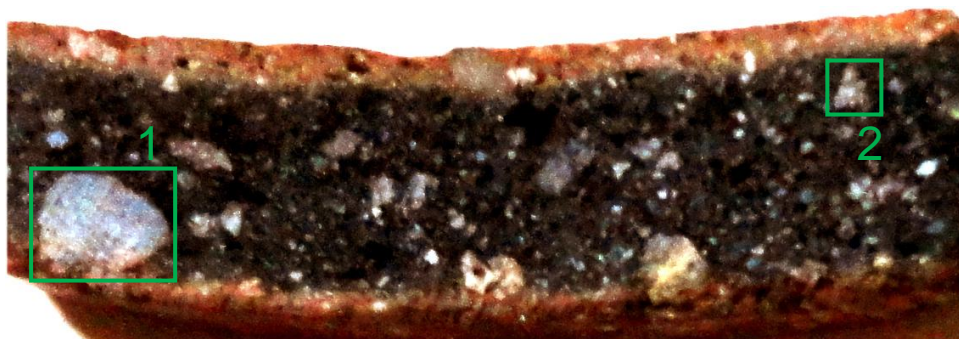


Figura 4: Sección transversal de la pieza 1. Puede observarse la diferencia de granulometría entre las partículas de aditivo y la matriz arcillosa negra. 1: Partícula secundaria gruesa. 2: Partícula primaria fina.



Tabla 4: Agrupamientos aportados por el análisis físico morfológico.

<b>Características del agrupamiento</b>					
<b>#</b>	<b>Grosor</b>	<b>Superficies pigmentadas</b>	<b>Color de la pasta</b>	<b>Naturaleza de los aditivos</b>	<b>Fragmentos</b>
1	9 mm	2	Clara	Finos, abundantes, primarios	5, 7, 13, III
2	8 mm	1	Oscura	Gruesos, escasos, secundarios. Finos, abundantes, primarios	1, 11, 17, IV, S2, S7, S15, S16, S18, S19
3	7 mm	1	Clara	Finos, abundantes, primarios	6, 10, 12, 23, 30, VI, S33, S34, S39
4	5 mm	2	Oscura	Finos, escasos, secundarios Finos, abundantes, primarios	3, 4, 16, 29, 34, II, S1, S3, S5, S6, S9, S11, S12, S13, S14, S17, S22, S23, M1, M2, M3, M4, M5, M6
5	4 mm	1	Clara	Finos, abundantes, primarios	9, 14, 20, 21, 22, I, S51, S52, S53, S54, S55, S57, S58, S59, S60, S61, S62, S63, S64, S65, S66, S67, S68
6	4 mm	1	Oscura	Finos, escasos, secundarios	8, 25, V, S25, S26, S27, S29, S30, S31, S32, S35, S36, S37, S40

Mediante la observación de las secciones transversales de los tiestos pudieron identificarse tres tipos fundamentales de aditivos. Se pueden observar granos finos (0,97 mm) y gruesos (2,23 mm) de origen primario y secundario (figuras 4 y 5). En el caso de los conjuntos 2 y 4 (tabla 4), los aditivos provienen de dos fuentes diferentes de formación (figura 6).

Como consecuencia de la adición de estos materiales a la arcilla, las diferencias de granulometría existentes entre las partículas de aditivo y de la matriz arcillosa le confieren diferentes homogeneidades al material cerámico estudiado.



Figura 5: Sección transversal de la pieza 7. Pueden observarse las partículas finas del aditivo primario. Existen marcadas diferencias entre las granulometrías de las partículas de aditivo y la matriz arcillosa de color claro. 1: Partícula primaria fina.

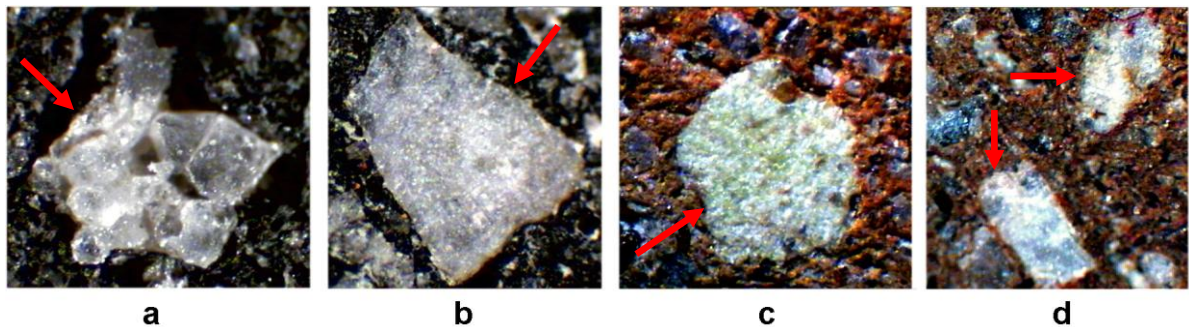


Figura 6: Fotomicrografías (28X) de granos de aditivo presente en la pasta cerámica de las piezas 1 y 3, pertenecientes a los conjuntos 2 y 4 de la Tabla 4, respectivamente.  
a y b: Partículas finas de aditivo de naturaleza primaria, localizadas en la pieza 1.  
c: Partícula gruesa de aditivo de naturaleza secundaria, localizada en la pieza 1.  
d: Partículas finas de aditivo de naturaleza primaria y secundaria, localizadas en la pieza 3.

### 3.2. Evaluación del método por Fluorescencia de Rayos X Portátil para el análisis de la composición química.

Es importante la precisión de los resultados para la caracterización por PCA de los tiestos. Cada muestra del volumen de la pasta debe ser representativa del fragmento cerámico y éste a su vez de la pieza completa.

#### 3.2.1. Evaluación de la reproducibilidad de las mediciones.

Los valores de dispersión presentados por los elementos químicos detectados por PXRF en tres condiciones distintas (tabla 5), nos indican que en el régimen de irradiación continua (sin apagar los rayos X durante el total de mediciones realizadas) se obtienen los menores valores para el coeficiente de variación de Pearson. En todos los casos se cumple que si apagamos la fuente de rayos X después de cada medición, la dispersión de los resultados aumenta y que además, al establecer la geometría de 90° entre el detector y la fuente de

rayos X antes de cada irradiación, el coeficiente de variación aumenta mucho más. Un caso significativo es el del Si cuya variabilidad llega a ser del 5,72 %. Para el resto de los elementos químicos el coeficiente de variación siempre es inferior al 5 %, sea cualquiera la condición de operación del equipo.

Tabla 5: Coeficiente de variación de Pearson en cinco mediciones de la muestra certificada NIST 610, para diferentes condiciones de operación del ArtXArt.

Elemento químico	Irradiación continua	Irradiación interrumpida	Estableciendo el ángulo de 90°
Si	0,15	0,75	5,72
P	0,21	1,22	2,26
Ca	0,09	0,57	3,33
Ti	1,00	1,16	3,85
V	0,38	1,34	3,80
Cr	0,74	2,29	3,53
Mn	0,71	1,26	3,98
Fe	0,16	0,65	3,18
Co	0,83	1,18	3,95
Ni	0,14	0,88	3,09
Cu	0,47	0,77	3,76
Zn	0,41	0,98	3,26
Ga	0,62	0,79	3,07
Ge	0,43	0,58	3,38
As	0,93	1,62	3,09
Se	0,54	0,74	3,12
W	0,10	1,55	3,06
Bi	0,60	0,77	2,61
Rb	0,21	0,60	2,89
Sr	0,27	0,57	2,75
Y	0,24	0,48	2,34
Zr	0,38	0,49	1,90
Nb	0,42	0,44	1,95
Mo	0,15	0,38	1,85

**Análisis no invasivo.**

El análisis por PXRf de veintisiete fragmentos cerámicos, representativos de los conjuntos obtenidos por el análisis físico morfológico de la población y de las correspondientes pastillas confeccionadas a partir del material cerámico pulverizado y homogenizado de la pasta en cada caso, nos ayuda a establecer si en la determinación multielemental de la región irradiada del tiesto, se pueden compensar los efectos de los diferentes grados de homogeneidad. Determinándose de esta manera si esta región (d = 1 cm) es representativa del fragmento en su totalidad.

Fueron estudiados los tiestos 1 y 11 del segundo conjunto (tabla 4); el 6, 12 y 30, del tercero; además las piezas 3, M1, M2, M4 y M6, del cuarto conjunto; los fragmentos 14, 20, 21, 22, S59 y S62 del quinto y las piezas S29, S35 y S40 del sexto conjunto. También se incluyeron en el estudio los tiestos 35, S10, S20, S43 y S46 los cuales no pudieron ser agrupados por la caracterización físico morfológica de la población. Por último se analizan también tres de las piezas identificadas como posible Alfarería de basto, de procedencia española (2, 15 y S44).

Los gráficos de las figuras 7, 8, 9 y 10 nos muestran que los agrupamientos (A, B y C) obtenidos para los tiestos según el Análisis de Componentes Principales, son también establecidos para las pastillas por este análisis. Se demuestra de esta manera la factibilidad del análisis no destructivo directamente sobre el objeto cerámico.

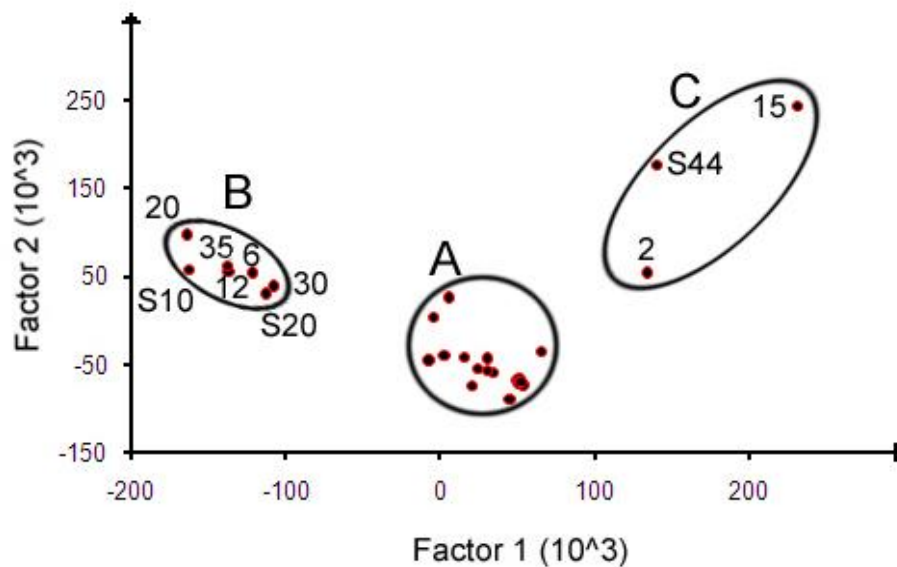


Figura 7: Análisis de Componentes Principales de fragmentos cerámicos representativos de los conjuntos obtenidos por el análisis físico morfológico.

Resulta interesante que el conglomerado C agrupa a las tres piezas identificadas arqueológicamente como posible cerámica del tipo Alfarería de basto, de procedencia española.

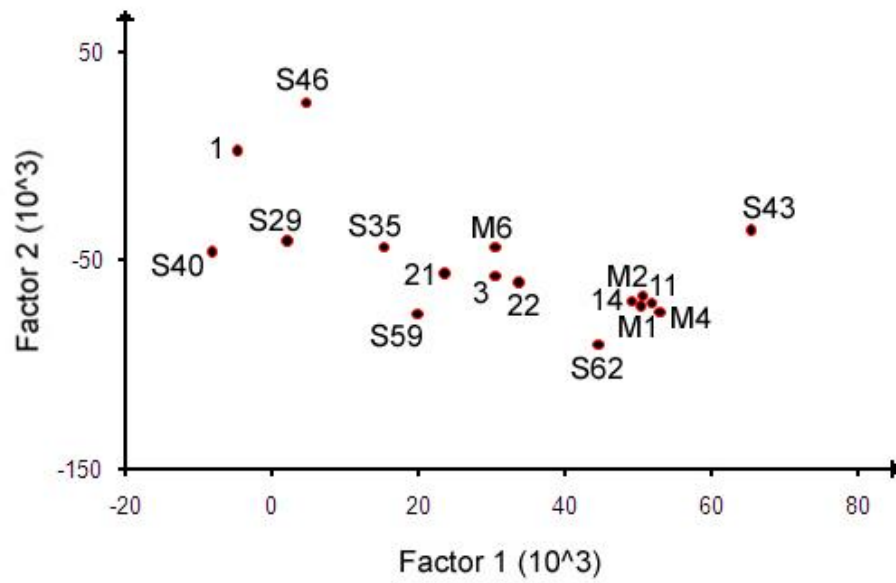


Figura 8: Grupo A del Análisis de Componentes Principales de fragmentos cerámicos.

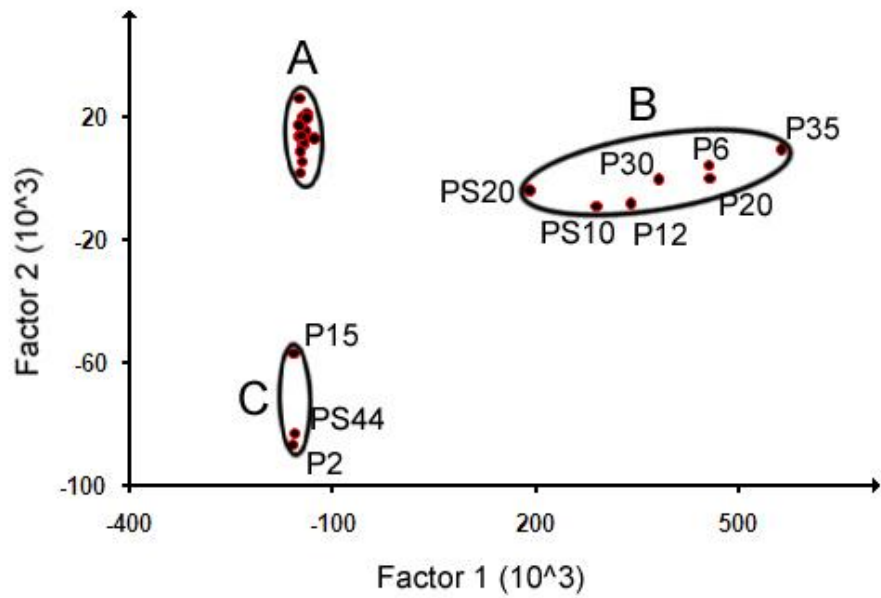


Figura 9: Análisis de Componentes Principales de pastillas (pastilla PX realizada a partir del fragmento cerámico X).

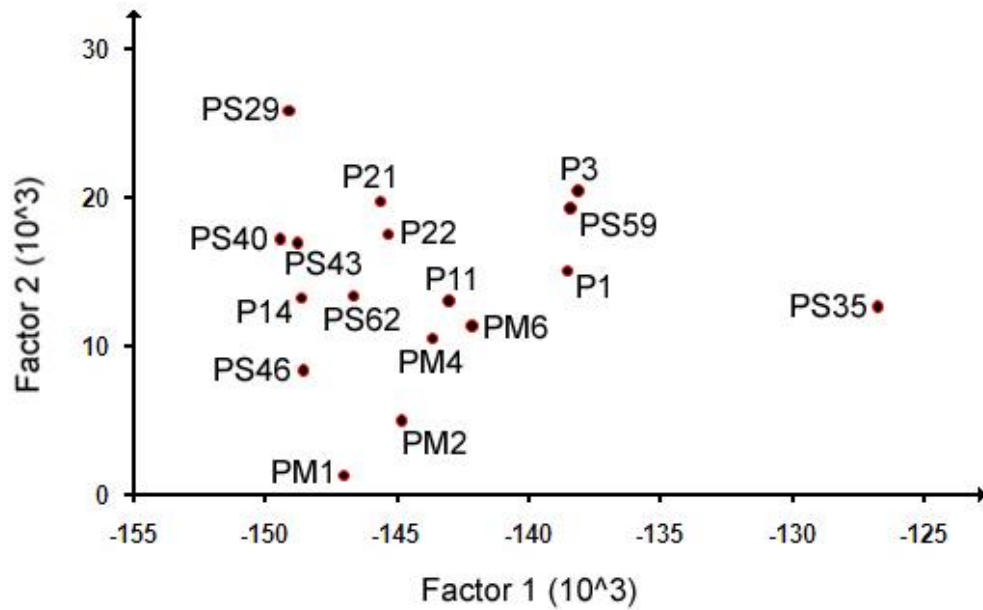


Figura 10: Grupo A del Análisis de Componentes Principales de pastillas (pastilla PX realizada a partir del fragmento cerámico X).

**Análisis de pieza completa.**

Para comprobar si el área irradiada es representativa de la composición para una pieza completa, estudiamos la pieza (reconstruida arqueológicamente) más completa de la población. La pieza 33, formada por cinco fragmentos fue analizada en tres de ellos, según muestra la figura 11.

