

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

PROCEDENCIA DE OBSIDIANAS PREHISPÁNICAS HALLADAS EN SAN AGUSTÍN, HUILA

GIOVANNY SIERRA VARGAS

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá D.C., Colombia

2016

PROCEDENCIA DE OBSIDIANAS PREHISPÁNICAS HALLADAS EN SAN AGUSTÍN, HUILA

GIOVANNY SIERRA VARGAS

Trabajo final de maestría como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ciencias - Física

Director:

Dr. OVIDIO A. ALMANZA MONTERO

Grupo de Física Aplicada

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá D.C., Colombia

2016

*La sabiduría suprema es tener sueños bastante grandes para no perderlos de vista
mientras se persiguen.*

William Faulkner

CONTENIDO

RESUMEN	III
ABSTRACT.....	IV
LISTA DE FIGURAS.....	V
LISTA DE TABLAS.....	VII
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. CULTURA DE SAN AGUSTIN	2
3. OBSIDIANAS.....	7
4. ASPECTOS TEÓRICOS	11
4.1 Técnicas de análisis de procedencia aplicadas a obsidianas.	11
4.1.1 Fluorescencia de rayos x dispersiva en energía (EDXRF)	13
5. FLUORESCENCIA DE RAYOS X (XRF).....	15
6. OBJETIVOS.....	21
6.1 Objetivo general.	21
6.2 Objetivos específicos.	21
7. ASPECTOS EXPERIMENTALES.....	22

7.1	Metodología.	22
7.2	Clasificación de las muestras.	23
7.3	Preparación de las muestras y análisis.	27
8.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
8.1	Resultados por EDX.....	32
8.2	Resultados por XRF.....	45
9.	CONCLUSIONES	49
10.	BIBLIOGRAFÍA	54

RESUMEN

Se procura conocer procedencia geológica de obsidianas encontradas en la zona de influencia de la cultura San Agustín, específicamente en el lugar conocido como Mesitas, ubicado dentro de los predios del actual Parque Arqueológico de San Agustín en el departamento del Huila, mediante el análisis de muestras geológicas de los sitios Mullumica (en Ecuador) Río Negro, Río Hondo, Azafatudo y Cargachiquito (en Colombia) y muestras arqueológicas de los periodos Formativo Temprano, Formativo Medio, Formativo Tardío, Clásico Regional y Formativo Reciente, usando la información de la base de datos de los proyectos PARAM y PAM.

Se analizaron 43 muestras por la técnica de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) y 24 muestras por Fluorescencia de Rayos X (XRF), para reconstruir un modelo básico de distribución espacial y temporal de tipos de obsidiana. Sin embargo, ninguna de las fuentes geológicas estudiadas pertenece a las fuentes explotadas por la cultura San Agustín, lo que implica que existe la posibilidad de tener fuentes geológicas de obsidianas desconocidas.

Palabras clave: Obsidiana; Fuentes geológicas; Fuentes Arqueológicas; EDX; XRF

ABSTRACT

It seeks to know geological obsidian provenance found in the area of influence of San Agustín culture, specifically in the place known as Mesitas, located within the premises of the current Archaeological Park of San Agustín in Huila, by analyzing samples geological of Mullumica (in Ecuador) Rio Negro, Rio Hondo, Azafatudo and Cargachiquito (in Colombia) and archaeological samples Formative Early Middle Formative, Late Formative, Regional Classic and Formative Recent, using the base data information PAM and PARAM projects.

Some samples (43) were analyzed by the technique of Energy Dispersive X-ray (EDX) and 24 samples by X-Ray Fluorescence (XRF) to rebuild a basic model of spatial and temporal distribution of types of obsidian. However, none of the studied geological sources belongs to the sources exploited by San Agustín culture, which implies that there is the possibility of unknown geological sources of obsidian.

Keywords: Obsidian; Geological sources; Archaeological sources; EDX; XRF

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Monolitos parque arqueológico de San Agustín.	7
Figura 2. Figura humana del 200 a.C a 900 a.C aproximadamente, labrada en altorrelieve sobre una laja de piedra volcánica.	8
Figura 3. Localización de la cultura de San Agustín.	4
Figura 4. Puntas de proyectil de obsidiana.	10
Figura 5. Fotografía de una obsidiana geológica a partir de la cual son elaboradas piezas arqueológicas.	11
Figura 6. Esquema de la técnica de emisión de rayos X por inducción de partículas (PIXE).	14
Figura 7. Principio básico de la XRF.	19
Figura 8. Relación funcional entre el volumen de interacción, la energía incidente por haz de electrones y el número atómico de la muestra.	20
Figura 9. Señales generadas como resultado de las interacciones de la energía incidente con la muestra.	21
Figura 10. Mapa esquemático de la caldera del Paletará, Colombia (izquierda) y ubicación de Mullumica, sierra de Guamaní, Ecuador (derecha).	26
Figura 11. Microscopio Tescan Vega 3 SB.	31
Figura 12. Limpieza de las muestras en estudio.	33
Figura 13. Pulverización de muestras con un mortero de ágata.	34
Figura 14. Espectrómetro de fluorescencia de rayos X.	35
Figura 15. Señales emitidas desde diferentes partes del volumen de interacción.	36
Figura 16. Espectro de la muestra 165E del periodo formativo temprano, obtenida por la técnica EDX en el SEM.	37
Figura 17. Espectro de la muestra perteneciente a Río Hondo, obtenida por la técnica EDX en el SEM.	38

Figura 18. Concentraciones de silicio, aluminio, sodio, potasio y oxígeno en las muestras del periodo Formativo Temprano.	42
Figura 19. Concentraciones de sodio y silicio en las muestras arqueológicas y geológicas	43
Figura 20. Concentraciones de aluminio y silicio en las muestras arqueológicas y geológicas.	44
Figura 21. Concentraciones de aluminio y potasio en las muestras arqueológicas y geológicas.	45
Figura 22. Concentraciones de aluminio y sodio en las muestras arqueológicas y geológicas.	46
Figura 23. Concentraciones de sodio y potasio en las muestras arqueológicas y geológicas.	46
Figura 24. Concentraciones de potasio y silicio en las muestras arqueológicas y geológicas.	47
Figura 25. Concentraciones de los compuestos en las muestras y geológicas..	47
Figura 26. Concentraciones de KO_2 , AlO_2 y SiO_2 en las muestras arqueológicas y geológicas.	49
Figura 27. Concentraciones de NaO_2 , Al_2O_3 y SiO_2 en las muestras, arqueológicas y geológicas.	50
Figura 28. Concentraciones de TiO_2 , Fe_2O_3 y SiO_2 en las muestras, arqueológicas y geológicas.	51

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Elementos comunes presentes en las obsidianas.	12
Tabla 2. Clasificación de las muestras arqueológicas.	30
Tabla 3. Resultados para las muestras arqueológicas del periodo formativo obtenidos en el SEM, análisis por EDX.	39
Tabla 4. Resultados para las muestras arqueológicas de los periodos clásico regional y formativo reciente obtenidos en el SEM, análisis por EDX.	40
Tabla 5. Resultados para las muestras geológicas de los sitios Rio Negro Sitio 1 y Rio Negro Sitio 2 obtenidos en el SEM, análisis por EDX.	40
Tabla 6. Resultados para las muestras geológicas de los sitios Azafatudo, Mullumica, Cargachiquito y Rio Hondo obtenidos en el SEM, análisis por EDX.	41
Tabla 7. Resultados obtenidos por XRF para las muestras en estudio.	48

1. INTRODUCCIÓN

En Colombia, el problema de los primeros pobladores comenzó a investigarse sólo a partir de la década de los sesenta del siglo pasado. Con anterioridad, apenas se conocían algunas puntas de proyectil, raspadores, golpeadores y otros utensilios, hallados en la superficie del terreno o en excavaciones casuales hechas sin control estratigráfico. Estos hallazgos aunque superficiales, son de suma importancia para el estudio de la cultura de San Agustín [1]. En este trabajo se propone determinar la procedencia geológica de obsidias arqueológicas halladas en San Agustín, departamento del Huila, territorio de una antigua civilización, donde se ubica la necrópolis de mayor extensión a nivel mundial y en la cual se sabe que sus habitantes formaron parte de los primeros habitantes de nuestro territorio.

