

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES
CARRERA DE CIENCIAS QUÍMICAS



**ESTUDIO ELEMENTAL DE MATERIAL ARQUEOLÓGICO DE LA
CULTURA OMEREQUE APLICANDO LA TÉCNICA DE
FLUORESCENCIA DE RAYOS X POR ENERGÍA DISPERSIVA**

**TRABAJO PARA OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO
EN CIENCIAS QUÍMICAS**

POSTULANTE:

LEYDI BLANCA SALINAS SERRUDO

TUTORES:

PhD RIGOBERTO CHOQUE ASPIAZU

HEIDI RUTH MAMANI TOLA

TRIBUNAL:

PhD OSWALDO RAMOS

LA PAZ – BOLIVIA

2017

AGRADECIMIENTOS

A la Carrera de Ciencias Químicas – UMSA. Especialmente a los docentes, quienes me transmitieron sus conocimientos y experiencias académicas.

Al Instituto Boliviano de Ciencia y Tecnología Nuclear (IBTEN), al Museo Nacional de Etnografía y Folklore y al proyecto RLA/0/058 por facilitarme el acceso a los materiales para llevar a cabo este estudio.

A mis tutores, PhD Rigoberto Choque A. y la Lic. Heidi Mamani Tola por toda la colaboración, motivación y apoyo durante la elaboración de este trabajo.

A la PhD Leslie Fanola (IBTEN), el PhD Primo Alanoca (MUSEF), al Lic. Alfredo Campos (MUSEF), la arqueóloga María Soledad Fernández Murillo (MUSEF), el arqueólogo PhD. Juan Villanueva Criales (MUSEF), por otorgarme los medios necesarios para cumplir los objetivos de este trabajo.

Al Lic. Santiago Tarqui Tarqui por el apoyo en la redacción de este trabajo, por la amistad, por la paciencia, por confiar en mí.

A todos mis amigos por las sugerencias propuestas y voluntad de colaboración en la redacción de este trabajo, en especial a Silvia Ramos Paredes, Julián Ticona Chambi.

Finalmente a mi familia, especialmente a mi Mama **Emiliana Serrudo Silisque** y a mi hermano **Lucho**, por el apoyo incondicional que me brindaron durante todo este tiempo, para el cumplimiento de mis objetivos, GRACIAS!!!.

**“EL QUE NO SABE
LLEVAR SU
CONTABILIDAD POR
ESPACIO DE TRES MIL
AÑOS, SE QUEDA COMO
UN IGNORANTE EN LA
OSCURIDAD Y SOLO VIVE
AL DIA”.**

GOETHE

INDICE

RESUMEN	
INDICE DE FIGURAS	
INDICE DE TABLAS	
CAPITULO I	
1.1. Antecedentes	1
1.2. Justificación	2
1.3. Objetivos	3
1.3.1. Objetivo General	3
1.3.2. Objetivos Específicos	3
CAPITULO II	
2. MARCO TEÓRICO	4
2.1. Estudio de piezas cerámicas en el contexto arqueológico	4
2.2. Variabilidad de la composición química de las arcillas	6
2.3. Estudios de pigmentos	8
2.4. Otros Factores que generan cambios en la composición química de Cerámicas	9
2.5. Características del análisis en Arqueometría	10
2.6. Cultura Omereque	10
2.7. Técnicas para el estudio de la composición elemental	13
2.8. Fluorescencia de rayos X	14
2.8.1. Principios de la técnica de Fluorescencia de rayos X	14
2.8.2. Fluorescencia de rayos X por Energía Dispersiva (FRX-ED)	16
2.8.3. Limitaciones para el Análisis Químico Cuantitativo	18
2.9. Parámetros de evaluación de la calibración	18
CAPITULO III	
3. MATERIALES Y MÉTODOS	19
3.1. Equipo portátil	19
3.2. Piezas Omereque	20

3.3. Metodología	23
3.3.1. Influencia del tiempo de irradiación	23
3.3.2. El método analítico con FRX-ED	23
3.3.3. Calibración del Equipo con el programa QXAS-AXIL	23
3.3.4. Parámetros de evaluación de la calibración	26
3.3.5. Cuantificación de la pasta en las piezas Cerámicas	27
3.3.6. Identificación de los componentes principales de los pigmentos gris y rojo en las cerámicas Omereque	28
CAPITULO IV	
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
4.1. Influencia del tiempo de irradiación de la muestra	29
4.2. Calibración del equipo handheld NITON XL3 Series XRF analyzers con el programa QXAS-AXIL.	30
4.2.1. Linealidad	31
4.2.2. Repetibilidad	32
4.2.3. Exactitud	33
4.3. Análisis elemental de la pasta de la cerámica arqueológica “Omereque” por FRX-ED	35
4.4. Identificación los elementos presentes en los pigmentos gris y rojo de la cerámica arqueológica “Omereque.	40
4.5. Comparación de resultados en el análisis de las piezas	49
CAPITULO V	
5. CONCLUSIONES	53
CAPITULO VI	
6. RECOMENDACIONES	55
REFERENCIAS	5

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados del análisis llevado a cabo sobre la pasta y pigmentos gris y rojo, de cuatro piezas cerámicas provenientes de la cultura Omereque, misma que se desarrolló en el departamento de Cochabamba.

Para el análisis elemental de la pasta y los pigmentos se aplicó la técnica de Fluorescencia de rayos X por Energía Dispersiva, la cuantificación se llevó a cabo con el programa QXAS-AXIL. Se determinó las condiciones óptimas de trabajo en el equipo, siendo indiferente el tiempo de irradiación para el análisis.

Con el análisis realizado sobre la pasta y los pigmentos gris y rojo se contribuye con algunas respuestas a las preguntas que inquietan a Arqueólogos y a la sociedad.

Determinándose que las piezas O1 y O3 tienen composición elemental muy similar, pudiendo decirse que estas piezas fueron manufacturadas con arcilla de procedencia similar. Sin embargo las piezas O2 y O4 difieren composicionalmente de las demás.

En cuanto a los pigmentos gris y rojo de las piezas, se logró identificar al Mn como principal componente del pigmento gris, y al Fe – Mn como principales componentes del pigmento rojo, en las 4 piezas cerámicas.

INDICE DE FIGURAS

CAPITULO II

<i>Figura 1.</i> Fases del proceso de elaboración de cerámica.....	4
<i>Figura 2</i> Elaboración de Vasijas cerámicas.....	5
<i>Figura 3.</i> Ubicación geográfica de la cultura Omereque.....	11
<i>Figura 4.</i> Joyas de la cerámica Omereque.....	12
<i>Figura 5.</i> Vasija Omereque.....	13
<i>Figura 6.</i> Esquema de la transición entre Orbitales para la generación de rayos X.....	14
<i>Figura 7.</i> Componentes básicos de un equipo de Fluorescencia de rayos X por Energía Dispersiva	16
<i>Figura 8.</i> Equipo portátil de FRX-ED.....	17

CAPITULO III

<i>Figura 9.</i> Equipo portátil de FRX-ED montado.....	19
<i>Figura 10.</i> Equipo portátil Fluorescencia de rayos X- ED.....	20
<i>Figura 11.</i> Espectro de energías que se registran por cada filtro.....	24
<i>Figura 12</i> Regiones en las que se trabaja en cada rango (MRC BCR-2).....	24
<i>Figura 13.</i> Espacio de trabajo del programa QXAS-AXIL (Cuentas vs Numero de canal).....	25
<i>Figura 14.</i> Piezas de estudio Omereque.....	27

CAPITULO IV

<i>Figura 15.</i> Comparación de la irradiación a 60, 90 y 300 s para los cuatro filtros.....	29
<i>Figura 16.</i> Curva de calibración obtenida para el Bario en la con el programa QXAS.....	30
<i>Figura 17.</i> Comparación de concentraciones o para el Bario.....	33
<i>Figura 18.</i> Relación de los elementos presentes en la matriz en las piezas Omereque....	39
<i>Figura 19.</i> Relación general de los elementos minoritarios en la pasta.....	40
<i>Figura 20.</i> Resumen de la comparación de concentraciones en el pigmento gris y la pasta.....	41

Figura 21. Concentración de Mn en la irradiación de la pasta y el pigmento muestra O1.....42

Figura 22. Resumen variación de concentraciones muestra O2.....43

Figura 23. Relación [Si]/[Al] en las piezas y en el MRC.....49

Figura 24. Comportamiento de las relaciones [Al]/[K] y Ba/Sr en la pasta.....50

Figura 25. Comportamiento en la relación [Fe]/[Mn] y [K]/[Rb] en la pasta.....51



INDICE DE TABLAS

CAPITULO III

<i>Tabla 1</i> Características de las piezas.....	21
<i>Tabla 2.</i> Descripción de las Piezas cerámicas.....	22
<i>Tabla 3.</i> Descripción de Elementos que se identifican por rango de trabajo.....	25
<i>Tabla 4.</i> Región de interés determinada para cada rango de trabajo.....	30
<i>Tabla 5.</i> Valores para las curvas de calibración elaboradas con el programa QXAS.....	31
<i>Tabla 6.</i> Valores de la repetibilidad en el material de referencia ISE918.....	34
<i>Tabla 7.</i> Relación entre la concentración medida y la concentración del patrón.....	34
<i>Tabla 8.</i> Concentraciones determinadas en la muestra O1.....	35
<i>Tabla 9.</i> Concentraciones determinadas en la muestra O2.....	36
<i>Tabla 10.</i> Concentraciones determinadas en la muestra O3.....	36
<i>Tabla 11.</i> Concentraciones determinadas en la muestra O4.....	37
<i>Tabla 12.</i> Matriz de correlación obtenida a partir de las posiciones en las cuatro piezas cerámicas.....	38
<i>Tabla 13.</i> Análisis de los valores propios de la matriz de correlación.....	38
<i>Tabla 14.</i> Concentraciones determinadas para el pigmento gris en la muestra O1.....	41
<i>Tabla 15.</i> Concentraciones en la muestra O2.....	43
<i>Tabla 16.</i> Concentraciones determinadas para el pigmento gris en la muestra O3.....	44
<i>Tabla 17.</i> Concentraciones determinadas para el pigmento gris en la muestra O4.....	45
<i>Tabla 18.</i> Concentraciones determinadas para el pigmento Rojo en la muestra O1.....	46
<i>Tabla 19.</i> Concentraciones determinadas para el pigmento Rojo en la muestra O2.....	47
<i>Tabla 20.</i> Concentraciones determinadas para el pigmento rojo en la muestra O3.....	48
<i>Tabla 21.</i> Concentraciones determinadas para el pigmento Rojo en la muestra O4.....	50
<i>Tabla 22.</i> Resumen en la variación de los elementos en los pigmentos.....	52



CAPITULO I

1.4. Antecedentes

La incertidumbre sobre los hechos del pasado ha generado la necesidad de realizar estudios científicos que corroboren la gran variedad de tradiciones, la revalorización del conocimiento ancestral. Aunque las posibilidades de hacerlo han estado limitadas por las disponibilidades técnicas de cada momento. De ahí que nace el termino arqueometría, la arqueometría es una disciplina intermedia entre la arqueología y las ciencias físicas y naturales ^[1] es el puente que une la arqueología y las ciencias.

La arqueometría a lo largo de estos años ha ido desarrollando muchas técnicas para lograr su propósito. La más común es entre ellas el análisis por activación Neutrónica, la microscopia electrónica de barrido de sus siglas en inglés (SEM), Emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE), entre otros. Entre las técnicas que recientemente se han desarrollado para este tipo de análisis esta espectroscopia gamma, la micro fluorescencia de rayos X en investigaciones más recientes se han centrado en el uso de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo^[2]. En cuanto a la Fluorescencia de rayos X, es una de las técnicas que más ha sido empleada durante todo este tiempo dado sus indiscutibles beneficios en el contexto arqueológico ^[3]

Bolivia es un país bastante reconocido por su gran variedad cultural a nivel América, ya que forma parte de un área con bastante interés arqueológico, donde en el pasado surgieron y se desarrollaron algunas de las altas culturas americanas. Las evidencias de estas trayectorias históricas del pasado se manifiestan en la existencia de una riqueza arqueológica impresionante, distribuida a lo largo y ancho de todo el territorio boliviano ^[4]

A pesar de toda la riqueza cultural que Bolivia posee los estudios científicos en los bienes culturales son mínimos, por ello las técnicas empleadas en esta área están poco o nada desarrolladas.

En particular la colección Omereque: Omereque (ap. 500 – 1100 d.C.) es una de las cerámicas prehispánicas más perfeccionadas del actual territorio boliviano, contando con características formales, cromáticas, iconográficas y técnicas muy desarrolladas. ^[5]

Aunque la calidad de este material cerámico es comparable, fácilmente, a aquellas de Tiwanaku o de los alfareros del *Tawantinsuyu* incaico, es muy escaso el trabajo arqueológico desarrollado sobre Omereque.

En vista de la necesidad de realizar estudios sobre el patrimonio cultural en el año 2016 Bolivia a través del Instituto Boliviano de Ciencia y Tecnología Nuclear (IBTEN) y el museo Nacional de Etnografía y Folklore (MUSEF), se hace partícipe del proyecto RLA/0/058, presentado por Argentina a la Organización internacional de Energía Atómica, el cual promueve el desarrollo de técnicas nucleares en apoyo de la conservación, preservación y caracterización del patrimonio cultural en la región de América Latina y el Caribe.

1.5. Justificación

Esta investigación tiene como objetivo principal el estudio científico de cerámicas provenientes de la cultura Omereque. Para ser más puntuales la identificación de elementos que están presentes en los pigmentos rojo y gris. Dado que este tema no está desarrollado en lo absoluto en nuestro entorno social.

Por tanto este trabajo aporta con información nueva sobre la composición química de cerámicas arqueológicas bolivianas mediante la aplicación de la Fluorescencia de rayos X. Esta es una técnica bastante empleada en el ámbito de la arqueometría, por los países que llevan décadas de trabajo en el estudio del patrimonio cultural como Brasil, México Argentina por mencionar algunos

Además permite establecer vínculos de trabajo entre las siguientes instituciones: Carrera de Ciencias Químicas – UMSA, Museo Nacional de Etnografía y Folklore (MUSEF) y el Instituto Boliviano de Ciencia y Tecnología Nuclear (IBTEN).

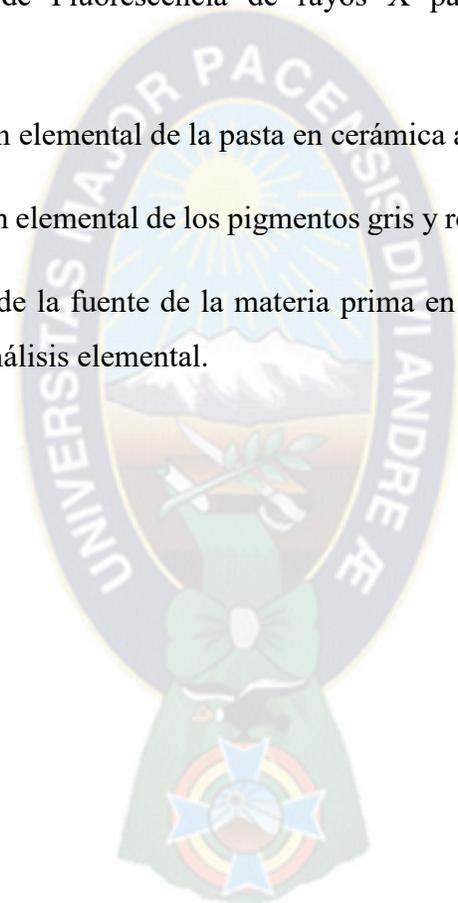
1.6.Objetivos

1.6.1. Objetivo General

- Estudiar la composición elemental de cuatro cerámicas arqueológicas de la cultura Omereque, aplicando la técnica de Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva

1.6.2. Objetivos Específicos

- Optimizar la técnica de Fluorescencia de rayos X para el estudio de cerámica arqueológica.
- Analizar la composición elemental de la pasta en cerámica arqueológica “Omereque”.
- Analizar la composición elemental de los pigmentos gris y rojo en la cerámica Omereque
- Analizar la semejanza de la fuente de la materia prima en las 4 piezas de la colección Omereque en base al análisis elemental.



CAPITULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Estudio de piezas cerámicas en el contexto arqueológico

La cerámica es el primer material sintético producido por el hombre por la cocción de la arcilla a una temperatura lo suficientemente alta como para cambiar las propiedades físicas y químicas del material original. El término "cerámica" proviene de la palabra griega "Kerameikos", que significa "de barro", estos productos cerámicos son piezas fabricadas por el "hombre", los cuales son primeramente moldeados o modelados usando un amplio número de minerales y rocas para luego ser endurecidos permanentemente por la acción del calor ^[6].

El proceso cerámico consta de cinco etapas (**Figura 1**), Todas las etapas son importantes, pero es sin duda la cocción la más crítica e interesante, por cuanto supone un conjunto de reacciones de mayor interés científico ya que en esta etapa se consigue el producto cerámico final.



Figura 1. Fases del proceso de elaboración de cerámica ^[6]

La arcilla al ser humedecida presenta propiedades plásticas diferentes y puede de esa forma llevarse a cabo la manufactura de diferentes piezas como jarrones, Vasos, jarras, etcétera. Como se puede observar en la **Figura 2**:



Figura 2. Elaboración de Vasijas cerámicas

La pasta de cerámica es un sistema de componentes múltiples, de composición similar a una roca sedimentaria, y está compuesto de partículas de menos de 0,02 mm con inclusiones no plásticas y por ello el carácter arcilloso.

El proceso de cocción se realiza a temperaturas superiores a los 900°C, a estas temperaturas los minerales se transforman en polimorfos de alta y otros funden parcial o totalmente y se producen reacciones entre los distintos fundidos o reaccionan con los más resistentes, y se forman fases estables ante las nuevas condiciones termodinámicas. Estas características hacen que las cerámicas arqueológicas perduren desde el momento en que se fabricaron hasta el momento en que las recoge el arqueólogo, constituyendo uno de los materiales artificiales que son más resistentes a los procesos naturales de la erosión, y forma parte de la evidencia del pasado que perdura en el tiempo [7].

La composición química de la cerámica está fuertemente relacionada con las fuentes de arcilla y otros materiales utilizados para su elaboración, así como a las recetas de preparación, y puede ser asumido como altamente específico del sitio. Las arcillas son compuestos de aluminosilicatos de estructura laminar bidimensional en el que se tiene láminas de tetraedros de S^{i4+} y octaedros de Al^{3+} .

La composición química de sedimentos ha sido extensamente utilizada como una referencia para análisis de cerámicas con respecto a la proporción de abundancia de los diferentes elementos que pueden reflejar cambios geológicos que muestran la procedencia de los sedimentos. Tal generalización, aunque no válido en todas las situaciones geográficas, es un buen punto de partida para el análisis composicional en los estudios de procedencia. Sin embargo existe información relevante derivada de la etnografía, donde se ha reconocido que los alfareros difícilmente viajan más de 7 km de su posición de actividad para obtener la materia prima ^{[8][9]}.

Cuando se interpreta correctamente la composición química de los materiales, logra ser una herramienta útil en la resolución de tareas arqueológicas. Dos componentes principales en cerámica pueden ser utilizados para su caracterización: la composición de la pasta de cerámica y la composición del material empleado en la decoración o acabado.