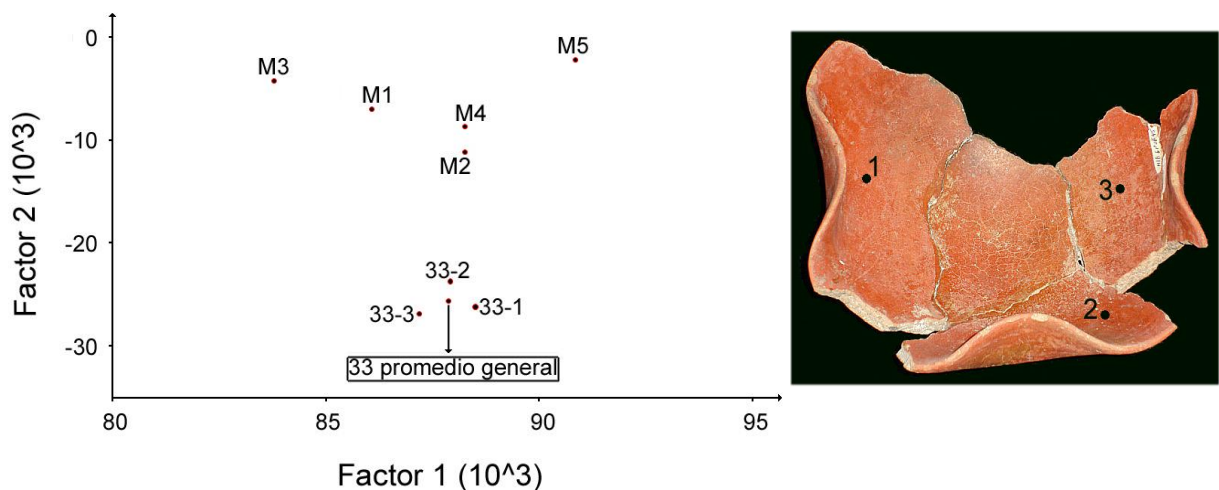


Figura 11: Pieza 33 y el Análisis de Componentes Principales de sus fragmentos 1, 2 y 3, junto a cinco de las seis piezas mexicanas.

En el gráfico de la figura 11, puede verse que los promedios correspondientes a los fragmentos 1, 2 y 3 de la pieza 33, se agrupan con el promedio obtenido a partir de los valores de todas las mediciones. Se puede apreciar la similitud existente entre los promedios 33-1, 33-2, 33-3 y 33-General. Lo cual demuestra que la caracterización multielemental de un fragmento cerámico del tipo México Rojo del sitio arqueológico Convento de Santa Teresa de Jesús, es representativa de la pieza correspondiente.

### 3.2.2. Límites de detección.

Se evalúan los límites de detección para conocer qué niveles de concentración pueden ser detectados por el espectrómetro portátil utilizado. Para ello se analizaron los estándares OU-6 (pizarra), SARM 69 (cerámica) y DR-N (diorita), que son matrices de composición similar a las cerámicas.

Los valores de los límites de detección reportados para los elementos Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Pb (tabla 6), están en el orden de las decenas de ppm.

Tabla 6: Límites de detección para los patrones certificados SARM 69 (cerámica), OU-6 (pizarra) y DR-N (diorita), analizados por PXRf con el ArtXArt y excitación con filtro de Pd.

	SARM 69		OU-6		DR-N	
	C (ppm)	LD (ppm)	C (ppm)	LD (ppm)	C (ppm)	LD (ppm)
<b>Si</b>			263100±13155	173638		
<b>P</b>			520±26	383		
<b>K</b>	16270±332	1900	25330±1267	1118	14100±300	602
<b>Ca</b>	16940±286	700	5300±265	601	50400±600	393
<b>Ti</b>	4660±48	271	5980±299	256	6500±200	113
<b>Cr</b>	223,0±7,5	74				
<b>Mn</b>	999,0±19,5	20	2200±110	35	1700±60	20
<b>Fe</b>	50220±525	20	106510±5326	39	135710±4339	20
<b>Cu</b>	46,00±2,52	15			50,0±2,2	15
<b>Zn</b>	68,00±2,52	9			145±5	3
<b>Rb</b>	66,0±1,4	5	120±6	4	73,0±2,2	1
<b>Sr</b>	109,0±1,4	5	131,00±6,55	5	400±13	6
<b>Y</b>	29,0±1,4	4	27,00±1,35	6	26±3	6
<b>Zr</b>	271,00±1,44	12	174,0±8,7	13	125±9	5
<b>Nb</b>			15,00±0,75	10		
<b>Pb</b>	14,00±1,44	7	28,0±1,4	13	55±4	35

C: Concentración másica (ppm) del elemento químico correspondiente, reportada en el certificado del patrón.

LD: Límite de detección (ppm) del elemento químico correspondiente.

Para los elementos químicos Zn, Rb, Sr e Y se reportan valores inferiores a los 10 ppm en todos los casos. Por otra parte, para el Zr los valores reportados en las matrices SARM 69 y OU-6 son ligeramente superiores a los 10 ppm y para el patrón DR-N es inferior a los 10 ppm. El uso del filtro de Pd provoca una mejor excitación de estos elementos químicos, lo cual puede comprobarse al analizar por PXRF al patrón certificado SARM 69 en las condiciones de irradiación directa y con filtro de Pd (figura 12).

Por otra parte, los elementos Mn y Fe tienen un límite de detección de 20 ppm en las matrices SARM 69 y DR-N, mientras que en OU-6 se mantiene inferior a los 40 ppm. Para el Cu se reporta el límite de detección de 15 ppm en las matrices SARM 69 y DR-N. También el Nb tiene este valor (15 ppm) reportado pero en la matriz OU-6.

Con el uso del filtro de Pd el elemento químico Pb puede ser detectado, presentando un límite de detección para el SARM 69 (tabla 6), de 7 ppm.

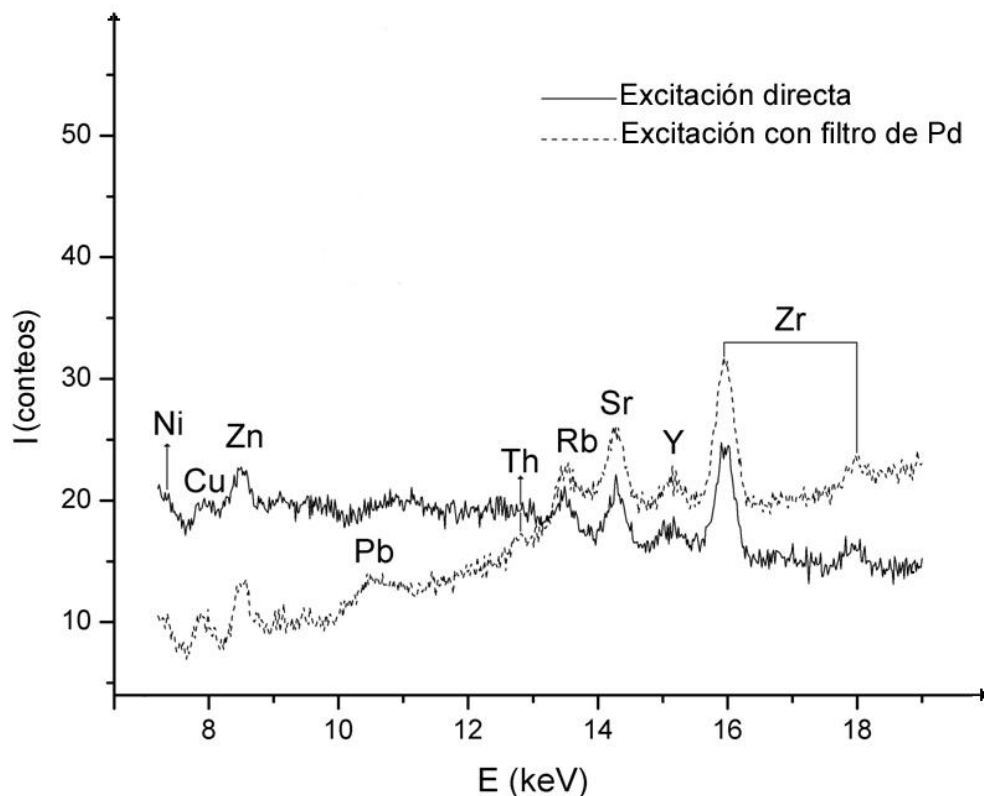


Figura 12: Espectro de PXRF del patrón certificado SARM 69 (cerámica) analizado en condiciones de irradiación directa y con el uso del filtro de Pd.



### **3.2.3. Evaluación de exactitud.**

El análisis por PXRF de los patrones certificados SARM 69 (cerámica) y OU-6 (pizarra), así como la comparación de los resultados obtenidos por PXRF y PIXE para seis piezas de la población estudiada y el patrón certificado DR-N (diorita), fueron realizados para evaluar la exactitud del método.

#### ***Comparación PXRF Vs PIXE.***

La tabla 7 reporta los valores de concentración másica de los elementos químicos detectados por PXRF y PIXE en el patrón certificado DR-N (diorita). Todos los valores de concentraciones están por encima de los límites de detección reportados en la tabla 6 en esta matriz.

Para los elementos Ca, Cr, Fe, Ni, Zn, Ga y Rb la técnica PXRF ofrece valores muy próximos a los reportados en el certificado del DR-N, destacándose los casos del, Ca, Cr, Zn, Ga y Rb, en los que el error relativo (tabla 8) se mantiene igual o inferior al 5 %. La técnica PIXE no logra obtener un resultado de tal exactitud para el Cr pues lo detecta con un 75 % de error.

Tabla 7: Valores reportados en ppm de la concentración másica de los elementos químicos en el patrón certificado DR-N (diorita), analizado por PXRF y PIXE.

	<b>DR-N (PXRF)</b>	<b>DR-N (Patrón)</b>	<b>DR-N (PIXE)</b>
<b>Si</b>	187004±26504	241800±1910	255233±357
<b>P</b>	1391±73	1100±199	791±110
<b>S</b>	216±13	350±17	439±56
<b>K</b>	11393±543	14100±300	13584±88
<b>Ca</b>	48956±352	50400±599	50150±160
<b>Ti</b>	5526±127	6500±200	7384±64
<b>Cr</b>	42±6	40±4	10,0±0,4
<b>Mn</b>	1443±11	1700±60	1587±14
<b>Fe</b>	73826±148	67850±2169	67129±67
<b>Ni</b>	16±5	15±3	6±3
<b>Cu</b>	40±3	50±2	37±2
<b>Zn</b>	147,0±1,3	145±5	154±4
<b>Ga</b>	21±1	22±2	20±2
<b>Rb</b>	74±1	73±2	84±17
<b>Sr</b>	324±3	400±13	477±13
<b>Y</b>	34±2	26±3	28±6
<b>Zr</b>	105±7	125±9	139±13
<b>Nb</b>	6,0±1,2	7±1	12±5

El error relativo para la determinación del Si en el DR-N por PXRF es de un 22,66 %. Esto se debe a la baja eficiencia de excitación de la técnica PXRF para los elementos ligeros. Este elemento puede determinarse por PIXE, según muestra la tabla 8, con un error relativo del 5,5 %. Igualmente la técnica PIXE puede detectar los elementos K, Ca y Fe con errores relativos inferiores al 5 %, así como detecta los elementos Zn, Ga e Y con menos de un 10 % de error.

Tabla 8: Error relativo (%) para los valores de concentración másica reportados.

	DR-N (PXRF)	DR-N (PIXE)		DR-N (PXRF)	DR-N (PIXE)
<b>Si</b>	22,66	5,55	<b>Ni</b>	6,67	60,00
<b>P</b>	26,46	28,09	<b>Cu</b>	20,00	26,00
<b>S</b>	38,29	25,43	<b>Zn</b>	1,38	6,21
<b>K</b>	19,20	3,66	<b>Ga</b>	4,55	9,09
<b>Ca</b>	2,87	0,50	<b>Rb</b>	1,37	15,07
<b>Ti</b>	14,98	13,60	<b>Sr</b>	19,00	19,25
<b>Cr</b>	5,00	75,00	<b>Y</b>	30,77	7,69
<b>Mn</b>	15,12	6,65	<b>Zr</b>	16,00	11,2
<b>Fe</b>	8,81	1,06	<b>Nb</b>	14,29	71,43

Los elementos S y P tienen un comportamiento similar al del Si para la técnica PXRF, y en PIXE también se detectan con altos valores de error relativo para el DR-N.

El Ti es detectado en esta matriz por ambos métodos con similares valores de error relativo, cercanos al 10 %. En el caso del Ni la técnica PXRF lo detecta con mayor precisión que PIXE, lo cual también ocurre para el Nb.

#### **Análisis de los patrones OU-6 y SARM 69**

La tabla 9 presenta las concentraciones másicas en ppm de los elementos químicos detectados (valores que se encuentran por encima del límite de detección reportado en la tabla 6, para la matriz correspondiente) en los patrones certificados OU-6 y SARM 69, determinadas por PXRF.

En el patrón certificado OU-6 el método es preciso en la detección de prácticamente todos los elementos (tabla 10). Los que mejor detecta la técnica son el K, Ca, Zn y Sr, con porcentajes de error relativo inferiores o iguales al 2 % (tabla 10). El Zr se detecta con menos de un 5 % de error y el Rb con un 5,8 % de error relativo. Para los elementos Ti, Mn y Nb el error relativo es del 7 % y el Fe se detecta también con un error inferior al 10 %. El Si y el Y son los elementos que esta técnica detecta con poca precisión en la matriz de OU-6 (43,34 % y 22,22 % de error relativo, respectivamente).

## Resultados y discusión

Tabla 9: Valores reportados en ppm de la concentración másica de los elementos químicos en los patrones certificados OU-6 (pizarra) y SARM 69 (cerámica), analizado por PXRF.

	<b>OU-6 (PXRF)</b>	<b>OU-6 (Patrón)</b>	<b>SARM69 (PXRF)</b>	<b>SARM69 (Patrón)</b>
<b>Si</b>	149073±15224	263100±13155	170500±37326	304660±2291
<b>P</b>	446±59	520±26	0	0
<b>K</b>	25890±1789	25330±1266	16970±268	16270±331
<b>Ca</b>	5364±533	5300±265	18716±195	16940±285
<b>Ti</b>	5517±333	5980±299	5081±51	4660±47
<b>Cr</b>	0	0	291±15	223±7
<b>Mn</b>	2374±47	2199±109	1131±29	999±19
<b>Fe</b>	96133±745	106510±5325	52680±98	50220±524
<b>Ni</b>	0	0	52±1	53±1
<b>Cu</b>	0	0	54±2	46±2
<b>Zn</b>	110±6	111±5	67±1	68±2
<b>Rb</b>	127±2	120±6	74±1	66±1
<b>Sr</b>	131±3	130±6	115±2	109±1
<b>Y</b>	33±2	27±1	37±3	29±1
<b>Zr</b>	166±8	174±8	286±8	271±1
<b>Nb</b>	13±3	14±1	0	0

Tabla 10: Error relativo (%) para los valores de concentración másica reportados.

	<b>OU-6 (PXRF)</b>	<b>SARM 69 (PXRF)</b>		<b>OU-6 (PXRF)</b>	<b>SARM 69 (PXRF)</b>
<b>Si</b>	43,34	44,04	<b>Ni</b>		1,89
<b>P</b>	14,23		<b>Cu</b>		17,39
<b>K</b>	2,21	4,30	<b>Zn</b>	0,90	1,47
<b>Ca</b>	1,21	10,48	<b>Rb</b>	5,83	12,12
<b>Ti</b>	7,74	9,03	<b>Sr</b>	0,77	5,50
<b>Cr</b>		30,49	<b>Y</b>	22,22	27,59
<b>Mn</b>	7,96	13,21	<b>Zr</b>	4,60	5,54
<b>Fe</b>	9,74	4,90	<b>Nb</b>	7,14	

En el patrón certificado SARM 69 (cerámica), PXRF detecta el K, Fe, Ni y Zn, con valores del error relativo inferiores al 5 %. De los cuales, se destacan el Ni y el Zn con errores inferiores al 2 %. Por otra parte, el Sr y Zr presentan errores relativos de 5,50 % y 5,54 %, respectivamente. El Ti también se encuentra por debajo del 10 % de error relativo. El Si vuelve a ser detectado con un valor alto para el porcentaje de error (44,04 %).

El gráfico de la figura 13 presenta los resultados de los análisis de regresión lineal efectuados para los valores de concentración másica (ppm) determinados por PXRF en los patrones DR-N, OU-6 y SARM 69, correlacionados con los valores reportados en los certificados.

Para el patrón DR-N, la comparación entre los valores obtenidos por PXRF y los reportados en el certificado genera una recta con coeficiente de correlación de 0,992. Por otra parte, se puede observar como en el OU-6 y SARM 69, la correlación es afectada por la dispersión del Si.

Los elementos presentes en concentraciones de trazas de las tres matrices analizadas (patrones certificados DR-N, OU-6 y SARM 69) correlacionan con los valores reportados ( $R = 0,994$ ).

La exactitud presentada por la técnica PXRF en la detección de los elementos traza en las matrices estudiadas (de composición semejante a la de los objetos cerámicos), es un resultado a destacar, pues estos son elementos químicos importantes para el establecimiento de la procedencia de cerámicas arqueológicas.