Específicamente, se analizan mediante Fluorescencia de Rayos X (XRF) muestras de objetos arqueológicos, elaborados a partir de obsidias, y muestras de obsidias obtenidas de fuentes geológicas naturales cercanas a San Agustín. Con ello se pretende establecer si la fuente geológica del material arqueológico hallado, procede de alguno de los sitios geológicos analizados o procede de alguna fuente geológica aún desconocida.

2. CULTURA DE SAN AGUSTIN

Como es bien sabido, en las costas del Caribe de Colombia y en las del océano Pacífico del Ecuador, se han podido establecer los más antiguos focos de tradiciones alfareras americanas que perduraron durante unos tres milenios. Luego surgieron las llamadas culturas regionales como San Agustín, en las tierras del sur del Alto Magdalena, en Colombia [2].

San Agustín fue declarado por la UNESCO Patrimonio de la humanidad, en diciembre de 1995 (código C-744) en reconocimiento a su importancia como testimonio único de una civilización desaparecida. Se destaca por su arte megalítico con más de 400 monolitos (figura 1) que encierran los secretos de un pueblo enigmático, cuyos miembros desaparecieron dejando la majestuosidad de sus complejos funerarios alrededor de los cuales han surgido diversos interrogantes que por más de 300 años permanecen sin resolver [3].



Figura 1. Monolitos parque arqueológico de San Agustín (fotografía de dominio público).

Las espectaculares tumbas y la monumental escultura de San Agustín fueron descritas en formato impreso hace 250 años, y los arqueólogos fueron atraídos a ellos en varias ocasiones durante el siglo XX. En consecuencia, el Alto Magdalena es quizás la región arqueológica más estudiada del suroeste Colombiano [4].



Figura 2. *Figura humana del 200 a.C a 900 a.C aproximadamente, labrada en altorrelieve sobre una laja de piedra volcánica (Fotografía tomada en el Museo Nacional de Colombia).*

La historia del poblamiento indígena de San Agustín, data desde el hallazgo de un antiguo fogón, probablemente asociado a una fase de poblamiento pre-cerámico, que fue datado del siglo XXXII a.C, siendo la fecha más antigua asociada a un asentamiento humano (figura 2), en el alto Magdalena [5]. Posteriormente con la introducción de la alfarería y la agricultura, una serie de transformaciones económicas y sociales llevarían al surgimiento y posterior decadencia del pueblo escultor [6].



Figura 3. Localización de la cultura de San Agustín.

La cultura de San Agustín se situó en el Valle del Alto Magdalena (sur del departamento del Huila), territorio correspondiente a los actuales municipios de San Agustín, San José de Isnos y Salado Blanco, situados todos en las estribaciones del macizo colombiano (figura 3) a una altura media de 1730 metros sobre el nivel del mar [7]. Allí se hallaban establecidos varios grupos indígenas en 1500 d.C. pero en ellos no existía el conocimiento ni la tradición que permita

relacionarlos con el conjunto de rasgos materiales que hoy definen los lineamientos de la cultura arqueológica conocida por su estatuaria [8].

3. OBSIDIANAS

Antiguamente las obsidianas se utilizaban para hacer elementos como cuchillos, cabezas de flechas (figura 4) y navajas. También se usaban para hacer artículos ornamentales tales como cuentas, pendientes y figuras o estatuillas talladas. Los aztecas, al igual que muchas otras culturas por ejemplo, usaban la obsidiana para hacer espejos y navajas. En Mesoamérica la obsidiana era muy codiciada por su gran valor comercial [9]. Las obsidianas elaboradas en cualquiera de las formas arriba mencionada se llaman en este texto: obsidianas arqueológicas. Muchos de estos artefactos arqueológicos son elaborados a partir de obsidianas geológicas (ver figura 5) encontradas cerca del lugar del hallazgo, pero para tener certeza se hace necesario el análisis científico que permita establecer su procedencia.

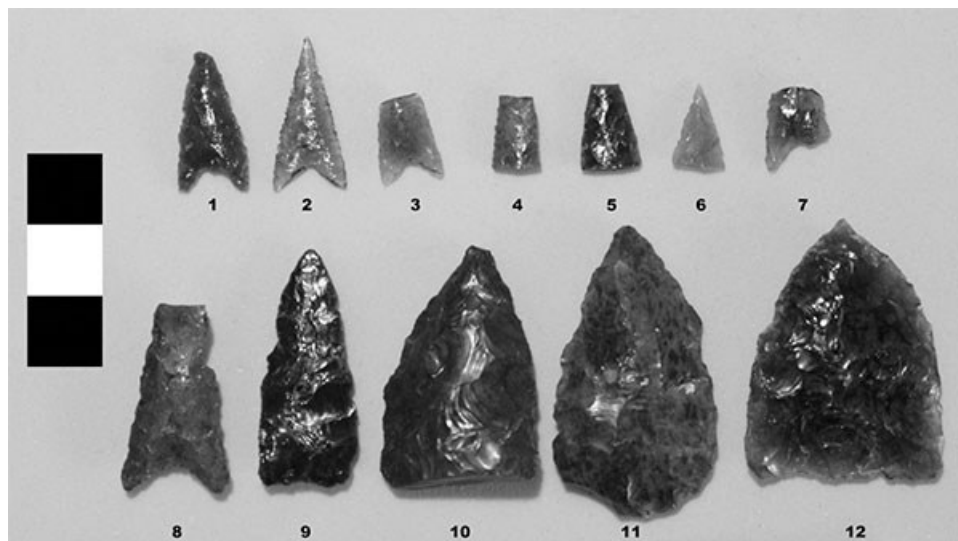


Figura 4. Puntas de proyectil de obsidiana [10].

La estructura interna de las obsidianas consiste en una matriz vítrea con inclusiones cristalinas cuya composición, tamaño, forma y número cambian de una obsidiana a otra, dependiendo de la fuente, ya que las variaciones en la composición química del magma y las condiciones de enfriamiento pueden dar origen a un rango diverso de materiales vítreos, algunos de los cuales tienen altos niveles de inclusiones cristalinas. Entre estos se tiene los llamados piedra pómez (pumice) y piedra pez (pichstone).



Figura 5. Fotografía de una obsidiana geológica a partir de la cual son elaboradas piezas arqueológicas [11].

Las obsidianas aquí llamadas geológicas, (figura 5) se producen cuando la lava expulsada por un volcán se enfría rápidamente, generando un mínimo crecimiento de cristales. Esta se encuentra comúnmente dentro de los márgenes

de los flujos de lava riolítica conocidos como los flujos de obsidiana. La composición química (tabla 1) induce una alta viscosidad y grado de polimerización de la lava. La inhibición de la difusión atómica a través de esta lava altamente viscosa y polimerizada explica la falta de crecimiento de cristales.

La composición química general de obsidiana no se discute, aunque hay un cierto debate sobre qué constituye exactamente una obsidiana. La forma más común de distinguir obsidiana riolítica de otros vasos naturales es por la cantidad de dióxido de silicio (SiO_2) presente en el vidrio. Aunque al menos una fuente de obsidiana se identificó con un contenido de silicio del 80 % o superior, obsidiana se considera más en general, a tener un contenido de silicio del 70 % a 77 % [12].

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN PROMEDIO
SiO_2	74 %
Al_2O_3	13 %
Na_2O	4 %
K_2O	4 %
CaO	0.5-1.5 %
Agua	~ 1-4 %
Óxidos del Fe	≥ 0.5 %

Tabla 1. Elementos comunes presentes en las obsidianas [13].

Una de las más importantes características físicas de las obsidianas es que presentan un tipo de fractura conocido como concoidal. Esto significa que al ser quebrado el material, la fractura no sigue ningún plano natural de separación y por lo tanto el resultado de la fractura es una superficie curva. Esta característica era clave en las culturas de la etapa lítica [14] (edad de piedra) debido a que eran ideales para ser usadas como materia prima en la manufactura de láminas cortantes como puntas de flecha, cuchillos y puntas de lanza, así como también al pulirlas se utilizaban como espejos y ornamentos.