En general los principales minerales de las materias primas son arcillas como el: cuarzo, feldspatos, nefelina, magnesita, olivino, serpentina, sepiolita, vermiculita, wollastonita, cromita, grafito, andalucita/ cordierita, pirofilita, entre otros minerales. ^[1,5]

Los productos cerámicos tradicionales se pueden clasificar por la temperatura de cocción y/o por la coloración final. Según el color de cocción los productos pueden ser coloreados o blancos, y se pueden clasificar según el rango de temperatura de cocción de la siguiente forma: arcillas rojas, arcillas caoliníferas y arcillas refractarias y otras materias prima. ^[6]

2.2.Variabilidad de la composición química de las arcillas

Dado que la materia prima para la manufacturación de las cerámicas está a base de arcillas, conocer la composición mineralógica de la corteza terrestre la cual es única para cada región es necesario. En general se conoce que el 99.7% de la corteza terrestre se encuentra constituido por los elementos que tienen número atómico del 1 al 26, y los demás 67 elementos solo contribuyen con el restante 0.3%.^[11] . Algunos elementos que proveen información de las arcillas son las siguientes: Si, Al, Mg, Mn, Fe, Ca, Rb, Sr, Ti, Zr y Cr.

El silicio y el aluminio junto a cantidades variables de Mg, Mn, Fe, Ca, Na y K, constituyen principalmente la mayor parte de la estructura de los minerales presentes en las arcillas, por ello la concentración de estos en las cerámicas provee una información poco relevante de la

composición química de la fuente de la cerámica. Luego durante el proceso geológico natural ocurre la concentración de elementos proceso que impone diferencias en las arcillas y finalmente en la alfarería manufacturada ^[12] de estas fuentes es de donde se toman los aspectos diferenciales.

Los metales alcalinos están presentes en el feldespato, que constituye uno de los minerales más abundantes en la corteza terrestre, los minerales plagioclasas y feldespatos de potasio son las mayores fuentes de sodio y potasio, respectivamente. El sodio y el potasio varían de acuerdo a la cristalización de las rocas ígneas, siendo mayoritario en gabros y mínimo en granito. El sodio también es contenido en algunos minerales anfíboles, mientras el potasio a la vez se encuentra en micas.

El Rubidio se encuentra en granito y en minerales de pegmatita y en algunas ocasiones suele reemplazar al potasio en algunos minerales. Una mayor diversidad se encuentra en el comportamiento de los metales alcalinos térreos. El magnesio se encuentra en altas concentraciones en las rocas básicas y ultra-básicas, y forma parte de un largo número de minerales como ser: olivino, piroxena, mica también se encuentra en algunos sedimentos en forma de sulfatos y cloruros, también es abundante en arcillas de depósitos marinos.

El calcio está presente en plagioclasas, mica y algunos minerales como la calcita, dolomita, yeso anhidrita entre otros. además este elemento no es substancialmente absorbido en arcillas minerales, pero constituye la mayor parte de las rocas sedimentarias (~ 90 % como CaCO_3).

El estroncio se asocia con el bario en las rocas ígneas y la relación Sr / Ba varía según la cristalización. El estroncio suele sustituir al Bario en algunos minerales. El barrio es altamente absorbido en las arcillas. ^[13].

El titanio se encuentra como mineral independiente en la ilmenita, rutilo, esfena o en óxidos complejos formados al inicio de la cristalización. También pueden ser encontrados en la estructura de la piroxena la actinolita o minerales biotita. Las mayores cantidades de titanio en sedimentos se encuentran en arcillas de bauxita y laterita.

Zirconio y el hafnio están altamente correlacionados en la corteza terrestre. En promedio la concentración de ambos varía de acuerdo al estado de cristalización de los minerales; siendo

mínimo para las rocas ultra ácidas y máximo en rocas ácidas también se encuentran minerales como la apatita, fluorita, esfena, torita^[14].entre otros. El torio presenta similar variabilidad, teniendo más baja concentración promedio en rocas ultra-básicas que en rocas ácidas. Zr también se encuentra comúnmente como mineral independiente: zircón ($ZrSiO_4$).

Los minerales de cromo más abundantes son picotita ((Mg, Fe) $(Al,Fe,Cr)_2O_4$) y cromita ($FeCr_2O_4$). El hierro está presente como sulfuros en: pirita calcopirita pirrotina y como óxido en hematita, ilmenita, cromita y magnetita. Formados durante la cristalización inicial. El manganeso aunque se asocia al hierro durante las etapas de cristalización, presenta menor variabilidad en la concentración. Estos tres metales de transición se concentran en sedimentos hidrolizados. Por consiguiente constituye una fuente potencial de variabilidad en ambas arcillas y rocas ígneas.^[15]

Dada la variabilidad en la composición de la principal fuente de material usado para la manufactura alfarera revela la necesidad de un estudio exhaustivo de la parte mineralógica y geológica de los territorios donde se sospechó de producción de las piezas, aunque el conocer la composición de las piezas puede dar pautas sobre las sospechas del lugar de origen de las mismas.

2.3. Estudios de pigmentos

Uno de los atributos principales en las cerámicas son los motivos o diseños que en ella se encuentran, ya que estos son fuente de información, en muchos casos los alfareros tienen una técnica específica, que denota la tecnología que una cultura desarrolla.

Los pigmentos son una colección de colorantes y sustancias que pueden modificar el color, estos se aplican en las cerámicas antes o después de la cocción de las cerámicas. Entre los pigmentos empleados se encuentran los minerales naturales, óxidos metálicos, mezclas elaboradas por los alfareros.

Los pigmentos orgánicos, pueden ser aplicados antes de la cocción pero se descomponen y pierden su color en las altas temperaturas. El único color que puede ser producido por materiales orgánicos es negro o gris, debido a la grafitización del material orgánico en ambientes reductores^[16]

Los pigmentos generalmente no se adhieren a la cerámica cuando este es aplicado en la pasta húmeda, comúnmente los alfareros aplican los pigmentos cuando las cerámicas se encuentran secas, porque los pigmentos son disueltos en agua y este es inmediatamente absorbido por la cerámica.

Los diseños son producidos con mayor consistencia y forma al aplicar el pigmento en seco. Dentro de los percances de esta técnica es que cuando la pintura se aplica en seco este puede rajarse y luego desprenderse de la superficie de la cerámica. Por ello algunos artesanos para que el pigmento tenga mayor consistencia le agregan arcilla. Con esto el pigmento: (a) tiene una textura más lábil, (b) la adhesión del pigmento a la cerámica es más uniforme, (c) El pigmento se adhiere más firmemente, (d) La variación en matices de la arcilla y el pigmento mejora el rango de colores que pueden producirse variando sus proporciones.

Dentro de los pigmentos inorgánicos se pueden diferenciar los distintos efectos del estado de oxidación en el color de los de óxido de hierro: el férrico se presenta de color rojo y el ferroso/férrico aparece negro. Los de hierro/manganeso son negros y pueden ponerse más marrones con la reducción, pero el cambio no es muy distintivo. Por lo tanto, el color por sí solo no aparece como un criterio confiable para establecer la composición de un pigmento.

También se ha observado que algunos pigmentos se hacen más permanentes si se los pule antes del horneado. Esta acción mecánica compacta y frota los gránulos dentro de la superficie de arcilla. ^[17,18]

2.4. Otros Factores que generan cambios en la composición química de Cerámicas

La interpretación correcta de los datos es de vital importancia ya que los datos obtenidos mal interpretados podrían conducir a la formación equivocada de grupos cerámicos.

Uno de los principales problemas a la hora de definir la composición química de la cerámica y relacionarla con la fuente de origen, es el posible refinamiento de la arcilla por los alfareros. Dado esto la composición de la pasta forma una base de información pero no revela información de la arcilla cruda. ^[19]

Otra fuente de variabilidad en la composición de la pasta de una cerámica puede resultar de los cambios post- posicionales. Al momento de realizar el estudio de la pasta de la cerámica debe tenerse muy en cuenta todos estos factores.

2.5. Características del análisis en Arqueometría

Los objetos culturales de la herencia son únicos (raro - irremplazable) por ello la selección de una técnica que se adapte a los requerimientos para el estudio del patrimonio cultural es muy importante, dentro de las características deseadas podemos citar: ^[10]

- En principio debe ser no destructivo
- Capacidad de análisis multielemental.
- Versatilidad, el método debe permitir el análisis de muestras con grandes diferencias en la composición.
- La exactitud y la precisión en el estudio analítico.
- Finalmente, pero no menos importante, los costos y la disponibilidad son a menudo un factor decisivo.

2.6. Cultura Omereque

La cerámica Omereque, denominada así por el municipio al que corresponden. Omereque es un municipio de la Provincia de Campero en el Departamento de Cochabamba (**Figura 3**). Es una de las culturas bolivianas que marcan notablemente nuestra historia, sin embargo es una de las culturas más olvidadas.

La cultura Omereque inicialmente denominada Nazcoide ^[20] se desarrolló durante el periodo de desarrollos Regionales Tardíos (aprox. 500-1000 d.C.) ^[21] entre el sur del departamento de Cochabamba y el norte del Departamento de Chuquisaca, en la zona de valles interandinos de Bolivia.



Figura 3. Ubicación geográfica de la Cultura Omereque (Fuente google earth 2017)

La cerámica de la cultura Omereque tuvo una gran difusión, llegando hasta el núcleo de Tiwanaku en el Altiplano. Esta cultura dominaba toda la zona, constituyéndose un área intermedia entre Tiwanaku y los grupos pequeños que se formaron en Cochabamba, a la vez también se convirtió en una frontera de intercambio cultural de bienes y conocimiento. Se sospecha que la cultura Omereque es una cultura contemporánea a la de Tiwanaku, pero con sus características propias y diferentes a la de Tiwanaku especialmente en la cerámica [22].

El origen de la cultura Omereque antes llamada Nazcoide por la semejanza de algunos de sus diseños con la cultura Nazca que es de la costa peruana, al igual que el uso de colores en la decoración de las cerámicas, que son únicos en toda América del Sur, incluso mayor que en Tiwanaku. También se tiene evidencia de que la cultura Omereque poseía destreza en el tejido, estos están hechos con una base de hilos de algodón, y bordados en lana de llama teñida en muchos colores, hasta nueve, hechos con aguja, con motivos de figuras de animales y humanas, rasgos propios de la costa peruana, y no propiamente andinos. También poseían conocimiento sobre la momificación ya que se tiene muestra de sus momias en el museo de Chuquisaca, mismos que están envueltos en tejidos y cubiertos por una red, características que no son andinas sino costeras.

La cerámica Omereque posee una calidad técnica excepcional, una iconografía abigarrada y compleja. Dentro de las formas principales de las cerámicas se encuentran: cantaritos dobles,

cantaritos globulares con asitas en la base, botellones, platos trípodes con y sin globos sonajero, con patas cilíndricas y otras veces planas, cántaros con cuatro asas, dos arriba y dos más bajas, jarras y cántaros, varios, cantaritos con varias cinturas horizontales, copas altas que parecen copia de los tambores nazcas, copas-embudo con agujero en la base, platos hondos y planos. En la **Figura 4** se observa tres verdaderas joyas de la cerámica Omereque, existentes en el museo Antropológico de la UMSFX.



Figura 4. Joyas de la cerámica Omereque.

Su espesor es muy delgado, de aproximadamente 2 mm, pintura con hasta cinco colores. Sus motivos de decoración son figuras humanas, masculinas y femeninas, cuyo estilo se diferencia profundamente de los motivos de Tiwanaku, por más que puede haber alguna relación en una cultura anterior a la del Tiwanaku Clásico.

Una característica fundamental de la cultura Omereque es su variada paleta de colores, que es una de las paletas cromáticas más coloridas de los Andes centro-sur andinos, incluyendo tonos de naranja, blanco, negro, gris y guindo. En la **Figura 5** se puede observar una Vasija Nazcoide existente en el museo de antropología de la UMSFX. De paredes sumamente delgadas; pintura de intensa policromía UMSFX.



Figura 5. Vasija Omereque

Precisamente, el uso del color gris es el indicador más llamativo de la cerámica Omereque, pues esta característica no se encuentra en los estilos cerámicos previos de esta misma región. La única otra formación social que desarrolló un color gris en su cerámica es la contemporánea sociedad Tiwanaku, de la cuenca del lago Titicaca, en las tierras altas bolivianas. ^[23]

A pesar de la importancia de la cerámica Omereque para considerar preguntas acerca de cambios en tradiciones estilísticas e interacción regional, la misma ha sido muy escasamente estudiada, como se mencionó antes al inicio se la denominó como Nazcoide en los años 50 y luego descrita a muy grandes rasgos ^{[34] [35]}. La mayor parte de los ejemplares Omereque son piezas de cerámicas enteras procedentes de colecciones de museo, existen muy pocos casos de fragmentaria contextualizada procedente de excavaciones controladas.

2.7. Técnicas para el estudio de la composición elemental

Dada las exigencias que tiene el análisis de piezas arqueológicas se desarrollaron una gama de técnicas: análisis por activación neutrónica (NAA son las siglas en inglés), la microscopía electrónica de barrido (SEM en inglés), difracción de rayos X (DRX) y de la fluorescencia de rayos X.

2.8. Fluorescencia de rayos X

2.8.1. Principios de la técnica de Fluorescencia de rayos X

Los rayos X son radiación electromagnética con longitud de onda entre 0,2 y 10 Angstroms, cuanto menor es la longitud de onda de los rayos X, mayores son su energía y poder de penetración. En la **Figura 6** se puede observar la generación de los rayos X característicos en cada elemento.

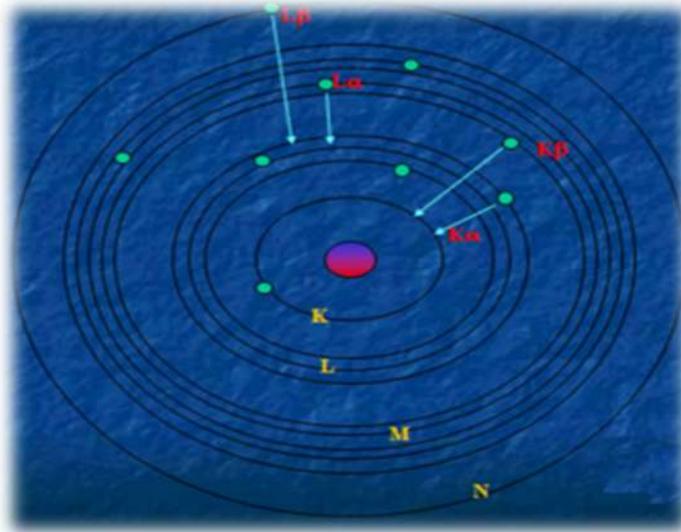


Figura 6. Esquema de la transición entre orbitales para la generación de Rayos X ^[24]

Dónde:

$K\alpha$: Un electrón de la capa “L” llena un espacio en la capa K, es la transición más frecuente y, por lo tanto, más intensa.

$K\beta$: Un electrón de la capa “M” llena un espacio en la capa K.

$L\alpha$: Un electrón de la capa “M” llena un espacio en la capa L.

$L\beta$: Un electrón de la capa “N” llena un espacio en la capa L.

Emisión de una línea $K\alpha$ da origen a líneas L (y subsecuentes) por reordenamiento del átomo.

En 1913, Henry G. J. Moseley ayudó a numerar los elementos con el empleo de los Rayos X, también demostró que el número atómico es inversamente proporcional a la longitud de onda que emite dicho elemento, para nosotros los rayos X. ^[24] Por lo tanto es posible identificar y diferenciar los diferentes átomos de la tabla periódica de acuerdo a su espectro de emisión de Rayos X.

En la fluorescencia de rayos X los elementos con bajo número atómico (Z), sólo generan líneas K, mientras que las líneas L y M sólo se observa en elementos con número atómico altos. Por lo general, mientras más alto sea Z , mayor la será energía de la radiación al tiempo que las líneas de emisión también aumentan.

La técnica de fluorescencia requiere de tubos de rayos X de alta intensidad, de unos detectores muy sensibles y sistemas ópticos de rayos X adecuados.

- a) La intensidad: La intensidad determinara el tiempo que se necesitara para obtener el espectro de la muestra.
- b) Los detectores: son materiales semiconductores que miden directamente la energía de los rayos X, que se producen por ionización del material estudiado o irradiado.
- c) La sensibilidad del análisis: Dependerá de la relación pico-radiación, del fondo (background) para las líneas espectrales. Se presentan pocos casos de interferencia espectral, debido a la relativa simplicidad de los espectros de rayos X.^[25]

De esta forma cuando una muestra se irradia con rayos X, este emitirá las radiaciones características de los elementos que la componen; de la información obtenida de la irradiación podemos identificar energías características de la mayoría de los elementos que la componen y medimos las intensidades de los picos (las áreas bajo los picos),y con ello podremos determinar sus concentraciones.

Es por todo lo anterior que el análisis por fluorescencia de rayos X es un método cuali-cuantitativo basado en la medida de las intensidades de los rayos X característicos emitidos por los elementos que constituyen la muestra.

2.8.2. Fluorescencia de rayos X por Energía Dispersiva (FRX-ED)

En la espectrometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (FRX-ED), es una técnica en la que no existe una discriminación física de la radiación secundaria que deja la muestra, y este es registrado por el detector, lo que quiere decir todos los fotones de la interacción entre los elementos son reconocidos por el detector. El detector en el proceso de

asociar la señal tiene una capacidad límite para procesar todas las señales. El diagrama sobre el funcionamiento de la FRX-ED se puede observar en la **Figura 7**.

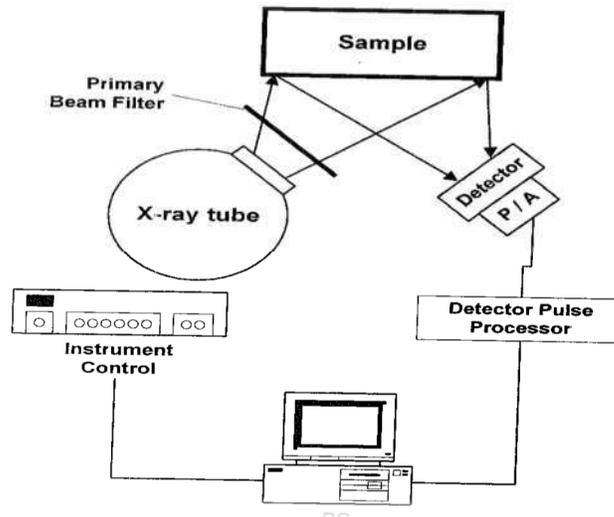


Figura 7 Esquema del equipo de Fluorescencia de Rayos X por Energía dispersiva ^[26]

La selectividad de excitación empleada en FRX-ED es completamente todo lo contrario de la convencional Fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (FRX-DL). En FRX-DL, el poder alto de discriminación de la dispersión y el proceso de detección y sus pérdidas asociadas con detección le permiten valores altos en las cuentas. El proceso de detección es altamente selectivo y los valores de las cuentas en un canal individual de cada elemento con un sistema moderno puede estar alrededor de 10 cuentas por segundo (CPS). Podemos notar que la diferencia esencial en la operación entre FRX-ED y FRX-DL de la siguiente manera:

- La FRX-DL usa excitación de rango ancho y detección selectiva
- La FRX-ED usa excitación selectiva y detección de rango ancho

Hay formas diversas en las cuales la excitación selectiva es lograda en la espectrometría de la FRX-ED. Como uso de polarización en la Fluorescencia de rayos X por reflexión total, dentro de las formas más importantes en los cuales la excitación selectiva se realiza en FRX-ED son las siguientes:

- Selección del material tubo generador de rayos X (ánodo).

- Variación del voltaje del tubo generador de rayos X
- El uso de filtros primarios
- Uso de blancos secundarios.

La selección del tubo generador de rayos X es típicamente la principal decisión a la hora de adquirir un equipo de rayos X.

El laboratorio y los espectrómetros portátiles FRX-ED son ya conocidos en la práctica analítica, debido a que los detectores que estos llevan integrados, son ventajosos debido a sus dimensiones reducidas y la ninguna necesidad de nitrógeno líquido para el enfriamiento. Los detectores comúnmente empleados son: los detectores de Silicio Si (Li) que se enfría de una forma termo eléctrica, los detectores de Si PIN diodo y silicio (SDD) se han hecho cada vez más populares. El esquema de trabajo de un equipo de FRX-ED portátil se puede apreciar en la **Figura 8**.