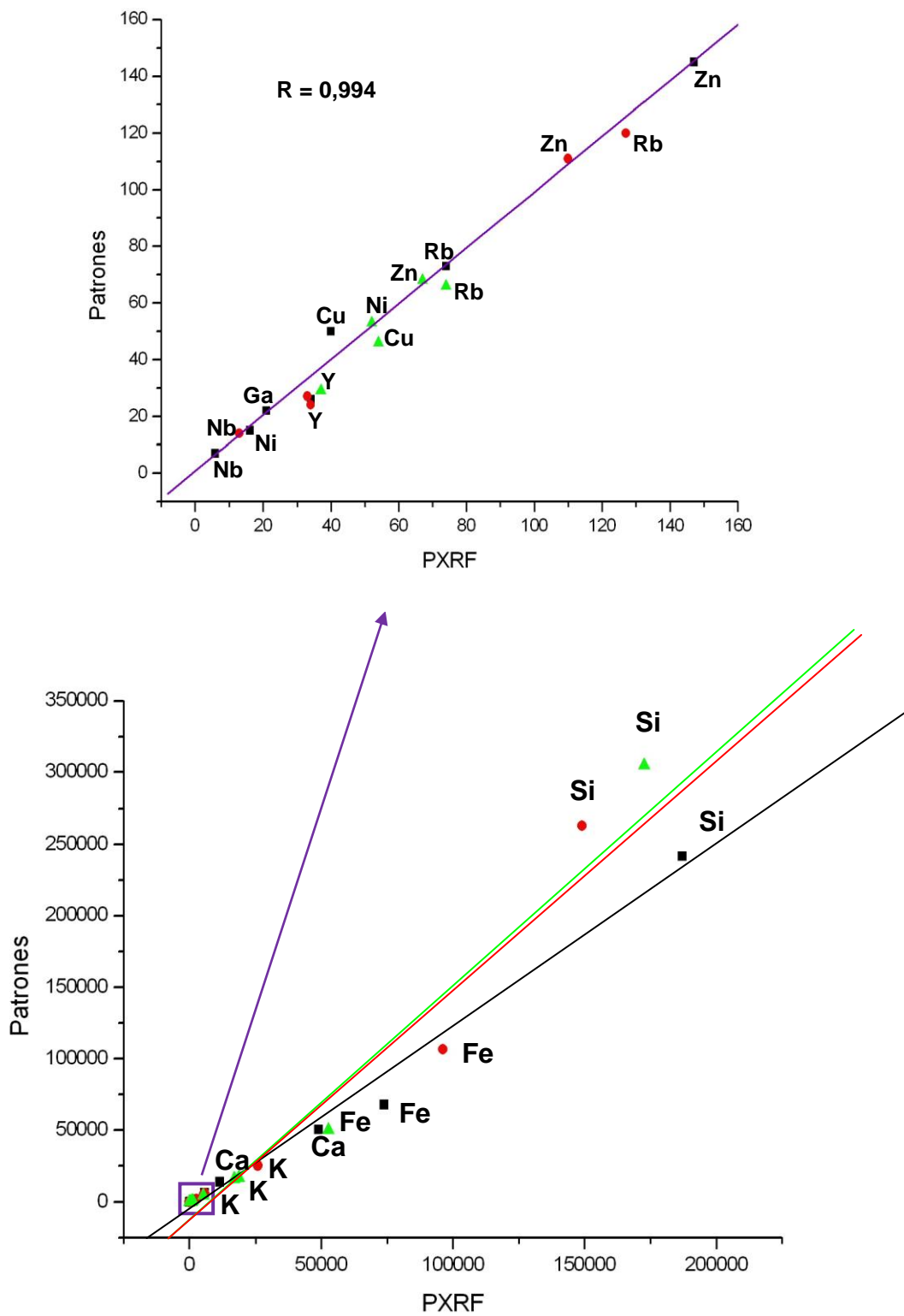


Figura 13: Análisis de regresión lineal para los valores de concentración másica (ppm) de los elementos químicos reportados en los certificados de los patrones DR-N, OU-6 y SARM 69, y determinados por PXRF.

▲ SARM 69:  $R = 0,989$ . ● OU-6:  $R = 0,978$ . ■ D R-N:  $R = 0,992$ .

**Estudio de fragmentos cerámicos arqueológicos.**

Para este estudio se seleccionaron tiestos representativos de los grupos definidos en el análisis físico morfológico (ver 3.1) para los análisis de PIXE, con el objetivo de comprobar que es factible realizar el estudio de la cerámica México Rojo mediante el análisis combinado de PXRF y PCA, el cual está disponible para analizar el total de la población de interés.

Las tablas 11 y 12 muestran los valores de concentración másica obtenidos por las técnicas PXRF y PIXE para los seis fragmentos cerámicos del tipo México Rojo estudiados. Los valores reportados son superiores a los límites de detección expuestos en la tabla 6. Para los elementos químicos Cu y Rb (tabla 12), ambos métodos de análisis obtienen valores semejantes.

Entre los elementos mayoritarios se destaca el K, el Ca en la pieza III, el Ti en la pieza III y el Fe en la pieza II, casos en los que ambos métodos reportan valores semejantes.

Tabla 11: Valores reportados en ppm de la concentración másica de los elementos químicos (del Si al Fe) en los fragmentos cerámicos I, II, III, IV, V y VI, analizados por PXRF y PIXE.

	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe
<b>I XRF</b>	474240±110000	19591±1147	24436±1184	16521±957	1921±93	209546±12849
<b>I PIXE</b>	298305±178	20371±50	16960±66	24318±111	4780±52	264022±132
<b>II XRF</b>	238180±82060	12487±1319	14736±42	7961±115	2364±11	189755±275
<b>II PIXE</b>	296996±207	16875±113	21704±65	6183±60	3077±46	190402±114
<b>III XRF</b>	182780±56700	14780±465	271873±1109	4019±44	1287±5	60647±17
<b>III PIXE</b>	295264±236	17367±123	273197±355	4849±37	1865±32	41536±33
<b>IV XRF</b>	127030±89106	17077±595	39190±96	6427±515	1057±82	113432±424
<b>IV PIXE</b>	295013±206	20215±121	27893±66	7637±67	537±5	189982±113
<b>V XRF</b>	329220±85620	13939±543	45993±253	6425±298	1425±10	107870±123
<b>V PIXE</b>	277610±194	20085±126	34046±71	9771±77	724±10	69958±34
<b>VI XRF</b>	589270±111150	9302±1534	20670±1718	8962±1223	2843±239	151043±12821
<b>VI PIXE</b>	323832±129	8658±26	12711±34	6694±18	8818±85	55580±16

Tabla 12: Valores reportados en ppm de la concentración másica de los elementos químicos (del Cu al Zr) en los fragmentos cerámicos I, II, III, IV, V y VI, analizados por PXRF y PIXE.

	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Pb</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>
<b>I XRF</b>	368±10	71±4	146±1	119±7	319±17	54±5	327±22
<b>I PIXE</b>	366±8	88±1	4±3	104±7	360±5	95±12	219±6
<b>II XRF</b>	104±7	63±1	185±1	47±1	186±1	11±1	45±1
<b>II PIXE</b>	110±1	98±1	0	50±25	189±5	19±2	49±4
<b>III XRF</b>	290±3	514±2	1713±3	25±4	264±3	57±1	119±1
<b>III PIXE</b>	205±6	166±4	22±4	28±5	255±5	33±6	122±6
<b>IV XRF</b>	440±14	34±1	219±3	49±1	189±3	20±1	89±1
<b>IV PIXE</b>	858±9	44±1	0	44±7	181±4	19±2	53±4
<b>V XRF</b>	1680±20	51±2	141±5	20±1	192±1	17±1	48±2
<b>V PIXE</b>	1780±14	50±1	24±3	21±10	220±5	12±1	42±1
<b>VI XRF</b>	1102±90	64±2	121±13	52±2	288±62	56±13	310±64
<b>VI PIXE</b>	1555±15	93±1	13±2	60±7	204±3	32±1	127±3

La figura 14 nos muestra la comparación entre los dos métodos y se observa que los valores de concentración reportados por ambas técnicas se ajustan según un coeficiente de correlación superior a 0,9 para el Ca, Ti, Rb y Cu, siendo el Ca el elemento que presenta la mejor correlación de los valores reportados ( $R = 0,998$ ).



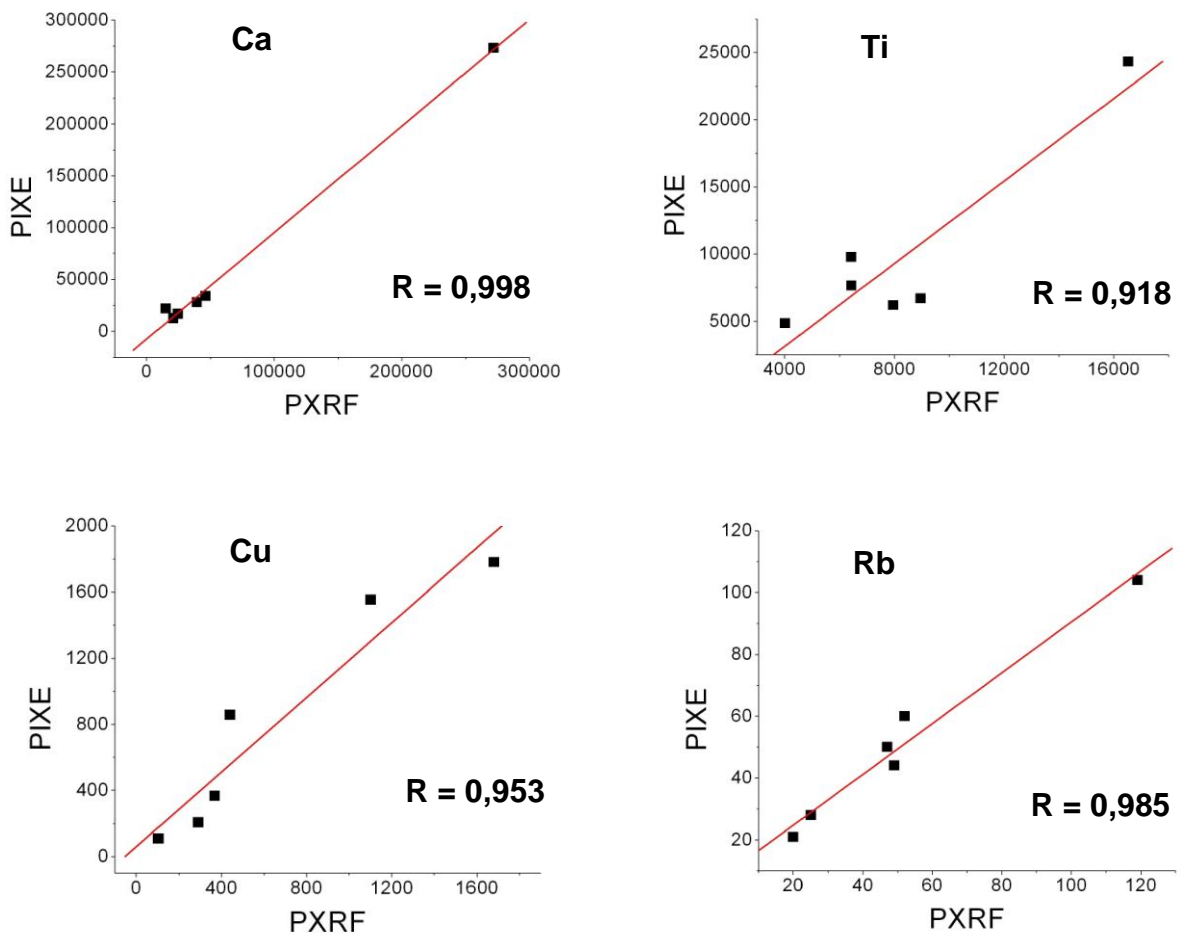


Figura 14: Análisis de regresión lineal de las concentraciones reportadas por PXRF y PIXE en la determinación multielemental de los fragmentos cerámicos I, II, III, IV, V y VI.

### *Análisis de Componentes Principales.*

Si realizamos el Análisis de Componentes Principales para las áreas de los elementos químicos detectados por cada técnica en los seis tiestos cerámicos estudiados, obtenemos comportamientos similares en la formación de conglomerados (figura 15). En la figura 15 podemos observar como el componente principal 1 separa a la pieza III en los dos análisis.

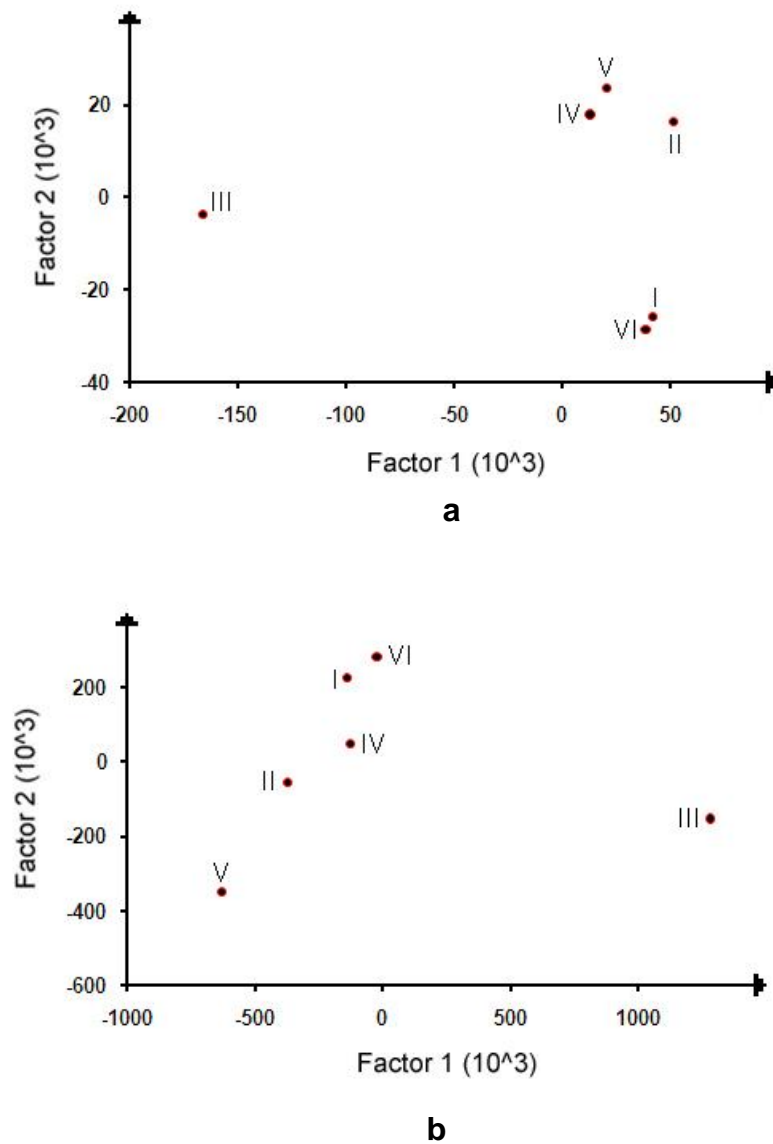


Figura 15: Análisis de Componentes Principales de las piezas I, II, III, IV, V y VI, analizadas por PXRF (a) y PIXE (b).

La figura 16 muestra los espectros de Fluorescencia de Rayos X para las piezas I y III. Se observa que la pieza I tiene una concentración mayor de Fe con respecto a la pieza III, mientras que la pieza III está más concentrada en Ca, Zn y Pb.

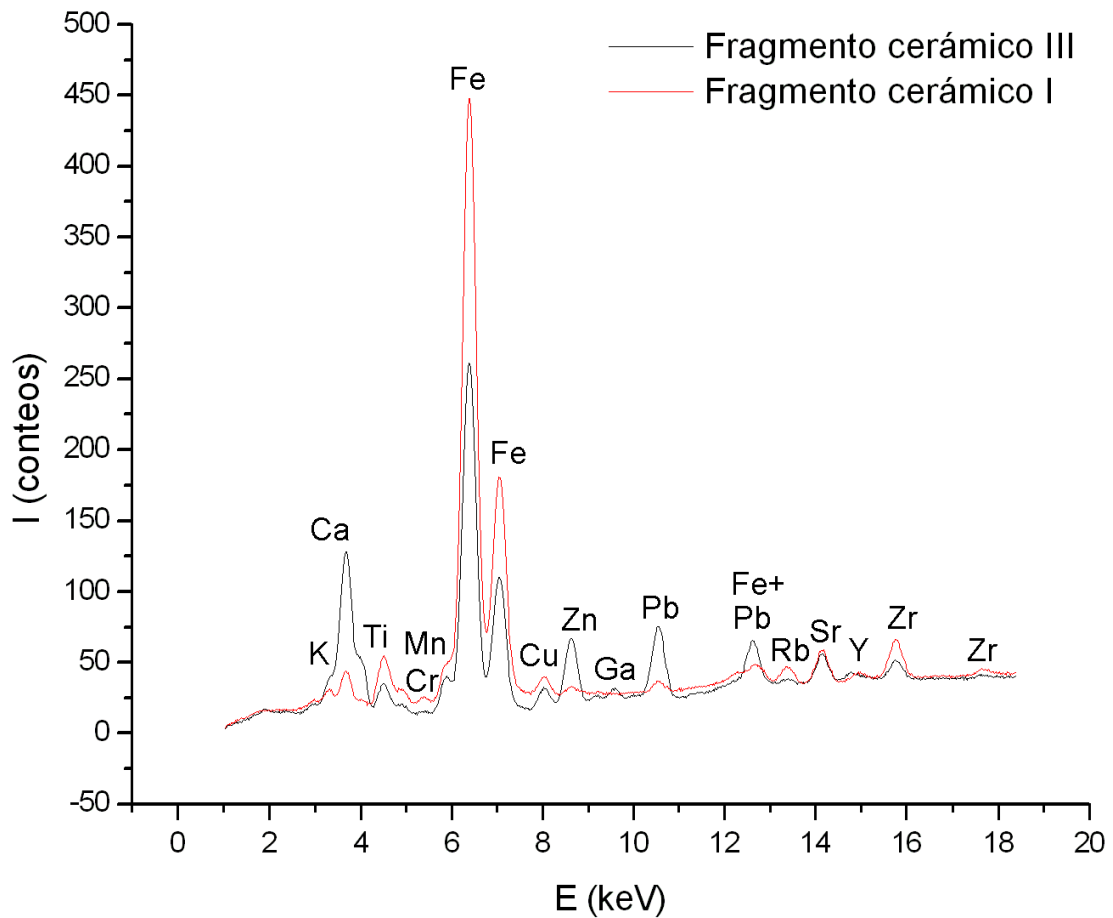


Figura 16: Espectros de PXRF de los fragmentos cerámicos I y III.