Dado que los materiales de tipo vítreo son termodinámicamente más inestables que materiales cristalizados, si éstos disponen de una suficiente cantidad de energía, los átomos en la estructura vítrea son capaces de reorganizarse en una configuración cristalina. Por este motivo, y estando ubicadas las obsidianas en lugares cercanos a fuentes de alta energía como las zonas volcánicas, el proceso de recristalización es frecuente en las obsidianas y por lo tanto el tiempo de vida geológico de este material es corto, encontrándose pocas fuentes de obsidianas óptimas para ser usadas como materia prima con una edad mayor a 10 millones de años. Esta limitación en el tiempo, es en realidad de utilidad ya que conduce a que se reduzcan el número de posibles fuentes geológicas de materia prima usadas por culturas antiguas y es un buen indicador para la localización de éstas [13].

4. ASPECTOS TEÓRICOS

4.1 Técnicas de análisis de procedencia aplicadas a obsidianas.

Algunas de las técnicas utilizadas para la caracterización de obsidianas y en sí para la procedencia de materiales arqueológicos son la emisión de rayos X por inducción de partículas (PIXE), el análisis por activación neutrónica (AAN), la fluorescencia de rayos X (a la que le dedicaremos un capítulo completo por ser la usada en este trabajo), las espectroscopías de absorción atómica, la resonancia paramagnética electrónica (EPR), entre otras.

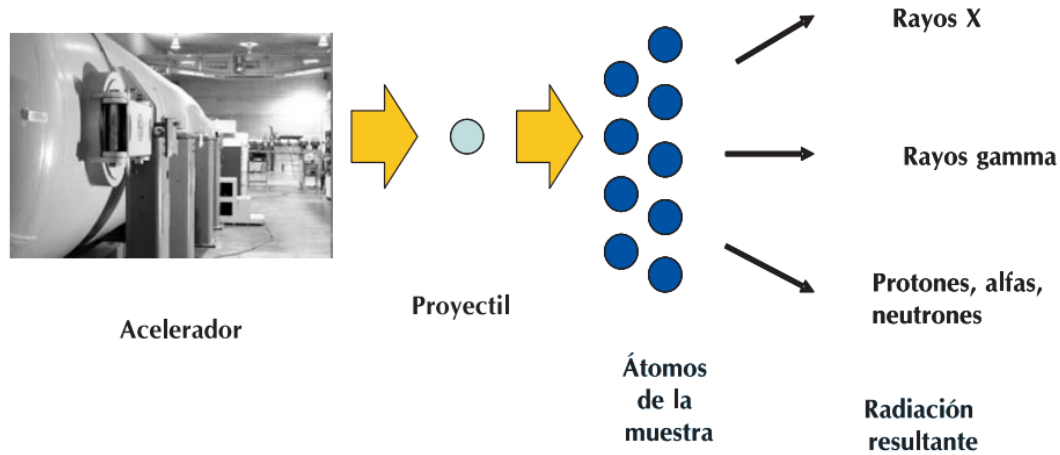


Figura 6. Esquema de la técnica de emisión de rayos X por inducción de partículas (PIXE).

La técnica PIXE (figura 6) consiste en hacer incidir un haz de protones, proveniente de un acelerador, sobre los átomos de una muestra; esta interacción

causa que los átomos de la pieza en estudio emitan las radiaciones características que sirven como una «huella digital» de los elementos que componen la muestra [15].

El análisis por activación neutrónica (AAN) es parecido al anterior, pero esta vez la muestra es irradiada con neutrones térmicos para determinar la composición de sus elementos. Los neutrones por lo general son producidos en un reactor nuclear de in **Protones** . El AAN es una técnica analítica muy sensible y útil para realizar un análisis multielemental tanto cualitativo como cuantitativo en cantidades grandes o pequeñas, aun cuando estas últimas sean unos pocos elementos que se encuentren a nivel de trazas (del orden de partículas por billón o menores), en muestras de casi todos los campos de interés científico y técnico. En consecuencia, el AAN ofrece sensibilidades que son superiores a los alcanzados por otros métodos [16].

La técnica de espectrometría de absorción atómica se realiza para evaluar la concentración de un determinado elemento en una muestra. Se basa en gran medida en la ley de Beer-Lambert (enunciada por Pierre Bouguer y también atribuida a Johann Heinrich Lambert), la cual establece que la intensidad de la radiación electromagnética transmitida a través de una muestra disminuye en forma exponencial (ecuación 1), en función del espesor de la muestra y la concentración molar; esto es:

$$I = I_0 e^{-kl} \quad (1)$$

4.1.1 Fluorescencia de rayos X dispersiva en energía (EDXRF)

La fluorescencia de rayos X dispersiva en Energía (EDXRF) es una técnica analítica que permite la identificación de elementos químicos presentes en muestras. Es frecuentemente usada en obras de arte donde la integridad de la muestra es un requerimiento básico de la medida. La simplicidad de la técnica, que no requiere una preparación previa de la muestra, y la utilización de instrumentación portátil, que permite realizar análisis “in situ”, hacen de la EDXRF una potente técnica para analizar objetos de interés histórico y cultural, ya que es no destructiva. La información obtenida de los análisis mediante EDXRF es, en la mayoría de los casos, suficiente para orientar “in situ” los trabajos de restauración y conservación [17].

El tubo de rayos-X genera el haz primario que irradia la muestra y excita la radiación de fluorescencia en modo continuo, cubriendo un amplio intervalo espectral con altos voltajes e intensidades de corriente controlables con pequeños incrementos; todo en el rango de operación que oscila entre 1 y 50 kV y entre 10 y 1000 μ A. Esto permite excitar todos los elementos presentes en la muestra (desde el silicio al uranio). Se trata de tubos compactos de baja potencia, con blindaje de seguridad y reducidas dimensiones que permiten integrarlos en sistemas portátiles y que ofrecen las máximas garantías de seguridad durante la operación [18].

Las ventajas del análisis de rayos X a las muestras arqueológicas incluye entre otras: que es no destructivo, requiere preparación mínima, muchas muestras pueden ser examinadas con poco o ningún pre-tratamiento [19]. Incluyendo casi todos los artefactos de obsidiana, los instrumentos modernos se ejecutan bajo control por ordenador, con un software eficaz para manejar configuración de medición y cálculo de los resultados.

5. FLUORESCENCIA DE RAYOS X (XRF)

Los rayos X fueron descubiertos por primera vez por el físico alemán Wilhelm Roentgen K. (1845-1923) por lo que ganó el Premio Nobel en 1901. A pesar de que los rayos X se habían utilizado para el análisis elemental comercial desde la década de 1950, la espectroscopia de rayos X es mucho más antigua; se remonta a 1909 cuando Charles G. Barkla había encontrado una conexión entre los rayos X que irradia una muestra y el peso atómico de la misma [20].

Cuando los rayos X o una partícula acelerada, con suficiente energía, colisiona con un átomo, su energía puede ser absorbida y los electrones de las capas internas desplazados hacia fuera (figura 7), llegando incluso a provocar su ionización o expulsión del átomo.

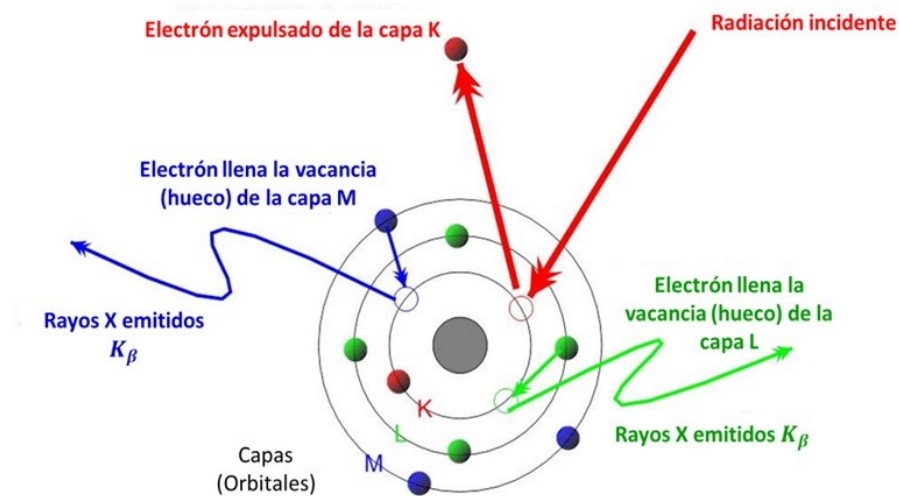


Figura 7. Principio básico de la XRF [21].

La radiación interactúa en un volumen de incidencia, definido para la muestra, hasta una profundidad que varía dependiendo del número atómico de la muestra y la energía del haz de electrones incidente (figura 8).