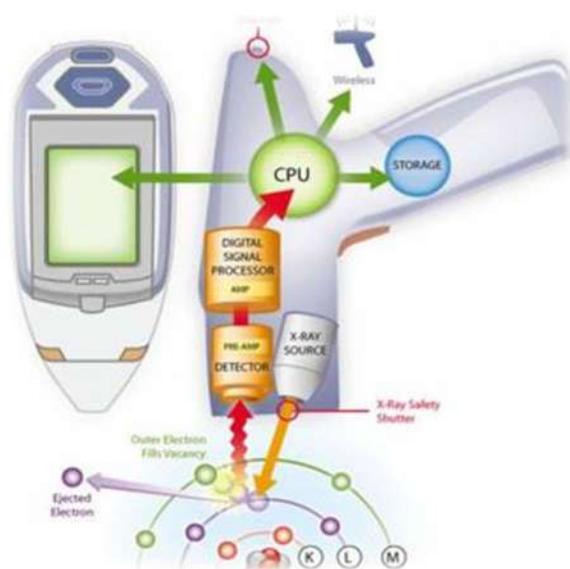


Figura 8.Equipo portátil de FRX-ED ^[27]

Los equipos FRX-ED portátiles presentan varias ventajas en el trabajo de campo, con varias condiciones de trabajo que controlar, pero muy eficientes cuando se establece un método adecuado.^[27]

2.8.3. Limitaciones para el Análisis Químico Cuantitativo.

Entre sus desventajas y limitaciones, está la necesidad de disponer de patrones generalmente caros, aunque no se deterioran; además, existe una cierta problemática en el análisis de los elementos ligeros, por su baja sensibilidad debida a fenómenos de absorción. Como la penetración es baja, pueden influir efectos de heterogeneidad, por el tamaño de partícula y textura de la superficie, lo que supone una variación de una muestra a otra. Al establecer la técnica analítica, como ya se ha indicado, es necesario contemplar los efectos de matriz por el gran número de parámetros a considerar. [28]

En este trabajo se realiza el estudio de piezas arqueológicas por esta técnica pesar de las notables desventajas, ya que resulta una técnica muy útil al momento de realizar estudios en bienes culturales, debido a las condiciones de trabajo que son necesarias.

2.9. Parámetros de evaluación de la calibración

- **Linealidad:** Es la capacidad de un método para dar una respuesta instrumental que sea proporcional a la cantidad de analito que se determinara en la muestra. Se la determina a través de una curva de calibración. Los estimadores de la linealidad son: la pendiente, el coeficiente de correlación y el intercepto con el eje Y. Para el criterio de aceptación de la linealidad se realiza mediante el coeficiente de correlación
- **Precisión:** Es la proximidad entre diferentes medidas de una misma propiedad. Está establecida por la repetibilidad, que es la proximidad entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurado realizadas bajo las mismas condiciones de medición.
- **Exactitud:** La veracidad determina el grado de coincidencia existente entre el valor medio obtenido de una serie de resultados y un valor de referencia aceptado. La veracidad puede ser determinada por el sesgo que es la diferencia entre un valor medido y un valor considerado verdadero, generalmente en FRX este valor verdadero es el reportado por el MRC^[292]

CAPITULO III

3. MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente trabajo se detalla los procedimientos de acuerdo a los objetivos establecidos.

3.1. Equipo portátil

En este trabajo se empleó el equipo de Fluorescencia de rayos X por Energía Dispersiva de la marca Niton modelo XLt analyzer, este equipo se encuentra en el Museo Nacional de Etnografía y Folclore en la ciudad de La Paz. Ver **Figura 9**. El equipo utiliza como fuente de excitación un tubo de rayos X con una intensidad de 50 kV y un ánodo de plata, con un rango de análisis de Mg hasta U, un detector SDD, una corriente de 20 μ A, y con cuatro filtros de Mn, Al Fe, Cu, Fe. Ver **Figura 1**. El programa con el que se trabaja es Test All Geo, con una abertura de lente (Flag) de 8 mm. Ver **Figura 10**.



Figura 9. Equipo portátil FRX-ED montado



Figura 10. Equipo portátil Fluorescencia de rayos X- ED

El equipo es apto para la determinación de varios materiales debido a que tiene varios programas de trabajo como por ejemplo:

Muestras del metal y metales preciosos. (Programa Metals)

- Rocas y suelo. (Programa Test All Geo)
- Superficies pintadas, incluyendo madera, yeso, concreto, tabla roca, y otros materiales de construcción.
- Polvo recolectado en trapos. (Programa Test All Geo)

3.2. Piezas Omereque

En este estudio de las cerámicas Omereque se trabajó inicialmente con 4 de las 18 piezas con las que cuenta el Museo de Etnografía y Folklore (MUSEF), esto debido a que durante la primera etapa del proyecto se identificó que existen tres grupos dentro de las 18 piezas, por ello se seleccionó un grupo para corroborar los datos previos. Las características de las piezas se detallan en las **Tablas 1 y 2**.

Tabla 1 Características de las piezas

Código Museo	Nombre	Época	Cronología	Detalle
8382	Jarra Policroma	Prehispánica	500-1100 d.C.	Jarra de talla mediana con cuello alto y un asa. Se caracteriza por una profusa aplicación de pintura externa en toda la superficie. Los motivos se ordenan sobre un fondo pintado en negro, en cinco bandas horizontales, sobre cada una se atribuye un mismo dibujo, una figura similar a una “E” recostada rellena

31678	Vasija globular	Periodo Medio	500-1100 d.C.	<ul style="list-style-type: none"> - Vasija de perfil estructural estricto - Base plana y sin asas laterales - Superficie externa: Presenta motivos geométricos pintado en rojo, blanco negro y plomo sobre engobe anaranjado
31732	Vasija de cuerpo Elipsoidal	Periodo Medio	500-1100 d.C.	<ul style="list-style-type: none"> - Vasija de independiente restringida de cuerpo elipsoide y lobulado - Asa lateral vertical de sección plana que une el borde con el cuerpo - Superficie externa: motivos geométricos y lineales pintados en rojo, gris y negro sobre marrón oscuro - Tres bandas horizontales sobre cada una se atribuye una misma serie de figuras.
Código Museo	Nombre	Época	Cronología	- Detalle
31736	Jarra	Periodo Medio	500-1100 d.C.	<ul style="list-style-type: none"> - Vasija de perfil independiente restringido y cuerpo esférico - Base plana - Asa lateral vertical que une el cuello con el cuerpo - Superficie Externa: Motivos geométricos pintados en negro, blanco, rojo y gris sobre marrón claro

				- Superficie interna: Motivos geométricos pintados en negro, blanco, rojo y gris sobre marrón claro, sobre el borde interno.
--	--	--	--	--

Tabla 2. Características técnicas en la manufacturación de las piezas

Código muestra	Código MUSEF	Forma	Técnica	Decorado
O1	8382	Jarra	Anillado	Engobado/pintura pre-cocción/motivos geométricos
O2	31678	Vasija globular	Modelado	Engobado/pintura pre-cocción/motivos geométricos
O3	31732	Jarra	Modelado	Engobado/pintura pre-cocción/motivos geométricos
O4	31736	Jarra	Modelado	Engobado/pintura pre-cocción/motivos geométricos

3.3. Metodología

La optimización de la técnica se realiza estudiando la influencia del tiempo de irradiación en la muestra, la calibración del equipo y la determinación de los elementos que cumplen los parámetros de linealidad, repetitividad y exactitud, una vez determinadas las condiciones de trabajo se procede al estudio de las cerámicas arqueológicas.

3.3.1. Influencia del tiempo de irradiación

Los tiempos de irradiación que se tomaron en el presente estudio son 60, 90 y 300 s. por cada uno de los cuatro filtros, dando un tiempo de irradiación total de 4, 6 y 20 min. Los estándares

se irradiaron en el mismo orden y bajo las mismas condiciones de operación como se observa en la **Figura 9**.

3.3.2. El método analítico con FRX-ED

El método se basa en la utilización de un espectrómetro de FRX-ED realizando el siguiente procedimiento:

Se excita la muestra empleando un ánodo de plata y la señal es convertida en pulsos eléctricos los cuales son proporcionales a la energía de las señales detectadas, finalmente los datos obtenidos del equipo son exportados hacia el software QXAS, para ser analizados.

3.3.3. Calibración del Equipo con el programa QXAS-AXIL

Se trabajó con 19 estándares, donados por la Organización Internacional de Energía Atómica (OIEA) a través del proyecto RLA – /0/058. Ver Anexo A, La preparación de los estándares se llevó a cabo con aproximadamente 4 g de la muestra estándar y 1 g de aglutinante, almidón. Sin embargo debido a que los estándares ya fueron facilitados en forma de pastillas no se cuenta con un blanco para la calibración

Los datos que reporta el equipo FRX-ED se encuentra en una tabla de cuentas que emite la muestra en las diferentes energías, esto para los cuatro rangos de trabajo: principal, bajo, alto y ligero. (Ver **Figura 11**) Mismos que se generan con los filtros que el equipo tiene integrados.

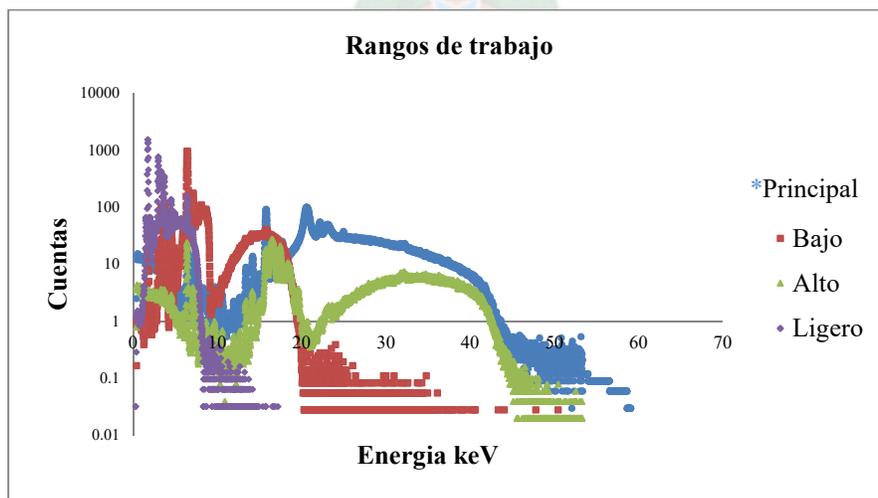


Figura 11. Espectro de energías registradas por filtro.

A través de los filtros integrados en el equipo FRX-ED es posible identificar los elementos en los diferentes rangos con mayor precisión.

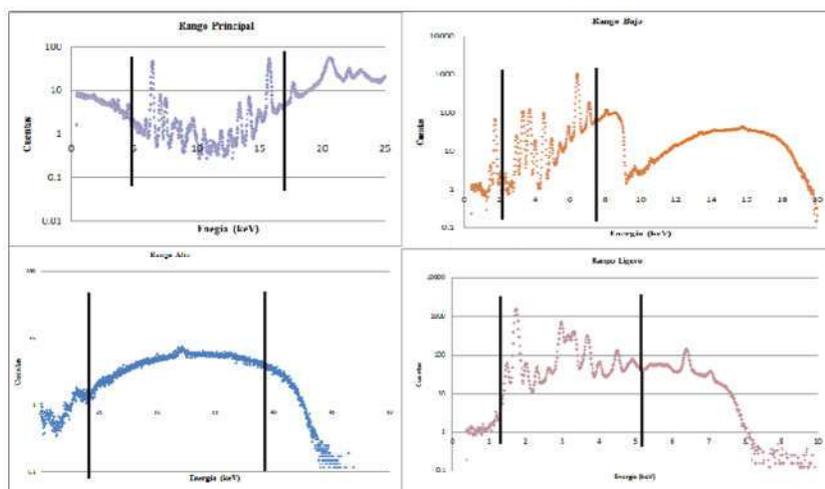


Figura 12. Regiones en las que se trabaja (MRC BCR-2)

La descripción de los filtros que el equipo tiene integrado y los elementos que se identifica mejor por rango de trabajo se muestran en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Descripción de Elementos que se identifican por rango de trabajo

Rango	Energía	Filtro	Elementos Identificados
Alto	45	Mo	Ba, Cd, La
Principal	40	Ninguno	Fe-Th
Bajo	25	Cu	K-Fe
Ligero	10	Fe	Mg-S

Los filtros en el equipo nos ayudan a diferenciar mejor las líneas $K\alpha$ de los elementos, si se desea estudiar un rango específico se debe cambiar de configuración.

La región de interés en cada uno de los espectros es muy importante ya que este define en sobre manera el valor de “ChiSquare”, que es la relación con el ajuste entre los valores observados y los esperados teóricamente. Generalmente se espera que este valor se encuentre cercano a la unidad, en el trabajo realizado este valor se mantuvo en un rango 0.5-5 para que el valor de los resultados fuera cercano a los reportados por los materiales de referencia certificados.

El programa QXAS-AXIL interpreta los valores de energía como canales, por ello se trabaja en un plano de cuentas versus canales (ver **Figura 13**). En este plano lo que debe definir muy minuciosamente es la región de interés ROI (del inglés Región of Interes) que es establecida de acuerdo a un rango de canales.

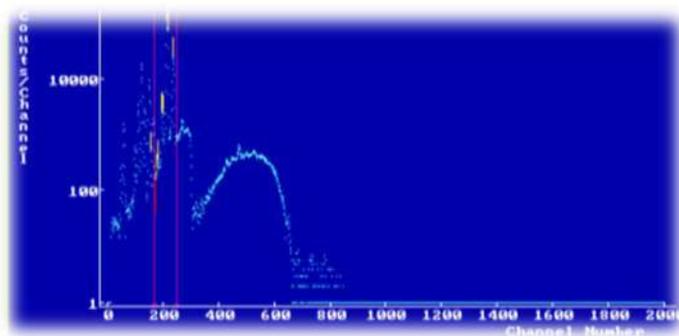


Figura 13. Espacio de trabajo del programa QXAS-AXIL (Cuentas vs Numero de canal)

Para la cuantificación de los estándares con el programa QXAS-AXIL, estos deben estar en un documento con la extensión. ARP que se obtiene de realizar un ajuste de las áreas bajo los picos correspondientes de cada elemento, ajuste que se realiza sobre la región definida anteriormente para cada rango de trabajo. Este ajuste es evaluado con el valor del “ChiSquare”.

Posteriormente se asigna una concentración a las cuentas que se reporta para cada elemento, la relación entre las cuentas y la concentración debe ajustarse a una recta similar a las curvas de calibración que se realizan en espectrofotometría. En lugar de relacionar concentraciones con absorbancias, relacionamos concentraciones con cuentas.

Aunque el equipo mide la concentración de 40 elementos para la calibración se seleccionó a los siguientes elementos: Ba, Mg, Al, Si, S, P, K, Ca, Ti, V, Fe, Mn, Rb, Sr, Zr, Pb, Th y U, puesto que son los elementos más relevantes en estudios de cerámicas.

3.3.4. Parámetros de evaluación de la calibración

- **Linealidad.**- Se realizara la regresión lineal para los elementos: Ba, Mg, Al, Si, S, P, K, Ca, Ti, V, Fe, Mn, Rb, Sr, Zr, Pb, Th y U

El criterio de linealidad se verifica con el valor del coeficiente de correlación

- **Repetibilidad:** El cálculo para la determinación de repetibilidad es a través de las siguientes formulas:

$$Sr = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (x - \bar{x}_i)^2}$$

Dónde:

Sr = desviación estándar de la repetibilidad

\bar{x} = Promedio de lecturas

n = número de lecturas

x = concentración en la muestra

- **Exactitud:** Para la determinar la exactitud se realizara una comparación entre las concentraciones calculadas y las concentraciones reportadas por los MRC, si se tratara de una exactitud total el valor de la pendiente debería ser 1, este dato se tomara como referencia para todas las curvas de calibración.

3.3.5. Cuantificación de la pasta en las piezas Cerámicas

Las muestras estudiadas son 4 piezas cerámicas enteras procedentes de la colección de cerámica del Museo Nacional de Etnografía y Folklore (MUSEF) de La Paz. Piezas que forman parte de la mayor colección de cerámica Omereque, junto con la del Instituto de Investigaciones Antropológicas y Museo de la Universidad Mayor de San Simón (INIAM-UMSS), en Cochabamba y la del Museo Antropológico de la Universidad Mayor Real y

Pontificia de San Francisco Xavier de Chuquisaca (UMRPSFXCH). Piezas que se pueden ver en la **Figura 14**.



Figura 14. Piezas de estudio Omereque

Se seleccionaron piezas que en un estudio exploratorio se presume tienen una fuente de origen común. Dentro de la forma de las piezas se encuentran 3 jarras, y una vasija globular. Las cuales fueron irradiadas en áreas de las piezas que se encontraban sin pigmento, al igual que las muestras certificadas las piezas cerámicas fueron irradiadas por un lapso de 60 s por filtro y un total de 240 s con el programa All Geo, el cual es más adecuado para el análisis de cerámicas.

3.3.6. Identificación de los componentes principales de los pigmentos gris y rojo en las cerámicas Omereque

Debido a que estas piezas presentan una variedad de colores, se consideró el pigmento gris debido a que este se presenta en diferentes tonalidades, desde uno muy claro casi blanquecino hasta uno oscuro, prácticamente negruzco este color es característico de la cultura y el pigmento rojo debido a que este está presente en material cerámico de la cultura Tiwanacota que fue contemporánea a la Cultura Omereque.

Para llevar a cabo el estudio de los pigmentos en la cerámica se seleccionó áreas que estuvieran mejor definidas y tuvieran un área igual o superior a 8 mm. este requisito por condiciones de operación del equipo.

Los pigmentos fueron clasificados tomando de referencia la tabla de colores Munsell. Se irradio tres lugares diferentes en tres de las cuatro piezas, debido a que en una de las piezas solo se encontró dos motivos que pudieran irradiarse. Cada punto se irradio por 240 s (60 s por filtro). La distancia entre el equipo y las piezas fue el más mínimo que se pudiera, para evitar la dispersión de la radiación en el aire. Los datos se procesaron con el programa QXAS-AXIL.



CAPITULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Influencia del tiempo de irradiación de la muestra

Para realizar el estudio de la influencia del tiempo de irradiación se trabajó con el material de referencia ISE918 (PTXRF10), los resultados obtenidos se pueden observar en la **Figura15**:

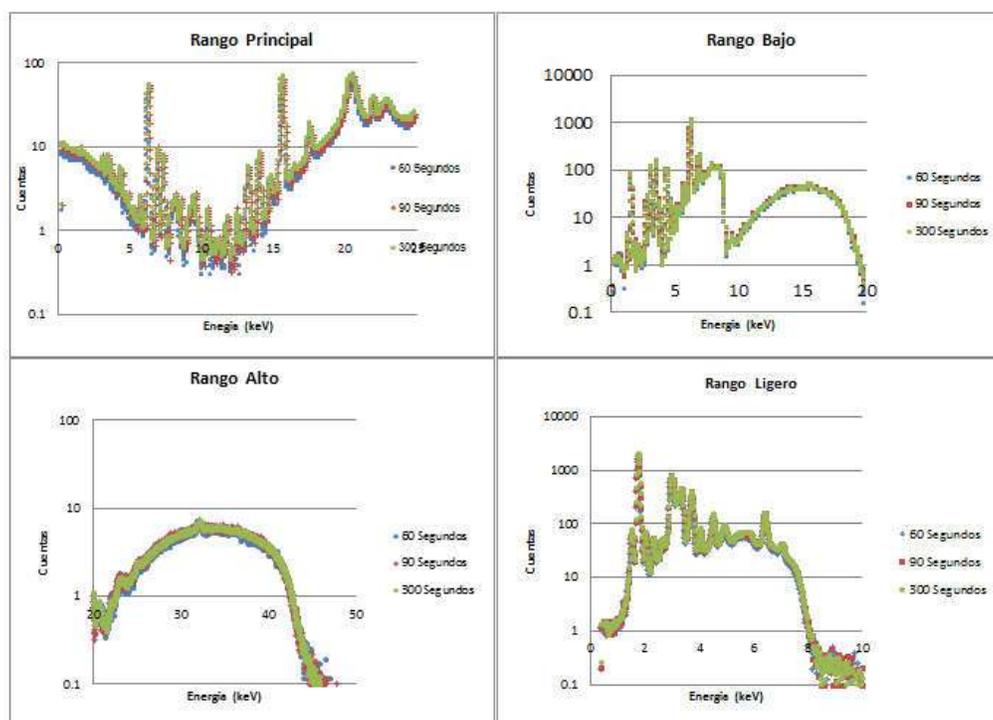


Figura 15. Comparación de la irradiación a 60, 90 y 300 s. para los cuatro filtros.

Se puede observar que no existe diferencia en las señales que emite el equipo (cuentas) a diferentes tiempos de irradiación, prácticamente las señales de los tres tiempos se superponen una con otra, esto debido a que el equipo realiza un promedio con las señales que detecta para una misma energía. Esto implica que las intensidades de los picos no incrementan significativamente cuando se los irradia por mayores espacios de tiempo.

Por lo descrito anteriormente para llevar a cabo la calibración del equipo de Fluorescencia de rayos X. El tiempo de irradiación de los MRC fue de 60 s por filtro.

4.2. Calibración del equipo handheld NITON XL3 Series XRF analyzers con el programa QXAS-AXIL.

Para cada uno de los rangos las regiones están definidas en los siguientes valores de los canales que se presentan en la Tabla 4:

Tabla 4. Región de interés determinada para cada rango de trabajo

Rango	Rango de canales	Elementos por Rango
Alto	360-706	Ba, Cd, La, Ce
Principal	91-380	Cu-Mo
Bajo	105-176	K-Fe
Ligero	17-128	Mg-S

Una vez definidos los rangos de trabajo, se procede a la asignación de concentraciones a las cuentas detectadas, para con ello elaborar las curvas de calibración como se observa en la **Figura 16**.

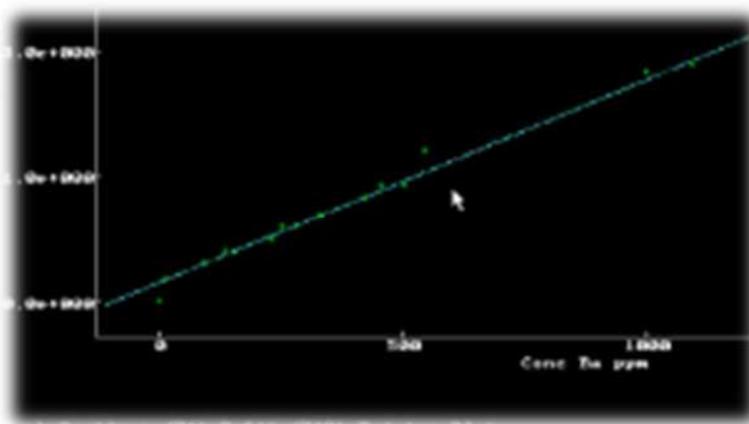


Figura 16. Curva de calibración obtenida para el Bario en el programa QXAS

Las curvas de calibración generadas para los elementos en estudio se pueden observar en el Anexo B, Las curvas de calibración elaboradas con el programa se guardan en una carpeta con la terminación CAL que posteriormente se emplea para la cuantificación de muestras desconocidas en nuestro caso cerámicas arqueológicas.

4.2.1. Linealidad

En la **Tabla 5**, se presentan los resultados de calibración en base a la pendiente de cada curva, el coeficiente de correlación, el número de estándares y el rango de concentraciones, expresado por la mínima y la máxima concentración de cada analito.

Tabla 5. Valores para las curvas de calibración elaboradas con el programa QXAS-AXIL

Elemento	Resultados de Correlación			Rango de conc.
	Pendiente	coeficiente.r2	N	Patrones usados (ppm)
Ba	6.4448	0.9860	11	(94-546)
Mg	0.2125	0.9985	10	(4734-238900)
Al	0.4247	0.9745	8	(1598-77649)
Si	1.5574	0.9831	11	(13241-258382)
P	4.1446	0.9653	6	(244-997)
S	4.8333	0.9027	6	(262-12231)
K	1.8125	0.9875	9	(272-18392)
Ca	2.0994	0.9822	14	(720-75984)
Ti	3.4681	0.9801	8	(1212-13040)
V	8.9358	0.9050	12	(24-332)
Cr	7.5750	0.9273	7	(24-295)
Mn	25.0089	0.9821	10	(139-800)
Fe	3.5543	0.9841	18	(5000-77200)
Ni	7.0916	0.9917	17	(5-3024)
Cu	5.1943	0.4440	17	(3-101)
Zn	11.3429	0.8784	18	(36-129)
Rb	77.6048	0.9931	13	(1-222)
Sr	91.4795	0.9889	14	(4-336)
Y	105.8839	0.9908	11	(4-25)
Zr	105.4406	0.9909	14	(14-449)
Nb	94.5530	0.8666	13	(3-22)
Pb	33.0562	0.9812	10	(5-35)
Th	41.6663	0.9958	14	(1-85)
U	135.4847	0.9672	11	(1-11)

El coeficiente de correlación para los siguientes elementos Si, Mg, Ba, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Rb, Sr, Y, Zr, Pb y Th es mayor a 0.98 mientras que para el P, S, Cu, Zn, y Nb no se cumple esta condición por ello no debe aplicarse estas curvas de calibración en la cuantificación de las cerámicas para estos elementos. La razón por la que la curva de

calibración del Cu y Zn no muestra linealidad se debe a que uno de los filtros del equipo es de Cu y este puede interferir en la cuantificación del analito, afectando también al Zn debido a que la energía de su $K\alpha$ es cercana a la del Cu. Siendo específicos el Mg, Ni, Y, Rb y Th, presentan un coeficiente de correlación mayor al 0.99, mientras que para el Si, Sr, Pb, Ba, K, Ca, Ti, Mn y Fe, el valor de R^2 , es mayor a 0.98. Lo cual asegura una la calidad en la cuantificación de esos elementos.

El rango de concentraciones para el Ni, Rb, Sr, Y y Th va desde 1 a 5 en los límites menores lo cual resulta muy beneficioso al momento de estudiar la pasta en las piezas cerámicas.

4.2.2. Repetibilidad

La repetitividad fue obtenida para los analitos: Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, y Pb. Los datos fueron determinados irradiando cinco veces el material de referencia certificado ISE918, por un mismo analista, en diferentes días utilizando el mismo equipo. El tratamiento de datos se llevó a cabo con el programa SPSS- PswStatistic 18 los datos se presentan en la **Tabla 6**:

Tabla 6. Valores de la repetibilidad en el material de referencia ISE918

	Rango Estadístico	Mínimo	Máximo	Media	Desviación Estándar	% C.V.
Mg	276.11	2480.32	2756.43	2604.23	126.78	4.35
Al	2518.27	24787.94	27306.21	25791.53	934.08	3.24
Si	23025.87	279603.97	302629.84	295813.43	9434.53	2.85
P	923.17	7133.67	8056.84	7439.71	359.45	4.32
S	84.71	2375.13	2459.84	2418.99	39.79	1.47
Mn	3.00	64.51	67.51	66.26	1.16	1.56
Zr	25.23	346.33	371.56	359.74	11.22	2.79
Sr	2.25	44.21	46.46	44.98	.96	1.91
Pb	3.39	21.23	24.62	23.05	1.64	6.37
Fe	392.00	4441.60	4833.60	4616.98	180.41	3.50
Zn	11.67	32.36	44.03	38.53	4.29	9.95
Rb	.88	32.69	33.57	33.27	.34	.90
Ca	837.01	7000.50	7837.51	7479.80	330.17	3.95
K	557.32	11486.40	12043.72	11701.86	248.24	1.90
Cr	34.16	75.14	109.30	88.97	16.48	16.57
V	9.93	44.69	54.62	48.94	4.16	7.61

Ti	235.37	2482.10	2717.47	2578.64	107.70	3.74
----	--------	---------	---------	---------	--------	------

Como se puede observar los coeficientes de variación (CV) es menor a 5% para el Rb, Si, Mn, S, Zr, Sr, K, Ni, Mg, Al, P, Fe. Ca y Ti por lo cual son aceptados, sin embargo, para el Cr, Zn, V y Pb, reportan valores superiores al 5%, resultado que confirma los datos hallados con la determinación de la linealidad de las curvas de calibración.

4.2.3. Exactitud

Tras realizar la calibración con el equipo, se mide nuevamente el conjunto de patrones y se determina la correlación entre la concentración calculada y la concentración reportada en los MRC. La comparación entre las concentraciones calculadas a 60 s por filtro, se genera gráficos como se muestra en la **Figura 17** en esta se representa las concentraciones obtenidas con el programa QXAS y las concentraciones reportadas en los MRC para el Ba.

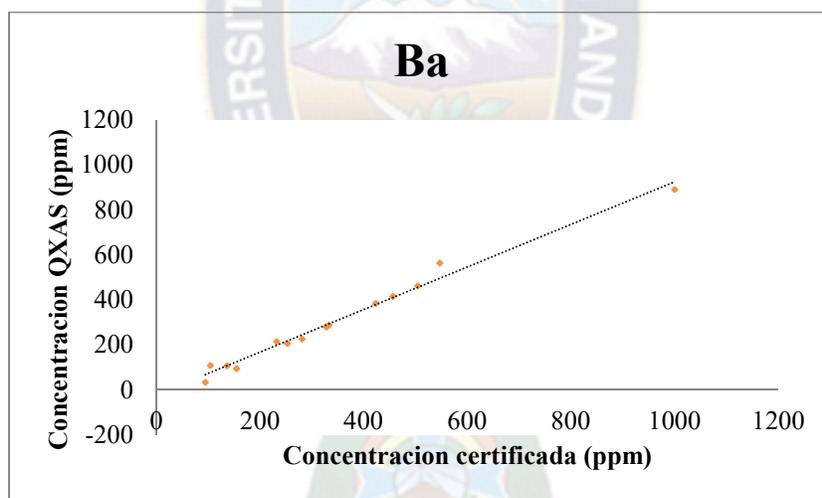


Figura 17. Comparación de concentraciones para el Bario

Este análisis se realizó para todos elementos que se seleccionaron en la calibración y los resultados obtenidos se pueden observar en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Relación entre la concentración medida y la concentración del patrón

Elemento	Pendiente	Angulo (pendiente)
Ba	0.7171	46.56
Mg	1.1496	40.68
Al	0.7452	48.41
Si	0.7176	50.50
P	1.3597	32.46
S	0.7631	51.37
K	0.9696	45.64
Ca	0.6750	56.25
Ti	1.0359	44.27
V	0.9020	47.95
Cr	1.4168	35.21
Mn	1.0243	44.31
Fe	0.8750	48.81
Ni	0.9787	45.62
Cu	1.0009	45.51
Zn	1.3164	37.22
Rb	0.9253	47.22
Sr	1.1758	40.38
Y	0.9605	52.75
Zr	1.2440	38.79
Nb	0.7763	46.08
Mo	0.7534	56.84
Pb	1.1802	40.28
Th	0.9622	46.10
U	1.0118	38.63

El criterio de aceptación de la exactitud es el valor de la pendiente siendo que para el Ba, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Ni, y Th se encuentra entre 0.9-1,11 indicando que los resultados de la calibración se relacionan con las concentraciones reportadas por los MRC, Los valores en las pendientes para Ba, K, Ti, Mn, Ni. Cu y Nb son cercanos a 45° lo cual indica que la calibración y el equipo tienen buena sensibilidad, para los elementos a excepción de: P, Zn Ca,y Mo en los cuales la pendiente, el coeficiente de correlación y los ángulos de inclinación no se acercan a la unidad en ambos casos siendo inapropiadas para la cuantificación.

4.3. Análisis elemental de la pasta de la cerámica arqueológica “Omereque” por FRX-ED.

Para realizar el análisis de la pasta en las piezas cerámicas se seleccionó lugares de la pieza que no tuvieran pigmento, lo cual no fue sencillo ya que el estilo del decorado es denominado “horror”, ya que el alfarero no dejó sección sin pintar, por ello se irradió en lugares que la pieza estuviera rajada o el pigmento estaba desgastado. Se seleccionó 3 posiciones para la irradiación y cada posición fue irradiada por triplicado. Los valores determinados para las muestras se pueden observar en las siguientes tablas:

Tabla 8. Concentraciones determinadas en la muestra O1

	O1-P1			O1-P2			O1-P3		
	Conc.(ppm)	± ?C	% C.V	Conc.(ppm)	± ?C	% C.V	Conc.(ppm)	± ?C	% C.V
Ba	792.8	3.4	0.4	539.8	17.8	3.3	566.3	15.4	2.7
Mg	33903.3	1004.5	3.0	28446.6	436.2	1.5	14064.6	253.1	1.8
Al	62978.5	653.2	1.0	58059.8	1562.8	2.7	46902.5	653.3	1.4
Si	191564.3	9735.3	5.1	171104.3	13620.1	8.0	147369.6	11467.5	7.8
K	20175.0	1060.1	5.3	28369.1	895.5	3.2	35597.3	1271.7	3.6
Ca	5073.7	301.5	5.9	11467.3	432.8	3.8	5192.6	288.1	5.5
Ti	3477.7	162.5	4.7	3061.4	18.8	0.6	2949.4	189.6	6.4
V	96.1	0.0	0.0	108.9	0.8	0.7	95.9	0.9	1.0
Mn	309.7	4.4	1.4	3395.5	727.9	21.4	271.3	49.9	18.4
Fe	31008.8	1747.1	5.6	32086.0	502.1	1.6	32257.9	1286.1	4.0
Ni	1.7	0.1	5.0	20.8	9.7	46.8	45.9	13.0	2.2
Rb	102.5	5.2	5.1	105.0	0.8	0.8	103.4	0.0	0.0
Sr	106.4	8.1	7.6	138.3	2.9	2.1	133.6	14.4	10.8
Y	27.1	2.0	7.3	28.5	0.1	0.3	27.8	0.5	2.0
Zr	199.5	17.1	8.6	201.5	3.3	1.6	204.1	1.6	0.8
Pb	21.5	1.4	6.5	34.6	3.3	9.4	20.4	2.7	13.1
Th	12.2	0.8	6.6	12.7	0.9	7.4	11.1	0.1	0.2

Dado que la cuantificación de Si, Al, P, S, Mg, no aporta información relevante de la pieza cerámica puesto que las arcillas están compuestas químicamente por aluminosilicatos, se reportará la concentración de los elementos minoritarios, que son los que determinan las características particulares a los suelos y arcillas.

Tabla 9. Concentraciones determinadas en la muestra O2

	O2-P1			O2-P2			O2-P3		
	Conc.(ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V	Conc.(ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V	Conc.(ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V
Ba	714.1	6.6	0.9	746.0	24.2	3.2	739.7	53.5	7.2
Mg	10843.3	199.8	1.8	15548.6	248.1	1.6	12429.8	342.8	2.8
K	26001.1	821.9	3.2	26370.4	1105.0	4.2	16975.8	1290.3	7.6
Ca	38003.7	2000.9	5.3	46732.1	906.1	1.9	58063.3	3655.3	6.3
Ti	2535.8	3.5	0.1	2671.0	84.6	3.2	2721.5	248.1	9.1
V	26.9	7.5	27.7	110.5	9.8	8.9	107.5	2.5	2.3
Mn	233.2	3.5	1.5	282.6	3.5	1.2	309.1	7.5	2.4
Fe	63119.5	789.5	1.3	58265.5	291.0	0.5	67859.4	1197.6	1.8
Ni	20.9	1.0	5.0	11.1	0.2	1.4	24.4	2.1	8.6
Rb	117.0	2.6	2.3	134.6	1.7	1.3	118.1	2.9	2.4
Sr	136.8	4.1	3.0	158.4	1.2	0.7	146.3	0.8	0.6
Y	26.3	0.9	3.5	27.7	0.1	0.2	26.7	0.6	2.3
Zr	146.9	2.8	1.9	157.2	1.9	1.2	157.3	1.8	1.1
Pb	38.5	1.1	2.9	115.8	2.9	2.5	118.7	4.9	4.1
Th	10.8	0.5	4.4	12.4	0.8	6.2	15.0	1.0	6.4
U	1.8	0.1	3.2	2.3	0.1	6.0	2.3	0.1	2.5

Tabla 10. Concentraciones determinadas en la muestra O3

	O3-P1			O3-P2			O3-P1		
	Conc.(ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V	Conc.(ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V	Conc.(ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V
Ba	624.0	19.0	3.0	626.0	59.4	9.5	711.3	12.6	1.8
K	36395.1	1602.6	4.4	36628.6	488.5	1.3	40846.2	283.3	0.7
Ca	6092.1	960.2	15.8	5145.8	121.9	2.4	6298.8	77.4	1.2
Ti	4322.5	104.0	2.4	4210.1	89.9	2.1	3755.9	41.0	1.1
V	158.9	6.9	4.3	161.9	8.5	5.3	139.2	9.4	6.8
Cr	43.9	3.0	6.8	30.5	4.1	13.4	19.2	3.1	16.2
Mn	422.3	6.1	1.4	718.7	28.5	4.0	707.1	13.3	1.9
Fe	35732.0	916.5	2.6	35627.1	214.3	0.6	33385.5	430.2	1.3
Ni	80.9	2.9	3.6	39.1	1.1	2.9	42.0	4.2	10.0
Rb	119.1	3.4	2.8	119.7	3.4	2.9	114.1	2.9	2.5
Sr	96.7	2.7	2.8	131.0	1.9	1.5	141.9	2.2	1.6
Y	32.2	2.0	6.4	30.9	0.5	1.7	32.5	3.8	11.8

Zr	226.8	4.4	2.0	204.1	2.7	1.3	206.8	16.1	7.8
Pb	23.0	1.8	7.9	22.9	1.3	5.9	26.2	3.4	13.0
Th	12.3	0.7	5.9	13.8	1.3	9.1	13.4	1.0	7.5
U	2.6	0.1	5.5	2.6	0.2	8.2	1.7	0.0	1.0

Tabla 11. Concentraciones determinadas en la muestra O4

	O4-P1			O4-P1			O4-P1		
	Conc.(ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V	Conc.(ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V	Conc.(ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V
Ba	767,4	7,5	1,0	738,9	15,7	2,1	1148,5	20,0	1,7
K	29091,4	898,6	3,1	40073,0	6732,6	16,8	16515,6	256,8	1,6
Ca	42510,1	339,2	0,8	24584,7	8357,4	34,0	105436,5	1402,8	1,3
Ti	1747,6	39,2	2,2	2876,2	2,3	0,1	1029,2	6,3	0,6
V	23,7	0,7	2,9	113,6	1,2	1,1	76,4	3,1	4,1
Mn	188,4	0,2	0,1	247,1	3,0	1,2	172,2	5,0	2,9
Fe	25800,2	361,8	1,4	27206,8	82,0	0,3	17392,1	126,3	0,7
Ni	25,3	2,6	10,4	13,0	1,0	7,5	34,1	3,2	9,3
Rb	116,0	0,9	0,8	119,9	9,1	7,6	109,6	2,0	1,8
Sr	188,8	0,1	0,1	231,8	3,9	1,7	429,9	9,1	2,1
Y	25,7	2,6	10,1	29,8	0,4	1,3	30,6	0,0	0,1
Zr	153,3	1,6	1,1	174,9	16,0	9,1	186,8	3,6	1,9
Pb	21,6	0,3	1,5	30,1	1,3	4,3	28,4	0,2	0,8
Th	12,6	1,0	8,2	15,5	2,1	13,6	13,1	0,6	4,6