La técnica PXRF determina con exactitud a los elementos traza que son importantes en los estudios de procedencia de cerámica. La técnica PIXE se presenta como una alternativa para la caracterización del Si en la pasta cerámica, fundamentalmente en la matriz arcillosa.

### 3.3. Caracterización por Fluorescencia de Rayos X Portátil y Análisis de Componentes Principales de la población de piezas.

El análisis de componentes principales para las áreas de los picos  $K\alpha$  de los elementos químicos analizados en los ciento cuatro fragmentos cerámicos encontrados en el convento de Santa Teresa de Jesús y los seis fragmentos procedentes del sitio arqueológico El Templo Mayor de la Ciudad de México, se desarrolló mediante la obtención de cinco factores en los cuales está contenido el 99,87 % de la información aportada por las variables reales (K, Ca, Ti, Mn, Rb, Sr, Y, Zr y Nb) [De la Fuente, 2008], de ellos, los factores 1 y 2 son portadores del 95,05 % de la información inicial.

El gráfico Factor 1 Vs Factor 2 (figura 17), nos muestra la formación de tres agrupaciones. Los dos grupos más poblados son el A (figura 18), con una concentración de ochenta fragmentos (1, 3, 5, 7, 8, 9, 11, 14, 17, 18, 21, 22, 24, 25, 27, 28, 31, 33, 34, I, II, IV, V, VI, M1, M2, M3, M4, M5, M6, S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S24, S25, S26, S27, S29, S30, S31, S32, S35, S36, S37, S40, S41, S42, S43, S46, S47, S48, S49, S50, S51, S52, S53, S54, S55, S57, S58, S59, S60, S61, S62, S63, S64, S65, S66, S67, S68), y el grupo B (figura 19) integrado por 26 especímenes (4, 6, 10, 12, 13, 16, 20, 23, 29, 30, 32, 35, III, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S20, S22, S23, S33, S34, S39, S45). El conglomerado C (figura 17) agrupa a los fragmentos 2, 15, 36 y S44. Cada elemento representado es el promedio de tres mediciones en la zona irradiada de la pieza.

En el caso de los elementos fronterizos de los conjuntos A y B (1, 8 y S9), fueron representados en el gráfico de la figura 17 junto a sus réplicas para evaluar si todas las réplicas de cada elemento fronterizo permanecen dentro del grupo de su media. Como puede observarse en la figura 17, esta condición se cumplió.

La tabla 13 nos muestra que mientras nos mantenemos dentro del grupo A la semejanza entre dos piezas consecutivas es superior a 0,9, lo cual deja de cumplirse en cuanto salimos del conglomerado; lo mismo ocurre en el grupo B.

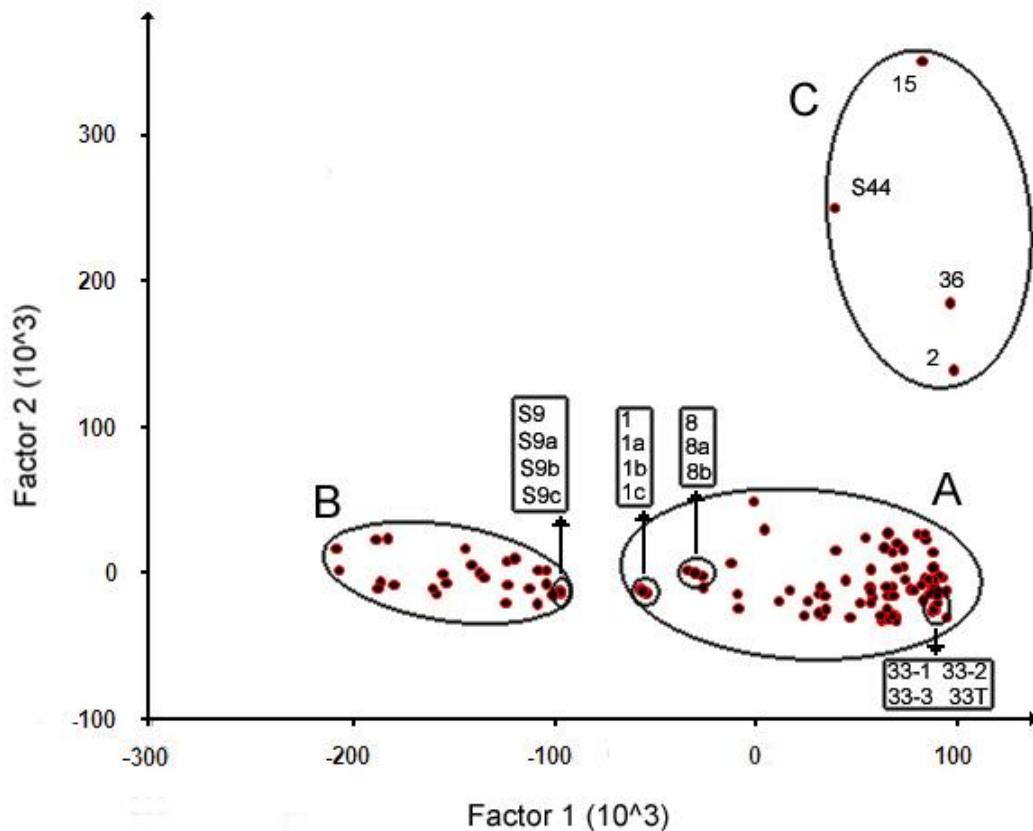


Figura 17: Análisis de Componentes Principales de los fragmentos cerámicos encontrados en el convento Santa Teresa de Jesús (Centro Histórico de La Habana) y en el sitio arqueológico El Templo Mayor (Ciudad de México).

El factor 1 está fuertemente influenciado por el elemento químico Ca y el factor 2 está determinado por los elementos Ti y Zr como nos muestra la figura 20. Al superponer este gráfico con el de la figura 17 se puede afirmar que los fragmentos correspondientes al grupo C presentan grandes concentraciones de Ti y Zr, así como que los pertenecientes al grupo B contienen en su matriz una presencia importante de Ca.

Si analizamos los agrupamientos que se obtienen al usar como variables a estos elementos, químicos podemos comprobar que se repite el comportamiento mostrado por el gráfico de la figura 17, según puede verse en la figura 21.

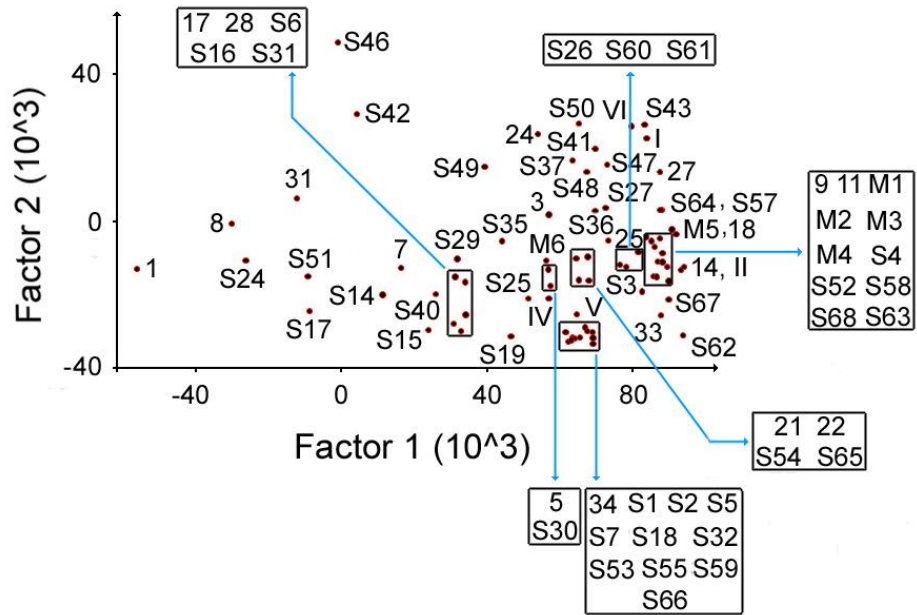


Figura 18: Grupo A del Análisis de Componentes Principales (fragmentos del convento Santa Teresa de Jesús y El Templo Mayor de Ciudad México).

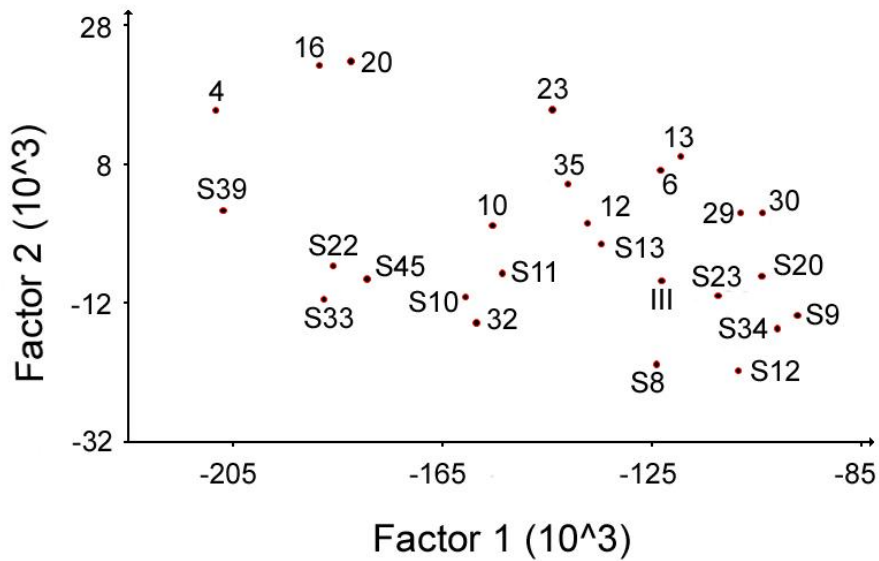


Figura 19: Grupo B del Análisis de Componentes Principales (fragmentos del convento Santa Teresa de Jesús y El Templo Mayor de Ciudad México).

Tabla 13: Distancia Euclidiana y Semejanza entre dos piezas en los gráficos de las figuras 18 y 19. Valores calculados para los segmentos que describen el eje de unión entre los centros de los grupos A y B.

Segmentos A hacia B	Distancia	Semejanza	Segmentos B hacia A	Distancia	Semejanza
S15-S40	10,112	0,971	S10-32	4,358	0,988
S40-7	11,942	0,966	32-S11	8,743	0,975
7-S14	8,896	0,975	S11-10	7,054	0,98
S14-S17	20,594	0,941	10-35	15,544	0,955
S17-S51	9,302	0,973	35-12	6,636	0,981
S51-S24	17,606	0,949	12-S13	4,059	0,988
S24-8	10,908	0,969	S13-III	12,741	0,963
S24-1	30,118	0,914	III-S23	10,935	0,969
S24-S34	74,599	0,786	S23-S20	8,801	0,975
S24-S9	70,827	0,797	S20-S34	8,496	0,976
S24-30	78,368	0,775	S20-S9	8,623	0,975
			S20-30	9,253	0,973
			S20-8	73,892	0,788
			S20-1	47,691	0,863

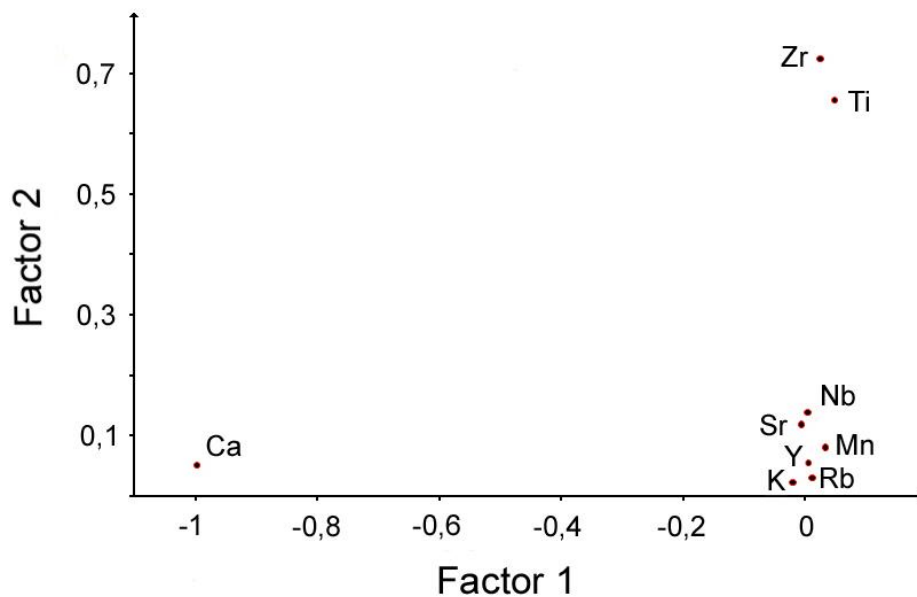


Figura 20: Análisis de componentes principales para el sistema de variables del estudio.

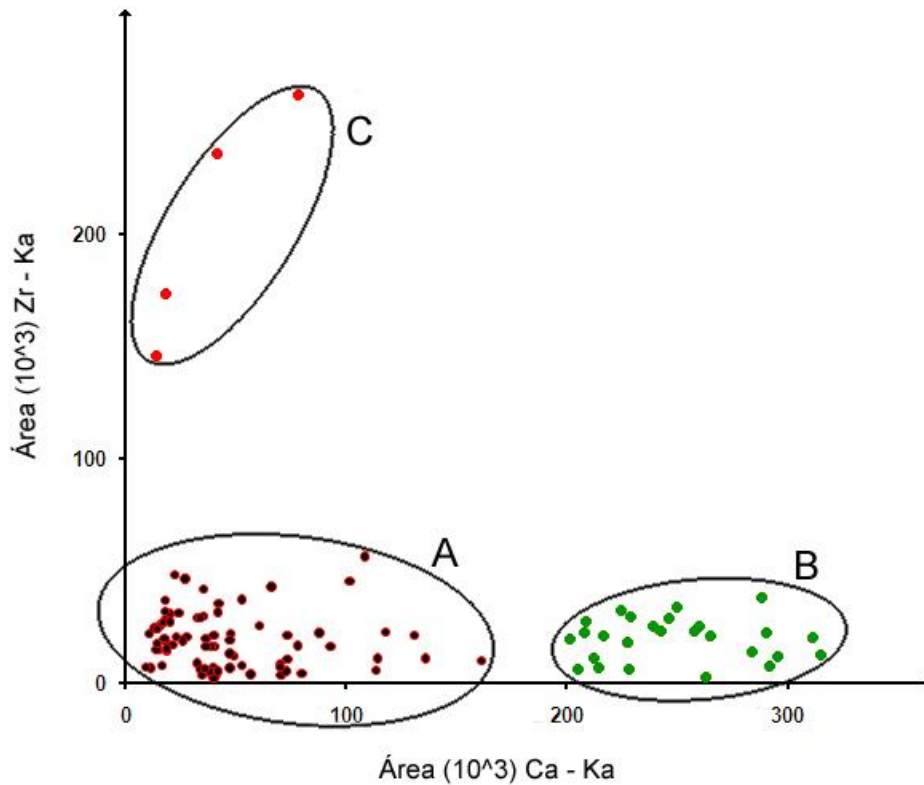


Figura 21: Gráfico Ca Vs Zr para todos los fragmentos cerámicos del estudio.

● Fragmento del grupo A ● Fragmento del grupo B ● Fragmento del grupo C

El análisis de los resultados de un estudio no supervisado como el que nos ocupa es siempre complejo, pues no se cuenta con piezas que caractericen los grupos por la información que de ellas se tiene de antemano. Solo tenemos en este caso los seis fragmentos provenientes de México, que son muy pocos ante un población de ciento diez tiestos. Además de esto, no contamos con fragmentos cerámicos que puedan certificar una posible procedencia cubana. Aún así, resultan interesantes algunos elementos que se desprenden de los estudios realizados.

El grupo C (figura 17) reunió a las cuatro piezas identificadas arqueológicamente como posible cerámica del tipo Alfarería de basto de origen español. Lo cual ya se había obtenido en los gráficos de las figuras 7 y 9, para las piezas 2, 15 y S44, y sus respectivas pastillas. De esta manera, el sistema ha sido capaz de excluir correctamente estas cuatro piezas del resto de la población de fragmentos del tipo México Rojo.

El grupo A (figura 18) agrupa entre sus ochenta fragmentos cerámicos a los seis tiestos procedentes del sitio arqueológico El Templo Mayor de la Ciudad de México. Los gráficos de las figuras 8 y 10 también muestran el agrupamiento de cuatro de los fragmentos mexicanos



junto a trece tiestos que el gráfico de la figura 18 incluye en el conjunto A. Esto sugiere una posible procedencia mexicana para las piezas de este conglomerado.

En general los agrupamientos obtenidos en los gráficos de las figuras 7 y 9, son reproducidos por los conglomerados de la figura 17.

Por otra parte, la pieza III se agrupó en el conglomerado B (figura 19) mientras que los fragmentos I, II, IV, V y VI lo hicieron en el A (figura 18). Se repite de esta manera el comportamiento mostrado por estos fragmentos en los gráficos de la figura 15.

Se comprueba de esta manera que los elementos químicos detectados por la Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X de forma no destructiva y con un equipo de baja potencia, han caracterizado a la población investigada, separándola en tres agrupamientos de alto grado de similitud en sí mismos.