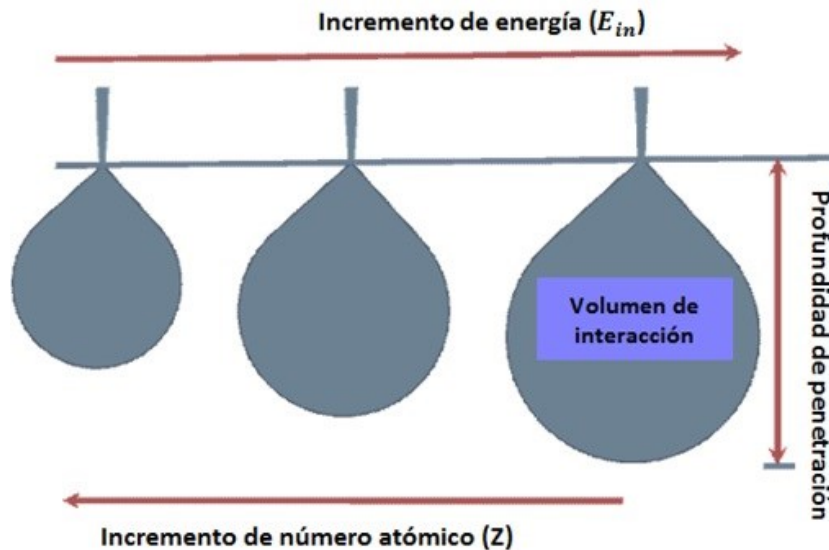


Figura 8. Relación funcional entre el volumen de interacción, la energía incidente por haz de electrones y el número atómico de la muestra [22].

Esta región conocida como el volumen de interacción es una función de la energía de haz de electrones E_{in} y el número atómico de la muestra (Z). La mayor parte de los electrones incidentes primarios penetran profundamente en un espécimen de bajo número atómico y son absorbidos. Como resultado de la interacción del haz de electrones incidente primario con los electrones de los átomos presentes en la muestra, se producen electrones secundarios. El electrón incidente cede algo de su energía a un electrón en un estado energético dado, de la muestra, lo que causa una pérdida de energía y el cambio de dirección en el

electrón incidente y ganancia de energía de los electrones en la muestra. Estos segundos electrones, llamados electrones secundarios, poseen energía mucho menor que la de los electrones primarios (por convención, todos los electrones que emergen del material irradiado con energía menor que 50eV son tenidos en cuenta como secundarios), por consiguiente sólo pueden provenir de capas superficiales del material estudiado, tal como se observa en la figura 9 [23].

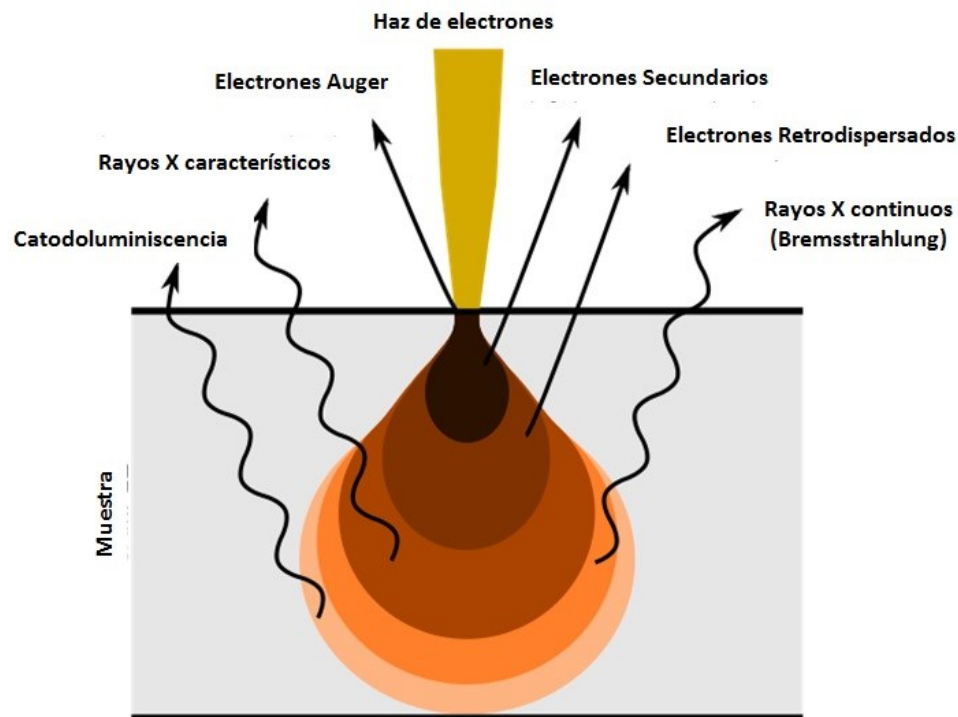


Figura 9. Señales generadas como resultado de las interacciones de la energía incidente con la muestra [24].

Para los materiales de alto Z, una dispersión significativa se produce cerca de la superficie y, por lo tanto, una gran fracción de electrones primarios incidente son electrones retrodispersados, que son esencialmente electrones incidentes primarios que dan marcha atrás, debido a la gran ángulo de dispersión elástica y

el gran número de eventos de dispersión (figura 9). Como resultado, los elementos de mayor número atómico aparecen más brillantes que los elementos con un número atómico más bajo [23].

Después de que se produce un electrón secundario. Los electrones incidentes expulsan los electrones de una de las capas internas durante el proceso de electrones secundarios y crean una vacante. Este hueco es cubierto por un electrón en la capa superior exterior. La diferencia de energía de este proceso, se transfiere a un tercer electrón exterior (figura 9), que es llamado electrón *Auger* [23].

Los rayos X continuos son el resultado de las colisiones entre los electrones del haz y los átomos de la muestra. En cada colisión, el electrón se desacelera y se produce un fotón de energía de rayos X. Esta radiación continua se llama también radiación blanca o Bremsstrahlung (que significa radiación que proviene de la desaceleración por partículas) [25].

Cuando un electrón de la capa inmediata, más externa a la del desplazado, cae para ocupar el hueco producido en la capa interna, cede su energía en forma de radiación electromagnética y su frecuencia cae en la zona de RAYOS X del espectro electromagnético, siendo característica y específica para cada átomo (Rayos X característicos, figura 9) [26].

Para generar lo que se llama fluorescencia de rayos X, se debe tener una fuente de emisión de rayos X, los cuales son denominados primarios, en el caso de XRF. Estos rayos X generalmente son generados a partir de tubos cuyo cátodo

es un filamento de tungsteno (wolframio) calentado de tal forma que se generan electrones que son acelerados hacia el ánodo, produciéndose así la emisión de rayos X. Este ánodo, puede estar fabricado con metales tales como wolframio (W), molibdeno (Mo), cobre (Cu), cromo (Cr), plata (Ag), níquel (Ni), cobalto (Co) o hierro (Fe) o como en el caso de este trabajo rodio (Rh), dependiendo del intervalo de longitud de onda requerido (para nuestro caso el valor de longitud de onda del rodio fue: $\lambda_{Rh} = 1604.45 \text{ \AA}$). Cuando los rayos X interactúan con la muestra se pueden dar dos procesos diferentes: dispersión o absorción. En el caso de la dispersión se pueden ver los dos tipos de dispersión: elástica (o dispersión Rayleigh) e inelástica (dispersión Compton), y sus contribuciones van a ser observables en el espectro resultante. Para el caso de la absorción del rayo primario, se genera un hueco en los niveles atómicos cercanos al núcleo debido a la emisión de un fotoelectrón; el proceso se puede describir bajo el siguiente esquema:



donde:

A corresponde a la energía del estado fundamental

$h\nu_1$, es la energía incidente, ν_1 es la frecuencia y h es la constante de Planck ($h = 2\pi\hbar$), con $\hbar = 1.054573 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ [27]

A^+ es la energía del estado electrónico excitado

e^- es el electrón excitado.

Una vez ocurre esto, un electrón ubicado en un orbital superior decae al nivel donde se tiene el hueco, emitiendo un fotón en la frecuencia de los rayos X (llamados rayos X secundarios), esto se representa bajo el esquema:

$$A^+ \rightarrow A^+ + h\nu_2 \quad (9)$$

donde:

A^+ es la energía del estado electrónico excitado

$h\nu_2$ es la energía del fotón emitido, ν_2 es la frecuencia del fotón y h es la constante de Planck

con $\nu_1 > \nu_2$.