Para observar mejor los resultados se elaboró el siguiente cuadro de correlación de Pearson:

Tabla 12. Matriz de correlación obtenida a partir de las posiciones en las cuatro piezas cerámicas

	O1- P1	O1- P2	O1- P3	O2- P1	O2- P2	O2- P3	O3- P1	O3- P2	O3- P3	O4- P1	O4- P2	O4- P3
O1-P1	1.00 0											
O1-P2	0.98 7	1.00 0										
O1-P3	0.97 4	0.98 9	1.00 0									
O2-P1	0.94 3	0.97 4	0.95 4	1.00 0								
O2-P2	0.84 9	0.88 9	0.83 8	0.93 6	1.00 0							
O2-P3	0.84 7	0.88 9	0.84 5	0.92 2	0.99 4	1.00 0						
O3-P1	0.93 4	0.93 1	0.96 5	0.87 4	0.74 6	0.76 5	1.00 0					
O3-P2	0.98 3	0.99 1	0.99 6	0.96 6	0.85 3	0.85 4	0.96 2	1.00 0				
O3-P3	0.97 8	0.99 4	0.99 8	0.96 8	0.86 0	0.86 3	0.95 6	0.99 8	1.00 0			
O4-P1	0.89 0	0.93 9	0.92 6	0.97 6	0.88 4	0.86 6	0.81 1	0.92 8	0.93 9	1.00 0		
O4-P2	0.87 3	0.92 5	0.90 3	0.96 1	0.88 5	0.86 6	0.76 7	0.90 2	0.91 7	0.99 4	1.00 0	
O4-P3	0.68 1	0.77 0	0.75 2	0.82 7	0.75 9	0.74 1	0.57 2	0.73 4	0.76 4	0.92 2	0.94 5	1

Se puede observar que los valores más bajos de correlación se dan con las piezas cerámicas O4 y O2 con esto se estaría observando que las piezas no corresponden a una fuente de origen común con las piezas O1, O3. Como resumen se presenta la **Tabla 13**

Tabla 13. Análisis de los valores propios de la matriz de correlación

Valor propio	9.917 3	1.683 3	0.393 0	0.004 7	0.001 6	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0
Proporción	0.826	0.140	0.033	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Acumulada	0.826	0.967	0.999	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

De los datos de la anterior tabla se puede decir que las piezas presentan poca compatibilidad dado que para el análisis completo de las piezas se requiere de tres grupos

En este trabajo se separara los elementos que conforman la pasta en forma mayoritaria y minoritaria, denominado elementos de matriz a: Si, Al, Mg, Ca, K debido a que estos representan 99 % del total y el restante 1% son los elementos minoritarios: Ba, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Th y U.

La relación elemental en la matriz en cuanto a cantidades para las cuatro muestras y el material de referencia certificado, se puede observar en la **Figura 18 y 19**,

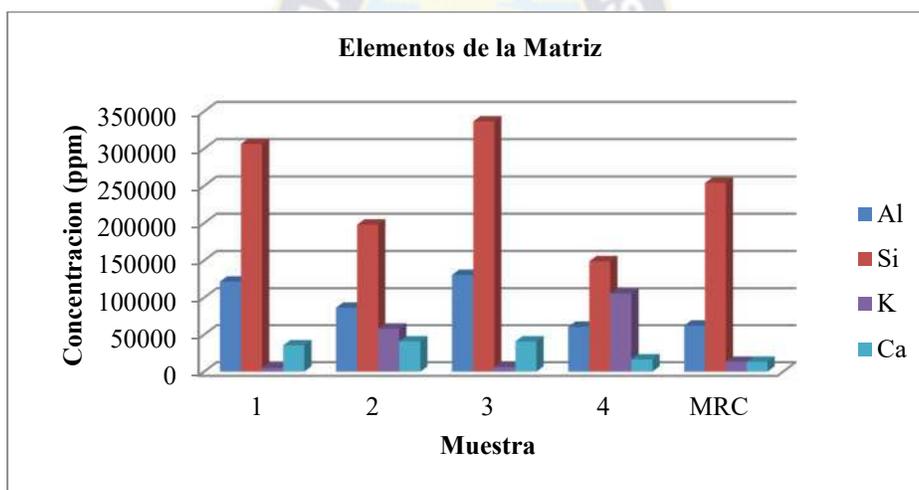


Figura 18. Relación de los elementos presentes en la matriz en las piezas Omereque

Se observa que en todas las piezas, los elementos difieren unos de otros. Sin embargo la relación elemental en general se mantiene incluyendo al material de referencia, por ello es que estos elementos mayoritarios usualmente no otorgan información relevante de las cerámicas. Una de las razones posibles de la variación del Si y el Ca en las piezas es debido a que el SiO_2 y el CaCO_3 son aditivos que se emplean en la manufacturación de las vasijas.

Realizando la misma comparación con los elementos minoritarios, (**Figura 19**) se puede observar que las concentraciones varían de una pieza otra. En este caso se puede apreciar que la muestra O4 varía considerablemente de las otras tres piezas, con respecto al V, lo mismo ocurre cuando se observa la pieza O2.

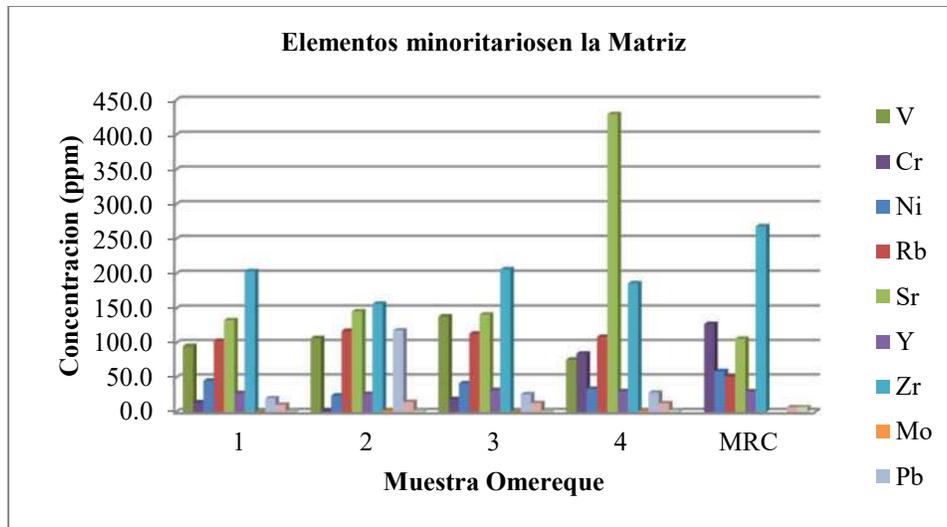


Figura 19. Relación general de los elementos minoritarios en la pasta

En principio se nota claramente la diferencia entre el MRC y las muestras en las proporciones de los elementos minoritarios, siguiendo con el análisis comparativo la pieza 4 se separa del resto, la cual varía no solamente con respecto al V sino que también Sr y al Ni. Hasta aquí se puede decir que las muestras O1 y O3 provienen de una misma fuente seguido de la muestra O2 que difiere levemente con respecto a las muestras O1 y O3. De esta manera se corrobora, los datos reportados en la **Tabla 13** de correlación

4.4. Identificación los elementos presentes en los pigmentos gris y rojo de la cerámica arqueológica “Omereque.”

Para llevar a cabo la identificación de los elementos presentes en los colores gris y rojo se seleccionó tres áreas diferentes de la pieza, las lecturas se realizaron por triplicado en cada punto. Para la clasificación del color se tomó como referencia la tabla Munsell de colores el cual es un estándar a nivel internacional Anexo C. El estudio de los pigmentos se realizará por separado primero el pigmento gris y luego el pigmento rojo.

a) Pieza O1- Omereque 8382

Dentro del estudio cualitativo de la pieza, se realizó la clasificación del color, en los pigmentos gris y rojo mismos que se detallan en el Anexo C. Los datos de concentraciones fueron determinados para cada punto por triplicado se encuentran en el anexo D

En principio se realiza una comparación con las concentraciones que se determinaron en la pasta con las concentraciones determinadas en la irradiación de la zona con pigmento gris. Dicha comparación puede observarse mejor en la **Figura 20**.

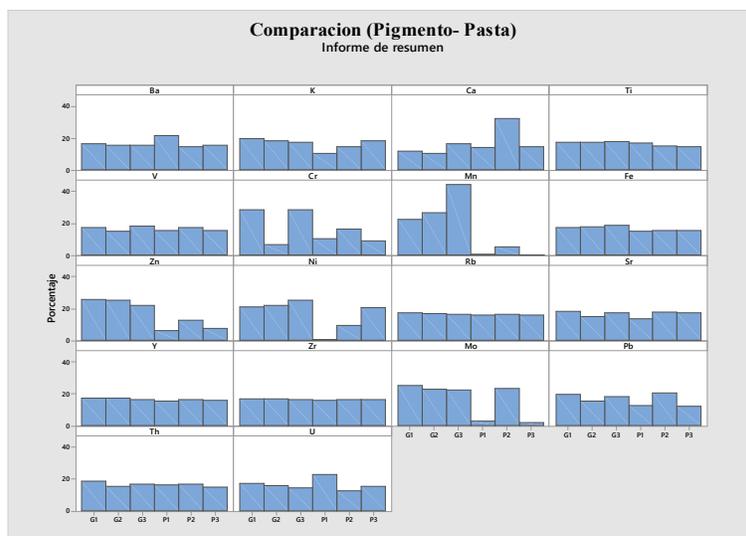


Figura 20. Resumen de la comparación de concentraciones en el pigmento gris y la pasta

Como se puede observar la concentración de muchos de los elementos no varía significativamente, sin embargo en la comparación de los elementos que se puede evidenciar un cambio significativo es en el Cr, Mn, Fe, y Ni. Por ello en la **Tabla 14** se detalla las concentraciones determinadas para los elementos que presentan variación.

Tabla 14. Concentraciones determinadas para el pigmento gris en la muestra O1

	Gris1			Gris 2			Gris 3		
	Conc. (ppm)	$\pm \Delta C$	%CV	Conc. (ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V	Conc. (ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V
Cr	46.2	3.1	6.7	10.8	0.6	5.5	45.6	3.7	8.2
Mn	13735.6	507.4	3.7	16391.3	568.3	3.5	27192.4	347.7	1.3
Fe	35667.5	1318.8	3.7	36652.1	127.0	0.3	38722.3	343.6	0.9
Zn	417.9	3.1	0.7	408.6	58.2	14.2	359.5	7.1	2.0
Ni	46.7	0.1	0.2	49.1	2.4	4.8	56.6	1.0	1.8

Como se puede observar en la **Figura 20** el Mn es el que mayor variabilidad en concentración presenta, esta diferencia puede verse mejor en la **Figura 21**, en el que se observa una comparación entre la concentración de Mn presente en la pasta y el pigmento.

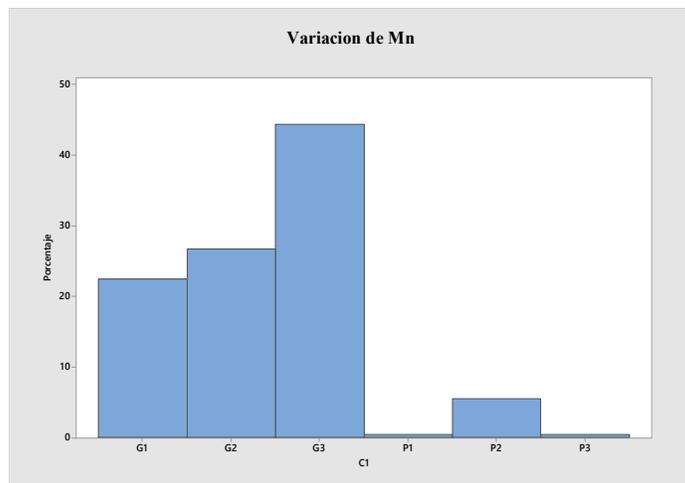


Figura 21. Concentración de Mn en la irradiación de la pasta y el pigmento muestra O1

De la **Figura 21**, podemos observar que la concentración de Mn en la pasta, alcanza una máxima concentración de 3395.5 ± 727.6 ppm, es mínima en comparación a la [Mn] de en el pigmento, siendo 13735.6 ± 507.4 ppm la más mínima concentración. Dados estos resultados se puede atribuir principalmente al Mn el pigmento gris en la pieza; Cabe aclarar que no se realiza una resta de concentraciones debido a que como se observa en la **Figura 21**, la concentración en ambos casos es variante de un punto a otro esto se debe a que en la elaboración no se obtuvo homogeneidad en la preparación de la materia prima o lo más probable, que el espesor de la pieza no se única.

Hasta aquí se elaboró un procedimiento para la identificación de los elementos principales de los pigmentos en las cuatro piezas, por ello a continuación se presentara únicamente las tablas de los elementos que presentan variación en cada uno de los pigmentos

b) Pieza O2- Omereque 31678

Para realizar la identificación de los elementos principales en esta pieza se realizó el análisis de los elementos que varían su concentración con respecto a las concentraciones

determinadas en la irradiación de la pasta **Figura 22** Las concentraciones determinadas se presentan en la **Tabla 15**.

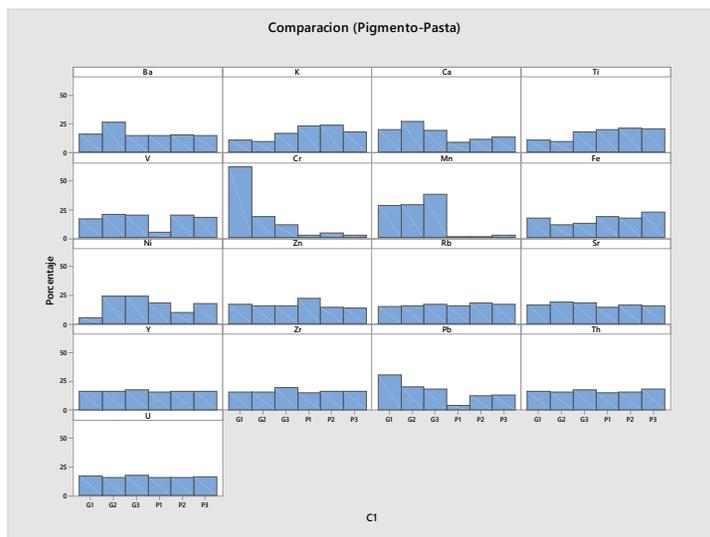


Figura 22.Resumen variación de concentraciones muestra O2

En la **Figura 22**, se puede observar que la mayor variación se presenta en: Ca, Mn, Ni y Pb. También se puede considerar que el Mn son es el responsables de la pigmentación para corroborar esto se presenta la **Tabla 15**, en la cual se muestran las concentraciones determinadas para los elementos mencionados en el pigmento gris.

Tabla 15. Concentraciones en la muestra O2

	Gris 1			Gris 2			Gris 3		
	Conc. (ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V	Conc. (ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V	Conc. (ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V
Ca	101498.3	1709.4	1.7	115417.9	7813.4	6.8	82332.3	121.9	0.1
Mn	6297.6	306.3	4.9	6382.9	105.6	1.7	8346.1	12.9	0.2
Ni	6.4	0.5	8.2	25.0	1.2	4.9	26.4	1.2	4.6
Pb	247.1	6.4	2.6	186.6	25.4	13.6	167.8	15.0	8.9

La elevada concentración de Ca nos indicaría que la arcilla que se empleó para el pigmento estaría compuesta por mica y plagioclasa, dado que una de las principales características es la elevada concentración de Ca en su estructura; Por naturaleza el Cr va asociado al Mn, y

aunque el Cr como oxido, presenta coloración no se tiene evidencia que este sea el responsable de la coloración gris; al observar las concentraciones se puede evidenciar que la máxima concentración que alcanza en la pasta (**Tabla 9**) es de 8.10 ± 0.1 ppm, la notada diferencia que presenta con respecto al pigmento 23.7 ± 1.2 dejando en evidencia que el pigmento es rico en Cr; También podemos observar que la concentración de Mn en la pasta, alcanza una máxima concentración de 309.1 ± 7.5 ppm, y es mínima en comparación a la [Mn] en el pigmento, siendo 6148.9 ± 306.3 ppm la más mínima concentración. Siendo que la concentración de los elementos que podrían presentar color es despreciable frente a la concentración de Mn se puede atribuir principalmente al manganeso el pigmento gris en la pieza.

c) Pieza O3- Omereque 31732

Tras realizar el análisis sobre los elementos que varían su concentración, se determinó que el color gris en esta pieza está conformado principalmente de K, Ca, Mn, y Ni., siendo el Mn el que incrementa en mayor cuantía. En la **Tabla 16**, se presenta las concentraciones de los elementos mencionados.

Tabla 16. Concentraciones determinadas para el pigmento gris en la muestra O3

	Gris 1			Gris 2			Gris 3		
	Conc. (ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V	Conc. (ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V	Conc. (ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V
K	46864,6	1327,4	2,8	51524,9	4608,6	8,9	55144,9	277,3	0,5
Ca	2307,4	64,5	2,8	9025,4	632,7	7,0	12581,5	81,5	0,6
Mn	8808,9	3379,2	38,4	2431,8	20,5	0,8	3064,4	21,4	0,7
Ni	85,7	5,1	6,0	53,3	0,7	1,4	67,9	53,3	78,6

La máxima concentración de Mn en la pasta (**Tabla 10**), alcanza una concentración de 718.7 ± 28.5 ppm, que es mínima en comparación a la concentración de Mn en el pigmento, siendo $2431,8 \pm 20,53$ ppm la más mínima concentración. Dados estos resultados se puede atribuir principalmente al manganeso el pigmento gris en la pieza. Se puede apreciar que la concentración de Ca en este pigmento es mucho menor que en la pieza O2

d) Pieza O4- Omereque 31736

Luego de realizar el análisis en la pieza se determinó que los elementos que presentan variación en la concentración son: K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, y Ni, siendo el Mn el que incrementa en mayor cantidad en su concentración. Por ello en la **Tabla 17** se presentan las concentraciones determinadas para el pigmento gris en la pieza.

Tabla 17. Concentraciones determinadas para el pigmento gris en la muestra O4

	Gris 1			Gris 2			Gris 3		
	Conc. (ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V	Conc. (ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V	Conc. (ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V
K	34848,6	1572,5	4,5	34960,6	1879,0	5,4	41681,7	5266,2	12,6
Ti	2678,1	50,0	1,9	3245,6	134,5	4,1	3219,7	49,5	1,5
V	94,1	3,4	3,6	134,8	2,7	2,0	145,1	2,8	1,9
Cr				73,8	2,5	3,3	82,1	2,2	2,7
Mn	9735,9	617,9	6,3	13294,3	543,3	4,1	6391,1	72,4	1,1
Fe	37372,6	608,8	1,6	37895,4	1463,9	3,9	37783,8	337,6	0,9
Zn	220,7	18,7	3,4	360,8	20,9	5,6	133,2	13,4	3
Ni	71,2	2,8	4,0	61,8	5,3	8,5	71,9	21,9	30,5

Realizando la comparación con la **Tabla 11** Podemos observar que la concentración de Mn en la pasta, alcanza una máxima concentración de $172,2 \pm 5,0$ ppm, que es mínima con respecto a la determinada en el pigmento, siendo $6391,1 \pm 72,4$ ppm la más mínima concentración. Por lo que se refiere al Cr y Fe como se mencionó antes estos están asociados por naturaleza, a la vez que el Ti y el V también se encuentran relacionados en la naturaleza, por otro lado la elevada concentración de Ti nos indica que en la arcilla está presente la Bauxita debido a que este usualmente se encuentra distribuida en lugares cálidos. Dados estos resultados se puede atribuir principalmente al manganeso el pigmento gris en la pieza

En resumen se tiene que el Mn es el principal responsable de la pigmentación gris de las cuatro piezas. Lo cual es interesante debido a que en estudios realizados en pigmentos, identifican al Mn asociado al Fe como responsables en los pigmentos negros de las cerámicas

en culturas argentinas, de esta forma se establece una diferencia tecnológica desarrollada por la cultura Omereque.