### ***Propuesta del análisis con la información de rangos espectrales.***

En el Análisis de Componentes Principales para todos los elementos químicos del estudio (figura 17), las variables que conforman la matriz de los datos son las áreas de los picos  $K\alpha$  correspondientes. Sin embargo, los espectros de Fluorescencia de Rayos X obtenidos en cada medición realizada, contienen información adicional a la que se desprende del ajuste matemático de los picos fundamentales para los elementos químicos incluidos en el análisis. Son señales que representan otras facetas en la caracterización composicional de la muestra.

Al realizar el Análisis de Componentes Principales estableciendo como variables en la matriz de datos a los conteos por canal de rangos espectrales de interés, estamos utilizando la información implícita de cada espectro, junto a la incluida en los canales que forman los diferentes picos  $K\alpha$  de los elementos de interés. Esto nos permite evaluar no solo el efecto de la composición multielemental de la pasta y las relaciones entre dichos elementos químicos, sino también la influencia que en la variabilidad de la población ejercen factores tales como las líneas satélites, el ruido electrónico, la posible aparición de picos de difracción, entre otros.

La ventaja fundamental que presenta este desarrollo con respecto al realizado a partir de la información de los picos (áreas) radica en una mayor rapidez en el análisis, además evita el error del ajuste matemático para el cálculo de las áreas de los picos.

El gráfico de factor 1 Vs factor 2 de la figura 22, muestra como este análisis reproduce completamente los conglomerados A y B de la figura 17. El grupo C no se obtiene completamente en este caso. Los factores 1 y 2 acumulan un porcentaje de la varianza del 57,21 % y 27,43 % respectivamente, para un total de 84,65 %. Valor que es inferior al acumulado por estos factores en el Análisis de Componentes Principales realizado para las

áreas de los picos (95,05 %). Lo cual está determinado porque en las nuevas condiciones de análisis el número de variables es muy superior (1616) a las nueve contempladas inicialmente.

El factor 3 contiene el 5,66 % de la varianza y, si es considerado en el análisis, se evalúa el 90,31 % de la varianza total.

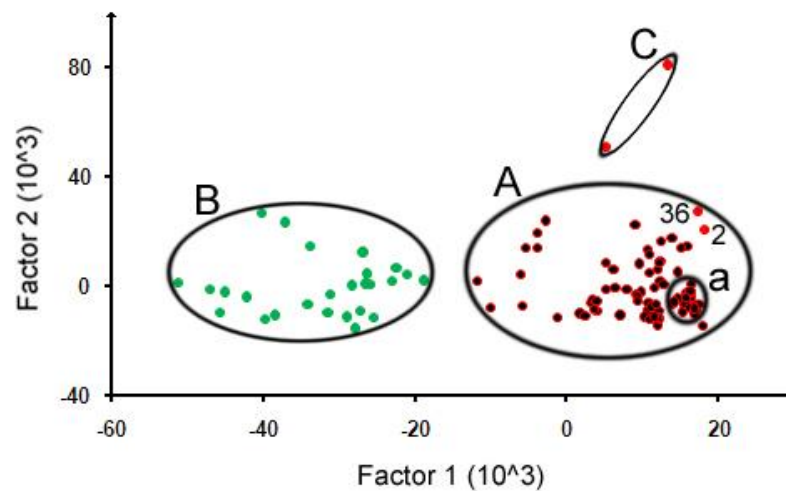


Figura 22: Gráfico de factor 1 Vs factor 2 del Análisis de Componentes Principales usando la información de rangos de interés en el espectro (conteos por canales).

● Fragmento del grupo A ● Fragmento del grupo B ● Fragmento del grupo C

La figura 23 presenta el gráfico factor 1 Vs factor 3, en el cual puede comprobarse que el factor 3 logra separar el grupo C.

El grupo A de la figura 22 contiene una región que es muy interesante pues agrupa a cinco de las seis piezas mexicanas. La figura 24 nos ilustra como diecinueve fragmentos cerámicos del grupo A se unen a los cinco provenientes del sitio arqueológico El Templo Mayor de la Ciudad de México en esta sección del grupo, mostrando un alto grado de similitud con las mismas. La clasificación de proveniencia mexicana para las piezas del segmento **a** y del grupo A, encontradas en el Convento de Santa Teresa de Jesús del Centro Histórico de La Habana, se fortalece con este resultado.

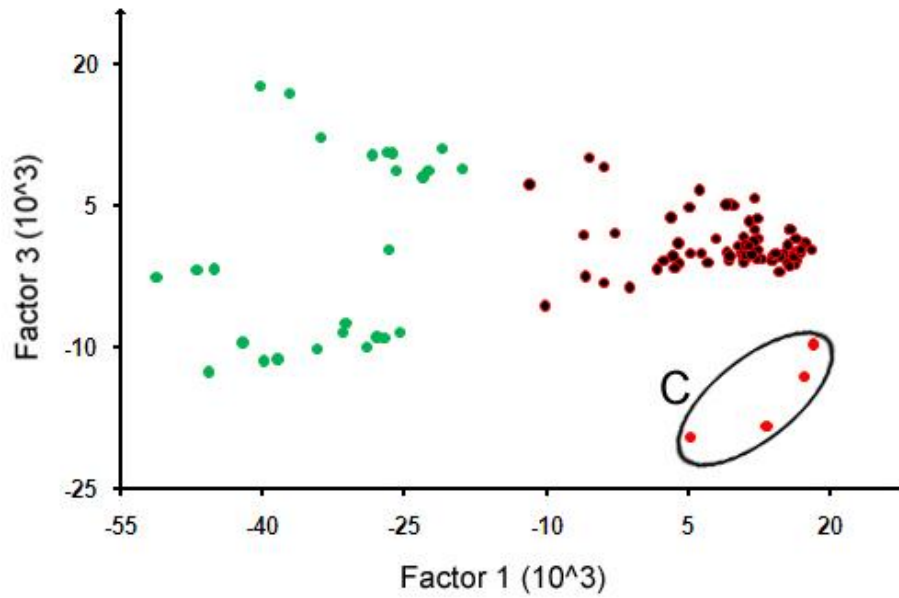


Figura 23: Gráfico de factor 1 Vs factor 3 del Análisis de Componentes Principales usando la información de rangos de interés en el espectro (conteos por canales).

● Fragmento del grupo A ● Fragmento del grupo B ● Fragmento del grupo C

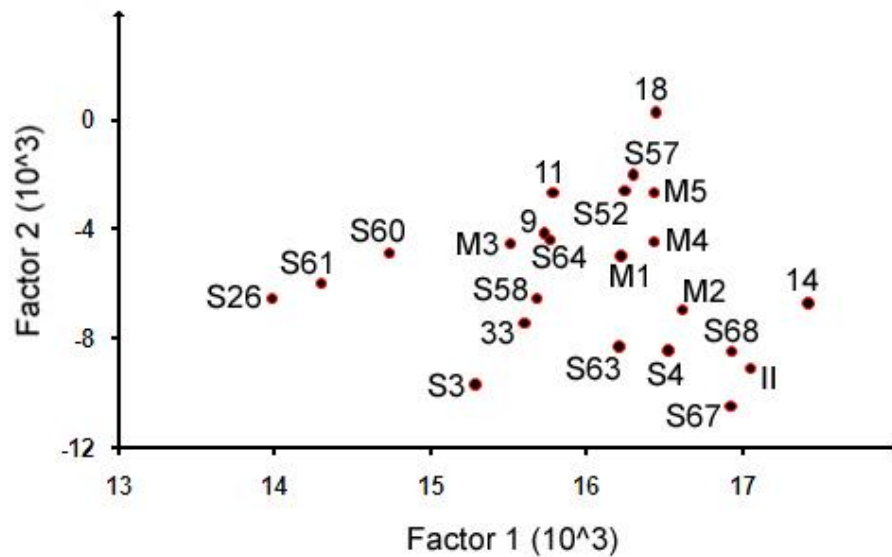


Figura 24: Segmento a en el gráfico de factor 1 Vs factor 2 del Análisis de Componentes Principales usando la información de rangos de interés en el espectro (conteos por canales).

### 3.4. Análisis mineralógico.

El análisis mineralógico puede soportar hipótesis arqueológicas o sugerir hipótesis, al encontrar minerales marcadores de fenómenos geológicos característicos de zonas geográficas determinadas.

#### **Grupo A.**

Los fragmentos cerámicos de este grupo se caracterizan por la presencia en su aditivo de fragmentos gruesos secundarios de dos tipos diferentes de rocas volcánicas. La primera de ellas está compuesta de feldespato potásico-sódico y abundante hornblenda (figura 25a). La segunda se encuentra en la pasta cerámica en menor concentración y está constituida por abundante feldespato potásico-sódico y pocos cristales de cuarzo (figura 25b).

También se encuentra en el aditivo de este grupo algunas concreciones ferruginosas y fragmentos secundarios y primarios de los minerales que conforman los clastos de rocas, en su mayoría fragmentos de feldespato.

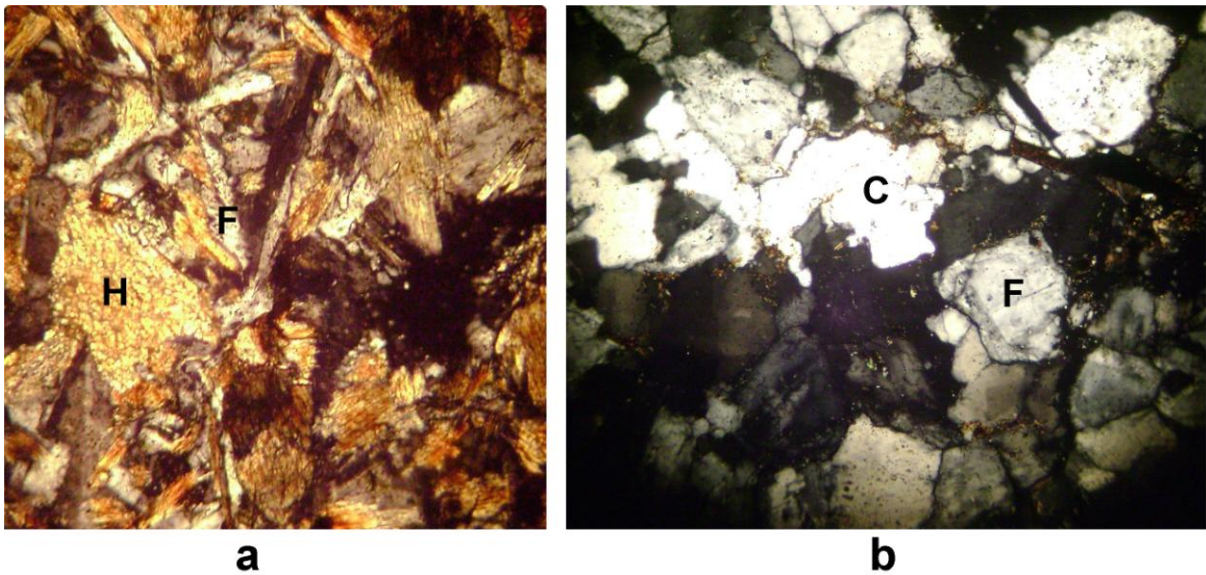


Figura 25: Fotomicrografía (100X) con luz polarizada de una sección delgada característica del grupo A. Se observan los dos tipos de fragmentos de roca volcánica presentes en la pasta cerámica de este grupo: la primera compuesta de hornblenda y feldespato (a), y la segunda con una importante presencia de feldespato y cuarzo (b).

H: Hornblenda. F: Feldespato. C: Cuarzo.

Las características mineralógicas de las seis piezas procedentes del sitio arqueológico El Templo Mayor de La Ciudad de México, coincidieron con las del grupo A, investigadas a partir de sus secciones delgadas en el microscopio de luz polarizada.

### **Grupo B.**

El material empleado como aditivo en estas cerámicas, está compuesto fundamentalmente de fragmentos secundarios de rocas carbonatadas (calizas) y primarios de calcita (figura 26).

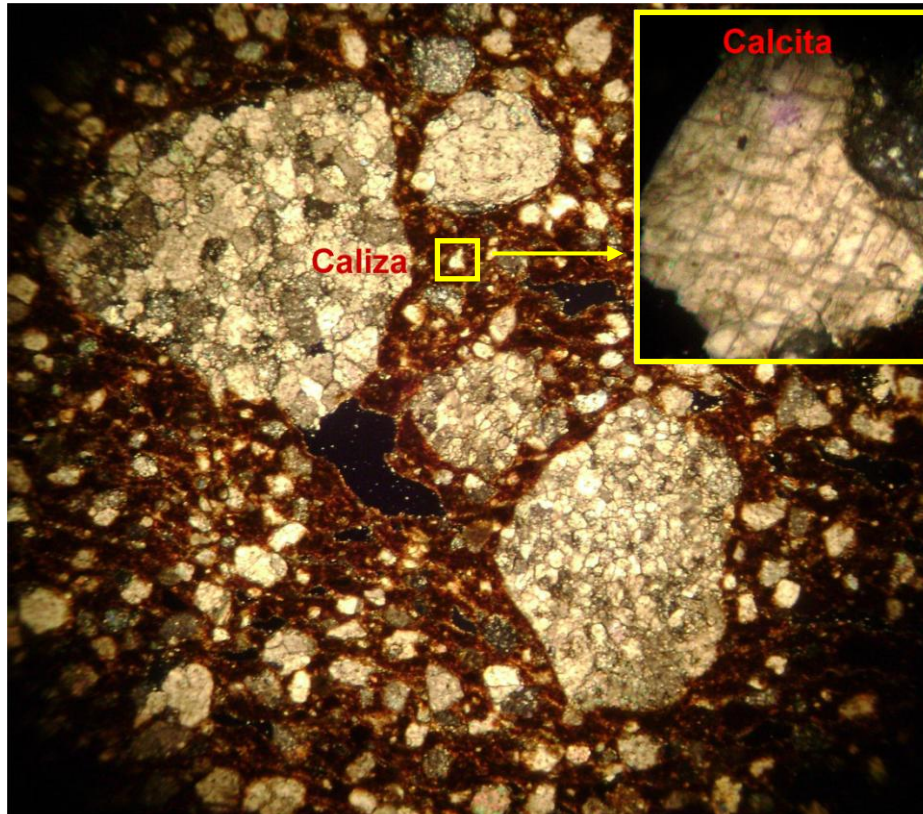


Figura 26: Fotomicrografía (100X) con luz polarizada de una sección delgada característica del grupo B. Se observa calcita bien recristalizada con partición romboédrica y fragmentos secundarios de caliza.

La arcilla presente en estos fragmentos cerámicos es muy plástica, con numerosas grietas de contracción.

### **Grupo C.**

El aditivo utilizado para la preparación de la cerámica de este grupo, se caracteriza por la presencia de fragmentos angulosos de roca volcánica (figura 27), feldespato potásico-sódico, olivinos (figura 28) y material ferruginoso.

La roca volcánica presente está constituida por feldespato, olivino, piroxeno (titano-augita) y circón.



Figura 27: Fotomicrografía (100X) con luz polarizada de una sección delgada característica del grupo C.

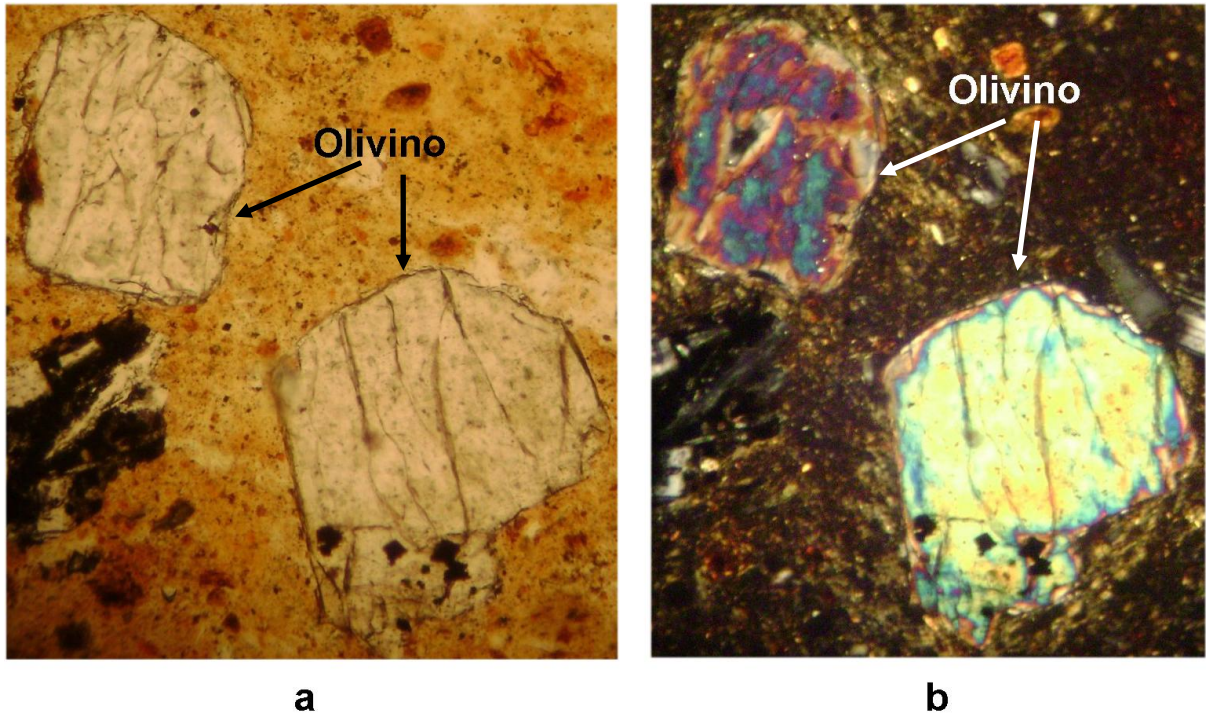


Figura 28: Fotomicrografías (100X) con luz natural (a) y con luz polarizada (b) de una sección delgada característica del grupo C. Se observan olivinos redondeados muy frescos, prácticamente sin alteración.