Diferentes tipos de espectroscopios usan el principio de XRF. Estos básicamente difieren en el método de detección. Así, tenemos: espectroscopios de XRF dispersivos en energía (EDXRF) y los dispersivos en longitud de onda (WDXRF).

6. OBJETIVOS

6.1 Objetivo general.

- Aplicar los conocimientos adquiridos sobre fluorescencia de rayos X en la evaluación de la procedencia geológica de obsidias arqueológicas halladas en la región de San Agustín, Huila.

6.2 Objetivos específicos.

- Aprender sobre los principios físicos involucrados en la fluorescencia de rayos X.
- Determinar la composición química elemental de obsidias, geológicas y arqueológicas, con el fin de establecer las posibles fuentes geológicas de las muestras arqueológicas halladas en la región de San Agustín, Huila.

7. ASPECTOS EXPERIMENTALES

7.1 Metodología.

- i. Se estudiaron artículos y textos que explicaron los principios físicos de la fluorescencia de rayos X, así como sus aplicaciones, particularmente en muestras arqueológicas.

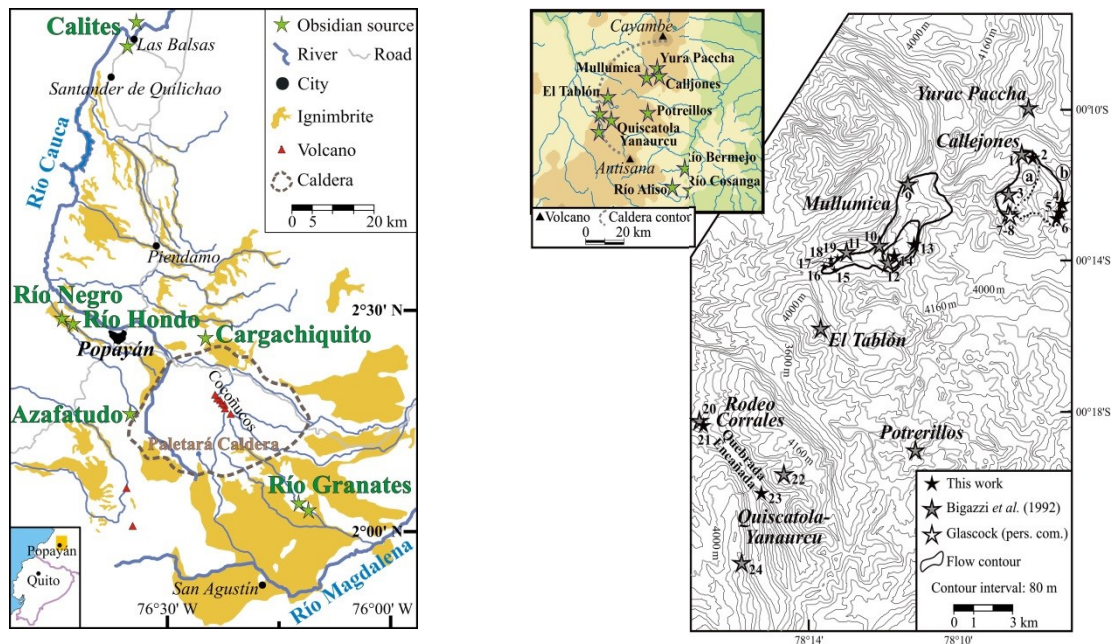


Figura 10. Mapa esquemático de la caldera del Paletará, Colombia (izquierda) y ubicación de Mullumica, sierra de Guamaní, Ecuador (derecha) [28].

- ii. Se clasificaron las muestras de origen geológico y las de origen arqueológico. Para las primeras se buscaron obsidias de las fuentes denominadas Mullumica (en Ecuador) Río Negro, Río Hondo, Azafatudo y Cargachiquito (figura 10). Para las últimas se hizo necesario el suministro, por parte de los arqueólogos autorizados, de las muestras. Este trabajo

fue realizado por John Escobar, como parte de su trabajo de tesis de maestría (aún sin concluir).

- iii. Se realizó un análisis previo de las muestras geológicas y arqueológicas por Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), en un microscopio de barrido electrónico por la técnica SEM (Scanning Electron Microscope), para sondear la composición química inicial de las obsidianas.
- iv. Se analizaron en el laboratorio de Fluorescencia de Rayos X de la Universidad Nacional De Colombia, las muestras geológicas y arqueológicas, para obtener las composiciones químicas de las obsidianas.
- v. Se hizo la comparación mediante gráficos en tres dimensiones de elementos presentes en las muestras, tanto para las muestras geológicas como para las arqueológicas.

7.2 A. Clasificación de las muestras Arqueológicas.

Para la clasificación de las muestras arqueológicas se utilizó la información de la base de datos del Programa de Arqueología Regional en el Alto Magdalena PARAM y del Proyecto Arqueológico Mesitas PAM.

El área fue estudiada mediante 300 pozos de 1 metro cuadrado, espaciados a 30 m, con un área total aproximada de 3 km². En el estudio se encontró que el 10,33 % de los pozos (31 en total) tenían elementos de obsidiana entre lascas primarias, lascas secundarias, desechos, algunos pequeños núcleos y muy pocas lascas retocadas. Fundamentando la escogencia de las mismas en su tamaño, se eligieron de los 284 ejemplares iniciales, un total de 233 muestras.

En el muestreo se seleccionaron en primer lugar todos los niveles estratigráficos que tenían una mayoría porcentual de material cerámico de un periodo determinado (Formativo Temprano, Formativo Medio, Formativo Tardío, Clásico Regional y Formativo Reciente) usando la información de la base de datos de los proyectos PARAM y PAM. Posterior a esto, el muestreo se realizó escogiendo elementos que representaran aproximadamente el 10% del total de obsidianas por periodo cronológico, es decir, un total de 29 elementos a analizar, que corresponden al 12,44% del total de obsidianas disponibles para el estudio.

De acuerdo a la identificación de las muestras usadas en los proyectos PAM y PARAM, se hizo una clasificación de las muestras (ver tabla 2) donde:

- ME: hace referencia a Mesitas, el lugar donde se desarrolló el proyecto.
- El código numérico está asociado al número del pozo en donde fue hallada la muestra bajo estudio.
- La letra final hace referencia al nivel estratigráfico en donde fue hallada la muestra, en donde “A” representa el nivel más próximo a la superficie y, a medida que se avanza en el alfabeto aumenta la profundidad del nivel

estratigráfico (donde las profundidades son 1 m, 2 m, 3 m y 4 m, para A, B, C y D respectivamente).

Por ejemplo, ME 108D significa que la muestra fue encontrada en mesitas, en el pozo 108 a una profundidad (D) de cuatro metros (ver tabla 2).

La nomenclatura anterior fue realizada por Jhon Jaiver Escobar como parte de su tesis de maestría en la Universidad Nacional de Colombia, aún sin finalizar, dentro del grupo de Física Aplicada

Las muestras pertenecen a tres períodos:

- El Periodo Formativo (1000 a.C - 1 d.C) que se divide en: (F1) Formativo temprano (1000 a.C – 600 a.C), (F2), Formativo medio (600 a.C – 300 a.C) y (F3) y Formativo tardío (300 a.C – 1 d.C).
- Clásico Regional (1-900 d.C.)
- Reciente (900-1530 d.C.)

Otras muestras arqueológicas fueron estudiadas. Ellas provienen de sitios cercanos a San Agustín como Morelia, Pitalito, Quinchana y Saladoblanco.