El estudio de la composición elemental del pigmento rojo presente en las piezas se lleva a cabo bajo el mismo procedimiento empleado para el estudio del pigmento gris

Luego de seleccionar los puntos de irradiación se procede a la irradiación, posteriormente le sigue un análisis de la variación en la concentración de los elementos, para luego presentar en tablas las concentraciones de los elementos que alteran su concentración con respecto a la pasta.

e) Pieza O1- Omereque 8382

En la **Tabla 18**, se presentan las concentraciones determinadas para el pigmento Rojo que presentan cambios:

Tabla 18. Concentraciones determinadas para el pigmento Rojo en la muestra O1

	Rojo 1			Rojo 2			Rojo 3		
	Conc. (ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V	Conc. (ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V	Conc. (ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V
K	33456.4	52.0	0.2	33375.0	1095.6	3.3	34779.8	2572.0	7.4
Mn	1956.1	1301.1	66.5	646.0	78.1	12.1	207.5	64.0	30.8
Fe	23719.7	977.0	4.1	49082.9	2330.7	4.7	45262.9	2048.3	4.5
Ni	168.5	18.4	10.9	16.6	4.6	27.5	63.0	23.4	37.1

Comparando los resultados determinados para la pasta, (**Tabla 9**) se puede apreciar que la mayoría de los elementos, no presenta un cambio significativo en la concentración. Sin embargo, el K, Cr, Mn Fe y el Ni, incrementan su concentración siendo el Fe el que incrementa en mayor proporción. Realizando una comparación de la concentración de Fe en la irradiación de la pasta y el pigmento, podemos observar que la concentración de Fe en la pasta, alcanza una máxima concentración de 32257.9 ± 1286.1 ppm, es menor en comparación a la concentración de Fe en el pigmento, siendo 45262.9 ± 2048.3 ppm la mínima concentración. Dados estos resultados se puede atribuir principalmente al hierro el pigmento rojo en la pieza.

Para el estudio de las siguientes piezas se realiza el mismo tratamiento a los datos:

f) Pieza O2- Omereque 31678

Del análisis de la variación se determinó que los elementos que presentan variación para el pigmento Rojo en esta pieza son: Mn, Fe Por ello en la **Tabla 19** se detalla las concentraciones determinadas para estos elementos:

Tabla 19. Concentraciones determinadas para el pigmento Rojo en la muestra O1

	Rojo 1			Rojo 2			Rojo 3		
	Conc. (ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V	Conc. (ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V	Conc. (ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V
Mn	1434.2	52.2	3.6	1106.9	2.8	0.2	543.1	9.1	1.7
Fe	77416.3	677.6	0.9	131452.2	1274.2	1.0	74031.3	1585.6	2.1

Se puede apreciar que la concentración de Fe es superior a la de Mn, en consecuencia el elemento responsable de la pigmentación roja es el Fe. Por otro lado realizando la comparación de la concentración de Fe en la pasta y el pigmento se tiene que [Fe] en la pasta, alcanza una máxima concentración de 67859.4 ± 1286.1 ppm, es menor en comparación a la concentración de Fe en el pigmento, siendo 74031.3 ± 677.6 ppm la mínima concentración. Se puede evidenciar que la variación en la concentración no es tan grande, sin embargo, dado que las únicas concentraciones que varían significativamente son del Mn y el Fe, en definitiva el hierro es el responsable del pigmento rojo en la pieza

g) Pieza O3- Omereque 31732

Debido a que los motivos decorativos en esta en esta pieza son muy reducidos, se irradiaron únicamente dos puntos. En cuanto al análisis de la variación en las concentraciones se tiene los elementos que varían en su concentración son: el Mn y el Fe. En la **Tabla 20** se presentan las concentraciones determinadas para el pigmento rojo en la pieza O3:

Tabla 20. Concentraciones determinadas para el pigmento Rojo en la muestra O3

	Rojo 1			Rojo 2		
	Conc. (ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V	Conc. (ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V
Mn	2614,1	150,0	5,7	400,7	30,3	7,6
Fe	48231,7	774,4	1,6	46507,2	1557,3	3,3

Realizando una comparación se tiene que la concentración máxima de Fe en la pasta, (**Tabla 10**) alcanza una concentración de 35732.0 ± 916.5 ppm, que es menor en comparación a la concentración de Fe en el pigmento, siendo $46507,2 \pm 677.6$ ppm la mínima concentración. Se puede evidenciar que al igual que en la pieza O2 la variación en la concentración no es tan grande, y puesto que las únicas concentraciones que varían son del Mn y el Fe, se atribuye principalmente al hierro el pigmento rojo en la pieza

h) Pieza O4- Omereque 31736

En relación con los otros datos, la pieza presenta incremento en la concentración de: Cr, Mn, Fe. Las concentraciones determinadas en el pigmento rojo de la pieza O4 se presentan en la **Tabla 21**.

Tabla 21. Concentraciones determinadas para el pigmento Rojo en la muestra O4

	R1			G2			G3		
	Conc. (ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V	Conc. (ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V	Conc. (ppm)	$\pm \Delta C$	%C.V
Mn	286,3	0,9	0,3	275,3	4,8	1,7	345,9	16,9	4,9
Fe	50994,2	168,6	0,3	45628,7	1127,7	2,5	56467,7	1971,9	3,5

De la **Tabla 21** se puede observar que aunque los tres elementos incrementan en concentración es el Fe quien se encuentra en mayor cantidad. Con respecto a la comparación con la concentración de Fe en la pasta (**Tabla 11**) se tiene que la máxima concentración de Fe en la pasta, alcanza una concentración de $27206,8 \pm 82,0$ ppm, que es menor en comparación a la concentración de Fe en el pigmento, siendo $45628,7 \pm 1127,7$ ppm la mínima concentración reportada en cada punto de irradiación. En relación a los datos determinados previamente el pigmento rojo en esta pieza también es debido al Fe.

De esta forma quedaría establecido que la pigmentación roja en las piezas está constituido por Fe .Se conoce que cuando la pigmentación roja se halla compuesta por hierro, generalmente el Fe se encuentra como oxido, bajo la estructura de hematita Fe_2O_3 , estructuralmente la unidad básica de este pigmento se encuentra determinada por octaedros en los cuales el Fe se encuentra coordinado con oxígeno, grupos (-OH) o incluso agua. En cambio en las arcillas, encontramos láminas de Si^{+4} en contornos tetraédricos y Al^{+3} en octaedros, cuando las arcillas presentan coloración roja es cuando el Fe^{+3} sustituye al Al^{+3} en los octaedros, las arcillas con este tipo de propiedades son las esmectitas, la illita por mencionar algunas.

4.5. Comparación de resultados en el análisis de las piezas

a) Pasta de las Piezas

Se realizó la elaboración de las Gráficas de relación con respecto a los elementos mayoritarios de la matriz, $[Si]/[Al]$, esto debido a que las arcillas se encuentran formados por aluminio silicatos y aunque las cantidades pueden variar de una pieza a otra la relación estructural se mantiene esto se puede observar en la **Figura 23** :

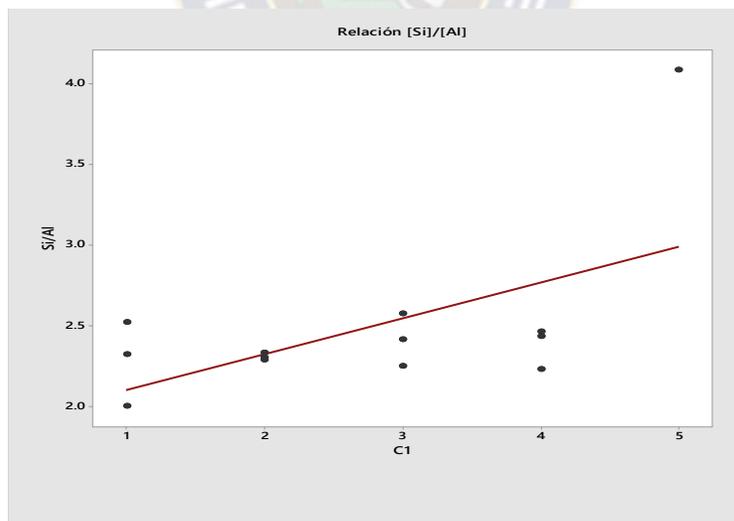
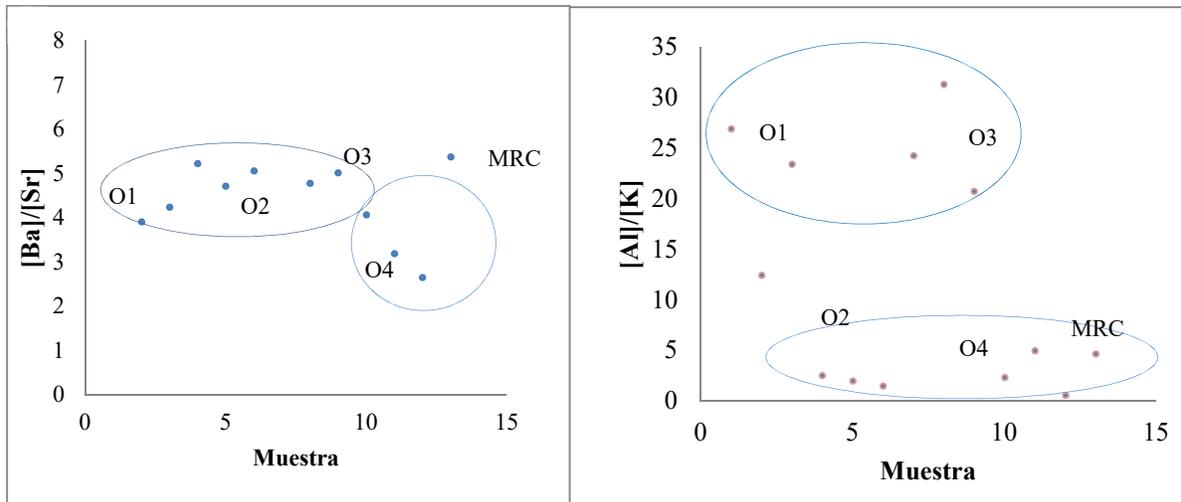


Figura 23. Relación $[Si]/[Al]$ en las piezas y en el MRC

Dado la **Figura 23**, se podría creer que las piezas corresponden a una misma fuente de origen, Sin embargo, este comportamiento debe ser corroborado. Por ello se realizó la comparación de las relaciones Ba/Sr y Al/K, se seleccionaron estas relaciones debido a que estos elementos se hallan en relacionados en la corteza terrestre.

Figura 24. Comportamiento de las relaciones [Al]/[K] y Ba/Sr en la pasta



Cuando de analiza el comportamiento de las relaciones Al/K, se observan dos grupos uno formado por las piezas O1 y O3, el otro grupo formado por las piezas O2 y O4.

En cambio en la relación Ba/Sr, se nota que la muestra O4, se aleja de las demás muestras, en este grafico la muestra O2 se une al comportamiento de las otras dos muestras.

Así mismo, cuando se analizan los elementos minoritarios se observa un comportamiento similar, esto se puede observar en la **Figura 25**

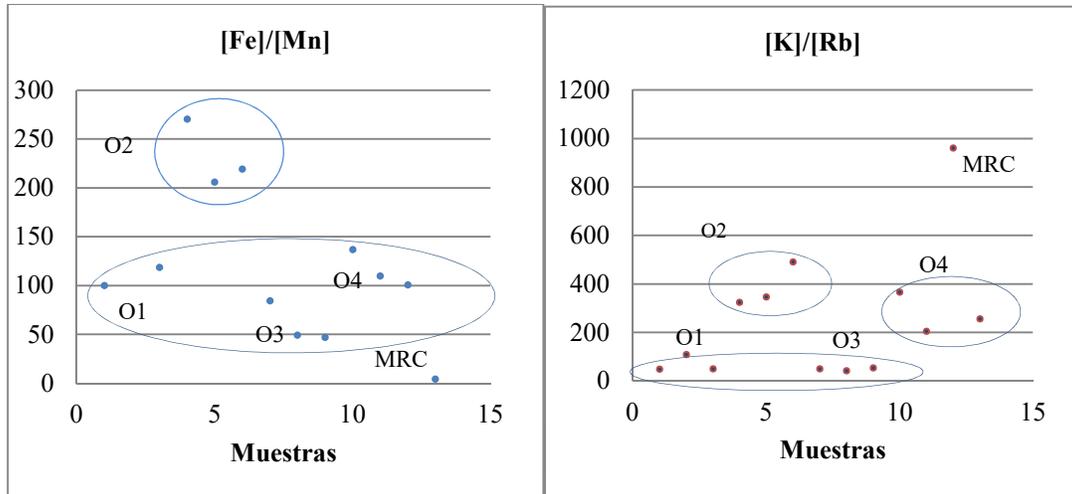


Figura 25. Comportamiento en la relación $[Fe]/[Mn]$ y $[K]/[Rb]$ en la pasta

Siguiendo el comportamiento de la relación $[Al]/[K]$, la pieza O2, se separa de las demás piezas cerámicas. En el caso de la relación $[K]/[Rb]$ de la misma forma se separan las muestras O2 y O4 de las otras dos piezas que se encuentran juntas. Al tiempo que se corrobora la separación de la pieza O2 de los demás, este tratamiento resulta aplicable dado que el material de referencia en todos los casos se separa de las piezas.

Aunque las piezas no dan evidencia concreta de que tengan el mismo origen, dadas las variaciones en las concentraciones y las relaciones $[Al]/[K]$, $[Fe]/[Mn]$ y $[K]/[Rb]$ muestran que las piezas O2 y O4 tiene una fuente de origen diferente, en relación a las piezas O1, O3

Las diferencias en las concentraciones, de los elementos analizados en las diferentes cerámicas, se presume que es debido a la variación en las fuentes de arcilla, así como las diferentes técnicas de fabricación de la alfarería y a la época en la que fue fabricada

b) Pigmentos

Para interpretar los resultados de los pigmentos en las piezas se elaboró la **Tabla 22** que resume los resultados obtenidos en los incisos anteriores para las cuatro piezas:

Tabla 22. Resumen en la variación de los elementos en los pigmentos

Muestra	Pigmento Gris	Pigmento Rojo
O1	Ba, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni,	K, Mn, Fe, Ni
O2	Ca, Mn, Ni, , Sr	Fe, Mn
O3	K, Ca, Mn, Sr	Fe, Mn
O4	K, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni	Cr, Fe, Mn

Tratándose del pigmento Gris los elementos que están presentes en las cuatro piezas son el Mn, que es el principal responsable de la coloración en el pigmento. En el pigmento rojo, los elementos que se encuentran presentes en las cuatro piezas son el Fe y el Mn, siendo que no se reporta ningún estado de oxidación del Mn con coloración roja, se asume que el principal responsable de la coloración del pigmento es el Fe.

Con ello se evidencia que las técnicas que se empleaba en la cultura Omereque en cuanto a la decoración de las cerámicas eran similares por la región en la que se desarrolló.

CAPITULO V

5. CONCLUSIONES

Se realizó el estudio en cuatro piezas de la colección Omereque, generando de esta forma información científica sobre esta cultura, Demostrando que la Fluorescencia de Rayos X es una técnica analítica útil para ser aplicada en la determinación elemental de cerámica arqueológica.

Los resultados de la irradiación en tres diferentes tiempos a la muestra no advierten cambios en las intensidades de los picos, siendo por ello que para la calibración se trabaja a 240 s de irradiación. Posteriormente se calibro el equipo empleando 19 materiales de referencia que fueron facilitados por el Organismo Internacional de Energía Atómica – OIEA. Los datos obtenidos de la calibración fueron procesados en el programa QXAS –AXIL, obteniéndose así curvas de calibración que fueron evaluadas con los siguientes parámetros estadísticos; linealidad, repetibilidad y exactitud.

El criterio de aceptación de la linealidad empleado es el coeficiente de correlación R^2 , el cual para los elementos Si, Mg, Ba, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Rb, Sr, Y, Zr Mo, Pb y Th es mayor a 0.98, mientras que para el P,S, Cu, Zn y Nb no se cumple esta condición; El criterio de aceptación de la repetibilidad es el coeficiente de variación, que debe ser menor al 5% para ser aceptado, siendo < 1% Rb; < 3% Si, Mn, S, Zr, Sr, K Ni; < 5% Mg, Al, P, Fe. Ca y Ti; y >5% Pb, Zn, Cr, V, El criterio de aceptación de la exactitud es el valor de la pendiente siendo que para el Ba, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Ni, y Th se encuentra entre 0.9-1,1 En conclusión los elementos que se determinan de forma confiable son: Ba, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Rb, Sr, Y, Zr, Pb y Th .

Los resultados del análisis de la pasta en las piezas cerámicas revelan que las muestras estudiadas se dividen en tres grupos, uno en el que las muestras O3 y O1 son químicamente semejantes indicando que tienen un origen geológico común mientras que la pieza O2 se separa de las demás muestras en cuanto a su composición; lo mismo ocurre con la pieza, O4, en consecuencia las muestras O2 y O4 tendrían un origen geológico diferente.

En cuanto al análisis de los pigmentos, se identificó al Mn como principal componente del pigmento gris en las cuatro piezas arqueológicas, debido a que el incremento en la concentración de este elemento en los pigmentos con respecto a las concentración determinada en la pasta de la misma muestra es cercano al 90% en todas las piezas, implicando una técnica de elaboración propia de la cultura Omereque, debido a que este elemento en pigmentos de cerámicas por lo general emiten una coloración negruzca.