### 3.5. Análisis global.

Los fragmentos de rocas volcánicas presentes en las piezas del grupo C, les confieren altas concentraciones de Ti y Zr, elementos químicos que caracterizan al factor 2 del análisis de componentes principales de la figura 17, donde el grupo C es separado del grupo A por este factor. Estos tiestos son también ricos en Fe debido al olivino ( $\text{SiO}_4(\text{Fe},\text{Mg})_2$ ) y al material ferruginoso incluido como aditivo en la pasta cerámica.

Los olivinos frescos, casi sin alteración, encontrados en las secciones delgadas del grupo C (figura 28), indican una procedencia para la arcilla preparada de una región con vulcanismo activo o muy reciente (alrededor de 10 millones de años) [López H, A. 2009], [Cerca M, L. M. 1998]. Este elemento nos permite afirmar que las piezas pertenecientes al conglomerado C no fueron concebidas en Cuba, pues el vulcanismo más reciente del archipiélago cubano ocurrió hace ya más de 30 millones de años [Iturralde V, M. 2006].

Los fragmentos cerámicos del grupo A tienen altas concentraciones de Fe por la abundante presencia de hornblenda ( $\text{NaCa}_2(\text{Mg},\text{Fe})_4(\text{Al},\text{Fe})(\text{Si}_3\text{AlO}_{11})_2(\text{OH})_2$ ) en su composición.

Por su parte el grupo B está caracterizado por el Ca, aportado fundamentalmente por las grandes concentraciones de caliza y calcita en la pasta cerámica. El análisis de componentes principales, a través del estudio de las variables (figura 20) predice este comportamiento y logra la separación de los grupos A y B a pesar de que el Fe no puede ser

considerado como una variable en el estudio, porque es un componente importante del pigmento. En el Análisis de Componentes Principales de las pastillas (figura 9) se incluye el Fe en el modelo, pues la capa pictórica se retira para la pulverización y homogenización de la pasta cerámica. Podemos observar como el grado de similitud entre los integrantes del conjunto A aumenta con respecto al agrupamiento obtenido en el gráfico de la figura 7, que representa el análisis de las piezas correspondientes, en el cual no está incluido el Fe como variable.

En el gráfico de la figura 16 podemos observar como la pieza I, perteneciente al grupo A, contiene mayor concentración de Fe que la pieza III, la cual es integrante del conglomerado B. Por otra parte la misma figura nos muestra la concentración de Ca presente en la pieza III, que es superior a la presentada por la pieza I. Al mismo tiempo en la tabla 11 se observa la alta concentración másica reportada para el Ca en la pieza III con respecto a las otras piezas.

Los fragmentos de rocas volcánicas que aparecen en el grupo A no son comunes en la estructura geológica cubana, sin embargo pueden ser encontradas en las arcillas de sitios relacionados geográficamente con el cinturón volcánico transmexicano [Gómez T, A. 2005], [Cerca M, L. M. 1998]. Por otra parte, existe una gran similitud entre las características mineralógicas del grupo A y de las piezas mexicanas. Teniendo en cuenta además que las piezas provenientes de México han sido agrupadas con los integrantes del grupo A en los análisis representados en las figuras 8, 10, 18 y 24, podemos afirmar que el grupo A presenta grandes probabilidades de tener una procedencia mexicana.

Por su parte el grupo B, con su composición calcárea, es lo que se esperaría de una cerámica de origen cubano [Iturralde V, M. 2006], pero igualmente pudiéramos estar ante otro conjunto de piezas de origen mexicano, solo que con una receta de preparación diferente. Lo importante en este caso es que el modelo de componentes principales consigue caracterizar y separar, a partir de los elementos químicos analizados, estos dos conglomerados que son los fundamentales del estudio, pues representan a la totalidad de las cerámicas del tipo México Rojo estudiadas y al 96 % del total de piezas analizadas.



## **Conclusiones y Recomendaciones**



### Conclusiones

Se demostró que el método propuesto es adecuado para realizar la caracterización de colecciones de cerámicas arqueológicas, presentando exactitud en la detección de los elementos traza, importantes para los estudio de procedencia.

El Análisis de Componentes Principales de los elementos detectados en la pasta obtuvo tres grupos. El conglomerado A, con una alta concentración de Fe debido a la presencia de hornblenda en la pasta. El B, rico en Ca aportado por la calcita y la caliza de su composición. El grupo C, compuesto fundamentalmente de piroxeno (titano-augita) y zircón, con abundante Ti y Zr. De esta manera queda caracterizada química y mineralógicamente la población de piezas investigadas en el estudio.

Con el apoyo del análisis mineralógico, se puede sustentar la posibilidad de una procedencia mexicana para las piezas del grupo A, debido a su agrupamiento con las piezas mexicanas y por la presencia abundante de rocas volcánicas en la pasta cerámica. El grupo B puede ser una alfarería cubana, dada la presencia de altas concentraciones de caliza y calcita, aunque puede tratarse de una receta de preparación diferente, de procedencia igualmente mexicana. El grupo C pertenece a un grupo cerámico confeccionado fuera de Cuba, por los olivinos frescos casi sin alteración en su pasta.

### **Recomendaciones**

Continuar la caracterización de los fragmentos cerámicos clasificados como “México Rojo” encontrados en La Habana: aumentando la población de los fragmentos con posible origen local y de las atribuidas como posibles piezas mexicanas.

Aumentar el número de muestras procedentes de México y extender este estudio con muestras de las regiones donde se desarrolló la cerámica del tipo “México Rojo Colonial”, para definir la procedencia de los fragmentos cerámicos analizados del contexto habanero.



## Referencias Bibliográficas

### Referencias bibliográficas

Angulo I, D. Historia del arte. Editorial Raycar S.A. Madrid, 1982.

Arduino, T. Glosario de términos cerámicos. © 1998. Consultado: diciembre de 2005. Disponible: <http://www.ceramica.info/glosario.htm>.

Baxter, M. J. Exploratory multivariate analysis in archaeology. Edinburgh University Press. Edinburgh, 1994.

Belfiore, C. M. Day, P. M. Hein, A. Kilikoglou, V. La Rosa, V. Mazzoleni, P. Pezzino, A. Petrographic and chemical characterization of pottery production of the late Minoan I kiln at Hagia Triada, Crete. *Archaeometry*. Vol. 49, No. 4, pp. 621-653. 2007.

Boucher, S. Cerámica Maya analizada por Espectrometría de Dispersión de Energía (E.D.S.) y Fluorescencia de Rayos X (X.R.F.). Los investigadores de la cultura Maya 5. Universidad Autónoma de Campeche. 1997.

Bruhns, W. Segregación de las rocas. Petrografía. Página 35-36. Edición Revolucionaria. La Habana, 1967.

Buxeda, J. Garrigós, I. Kilikoglou, P. Day, V. M. Chemical and Mineralogical alteration of ceramics from a late bronze age kiln at Kommos, Crete: the effect on the formation of a reference group. *Archaeometry*. Vol. 43, No. 3, pp. 349-371. 2001.

Capedri, S. Venturelli, G. Trachytes employed for funerary artefacts in the Roman Colonies Regium Lepidi (Reggio Emilia) and Mutina (Modena) (Italy): provenance inferred by petrographic and chemical parameters and by magnetic susceptibility. *Journal of Cultural Heritage*. No. 4, pp. 319-328. 2003.

Cerca M, L. M. Relación estratigráfica y geocronológica entre el vulcanismo de la Sierra Madre Occidental y el Cinturón Volcánico Mexicano en la parte sur de la Sierra de Guanajuato. Tesis de Maestría. Departamento de geología. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. 1998.

Certificate of analysis. 610, trace elements in a glass matrix (3 mm wafer). National Institute of Standards & Technologies. USA. 1992.

Certificate of analysis. DR-N, diorite. Association Nationale de la Recherche Technique. Francia, 1968.

Certificate of analysis. OU-6, Penrhyn slate. International Association of Geoanalysis. Inglaterra. Septiembre de 2003.

Certificate of analysis. SARM 69, CERAMIC-1. MINTEK, private bag X3015, Randburg 2125, Republic of South Africa, 2000.

Cesareo, R. Brunetti, A. Castellano, A. Rosales M, M. A. Portable equipment for X-ray Fluorescence Analysis. Special configurations. X-ray Spectrometry: recent technological advances. John Wiley & Sons Ltd. Inglaterra, 2004.

Charlton, Th. H. Fournier, P. Cervantes, J. La cerámica del periodo colonial temprano en Tlatelolco: el caso de la Loza Roja Bruñida. Presencias y Encuentros. Investigaciones arqueológicas de salvamento. Dirección de salvamento arqueológico. INAH. México, 1995.

Deagan, K. Artifacts of the Spanish Colonies of Florida and the Caribbean, 1500-1800. Smithsonian Institution Press. Washington, D.C. USA, 1987.

de Francesco, A. M. Crisci, G. M. Bocci, M. Non-destructive analytic method using XRF for determination of provenance of archaeological obsidians from the Mediterranean area: a comparison with traditional XRF methods. Archaeometry. Vol. 50, No. 2, pp. 337-350. 2008.

de la Fuente C, F. Principios de Fluorescencia de Rayos X. Universidad de La Habana. 1986.

De la Fuente, G. A. Post-depositional chemical alterations in archaeological ceramics: a critical review and implications for their conservation. Boletín del laboratorio de petrología y conservación cerámica. Vol. 1, No. 2, Año 1, pp. 21-37. 2008.

de la Torre, J. M. Lo que fuimos y lo que somos o La Habana antigua y Moderna. Imp. de Spencer. Noviembre de 1857.

de Vries, J. L. Vrebos, B. A. R. Quantification of infinitely thick specimens by XRF analysis. Handbook of X-ray Spectrometry, methods and techniques. Marcel Dekker, Inc. 2002.

Ellis, A. T. Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Analysis using X-ray tube excitation. Handbook of X-ray Spectrometry, methods and techniques. Marcel Dekker, Inc. 2002.

Fournier, P. James B, M. Producción, intercambio y consumo de lozas vidriadas en Nueva España: Conformación de una base de datos de composiciones elementales mediante INAA. FAMSI © 2007.

Frankel, D. Webb, J. M. Pottery production and distribution in prehistoric Bronze Age Cyprus. An application of PXRF analysis. Journal of Archaeological Science. No. 39, pp. 1380-1387. 2011.

Gómez T, A. Orozco E, M. T. Ferrari, L. Petrogénesis ígnea de la Faja Volcánica Transmexicana. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana. Tomo LVII, número 3, volumen conmemorativo del centenario, páginas 227-283. 2005.

Hair, J. F. Anderson, R. E. Tatham, R. L. Black, W. C. Análisis multivariante. Quinta edición. Prentice Hall Iberia. Madrid, 1999.

Hale Smith, G. The European and the Indian; European Indian contact in Georgia and Florida. Florida Anthropological Society Publications 4. 1956.

Hall, M. E. Pottery styles during the Early Jomon Period: geochemical perspectives on the Moroiso and Ukishima pottery styles. Archaeometry. Vol. 43, No. 1, pp. 59-75. 2001.

Hall, M. Maeda, U. Hudson, M. Pottery production on Rishiri island, Japan: perspectives from X-ray Fluorescence studies. Archaeometry. Vol. 44, No. 2, pp. 213-228. 2002.

Hernández, C. A. Cerámica mexicana. Opus Habana Vol. II No. 2 56-61. 1998.

Infometrix. Consultado: 15 de mayo de 2006. Disponible: <http://www.infometrix.com>

Iturralde V, M. et al. Curso Naturaleza Geológica de Cuba. Editorial Academia. 2006.

Lee, C. H. Petrography and provenance interpretation of the stone moulds for bronze daggers from the Galdong prehistoric site, Republic of Korea. Archaeometry. Vol. 52, No. 1, pp. 31-44. 2010.

Jamieson, R. W. Hancock, R. G. V. Neutron Activation Analysis of colonial ceramics from southern highland Ecuador. *Archaeometry*. Vol. 46, No. 4, pp. 569-583. 2004.

Kerr, P. F. Descripción de los minerales. *Mineralogía óptica*. Tercera edición. Editorial pueblo y educación.

López C, G. Cerámica colonial en la Ciudad de México. Colección científica 38. Instituto Nacional de Antropología e Historia. México, 1976.

López H, A. Evolución volcánica del complejo Tulancingo-Acocolco y su sistema hidrotermal, estados de Hidalgo y Puebla, México. Tesis de Doctorado en Ciencias de la Tierra. Programa de postgrado en Ciencias de la Tierra. Universidad Nacional Autónoma de México. 2009.

Lugo R, K. M. Menéndez C, S. Barrio de Campeche: tres estudios arqueológicos. Fundación Fernando Ortiz. La Habana, Cuba, 2003.

Lugo R, K. M. Menéndez C, S. Feria, A. Lazos migratorios entre la península de Yucatán y La Habana: supervivencia de una comunidad maya-yucateca en la Sierra del Grillo. *Diario Por Esto!* Mérida, 2004.

Markowicz, A. A. X-ray physics. *Handbook of X-ray Spectrometry, methods and techniques*. Marcel Dekker, Inc. 2002.

Mendoza C, A. Progress report about development of portable XRF spectrometer for Archaeometry. Reporte Interno a los Laboratorios del OIEA en Seibersdorf, Austria. Proyecto de la Oficina del Historiador de Ciudad de La Habana 1999-00, registrado en OHCH y CNSN. 2000.

Mendoza C, A. Velázquez M, L. R. Quevedo, A. Análisis arqueométricos en el Museo de Arqueología del Centro Histórico de La Habana. CD del II Seminario Internacional de Arqueología. Centro Histórico de la Habana Vieja. Editorial DESOFT S.A. © Copyright 2007.

Mommsen, H. Short note: Provenancing of pottery – the need for an integrated approach? *Archaeometry*. Vol. 46, No. 2, pp. 267-271. 2004.

Morales, A. Restauración de porta incensarios en Palenque, Chiapas. FAMSI © 2003.

Menéndez C, S. Lugo R, K. M. Evidencias aborígenes de contacto entre Mesoamérica y San Cristóbal de La Habana: México pintado de rojo. Boletín del gabinete de arqueología, No. 1 Año 1, pp 29-35. Oficina del Historiador. La Habana, 2001.

Mommsen, H. Beier, Th. Heimermann, D. Kesselring-Poth, L. Gechter, M. Kaiser, M. Neutron activation analysis of sherds from roman pottery workshops in "Bonna", in I European Workshop on Archaeological Ceramics. 281-90. Università degli studi di Roma "La Sapienza". Rome, Italia, 1994.

Newsletter. Development of portable XRF spectrometer for in-situ study of works of arts. XRF Newsletter. IAEA's Laboratory, Seibersdorf, Austria. 2001.

Nuñez, O. Porro, D. Talavera, I. Bustio, L. Hernández, N. Larín, R. Nuevo sistema automatizado para el análisis de datos químicos y bioquímicos. VII Congreso Internacional de Informática en la Salud. La Habana, febrero de 2009.

Ortega, L. A. Zuluaga, M. C. Alonso, A. Colaetxea, C. El estudio arqueométrico de las producciones cerámicas. MUNIBE (Antropología-Arkeologia). No. 57, homenaje a Jesús Altuna, pp. 365-388. San Sebastián, 2005.

Papadopoulou, D. N. Zachariadis, G. A. Anthemidis, A. N. Tsirliganis, N. C. Stratis, J. A. Comparison of a portable micro-X-ray Fluorescence Spectrometry with Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry for the ancient ceramics analysis. Spectrochimica Acta, part B. Vol. 59, pp 1877-1884. 2004.

Papageorgiou, I. Liritzis, I. Multivariate mixture of normals with unknown number of components: an application to cluster Neolithic ceramics from Aegean and Asia Minor using Portable XRF. Archaeometry. Vol. 49, No. 4 pp. 795-813. 2007.

Pecchioni, E. Cantisani, E. Pallecchi, P. Fratini, F. Buccianti, A. et al. Characterization of the amphore, stone ballast and stowage materials of the ships from the archaeological site of Pisa-San Rossore, Italy: inferences on their provenance and possible trading routes. Archaeometry. Vol. 49, No. 1, pp. 1-22. 2007.

Pérez Beato, M. La Habana Antigua. Imp. Seoane y Fernández. La Habana, Cuba, 1936.



Prieto G, I. Nociones básicas sobre la cerámica en la arqueología. Consultado: mayo de 2007. Disponible: [http://www.dearqueologia.com/ceramica\\_bases.htm](http://www.dearqueologia.com/ceramica_bases.htm).

QXAS. Quantitative X Ray Analysis System. IAEA. 2005.

Rice, P. M. Pottery analysis a sourcebook. University of Chicago press. Chicago, 1987.

Romero, L. La Habana arqueológica y otros ensayos. Editorial Letras Cubanas. Cuba, 1995.

Salman, H. Los fundamentos físicos y químicos de la cerámica. EditorialReverté, S. A. 1955.

Sentanse, B. Cerámica: sus técnicas tradicionales en todo el mundo. Editorial NEREA. 2008.