Periodo	Identificación	Masa (mg)	Color aparente	Tipo de elemento
Formativo Temprano (F1)	ME 108 D	2343,92	Negro con bandas rojas-café	Lasca usada
	ME 112 D	601,18	Negro con bandas transparentes	Lasca usada
	ME 145 D	1173,88	Negro con bandas transparentes	Lasca usada
	ME 165 E	304,58	Negro con bandas transparentes	Lasca
	ME 174 E – 01	1578,26	Negro	Lasca
	ME 206 D	325,62	Negro con bandas transparentes	Lasca
Formativo Medio (F2)	ME 083 I	421,38	Café	Lasca usada
	ME 091 D	1205,94	Negro con bandas rojas – café	Lasca
	ME 115 D	596,02	Negro con bandas rojas – café	Lasca
	ME 116 I	4648,24	Negro con bandas transparentes	Lasca
	ME 164 H	1942,92	Negro con bandas transparentes	Núcleo
	ME 262 D – 01	709,76	Negro con bandas transparentes	No determinado
Formativo Tardío (F3)	ME 018 I – 01	778,68	Negro con bandas transparentes	Lasca
	ME 018 I – 02	1239,32	Negro con bandas roja – café	Lasca
	ME 066 B	841,02	Negro con bandas transparentes	No determinado
	ME 130 B -01	1985,14	Negro	Lasca
	ME 131 B	1887,3	Negro con bandas roja – café	Núcleo
	ME 294 A	820,68	Negro con bandas transparentes	Lasca usada
Clásico Regional (CR)	ME 001 B – 01	2264,34	Negro con bandas transparentes	Lasca
	ME 001 B – 02	572,16	Negro con bandas transparentes	Lasca
	ME 014 D	2374,28	Negro con bandas transparentes	No determinado
	ME 095 A	2641,42	Negro con bandas transparentes	Lasca usada
	ME 101 C	740,84	Negro con bandas transparentes	Lasca
Reciente (REC)	ME 053 C	638,58	Negro con bandas transparentes	Lasca
	ME 184 B - 01	1186,2	Negro	Lasca
	ME 203 A	1657,38	Negro con bandas transparentes	Lasca
	ME 213 A	1256,72	Negro	No determinado
	ME 262 A	2692,52	Negro	Raspador
	ME 265 A	1969,54	Negro con bandas roja – café	No determinado

Tabla 2. Clasificación de las muestras arqueológicas.

7.2 B. Muestras Geológicas.

Las muestras geológicas aquí analizadas fueron tomadas de las regiones llamadas Rio negro sitio 1 y 2 (RNS1 y RNS2 respectivamente), Rio Hondo, Mullumica (ubicada en Ecuador), Cargachiquito y Azafatudo (figura 10).

7.3 Preparación de las muestras y análisis por EDX.

El análisis por Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) fue realizado en el laboratorio de microscopía electrónica de barrido de la Universidad Nacional de Colombia, en el laboratorio 130 del edificio 404 de la Ciudad Universitaria en Bogotá, Colombia.



Figura 11. Microscopio Tescan Vega 3 SB.

El Microscopio Tescan Vega 3 SB (figura 11), equipado con un filamento de tungsteno trabaja a voltajes de aceleración de los electrones desde 200 V hasta 30 kV y puede obtener vacíos desde los 0,009 Pa hasta los 2000 Pa (pascal). Posee tres detectores: electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE), para observación de imágenes, y de espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDX) para análisis elemental. Alcanza una resolución en la imagen de 3 nm.

Las muestras deben estar limpias de grasas, para evitar contaminación superficial por hidrocarburos, ya que el craqueo de las mismas puede producir carbono en la superficie [29]. Para esto las muestras analizadas se sumergieron en una solución de hipoclorito de sodio (NaClO) al 3 % durante 24 horas (figura 12). Acto seguido y sacadas de la solución, se hizo la inmersión total en agua desmineralizada durante una hora, para finalmente eliminar el exceso de humedad en un horno de secado YAMATO DX302 durante una hora a 60°C. Este protocolo fue realizado con el fin de obtener el nivel de desinfección adecuado para el análisis.



Figura 12. Limpieza de las muestras en estudio.

7.4 Preparación de las muestras y análisis por XRF.

Si bien el método puede ser no destructivo, por limitaciones instrumentales y para el análisis de cualquier muestra, estas deben poder entrar en un cilindro de 5 cm de diámetro y 4 cm de altura máxima. Por lo anterior es que las muestras, al poseer un tamaño de partícula demasiado gruesa, se redujeron manualmente con un mortero de ágata (figura 13), donde después se pasaron por un tamiz malla 100 μm .

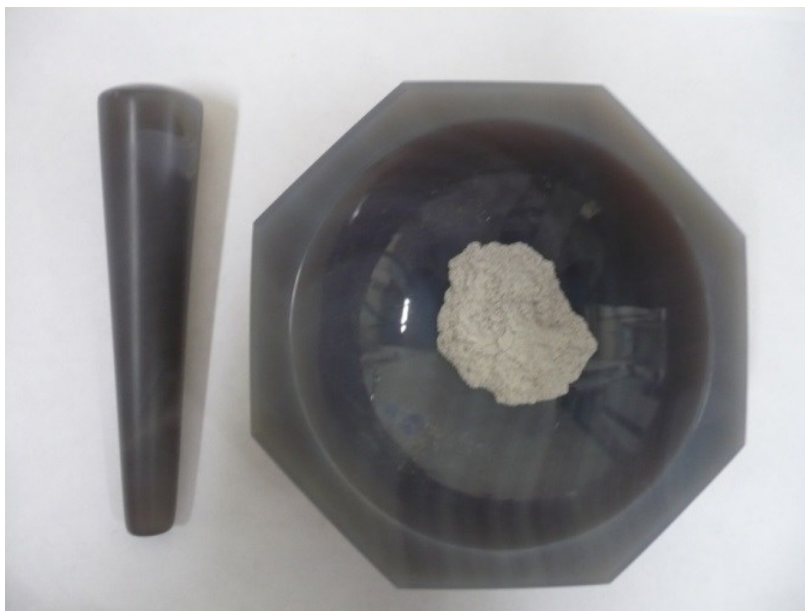


Figura 13. Pulverización de muestras con un mortero de ágata.

Estas muestras ya en polvo fueron secadas a 105°C por un periodo de 12 horas. Posteriormente fueron depositadas directamente en un porta-muestras de 36 mm de diámetro, con película de Proleno de la marca Chemplex. El análisis semicuantitativo se realizó en la aplicación semicuantitativa SEMIQ-LIQ-2007, haciendo 11 barridos, con el fin de detectar todos los elementos presentes en la muestra, excluyendo hidrógeno (H) , carbono (C), litio (Li), berilio (Be), boro (B), nitrógeno (N), oxígeno (O) y los elementos transuránicos.



Figura 14. Espectrómetro de fluorescencia de rayos X.

Posteriormente, el análisis por fluorescencia de rayos X (XRF) se desarrolló en el laboratorio inter-facultades de fluorescencia de rayos X, de la Universidad Nacional de Colombia, donde se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, Magix Pro PW – 2440 Philips (figura 14) equipado con un tubo de Rodio, con una potencia máxima de 4 KW. Este equipo tiene una sensibilidad de 200 ppm (0.02 %) en la detección de elementos pesados metálicosⁱ.

ⁱ La estabilidad del equipo es controlada diariamente mediante la medición de una muestra patrón.

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 Resultados por Energy Dispersive X-ray (EDX)

Como ya se discutió en el capítulo 5, cuando electrones u otras partículas cargadas interactúan con la muestra, los electrones de capas internas son despedidos del átomo y electrones de capas superiores llenan la vacancia producida [30]. En cada una de esas transiciones hay una pérdida de energía que aparece como un fotón de rayos X característico (figura 15).

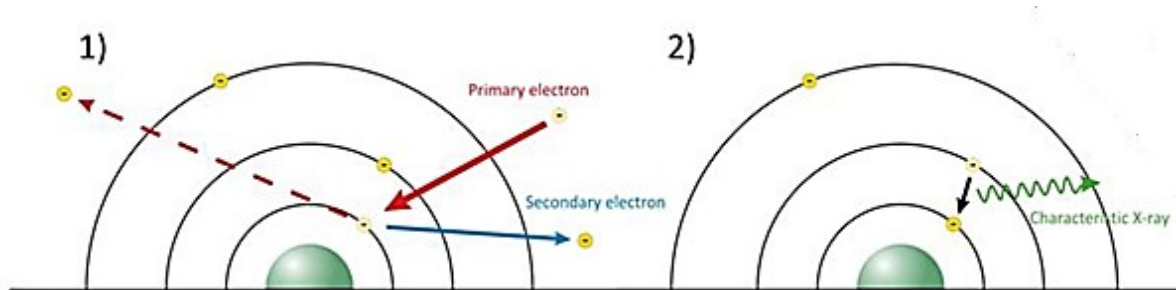


Figura 15. Señales emitidas desde diferentes partes del volumen de interacción [31].
 1) electrón secundario emitido por la interacción de la muestra con el electrón primario o "radiación primaria". 2) emisión de los rayos X característicos de los átomos de la muestra.