Se identificó al Fe como principal componente del pigmento rojo en las cuatro piezas cerámicas. Cuando el pigmento rojo está formado por Fe este suele estar en forma de óxidos, Comúnmente el Fe_2O_3 como hematita, la cual tiene propiedades cristalográficas estables que le permiten perdurar en el tiempo



CAPITULO VI

6. RECOMENDACIONES

- Se debe realizar estudios comparativos con las piezas cerámicas Omereque que se encuentran en Tiwanaku, Cochabamba y Sucre, para realizar un estudio más profundo y detallado de la cultura Omereque.
- Se debe tener cuidado cuando se trabaja con el programa QXAS, en especial con el valor de “chisquare”, que los picos no tengan áreas negativas, ya que, influiría en la determinación de la concentración de los elementos.
- se debe tener precaución al manipular las piezas siempre con guantes, esto por preservación del ceramio.
- Para realizar las mediciones empleando el equipo de fluorescencia de rayos X la elección de la zona de irradiación debe ser registrada gráficamente, en medio magnético y en físico, esto debido a que para el análisis de cerámicas la variación de la zona de irradiación, implicaría un cambio en las concentraciones de los elementos.
- Para seleccionar las zonas de irradiación en las piezas se debe considerar las zonas que sean más nítidas en cuestión al color.
- Si bien el equipo portátil es sumamente útil en campo, para realizar la cuantificación con el equipo debe realizarse en un ambiente fijo como el laboratorio.
-

REFERENCIAS

- [1] Ignacio Montero Ruiz. “Arqueometría: Cambios Y Tendencias Actuales” Trabajos De Prehistoria, 64, No 1, 2007
- [2] Bermudez Polonio, J., de la Cruz Castillo, F. Fernandez Cellini, R. “Espectrometría de Fluorescencia de rayos X. Aplicación a la determinación de torio en minerales” Real Sociedad Española de Física y Química Serie B-Química. TomoLVI (B).. -Núm. 6 1960.
- [3] Roman Padilla,” Compositional classification of archaeological ceramics based in non-destructive XRF analysis” Testis doctoral (2005)
- [4] Claudia Rivera Casanovas; Matthias Strecker “Arqueología y Arte Rupestre de Bolivia”. Ibero-Amerikanisches Institut (2005)
- [5] Juan. Villanueva. Moldeando la Vida. La colección cerámica del Museo Nacional de Etnografía y Folklore, según su cadena de producción, MUSEF, La Paz (2014).
- [6] Emilio Galán y Patricia Aparicio, “ Materias primas para la industria cerámica” Universidad de Sevilla (2004)
- [7] Roman Padilla, “The suitability of XRF analysis fro compositional classication of archeological ceramic fabric: a comparison with a previous NAA study” Analytica Chimia Acta, 558, (2006)
- [8] Roman. Padilla “Microanalytical characterization of surface decoration in Majolica pottery”. Analytica Chimica” (2005)
- [9] Owen S. Rye,” Pottery Techonology, Principles and Reconstrucction” Manual on archeology-4
- [10] Bishop R.oyan L., Aspects of ceramic compositional modeling, in Models and Methods in Regional Exchange, Society for American Archaeoloy, Washington D.C. (1980)
- [11] Sistema Periodico,”Elementos Transuranicos y transactinidos”, libro, Química general, Schaum, 3ra Edicion.
- [12]Alexei Ernesto Perez Baranovski, “Analisis Elemental semi-cuantitativo de lacomposicion Química de Ceramicas Arqueologicas usando la tecnica LIBS”, Tesis, (2009)
- [13]Andrés María Adroher Auroux, “Registro para la Cuantificación de cerámica arqueológica: estado de la cuestión y una nueva propuesta. protocolo de Sevilla” Universidad de Salamanca, Zephyrus, LXXVIII, (2016)

- [14] http://caminos.udc.es/info/asignaturas/grado_tecic/211/algloki/pdfs/ARCILLAS.pdf
- [15] Petrología química II: elementos trazas e isótopos,”http://www.insugeo.org.ar/libros/misc_18/09.htm”
- [16] Verónica J. Acevedo, “Caracterización Arqueométrica De Pigmentos Color Negro De Material Cerámico De La Quebrada De Humahuaca, Jujuy, Argentina”, Revista de Antropología Chilena, Volumen 47, N° 2, (2015)
- [17] Shepard, A.O.. “Ceramics for the Archaeologist”. Carnegie Institution of Washington, Washington D.C. (1985)
- [18] Guillermo Adrián De La Fuente, Juan Manuel Pérez Martínez. “Estudiando pinturas en cerámicas arqueológicas “Aguada Portezuelo” (ca. 600-900 AD) del Noroeste Argentino: nuevos aportes a través de una aproximación arqueométrica por microespectroscopía Ramán (MSR)”, Intersecciones en Antropología. (2008)
- [19] A. Schwedt; H. Mommsen; N. Zacharias, “Post-depositional elemental alterations in pottery: Neutron activation analyses of surface and core samples”, Archaeometry (2004)
- [20] D. Ibarra Grasso. “30mil años de prehistoria en Bolivia” *Arqueología Boliviana*. (1956).
- [21] Juan. Villanueva. Moldeando la Vida. La colección cerámica del Museo Nacional de Etnografía y Folklore, según su cadena de producción, MUSEF, La Paz (2014).
- [22] M. A. Miños Collazos. Síntesis de los procesos Prehispanicos en Cochabamba. Guía Básica ilustrada, Cochabamba 2012.
- [23] R. Céspedes. Por los Caminos del Tiempo. Bolivia Precolombina. Impresiones Poligraf, Cochabamba (2011)
- [24] Juan Pablo Bernal Uruchurtu, Rufino Lozano Santa Cruz, “Fluorescencia de Rayos X Principios e instrumentación”, Departamento de Geoquímica, Instituto de Geología, U.N.A.M.
- [25] RPS-Qualitas, “Métodos de Fluorescencia de Rayos X”, Consultoría de Calidad y Laboratorio S.L.
- [26] Andrew T. Ellis, Handbook,”Eneg- Dispersive X-ray Fluorescence, Analysis Using X-ray tube excitation”, Capítulo 3.
- [27] <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/10131166>
- [28] Manual Equipo portátil de Fluorescencia de Rayos X, XLt analyzer.

[29] Maria Isabel Chambi, “Validacion del metodo analitico para ladeterminacion de metales en suelo por la tecnica de Fluorescenciaia de rayos X” (Municipio de Colquencha, Departamento de La Paz) tesis, (2016)



ANEXO A

A.1. Materiales de Referencia Certificados empleados en la calibración

DTS-2b	Dunite, Twin Sisters Mountain	La dunita Twin Sisters está compuesta de dunita portadora de enstatita de grano grueso prácticamente inalterada con cantidades accesorias de cromita y dióxido de cromo
GSP-2	Granodiorite, Silver Plume, Colorado	La granodiorita tiene un volumen de cuarzo mayor al 20% y entre el 65% y el 90% del feldespato es plagioclasa
BHVO-2	Basalt, Hawaiian	Rica en silicatos de magnesio y hierro y en sílice—constituye una de las rocas más abundantes en la corteza terrestre
SCo-1	Cody Shale	Típico de los suelos marinos silvestres del Cretáceo Superior
SGR-1	Green River Shale	es una roca hipodiomófica granular de grano medio que consiste esencialmente en cuarzo, plagioclasas, biotita y moscovita
SDC-1	Mica Schist	El material es probablemente de la edad precámbrica tardía, y el examen revela que es rica en cuarzo de moscovita penetrante, de color gris oscuro, con una textura homogénea
DNC-1a	Dolerite	El material es una de las doleritas normativas olivinos triásicas-jurásicas autóctonas de North Carolina
COQ-1	Carbonatite	La edad del complejo Oka está indicada como 100 ± 15 millones de años y se compone principalmente de rocas alcalinas y carbonatadas ultramáficas. En el momento de la recolección, el sitio era el mayor productor mundial de niobio
W-2	Diabase	La diabasa consiste en augita y plagioclase con cantidades menores de cuarzo, feldespato de potasio, biotita y minerales opacos
BIR-1a	Icelandic Basalt	Las doleritas de Reykjavik son un grupo de flujos de lava muy probablemente de los volcanes de escudo que datan de los períodos interglaciares más jóvenes. La roca es como una tholeiita olivino de grano grueso
GeoPT20:	Ultramafic rock	Son rocas ígneas y meta-ígneas con muy bajo sílice (menor al 45%), generalmente $>18\%$ MgO, alto FeO, bajo potasio, y se compone de usualmente más de 90% de minerales básicos (coloreados negruzcos, alto contenido de magnesio y de hierro).

MGT1	Granite	roca ígnea plutónica formada esencialmente por cuarzo, feldespato alcalino, plagioclasa y mica.
SARM-69	Cerámica	Material de cerámica de tiesto originario de un sitio de la edad de hierro situado en el Estado Libre de Orange. Hay tres fases minerales presentes, es decir, cuarzo (SiO ₂), feldespato (CaAl ₂ Si ₂ O ₈) y moscovita (KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂).
ISE998 (PTXRF08)	Organic ferrasol	Es un compuesto a base de macropartículas de cobre y aluminio encapsuladas en una matriz orgánica reforzada con inhibidores de corrosión estable a los productos químicos y resistentes a la temperatura. No sufre envejecimiento ni alteración por vibración. No se desplaza por el vapor de agua. Permite aplicaciones desde 35 a 1.100°C.
BCR-2 (USGS)	Basalt, Columbia River	La materia prima para esta muestra se colectó de la Cantera de Velo Brida Vela, bajo la dirección de Stephen A. Wilson, U.S. Geological Survey. La cantera, ubicada aproximadamente a 29 millas al este de Portland, Oregon

A.2. Concentraciones reportadas para los Materiales de Referencia

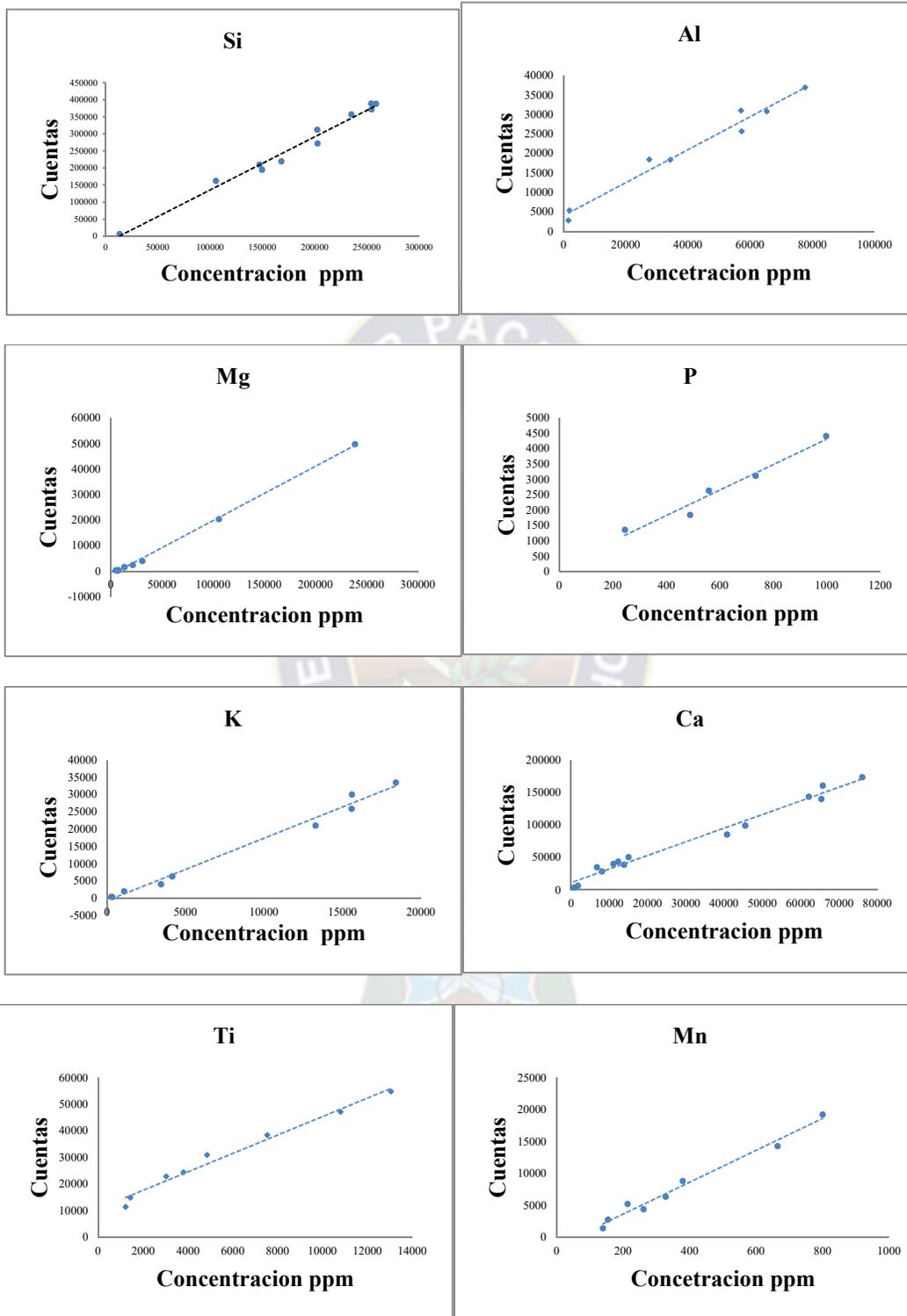
CRM Code	SARM-69	ISE998 (PTXRF08)	BCR-2 (USGS)	DTS-2b (USGS)	GSP-2 (USGS)	BHVO-2 (USGS)	SCo-1 (USGS)
Na (%)	0.478		1.872		1.681	0.800	0.534
Na unc			0.064		0.057	0.048	0.036
Mg (%)	0.911	0.042	1.728	23.840	0.473	3.488	1.312
Mg unc	0.025	0.013	0.024	0.880	0.016	0.056	0.087
Al (%)	6.220	12.154	5.712	0.192	6.432	5.728	5.799
Al unc	0.130	0.320	0.080	0.024	0.090	0.064	0.089
Si (%)	25.411	14.952	20.240	14.720	25.383	18.640	23.480
Si unc	0.191	0.320	0.320	0.320	0.326	0.240	0.247
P (%)	0.100	0.027	0.120		0.106	0.096	0.073
P unc		0.002	0.008		0.008	0.008	0.007
S (%)		0.056					0.050
S unc		0.007					0.007
K (%)	1.328	0.027	1.192		3.657	0.344	1.839
K unc	0.027	0.006	0.032		0.098	0.008	0.053
Ca (%)	1.382		4.072	0.072	1.224	6.536	1.498

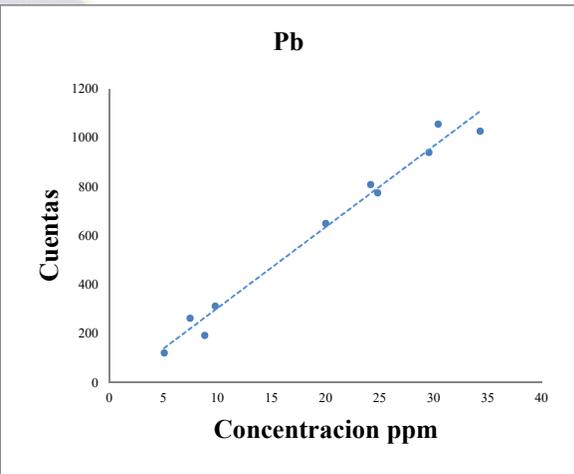
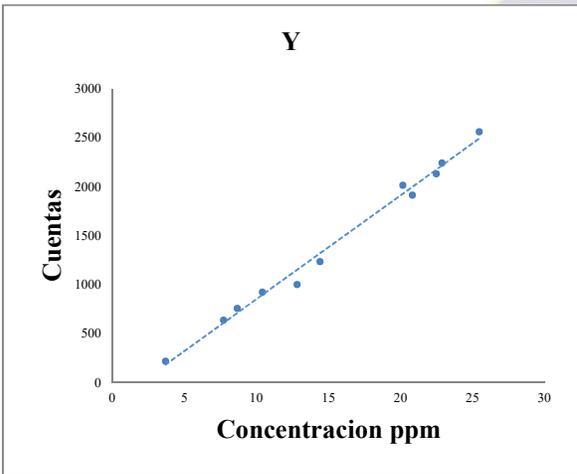
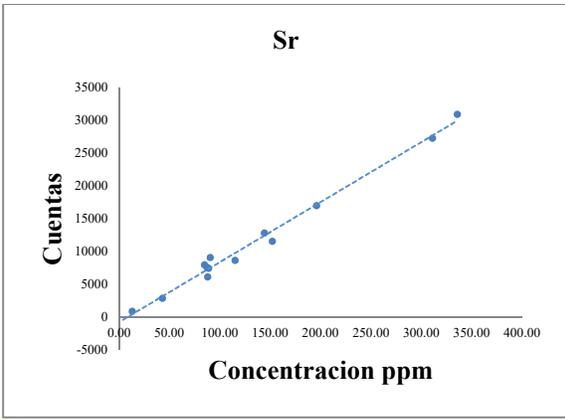
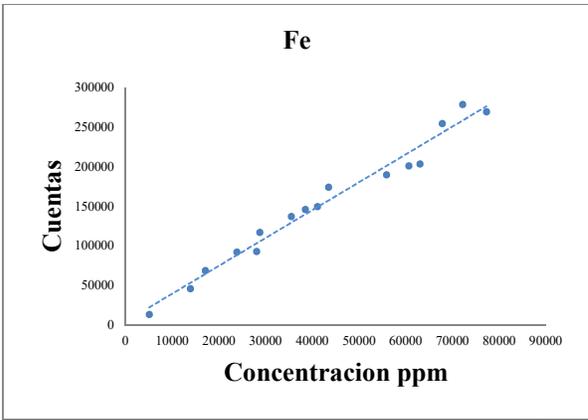
Ca unc	0.047		0.064	0.008	0.033	0.096	0.114
Ti (%)	0.380	0.7524	1.080		0.326	1.304	0.302
Ti unc	0.008	0.0224	0.024		0.008	0.016	0.029
V	128.14	215.9	332.80	17.60	42.44	253.60	103.98
V unc	0.00	20.8	11.20	6.40	3.26	8.80	10.40
Cr	182.01	25.0	14.40	12400.00	16.32	224.00	54.39
Cr unc	12.24	4.9	1.60	880.00	4.90	15.20	4.00
Mn	815	139.1	1216	664	261	1032	328
Mn unc	32	17.6	48	32	16	32	24
Fe (%)	4.10	7.21	7.72	4.34	2.80	6.90	2.87
Fe unc	0.09	0.30	0.12	0.12	0.09	0.11	0.10
Ni	0.00	13.7		3024.00	13.88	95.20	21.60
Ni unc	0.00	1.8		176.00	1.63	5.60	3.20
Cu	37.54	28.8	15.20	2.40	35.10	101.60	23.19
Cu unc	4.08	3.0	1.60		3.26	5.60	1.60
Zn	55.50	54.9	101.60	36.00	97.94	82.40	79.98
Zn unc	4.08	5.7	7.20	4.00	15.51	4.80	6.40
Ga		26.6	18.40		17.96	17.36	12.00
Ga unc		2.1	1.60		1.63	0.72	
As		7.0					9.60
As unc		1.3					0.80
Br		12.3					
Br unc		1.3					
Rb	53.87		14.40	1.60	199.97	7.84	87.98
Rb unc			1.60		5.71	0.80	3.20
Sr	88.96	3.68	276.80		195.89	311.20	135.97
Sr unc		1.28	11.20		8.16	18.40	12.80
Y	23.67	3.68	29.60		22.85	20.80	20.80
Y unc		1.20	1.60		1.63	1.60	3.20
Zr	221.18	212.69	150.40		448.90	137.60	127.97
Zr unc		19.99	12.80		24.49	8.80	23.99
Nb	7.35	8.56			22.04	14.40	8.80

Nb unc		0.96			1.63	1.60	
Mo		1.36	198.40		1.71		1.12
Mo unc		0.24	13.60		0.49		0.16
Cd							
Sb		0.42					2.00
Sb unc		0.06					0.08
Cs			0.88				6.24
Cs unc			0.09				0.56
Ba	423		546	13	1094	104	456
Ba unc	31		22		281	10	24
La		4.88	20		146.9	12	24.0
La unc		1.52	0.8		9.8	0.8	0.8
Ce	55	8.96	42.4		334.6	30.4	49.6
Ce unc		1.84	1.6		24.5	1.6	4.8
Nd	24		14.4		163.2	20	20.8
Nd unc			1.6		9.8	1.44	1.6
Sm			5.36		22.0	4.96	
Sm unc			0.24		0.8	0.32	
W							1.1
W unc							
Pb	11.4	9.8	8.8	3.2	34.3		24.8
Pb unc		2.3	1.6		2.4		2.4
Bi							
Th	7.3	12.07	4.96		85.7	0.96	7.8
Th unc		1.20	0.56		6.5	0.24	0.4
U		1.92	1.352		2.0		
U unc		0.32	0.152		0.2		

ANEXO B

B.1. Curvas de calibración elaboradas con el programa QXAS-AXIL





ANEXO C

C.1 Datos para el color gris en la pieza O1-Omereque 8382 código del inventario del MUSEF.