Seseña, N. Cacharrería popular, la alfarería de basto en España. Alianza Editorial S.A. Madrid, España, 1997.

Shaw, J. Van de Moortel, A. Day, P. M. Kilikoglou, V. A LM IA pottery kiln at Kommos, Crete, in TEXNH: craftsmen, craftsmanship in the Aegean Bronze. Aegaeum Liège. Vol. 16, pp. 323-31. 1997.

Talavera B, I. Tutorial de Análisis de Componentes Principales. QUIMIOMETRIX, 1.0. 2009.

Tite, M. S. Pottery production, distribution and consumption – the contribution of the physical sciences. Journal of Archaeological Method and Theory. Vol. 6, No. 3, pp. 181-233. 1999.

Tite, M. S. Ceramic production, provenance and use – a review. Archaeometry. Vol. 50, No. 2, pp. 216-231. 2008.

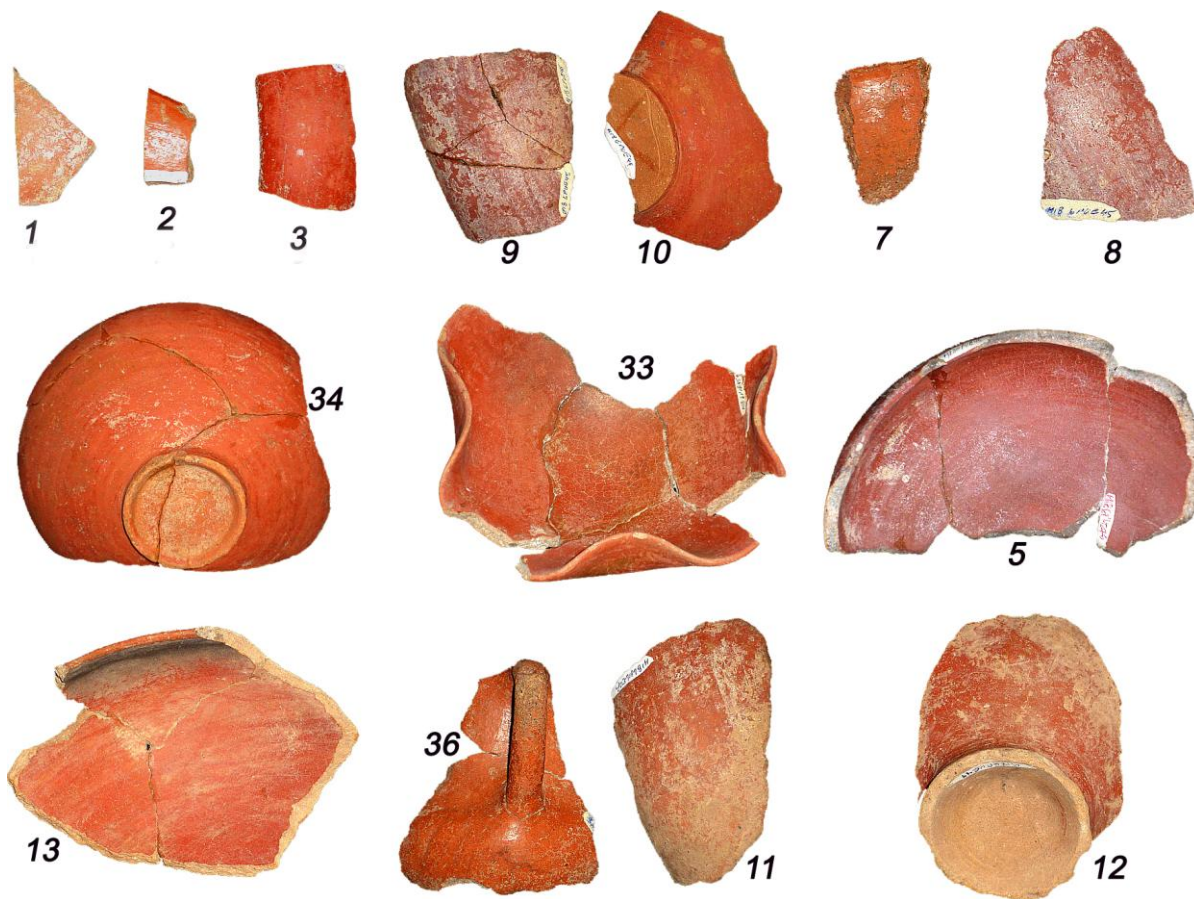
Tsuji, K. Injuk, J. Van Grieken, R. X-ray Spectrometry: recent technological advances. John Wiley & Sons Ltd. Inglaterra, 2004.

Vaughn, K. J. Conlee, C. A. Neff, H. Schreiber, K. Ceramic production in ancient Nasca: provenance analysis of pottery from the Early Nasca and Tiza cultures through INAA. Journal of Archaeological Science. No. 33, pp. 681-689. 2006.



**Anexos**

**Anexo 1:** Imágenes de algunos fragmentos y piezas arqueológicamente reconstruidas de la población de estudio.



**Anexo 2:** Áreas de los picos K $\alpha$  de los elementos químicos incluidos en el Análisis de Componentes Principales de los 110 tiestos del tipo México Rojo.

	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>
1	11711	161166	22890	29856	5064	22683	2645	10196	0
2	5753	14338	108046	26047	9385	27145	18205	145949	26993
3	11996	49144	48162	40963	9074	36593	1740	11936	0
4	18268	314641	46463	41145	8014	42251	1116	12701	1072
5	12285	47479	27242	36445	4608	24732	2040	6711	0
6	12289	228446	26803	14950	1675	28043	4970	29936	1960
7	7563	87838	17758	12086	1720	21079	3543	22447	1625
8	12026	136184	41213	37634	6938	25013	1547	11020	861
9	8269	18887	25326	26049	4282	32079	2178	14209	0
10	11202	259888	18216	8178	2481	26934	4829	25415	1870
11	7057	17944	27344	24779	10234	27349	3215	18761	0
12	11034	241979	22137	11252	1283	24557	4227	23653	2194
13	11406	224659	26658	15867	1894	31620	4807	32375	2484
14	7769	11006	22892	14467	3970	22687	5096	21874	0
15	17771	42061	317290	38900	14552	57301	17421	235945	46303
16	14468	295679	58717	45048	9411	41953	0	11880	0
17	10932	73541	26000	28706	4752	20898	2931	10915	0
18	13614	13105	32878	24635	4522	25727	4612	24543	0
20	14115	288456	34353	26135	2011	33681	5413	38122	2794
21	9636	36455	21848	19465	5331	56782	1713	20087	0
22	9062	40353	28219	27522	3502	35588	2183	16225	0
23	13380	249462	32207	17440	3134	34351	4248	34116	2489
24	13189	53055	50025	49841	9385	46218	5781	37274	699
25	10086	32803	41953	55508	6104	28211	1006	8992	0
27	6528	18038	40322	19636	7823	53267	3904	37121	0
28	8322	70326	24522	22076	3219	38664	5073	8324	0
29	13127	213961	41285	38056	6171	30207	0	6859	715
30	11607	208631	21530	13340	1910	27264	4596	27886	2117
31	13818	118065	39052	30386	9233	34306	3182	22904	0
32	14464	263274	17133	39650	5454	30634	2032	2998	528
33	8709	16485	18164	31464	4449	17543	2902	7922	534
34	7745	37051	16413	23956	1794	14674	1065	5103	0
35	14386	245812	22478	13761	2572	35718	3069	28775	1948
36	9900	18087	145532	25977	8748	31528	15012	173043	33569
I	9657	22542	42099	30426	14477	37385	6144	48367	940
II	6155	11374	38591	37454	5635	21889	1271	6853	0
III	16666	227390	14630	20386	3020	30924	8555	17808	0
IV	8376	47326	16377	25755	9688	22226	3049	13251	0
V	6871	39657	16373	33099	2455	22498	2678	7352	772
VI	10660	27226	46598	45035	10458	38669	8738	46570	1638

## Anexos

	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>
M-1	7181	18184	18155	16538	10972	51822	7364	28617	2492
M-2	7277	15852	14873	18348	11083	49879	6334	26363	1279
M-3	8840	20423	19042	14916	10085	57167	7155	30859	1877
M-4	14834	15749	16613	21208	11528	62755	6723	25414	1693
M-5	8973	14575	31000	37000	8612	40048	4490	23956	1245
M-6	7000	47868	14071	22646	11960	68696	6625	21808	1449
S1	7398	39945	10417	16371	4236	27295	4064	4916	779
S2	4850	40980	8598	12581	5002	35251	4466	3804	1107
S3	4837	21429	18209	14189	6048	23572	5953	16994	1199
S4	2783	15430	30894	24362	3313	19444	6047	14839	1148
S5	11620	39292	9474	21849	4761	33858	3418	3406	1100
S6	7018	70574	9792	18409	4726	39131	3554	3546	896
S7	5345	34637	10930	18840	4983	32030	3965	5676	719
S8	10194	227952	8331	22571	3663	33794	4210	6553	889
S9	9572	201122	10400	10004	2312	20624	5266	19461	3127
S10	10614	264537	8200	10019	2266	20490	5041	20744	2860
S11	12063	257636	10922	6765	2025	22492	5331	23209	3534
S12	9210	212033	7400	5478	1708	18873	3191	11561	2113
S13	11434	239033	13515	13102	3477	33132	6587	25601	2985
S14	7930	92884	13144	17124	2001	14371	4647	16387	2952
S15	6680	80031	8158	28650	4840	34789	3625	4079	1139
S16	6163	72801	10819	18494	4707	37259	4401	5291	1226
S17	9345	113792	8351	62751	4256	29390	5490	5726	879
S18	4811	34304	9840	14403	4423	26711	4296	5978	317
S19	6291	56824	9052	15987	4227	35715	3180	4044	825
S20	9959	208022	11651	10226	3704	35906	6096	22903	3040
S22	12547	289951	10543	7371	2657	23590	5866	22479	3374
S23	9472	216320	11458	6698	2548	23237	5317	21398	2443
S24	10534	130775	17545	17901	2694	22819	4053	21138	2422
S25	6855	52711	17805	26763	3557	44001	3953	8041	1334
S26	6028	27923	21393	18655	7919	36473	8233	20770	1614
S27	9158	32733	33315	24563	10508	43104	9358	28978	1395
S29	8992	73451	18344	45338	8547	25336	6562	21427	1105
S30	7348	47399	20469	17132	6693	34383	7085	19186	1172
S31	8670	69980	12785	30691	4231	28911	3818	7248	760
S32	7656	40233	10659	20265	3724	32163	6206	2289	449
S33	16407	291665	14138	20376	7028	44612	5935	7590	1425
S34	12215	204704	12366	20281	6174	64560	5590	6569	967
S35	10029	60547	22573	22740	9312	37147	8678	25515	1474
S36	11463	35453	31447	23497	10116	41248	6865	29954	1565
S37	13699	42220	40331	30243	11751	62660	12774	35357	2698
S39	15169	311170	18418	11849	4767	48128	6732	20141	3590
S40	6215	78085	12441	12355	5959	27232	6265	16624	1548
S41	13223	35391	32722	23598	15570	98856	10193	41842	3314
S42	18791	101662	35078	37101	19522	106429	10678	45249	2282

## Anexos

	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>
S43	4935	24277	65964	40992	9115	31857	9256	31339	2644
S44	12739	78099	124296	67816	11800	76849	25149	261712	53484
S45	15385	283464	13037	16333	6534	44047	6354	13791	1443
S46	8269	108743	61779	32951	5951	56691	13655	56502	3462
S47	3936	33788	53334	35609	7390	24679	7780	29255	2338
S48	9671	40141	56598	62697	5095	17843	7130	21154	1579
S49	12776	66219	31336	24313	10259	46545	11824	42975	1750
S50	7343	42174	64249	39578	6113	38408	8163	31687	1235
S51	12367	114209	16668	45322	6021	40344	5351	11081	1437
S52	8498	17504	26850	23882	8666	29878	6717	27078	1231
S53	6214	34573	8739	27888	3987	24431	2833	3738	709
S54	8667	39289	21790	21347	9839	20530	6023	16291	1040
S55	5879	42162	12086	23295	2611	22378	2909	5386	875
S57	6657	17876	34923	31243	8789	13611	8892	31912	2232
S58	5999	20175	27962	27995	7121	11538	7814	27341	1844
S59	7912	38265	11064	24056	2761	19751	2901	4825	779
S60	11875	23129	27152	22114	7411	33134	7657	20835	1352
S61	6792	26151	22962	18185	6885	36817	7243	18758	1131
S62	4358	9541	12364	13261	3481	23802	3076	7005	1041
S63	6540	17686	21739	16016	5255	20584	4897	19936	1019
S64	4808	18997	52024	43177	3370	16366	6057	15313	1525
S65	8814	36557	21500	23366	9217	20031	6090	16265	1223
S66	7185	36361	12207	25429	2169	20226	2885	6269	677
S67	6853	14179	18000	18413	7885	17129	5601	15164	1375
S68	7119	14272	19986	19817	5151	33303	4688	17674	1343

**Anexo 3:** Factores del Análisis de Componentes Principales de los elementos químicos detectados en la pasta (K, Ca, Ti, Mn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb), para los 110 tiestos investigados.

	<b>Factor 1</b>	<b>Factor 2</b>	<b>Factor 3</b>	<b>Factor 4</b>	<b>Factor 5</b>
1	-68338,508	-10751,774	12941,276	862,803	-6073,878
2	91852,220	134304,558	-3477,434	-35142,635	-3885,042
3	45455,585	-837,562	15709,794	22125,342	-2236,508
4	-218903,379	23865,760	15513,694	29215,033	-6463,053
5	45084,364	-20165,293	14207,621	6649,631	-7091,704
6	-134391,465	11946,878	2335,051	-9640,471	3415,227
7	4417,580	-13509,190	2348,588	-17753,691	5406,255
8	-41851,826	529,532	21703,092	12011,961	-5635,579
9	73575,273	-18791,871	2906,570	1726,535	1612,990
10	-166731,518	5270,789	-315,137	-13998,861	6618,454
11	74979,428	-14677,987	4822,043	-2721,644	1331,013
12	-148652,814	4891,574	4495,502	-12338,571	5520,453
13	-130434,589	13762,655	-1164,892	-8271,949	2803,703
14	81303,826	-17347,612	2940,627	-14233,648	6998,384
15	84707,939	346148,551	55486,512	25431,365	42468,356
16	-198998,365	29570,301	23200,437	35357,397	-4916,744
17	19078,631	-16545,548	13776,104	-1424,819	-3078,623
18	80295,664	-7430,350	6739,289	-4612,677	1625,747
20	-192746,658	29997,509	2065,691	-978,634	-5470,007
21	56000,304	-13108,970	-19573,789	11221,784	9846,157
22	52565,472	-12984,386	1909,121	5093,526	1275,043
23	-154589,798	21397,908	-105,415	-3849,710	3175,195
24	43446,188	21106,277	993,919	21342,513	-13540,172
25	61553,143	-8417,192	21761,512	21595,058	-17976,171
27	76715,599	9351,049	-14289,512	7660,121	11681,825
28	21901,541	-18335,147	313,319	7134,815	6731,838
29	-119486,094	5205,227	21451,502	18738,722	-5086,906
30	-115206,356	4973,384	182,633	-12204,657	3602,016
31	-23526,881	6497,043	7421,865	8697,561	-595,422
32	-170461,806	-8596,085	10466,017	13349,894	-14919,995
33	75247,882	-29205,101	12430,480	-5020,110	-7357,663
34	54215,722	-31664,407	14212,865	-9533,907	-1643,144
35	-152112,506	10553,764	-4822,589	-5665,280	4625,136
36	92254,621	180049,379	3226,110	-31334,347	3479,697
I	73360,845	18753,574	-5555,535	-1309,464	-3499,862
II	81990,645	-16328,489	22023,057	8417,720	-3908,208
III	-134767,427	-4085,021	-1173,104	-3607,736	-2079,765
IV	44636,994	-23587,411	5333,575	-6579,848	-3719,365
V	52108,600	-28085,431	9094,009	-1563,101	-8579,396
VI	69347,906	22284,407	-818,594	8077,126	-14147,369