Es aquí donde se genera un espectro de líneas características que es una serie de líneas espectrales características del elemento emisor.

Basados en esto, se realizó el análisis por EDX de 38 muestras de obsidianas, entre geológicas y arqueológicas, obteniendo para cada una de las muestras el respectivo espectro de líneas características.

Por ejemplo para la muestra 165E del periodo formativo temprano (tabla 3), el espectro mostrado en la figura 16, deja ver la composición de la muestra discriminando cada elemento presente (potasio, oxígeno, hierro, sodio, magnesio, aluminio y silicio) en la misma de acuerdo a la energía emitida detectada.

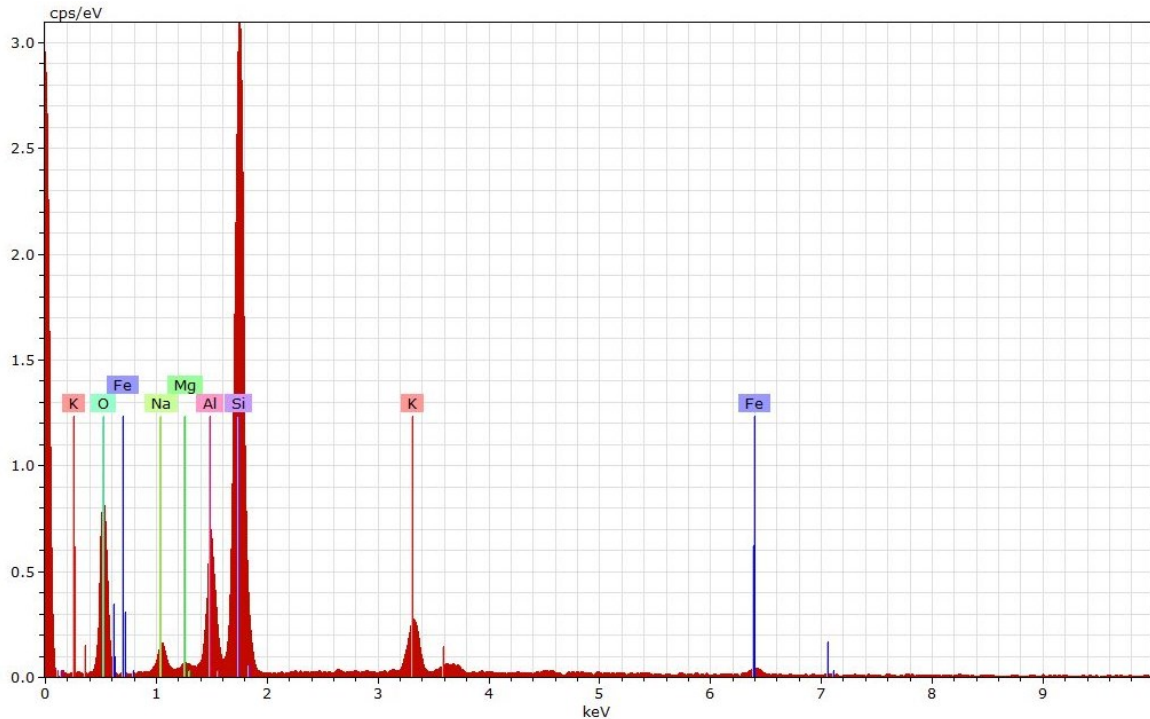


Figura 16. Espectro de la muestra 165E del periodo formativo temprano, obtenida por la técnica EDX en el SEM.

Si bien los valores aparentes mostrados del potasio (3,67), oxígeno (66,88), hierro (0,89), sodio (4,72), magnesio (1,00), aluminio (9,71) y silicio (44,04) son los evidenciados en la figura 14, los datos mostrados en las tablas 3, 4, 5 y 6 (con los cuales se hizo el análisis) son el porcentaje en peso normalizado de cada una de las muestras.

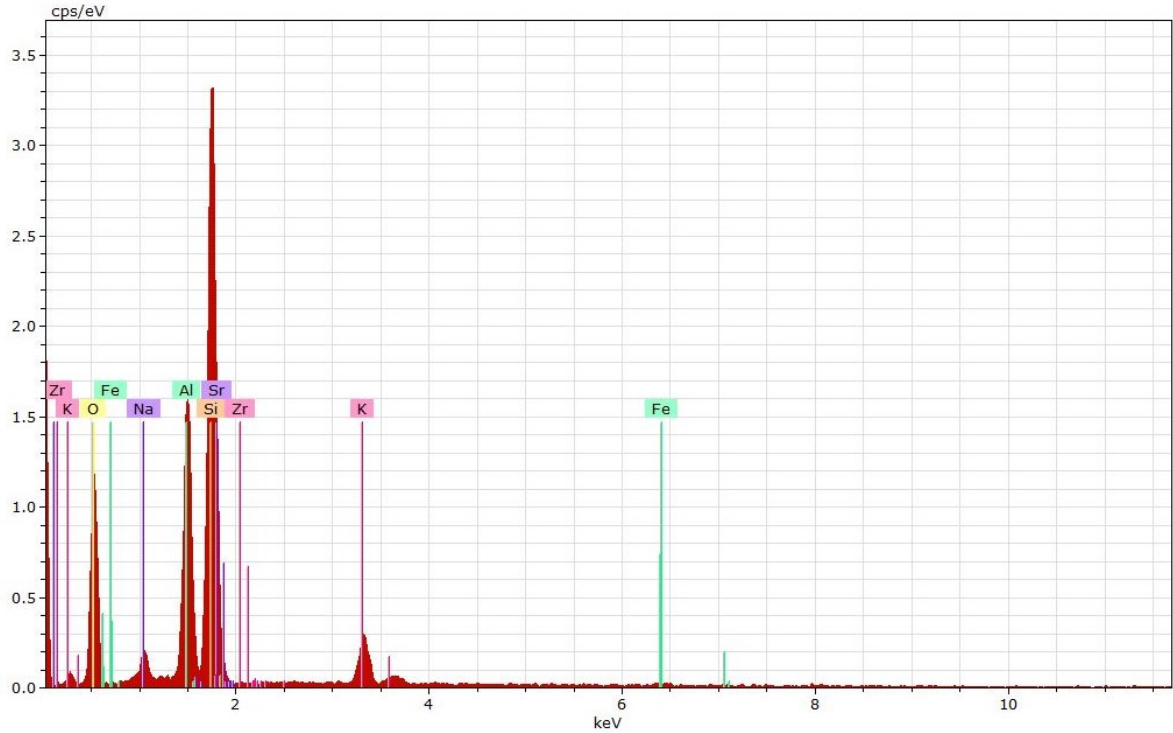


Figura 17. Espectro de la muestra perteneciente a Río Hondo, obtenida por la técnica EDX en el SEM.

Para citar otro ejemplo, en la muestra de Río Hondo mostrada en la figura 17, los valores mostrados del potasio (3,32), oxígeno (65,34), hierro (0,28), sodio (4,37), estroncio (0,14), aluminio (16,69) y silicio (35,71), cuya suma aritmética es 100% son los arrojador por la técnica EDX, sin embargo los datos mostrados en las tablas 3, 4, 5 y 6 son el porcentaje en peso normalizado de cada una de las muestras. Para todas y cada una de las muestras estudiadas se analizaron el silicio, el aluminio, el sodio y el potasio, que fueron los elementos comunes presentes en ellas.

PERIODO FORMATIVO TEMPRANO (F1)					
Muestra (ME) / ELEMENTO	Si (%)	Al (%)	Na (%)	K (%)	O (%)
108D	27,77	7,35	4,36	3,02	57,51
112D	29,33	8,35	3,05	2,48	52,04
145D	29,41	7,59	4,6	2,43	52,29
165E	33,64	7,42	3,61	2,81	51,08
174E	37,97	7,47	2,96	3,7	46,69
206D	26,82	6,58	4,39	2,24	57,42
PERIODO FORMATIVO MEDIO (F2)					
Muestra (ME) / ELEMENTO	Si (%)	Al (%)	Na (%)	K (%)	O (%)
083I	32,05	6,67	3,58	2,99	52,47
091D	35,53	7,34	3,36	3,6	49,59
115D	32,03	7,15	3,6	3,02	52,25
116I	26,57	7	4,3	2,41	59,14
164H	30,35	7,13	4,4	2,37	55,74
262D	27,88	7,5	4,48	2,08	57,52
PERIODO FORMATIVO TARDÍO (F3)					
Muestra (ME) / ELEMENTO	Si (%)	Al (%)	Na (%)	K (%)	O (%)
018I	20,38	6,75	5,87	1,99	61,86
066B	24,27	7,63	5,2	2,7	57,44
130B	24,61	7,83	5,14	2,53	59,22
131B	24,89	6,15	4,75	1,62	61,5
294A	20,05	7,02	5,71	1,83	62,05

Tabla 3. Resultados para las muestras arqueológicas del periodo formativo obtenidos en el SEM, análisis por EDX.