Gris 1	Gris 2	Gris 3
		
<p>Valor Munsell N:9 sRGB R=227 G=227 B=227</p>	<p>Valor Munsell N:8 sRGB R=200 G=200 B=200</p>	<p>Valor Munsell N:9 sRGB R=227 G=227 B=227</p>

C.2. Datos del color rojo en la pieza O1-Omereque 8382 código del inventario del MUSEF.

Rojo 1	Rojo 2	Rojo 3
		
Valor Munsell 7.5R 2/8 sRGB R=96 G=15 B=29	Valor Munsell 7.5R 2/8 sRGB R=96 G=15 B=29	Valor Munsell 7.5R 4/6 sRGB R=141 G=77 B=70

C.3. Datos del color rojo en la pieza O2-Omereque 31678 código del inventario MUSEF.

Gris 1	Gris 2	Gris 3
		
Valor Munsell N:9 sRGB R=227 G=227	Valor Munsell N:8 sRGB R=200 G=200	Valor Munsell N:9 sRGB R=227 G=227

C.4. Datos del color rojo en la pieza O2-Omereque 31678 código del inventario MUSEF

Rojo 1	Rojo 2	Rojo 3
		
<p>Valor Munsell 2.5R 2/6 sRGB R=84 G=32 B=18</p>	<p>Valor Munsell 2.5R 2/6 sRGB R=84 G=32 B=18</p>	<p>Valor Munsell 2.5R 2/8 sRGB R=93 G=22 B=1</p>

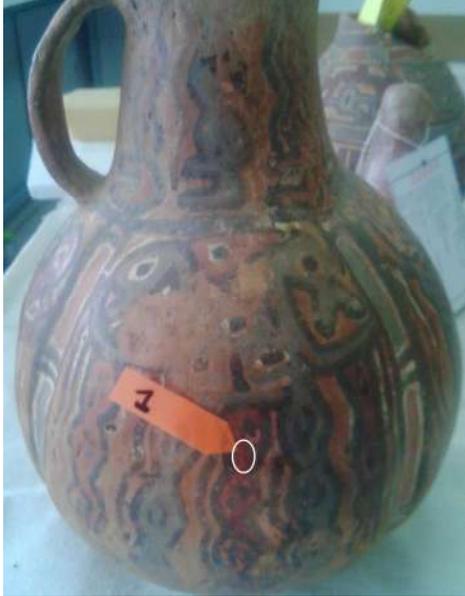
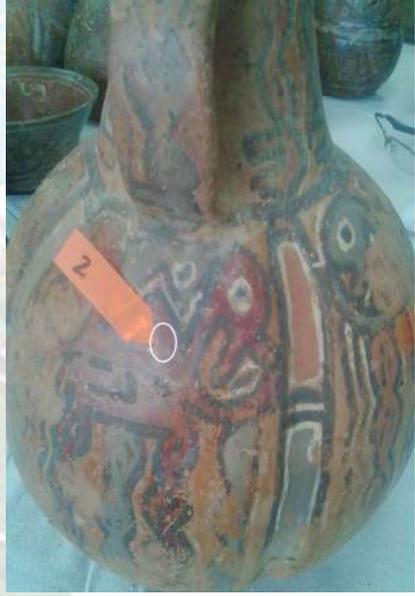
C.5. Datos para el color gris en la pieza O3-Omereque 31732 código del inventario del MUSEF

Gris 1	Gris 2	Gris 3
		
<p>Valor Munsell</p>	<p>Valor Munsell</p>	<p>Valor Munsell</p>

N:7	N:8	N:8
sRGB	sRGB	sRGB
R=173	R=200	R=200
G=173	G=200	G=200
B=173	B=200	B=200

Los colores en la pieza son prácticamente iguales en cuestión a tonalidad diferenciándose solo en el punto G1

C.6. Datos del color rojo pieza O3-Omereque 31732 código del inventario MUSEF

Rojo 1	Rojo 2
	
<p>Valor Munsell 7.5R 3/8 sRGB R=126 G=42 B=39</p>	<p>Valor Munsell 7.5R 3/8 sRGB R=126 G=42 B=39</p>

Se puede observar que los colores tienen los mismos valores en la tabla Munsell

C.7. Datos para el color gris en la pieza O4-Omereque 31736 código del inventario del MUSEF

Gris 1	Gris 2	Gris 3
		
<p>Valor Munsell N:6 sRGB R=147 G=147 B=147</p>	<p>Valor Munsell N:6 sRGB R=147 G=147 B=147</p>	<p>Valor Munsell N:7 sRGB R=173 G=173 B=173</p>

Los colores en la pieza son prácticamente iguales en cuestión a tonalidad diferenciándose solo en el punto G3

C..8. Datos del color rojo en la pieza O4-Omereque 31736 código del inventario del MUSEF

Rojo1	Rojo 2	Rojo 3
		
<p>Valor Munsell 10R 3/10 sRGB R=134 G=33 B=18</p>	<p>Valor Munsell 10R 3/12 sRGB R=143 G=12 B=0</p>	<p>Valor Munsell 10R 2/8 sRGB R=95 G=18 B=19</p>

Se puede observar que 2 de los colores tienen valores muy cercanos mientras que el tercero difiere en la tonalidad.

Los datos de la cuantificación en el pigmento se pueden ver a continuación:

D.1. Concentraciones determinadas para el pigmento gris en la muestra O1

	Gris1			Gris 2			Gris 3		
	Conc. (ppm)	± ΔC	%CV	Conc. (ppm)	± ΔC	%C.V	Conc. (ppm)	± ΔC	%C.V
Ba	607.1	13.0	2.1	559.5	6.8	1.2	558.4	14.3	2.6
K	38235.3	769.1	2.0	35792.1	2134.0	6.0	33814.4	712.3	2.1
Ca	4201.3	260.2	6.2	3668.2	477.0	13.0	5893.6	185.2	3.1
Ti	3565.5	18.7	0.5	3547.9	131.3	3.7	3693.7	231.0	6.3
V	108.6	4.1	3.8	93.0	5.9	6.4	112.4	0.4	0.3
Mn	13735.6	507.4	3.7	16391.3	568.3	3.5	27192.4	347.7	1.3
Fe	35667.5	1318.8	3.7	36652.1	127.0	0.3	38722.3	343.6	0.9
Ni	46.7	0.1	0.2	49.1	2.4	4.8	56.6	1.0	1.8
Rb	111.4	1.2	1.1	107.9	5.0	4.6	106.8	0.6	0.6
Sr	140.4	9.2	6.6	117.9	12.9	10.9	133.0	7.7	5.8
Y	30.3	0.6	2.1	30.6	2.8	9.1	29.0	1.3	4.6
Zr	206.0	9.2	4.5	208.1	12.8	6.2	203.1	1.4	0.7
Nb	20.2	2.1	10.5	20.4	0.8	3.8	19.3	0.3	1.4
Mo	1.5	0.1	3.6	1.4	0.0	1.1	1.4	0.0	0.0
Pb	32.5	3.5	10.7	25.9	1.3	5.2	30.5	2.7	9.0
Th	13.9	1.0	7.1	11.7	0.3	2.5	12.6	1.2	1.8

D.2. Concentraciones determinadas para el pigmento Rojo en la muestra O1

	Rojo 1			Rojo 2			Rojo 3		
	Conc. (ppm)	± ΔC	%C.V	Conc. (ppm)	± ΔC	%C.V	Conc. (ppm)	± ΔC	%C.V
Ba	544.6	9.3	1.7	568.1	9.2	1.6	572.8	53.8	9.4
K	33456.4	52.0	0.2	33375.0	1095.6	3.3	34779.8	2572.0	7.4
Ca	2944.9	135.0	4.6	2810.1	832.7	29.6	2763.7	1151.0	41.6
Ti	2942.5	107.9	3.7	3522.3	161.3	4.6	2184.2	565.7	25.9
V	93.3	3.3	3.5	97.5	0.7	0.7	76.0	31.5	41.4
Mn	1956.1	1301.1	66.5	646.0	78.1	12.1	207.5	64.0	30.8
Fe	23719.7	977.0	4.1	49082.9	2330.7	4.7	45262.9	2048.3	4.5
Ni	168.5	18.4	10.9	16.6	4.6	27.5	63.0	23.4	37.1
Rb	54.5	6.6	12.0	104.3	3.0	2.9	89.8	16.0	17.8
Sr	77.7	7.4	9.5	106.4	1.8	1.7	150.3	32.4	21.5
Y	14.9	1.1	7.1	30.1	0.3	0.9	23.7	4.5	19.0
Zr	102.5	8.2	8.0	217.1	2.6	1.2	220.9	1.4	0.6
Nb	7.8	0.4	4.6	19.4	1.2	6.3	18.9	0.4	2.0
Pb	14.9	3.6	23.9	19.0	3.2	16.6	28.2	0.4	1.3
Th	5.9	1.2	19.6	11.4	0.1	0.5	11.3	2.6	22.6

D.3. Concentraciones determinadas para el pigmento Gris en la muestra O2

	G1			G2			G3		
	Conc. (ppm)	± ΔC	%C.V	Conc. (ppm)	± ΔC	%C.V	Conc. (ppm)	± ΔC	%C.V
Ba	782.3	10.3	1.3	1231.4	17.8	1.4	726.6	30.6	4.2
Mg	21770.0	978.1	4.5	8101.3	105.5	1.3	24591.5	974.9	4.0
K	12041.7	520.5	4.3	10427.2	526.2	5.0	18646.8	574.8	3.1
Ca	101498.3	1709.4	1.7	115417.9	7813.4	6.8	82332.3	121.9	0.1
Ti	1356.4	31.7	2.3	1220.3	301.1	24.7	2296.7	24.7	1.1
V	112.5	1.0	0.8	115.5	0.5	0.4	127.4	1.2	0.9
Mn	6297.6	306.3	4.9	6382.9	105.6	1.7	8346.1	12.9	0.2
Fe	58294.6	639.2	1.1	37469.6	2293.6	6.1	42373.5	796.7	1.9
Ni	6.4	0.5	8.2	25.0	1.2	4.9	26.4	1.2	4.6
Rb	112.5	0.5	0.5	117.4	1.8	1.6	122.5	1.8	1.5
Sr	163.2	5.0	3.0	179.2	2.9	1.6	174.3	7.3	4.2
Y	27.8	1.3	4.7	27.0	0.2	0.7	29.8	0.5	1.8
Zr	149.8	2.2	1.5	148.8	0.2	0.1	190.0	4.8	2.5
Nb	15.9	1.3	8.3	17.2	0.5	2.9	16.7	0.1	0.3
Mo	1.5	0.2	10.7	1.3	0.1	7.8	1.6	0.0	0.1
Pb	247.1	6.4	2.6	186.6	25.4	13.6	167.8	15.0	8.9
Th	14.1	0.8	5.6	12.4	0.3	2.1	13.5	0.6	4.5
U	2.3	0.1	3.7	2.1	0.1	3.2	2.2	0.1	4.3

D.4. Concentraciones determinadas para el pigmento Rojo en la muestra O2

	R1			R2			R3		
	Conc (ppm)	± ΔC	%C.V	Conc. (ppm)	± ΔC	%C.V	Conc. (ppm)	± ΔC	%C.V
Ba	644.4	5.8	0.9	680.2	39.7	5.8	705.1	25.1	3.6
Mg	6252.8	231.2	3.7	10507.1	221.4	2.1	20655.1	696.1	3.4
K	11781.7	1415.8	12.0	12666.5	3.9	0.0	22361.7	222.2	1.0
Ca	25769.7	961.8	3.7	33310.5	3188.4	9.6	32523.7	335.2	1.0
Ti	2347.6	37.5	1.6	2107.5	29.9	1.4	2839.0	13.7	0.5
V	118.7	2.8	2.3	93.0	4.8	5.2	143.7	14.7	10.2
Mn	1434.2	52.2	3.6	1106.9	2.8	0.2	543.1	9.1	1.7
Fe	77416.3	677.6	0.9	131452.2	1274.2	1.0	74031.3	1585.6	2.1
Ni	203.6	0.4	0.2	0.5	0.0	5.0	17.2	0.8	4.8
Rb	82.8	3.9	4.7	86.9	1.9	2.2	121.8	0.7	0.6
Sr	77.8	24.4	31.3	108.3	5.6	5.2	137.6	1.7	1.2
Y	13.0	1.0	7.4	22.1	0.3	1.5	27.3	1.0	3.7
Zr	83.1	29.8	35.8	118.4	4.8	4.0	151.6	1.3	0.9
Nb	7.5	0.7	9.7	12.3	0.6	4.5	15.6	0.6	4.0
Mo	0.6	0.1	18.1	1.5	0.1	5.3	1.6	0.2	9.7
Pb	63.3	2.3	3.7	100.0	3.7	3.7	89.6	2.3	2.5
Th	6.5	0.2	3.7	10.6	0.2	2.3	13.2	0.5	4.0

D.5. Concentraciones determinadas para el pigmento Gris en la muestra O3

	G1			G2			G3		
	Conc. (ppm)	± ΔC	%C.V	Conc. (ppm)	± ΔC	%C.V	Conc. (ppm)	± ΔC	%C.V
Ba	571,6	28,9	5,1	555,8	14,1	2,5	730,4	5,6	0,8
K	46864,6	1327,4	2,8	51524,9	4608,6	8,9	55144,9	277,3	0,5
Ca	2307,4	64,5	2,8	9025,4	632,7	7,0	12581,5	81,5	0,6
Ti	3294,9	32,7	1,0	2337,2	16,4	0,7	1984,9	5,9	0,3
V	128,1	2,8	2,2	80,4	11,6	14,5	81,2	0,9	1,2
Mn	8808,9	3379,2	38,4	2431,8	20,5	0,8	3064,4	21,4	0,7
Fe	34680,4	492,5	1,4	31563,9	136,0	0,4	30706,0	339,0	1,1
Ni	85,7	5,1	6,0	53,3	0,7	1,4	67,9	53,3	78,6
Rb	117,7	0,7	0,6	112,8	4,7	4,2	112,2	1,9	1,7
Sr	141,4	1,3	0,9	146,5	3,5	2,4	146,6	2,1	1,4
Y	30,6	2,0	6,6	28,2	0,1	0,3	27,3	0,2	0,8
Zr	204,7	9,1	4,5	193,3	3,0	1,6	191,3	0,8	0,4
Nb	21,5	1,1	5,4	19,0	0,9	4,7	21,0	1,2	5,8
Mo	1,7	0,2	12,5	0,5	0,0	10,4	0,3	0,0	1,5
Pb	26,8	5,1	18,9	18,2	1,3	6,9	20,5	0,3	1,2
Th	15,1	0,3	2,1	13,5	0,3	2,6	12,8	0,7	5,3

D.6. Concentraciones determinadas para el pigmento Rojo en la muestra O3

	R1			R2		
	Conc.(ppm)	± ΔC	%C.V	Conc.(ppm)	± ΔC	%C.V
Ba	546,5	15,8	2,9	647,9	35,2	5,4
K	34909,5	720,6	2,1	35078,6	1194,3	3,4
Ca	6165,0	259,6	4,2	6709,5	195,2	2,9
Ti	3386,9	88,5	2,6	3259,8	324,7	10,0
V	127,4	10,4	8,2	125,6	5,5	4,4
Mn	2614,1	150,0	5,7	400,7	30,3	7,6
Fe	48231,7	774,4	1,6	46507,2	1557,3	3,3
Ni	8,4	0,6	6,7	27,9	2,5	9,1
Rb	120,5	3,8	3,2	110,3	5,5	4,9
Sr	144,6	1,3	0,9	139,4	7,2	5,2
Y	31,3	2,2	7,0	30,1	1,6	5,3
Zr	203,9	4,4	2,1	202,3	13,2	6,5
Pb	21,5	2,1	9,8	32,9	2,0	6,2
Th	13,5	1,1	8,2	12,5	1,3	10,0

D.7. Concentraciones determinadas para el pigmento Gris en la muestra O4

	G1			G2			G3		
	Conc.(ppm)	± ΔC	%C.V	Conc.(ppm)	± ΔC	%C.V	Conc.(ppm)	± ΔC	%C.V
Ba	665,3	33,0	5,0	746,2	4,3	0,6	744,6	7,3	1,0
K	34848,6	1572,5	4,5	34960,6	1879,0	5,4	41681,7	5266,2	12,6
Ca	21190,8	634,0	3,0	25297,3	686,1	2,7	28606,4	8451,7	29,5
Ti	2678,1	50,0	1,9	3245,6	134,5	4,1	3219,7	49,5	1,5
V	94,1	3,4	3,6	134,8	2,7	2,0	145,1	2,8	1,9
Mn	9735,9	617,9	6,3	13294,3	543,3	4,1	6391,1	72,4	1,1
Fe	37372,6	608,8	1,6	37895,4	1463,9	3,9	37783,8	337,6	0,9
Ni	71,2	2,8	4,0	61,8	5,3	8,5	71,9	21,9	30,5
Rb	128,0	4,2	3,3	128,3	3,5	2,7	112,5	22,9	20,4
Sr	229,3	38,0	16,6	158,3	3,7	2,3	165,1	2,6	1,6
Y	30,6	0,9	3,1	30,4	1,9	6,2	31,4	1,4	4,5
Zr	161,6	2,1	1,3	170,7	5,7	3,3	181,0	15,7	8,7
Nb	18,5	1,3	7,1	20,0	1,7	8,6	19,2	1,7	8,8
Mo	1,8	0,4	20,5	1,5	0,2	11,8	1,7	0,5	26,6
Pb	28,0	2,5	8,8	23,0	1,2	5,3	26,3	4,2	16,0
Th	14,5	1,7	11,4	14,7	1,0	6,7	15,3	2,1	13,8

D.8. Concentraciones determinadas para el pigmento Rojo en la muestra O4

	R1			G2			G3		
	Conc.(ppm)	± ΔC	%C.V	Conc.(ppm)	± ΔC	%C.V	Conc.(ppm)	± ΔC	%C.V
Ba	656,9	6,5	1,0	683,6	32,8	4,8	732,2	11,3	1,5
K	32257,0	1689,6	5,2	32548,7	2172,5	6,7	22979,5	657,6	2,9
Ca	6695,6	135,0	2,0	8492,3	236,0	2,8	21210,6	1033,1	4,9
Ti	3043,4	40,6	1,3	3335,3	8,7	0,3	3173,0	26,8	0,8
V	68,9	1,3	1,9	93,7	1,6	1,7	104,2	1,5	1,4
Mn	286,3	0,9	0,3	275,3	4,8	1,7	345,9	16,9	4,9
Fe	50994,2	168,6	0,3	45628,7	1127,7	2,5	56467,7	1971,9	3,5
Ni	32,2	0,9	2,8	43,6	2,6	5,9	27,3	1,2	4,3
Rb	118,4	0,8	0,6	124,7	4,4	3,5	108,7	6,6	6,0
Sr	156,4	3,7	2,3	201,3	7,4	3,7	166,4	6,6	4,0
Y	28,5	0,7	2,4	29,2	1,4	4,8	26,6	1,4	5,1
Zr	159,7	3,3	2,1	168,7	7,2	4,3	156,7	8,5	5,4
Nb	18,0	0,9	4,9	17,6	0,6	3,3	17,3	1,6	9,3
Mo	1,5	0,1	8,3	1,4	0,0	1,8	1,3	0,1	5,7
Pb	27,4	2,2	7,9	25,6	0,9	3,5	24,2	0,1	0,5
Th	14,1	0,8	5,9	13,1	0,5	4,0	13,5	0,7	5,5