## Anexos

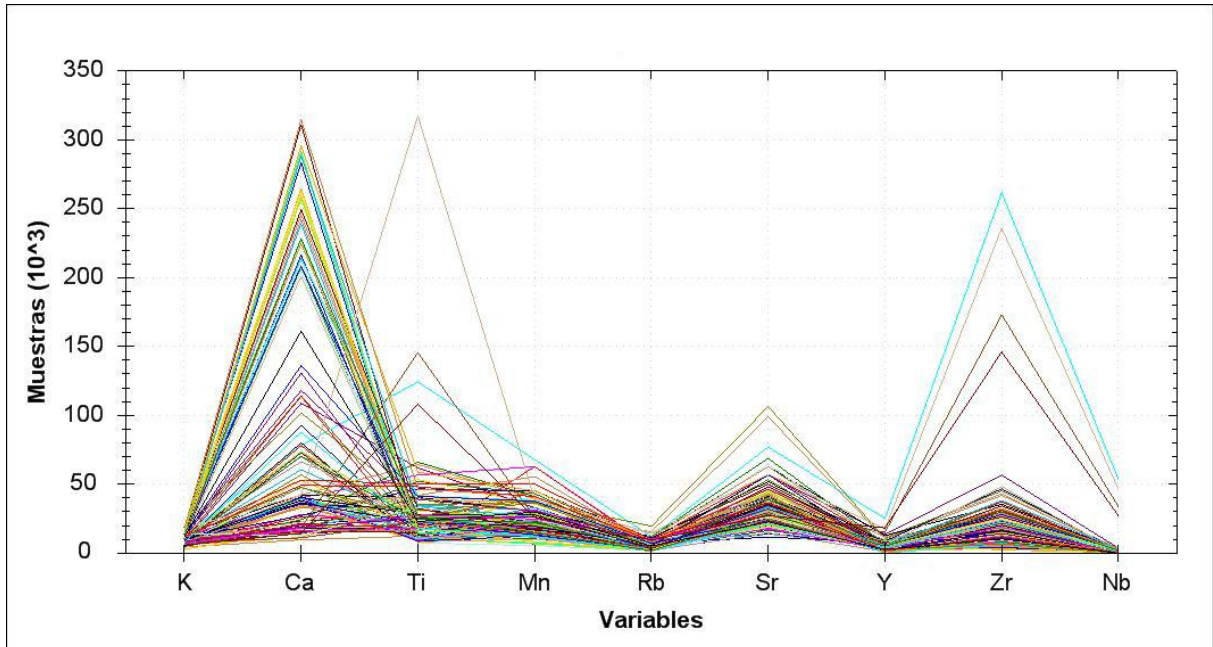
	<b>Factor 1</b>	<b>Factor 2</b>	<b>Factor 3</b>	<b>Factor 4</b>	<b>Factor 5</b>
M-1	74484,341	-11051,755	-23284,123	1062,271	7985,024
M-2	76480,078	-15323,168	-22431,699	628,259	5498,502
M-3	72350,460	-8297,771	-27602,216	3244,017	10338,251
M-4	76627,263	-13029,158	-30041,784	11952,520	6573,491
M-5	79266,615	-6292,127	-2391,477	9638,303	-6577,329
M-6	44517,547	-13820,629	-33148,655	16984,338	6158,715
S1	50751,149	-34412,253	429,122	-6856,486	5502,945
S2	49494,468	-35751,383	-6381,301	-3785,715	10161,189
S3	70426,611	-22706,911	1607,994	-13335,073	6712,831
S4	77507,827	-16255,213	14130,397	-6358,557	2071,406
S5	51356,756	-34929,957	-3378,371	593,941	2160,899
S6	20260,421	-31597,226	-6803,353	2559,383	5939,730
S7	56255,671	-33364,899	-2623,900	-3033,782	4507,948
S8	-136210,995	-16055,120	-1389,454	1595,457	-2771,880
S9	-109063,839	-9910,097	1314,636	-18614,224	3187,824
S10	-172269,755	-4631,002	925,309	-19003,434	1014,477
S11	-165199,230	-1614,503	-709,887	-19398,241	4714,561
S12	-120753,796	-17399,139	3794,992	-18987,836	7529,501
S13	-146100,933	1735,146	-7252,377	-9999,051	2197,573
S14	-1107,705	-20480,856	7652,327	-18794,838	-845,924
S15	11099,638	-31018,154	-3028,578	3608,017	-4831,615
S16	18241,828	-29578,241	-5615,723	850,194	5326,921
S17	-21337,721	-24333,254	6214,564	15410,100	-36720,572
S18	56372,576	-34869,390	-255,991	-9067,174	6775,344
S19	33834,234	-33599,110	-5553,569	-1534,559	7164,977
S20	-115587,583	-4271,839	-10166,819	-9519,593	5843,223
S22	-197394,851	780,753	-786,056	-17621,105	3928,542
S23	-124102,082	-6500,113	-937,316	-18584,650	6350,547
S24	-38236,647	-9761,698	3035,810	-12590,615	152,948
S25	39133,998	-23523,391	-6576,087	9843,768	1741,760
S26	64601,774	-15329,248	-6798,883	-3304,354	5680,366
S27	61312,465	187,863	-7502,215	4877,970	4133,487
S29	19895,733	-11777,921	4356,422	1240,207	-22000,547
S30	44956,967	-15753,315	-4894,942	-4572,744	6318,965
S31	21608,790	-27090,015	2543,557	994,315	-6859,501
S32	50474,257	-35242,392	-1341,531	-749,423	3854,646
S33	-199242,693	-4276,587	-5994,078	11014,287	2158,142
S34	-112792,929	-12295,087	-22100,396	21904,164	7762,125
S35	32564,727	-7595,990	-7464,779	-1758,721	962,968
S36	58415,231	-426,017	-7549,818	2349,975	3735,695
S37	52919,699	13272,881	-19473,834	20081,235	4067,437
S39	-217891,644	9327,419	-12061,803	4889,892	8381,138
S40	13547,655	-21206,752	-3283,607	-12840,427	6170,510
S41	59447,418	15649,477	-53068,899	34925,041	13712,944
S42	-5738,997	27739,199	-55461,423	47236,742	2533,756



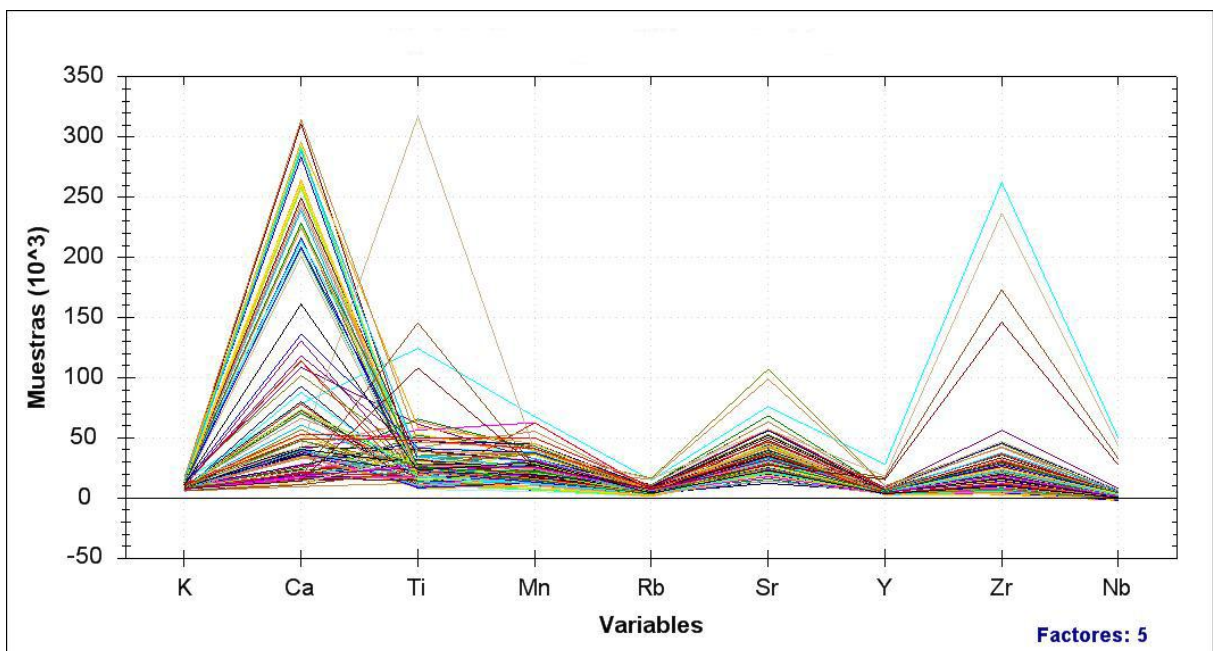
## Anexos

	<b>Factor 1</b>	<b>Factor 2</b>	<b>Factor 3</b>	<b>Factor 4</b>	<b>Factor 5</b>
S43	72778,910	22657,813	20095,694	15111,343	-1529,022
S44	37687,395	247271,011	-69837,108	-33220,257	-54594,979
S45	-190928,729	-1668,895	-9427,917	5296,881	3805,414
S46	-10427,768	48161,021	-9626,571	15364,835	1774,608
S47	62088,298	12382,019	18672,258	4334,367	-2501,606
S48	56247,392	10629,984	33096,262	17493,423	-24631,439
S49	28581,089	12680,782	-16258,379	509,922	348,566
S50	54724,412	23724,144	14841,581	18271,878	236,469
S51	-21437,704	-15032,082	-2113,139	15658,832	-17498,817
S52	75809,731	-8490,132	-965,093	-5826,972	303,362
S53	56290,072	-36348,784	3914,707	-3770,502	-5353,722
S54	53071,034	-18798,747	7101,562	-9371,036	934,584
S55	48906,242	-32868,623	6056,579	-6774,594	-1146,039
S57	76556,904	-579,758	14042,300	-12595,124	-8097,933
S58	73384,284	-8877,291	13270,030	-15978,344	-7081,005
S59	52655,958	-34477,419	7556,525	-8084,111	-2564,875
S60	69753,124	-11968,482	-900,118	-1348,610	4011,398
S61	66306,788	-16050,202	-5325,139	-1770,547	7283,426
S62	81196,569	-35148,701	2270,184	-11562,387	8175,278
S63	74563,119	-18846,070	4833,159	-14415,809	5087,114
S64	76061,144	-466,894	30743,148	7859,426	-7721,066
S65	55821,726	-19134,136	7605,948	-9004,204	-1006,736
S66	54764,903	-32750,896	7537,086	-7552,906	-3556,866
S67	77627,136	-25066,356	7130,425	-14547,647	2083,103
S68	77847,191	-20259,655	-3680,044	-4174,798	4523,926

**Anexo 4:** Gráficos del Plot de Líneas y la X Reconstruida obtenidos por el Análisis de Componentes Principales de los elementos químicos detectados en la pasta para los 110 tiestos cerámicos.

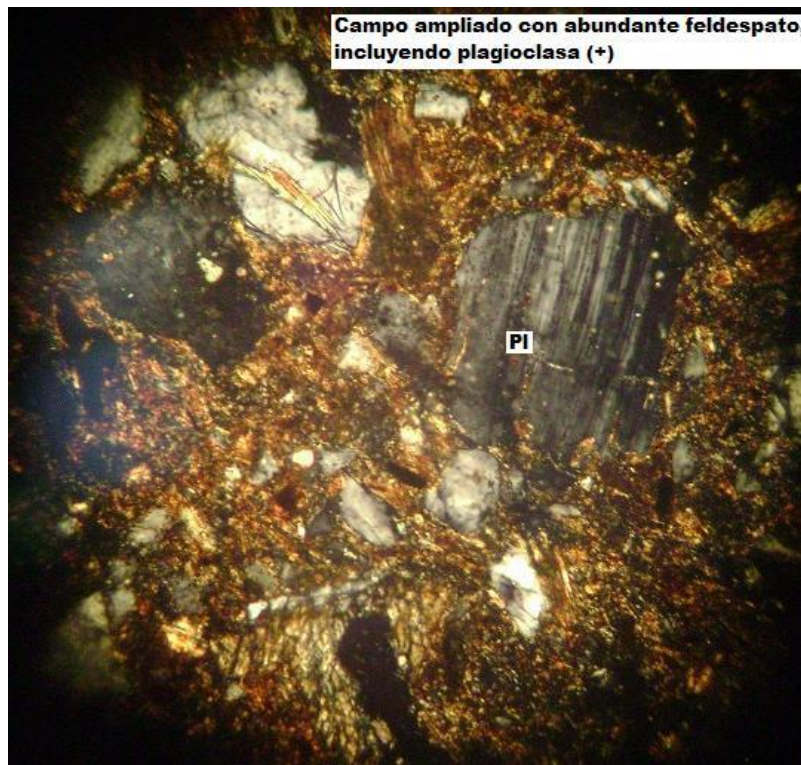


**Plot de Líneas**



**X Reconstruida**

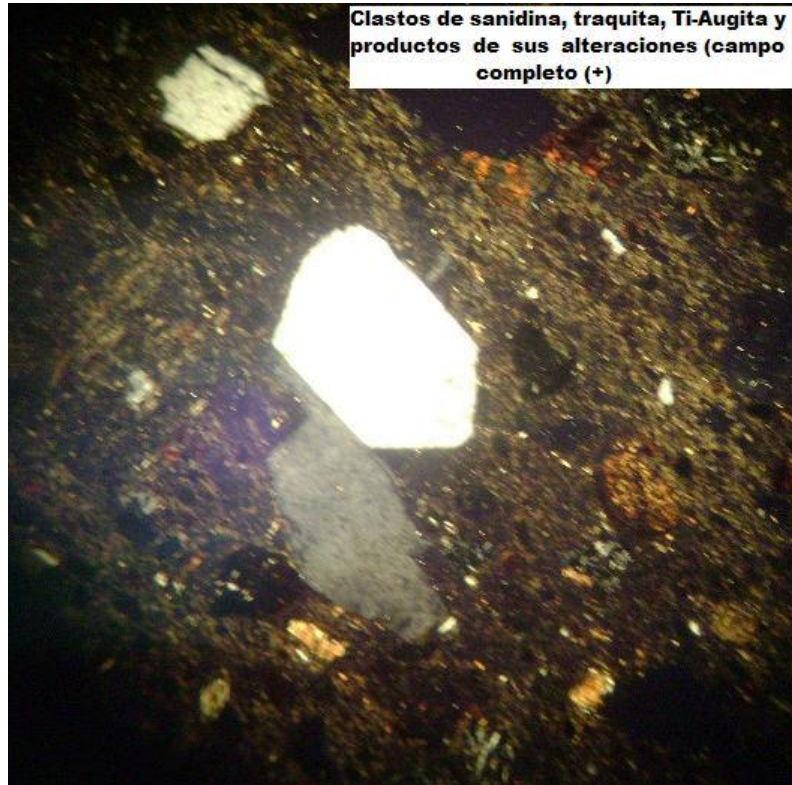
**Anexo 5:** Fotomicrografías de secciones delgadas representativas de los grupos A, B y C.



**Grupo A**

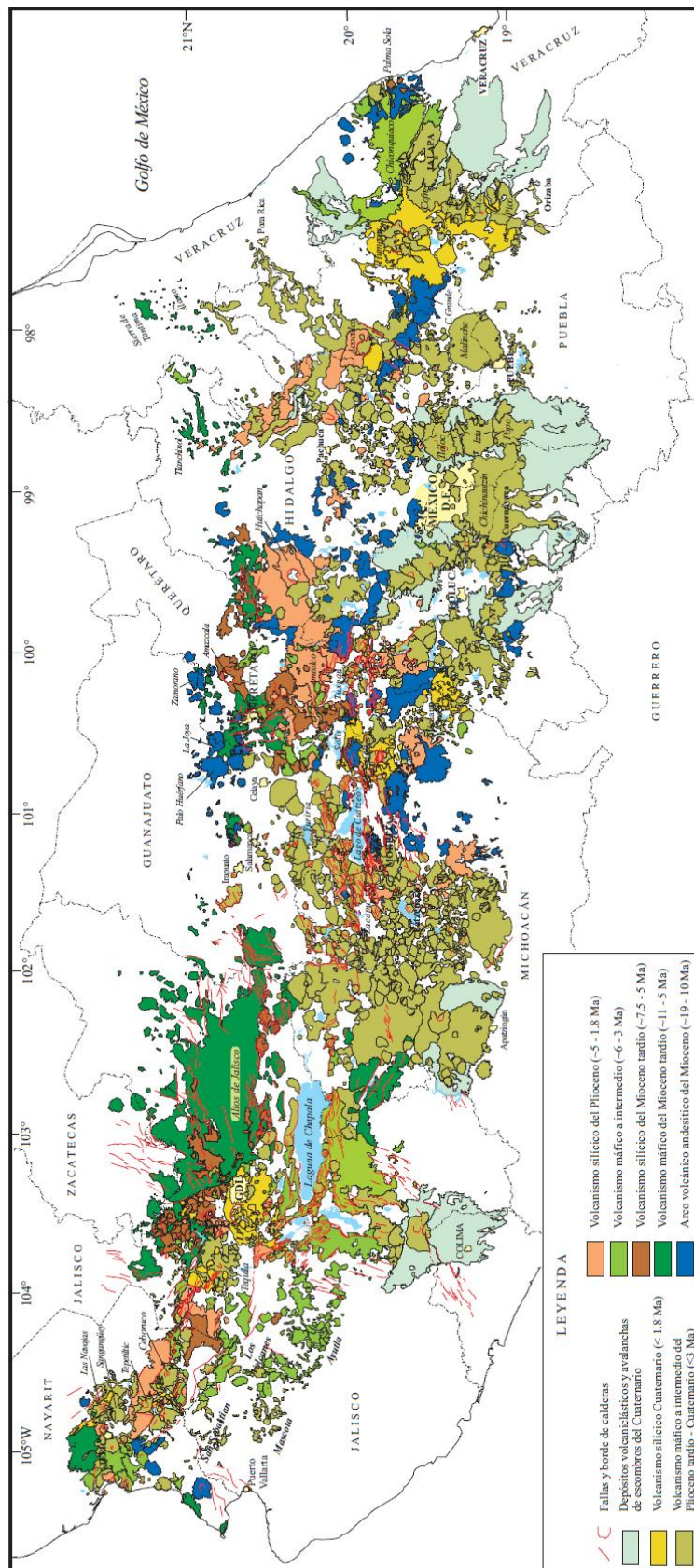


**Grupo B**



**Grupo C**

Anexo 6: Mapa del Cinturón Volcánico Transmexicano.





## **TESIS EN OPCIÓN AL GRADO DE MASTER EN RADIOQUÍMICA**

### **Caracterización Químico Mineralógica de la Cerámica México Rojo encontrada en el Convento de Santa Teresa de Jesús**



**Autor: Lic. Luis Ramón Velázquez Maldonado  
Tutora: Dra. Ariadna Mendoza Cuevas**