PERIODO CLÁSICO REGIONAL (CR)					
Muestra (ME) / ELEMENTO	Si (%)	Al (%)	Na (%)	K (%)	O (%)
001B	0	0	0	0	57,17
014D	0	0	0	0	53,4
095A	0	0	0	0	57,74
101C	29,25	6,79	4,33	2,53	56,18
009B	33,9	8,24	2,83	2,88	51,42
PERIODO FORMATIVO RECIENTE (REC)					
Muestra (ME) / ELEMENTO	Si (%)	Al (%)	Na (%)	K (%)	O (%)
053C	22,19	6,35	5,64	1,2	64,58
184B	32,44	7,16	3,22	3,4	53,16
203A	0	7,41	3,98	0	57,1
213A	35,19	7,05	2,64	4,55	49,24
262A	23,24	6,06	11,94	2,68	44,47
265A	31,08	7,77	3,01	3,31	55

Tabla 4. Resultados para las muestras arqueológicas de los periodos clásico regional y formativo reciente obtenidos en el SEM, análisis por EDX.

RIO NEGRO SITIO 1 (RNS1)					
RIO NEGRO SITIO 1 / ELEMENTO	Si (%)	Al (%)	Na (%)	K (%)	O (%)
1	31,33	7,28	3,35	3,36	53,54
2	34,6	7,36	3,29	3,34	51,41
3	28,22	7,94	7,93	2,97	47,12
4	21,87	16,97	1,67	0	57,71
5	26,67	6,59	4,67	1,96	57,95
RIO NEGRO SITIO 2 (RNS2)					
RIO NEGRO SITIO 2 / ELEMENTO	Si (%)	Al (%)	Na (%)	K (%)	O (%)
1	28,85	9,42	3,74	2,51	54,84
2	28,33	6,73	3,56	2,57	56,8
3	36,2	7,33	3,11	3,93	46,06
4	28,32	6,58	6,4	2,06	53,01
5	37,84	8,72	4,61	3,16	50,06

Tabla 5. Resultados para las muestras geológicas de los sitios Rio Negro Sitio 1 y Rio Negro Sitio 2 obtenidos en el SEM, análisis por EDX.

Muestra (ME) / ELEMENTO	Si (%)	Al (%)	Na (%)	K (%)	O (%)
AZAFATUDO	31,98	7,64	3,81	2,79	53,24
MULLUMICA	30,69	7,93	4,32	2,86	53,11
CARGACHIQUITO #1	30,51	6,89	4,2	2,59	55,78
CARGACHIQUITO #2	23,58	6,29	5,29	1,5	53,09
RIO HONDO	28,37	13,27	3,47	2,63	51,92

Tabla 6. Resultados para las muestras geológicas de los sitios Azafatudo, Mullumica, Cargachiquito y Rio Hondo obtenidos en el SEM, análisis por EDX.

El porcentaje de oxígeno en todas las muestra fue superior al 44% (> 44%), por lo que no fue útil para contrastar y buscar diferencias entre las muestras.

Sin embargo, el alto contenido de oxígeno combinado con silicio, aluminio, sodio, potasio y calcio indica una presencia de dióxidos de silicio (SiO₂), óxidos de aluminios (Al₂O₃), óxidos de sodio (Na₂O) y óxidos de potasio (K₂O) tal como lo muestra la tabla 1.

Posteriormente se graficaron todas las muestras haciendo cotejos entre dos de los elementos encontrados.

Comparando los resultados del análisis de las muestras, se observaron similitudes en el porcentaje en peso de las mismas. Como se puede observar, la concentración de silicio y potasio en las muestras 112D y 145D del periodo formativo temprano (tabla 3); aluminio y sodio en 091D y 115D del periodo formativo medio (tabla 3); silicio, aluminio, sodio y potasio en 066B y 130B del periodo formativo tardío (tabla 3); aluminio y sodio en 184B y 203A del periodo

formativo reciente (tabla 4) y silicio y aluminio de las muestras 2 y 4 de Rio Negro Sitio 2 (tabla 5), tan solo por indicar algunas comparaciones, son parecidas.

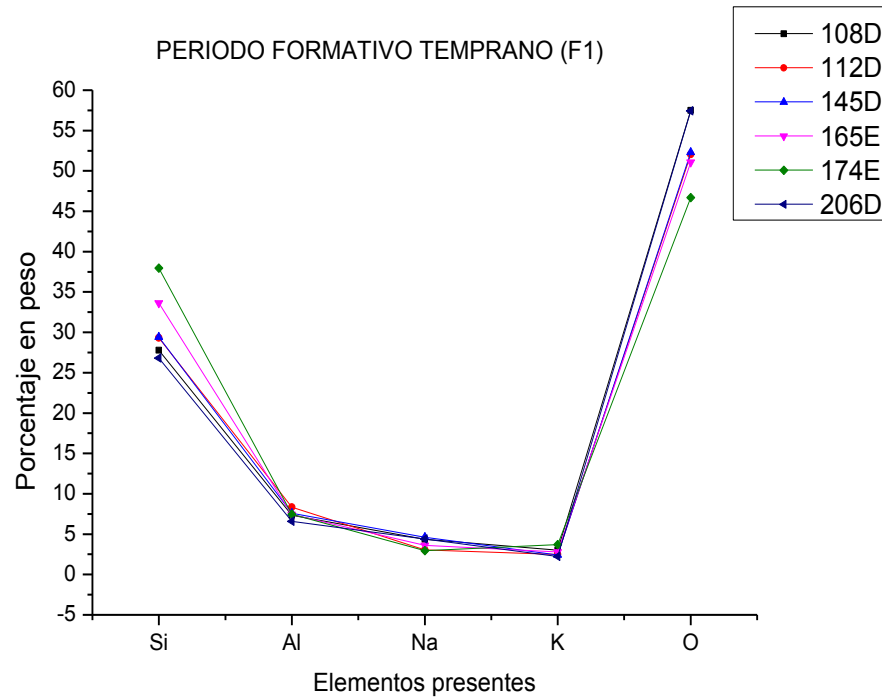


Figura 18. Concentraciones de silicio, aluminio, sodio, potasio y oxígeno en las muestras del periodo Formativo Temprano

Realizando una comparación de las muestras arqueológicas del periodo Formativo Temprano (figura 18), se puede evidenciar una similitud en la cantidad de aluminio y de potasio de las muestras, sin embargo este tipo de grafica no permite diferenciar con claridad las muestras.

Por lo anterior se procedió a relacionar las concentraciones de los elementos en pares, como en la figura 19, donde en las concentraciones de sodio (Na) y silicio (Si) de las muestras arqueológicas (F1, F2, F3, CR y REC) y geológicas (Azafatudo, Mullumica, Carchachiquito y Rio Hondo) se puede observar que las muestras pertenecientes al formativo tardío (F3, color verde en la figura) presentan concentraciones de silicio más bajas y concentraciones de sodio un poco más altas, que la mayoría de las muestras pertenecientes a otros períodos. De la tabla 3 es más notorio ver que para cuatro de las muestras pertenecientes al periodo Formativo Temprano (F1) (108D, 112D, 145D y 206D) las concentraciones de Na y Si son muy cercanos entre ellas, mientras que para las otras dos muestras de este período (165E y 174E), tienen valores diferentes de estos elementos a las anteriores pero concentraciones muy parecidas entre sí. Lo anterior podría deberse a que las muestras 108D, 112D, 145D y 206D pertenecen al mismo pozo estratigráfico y ello podría estar asociado a muestras con la misma fuente geológica, pero diferente a las muestras 165E y 174E (E).

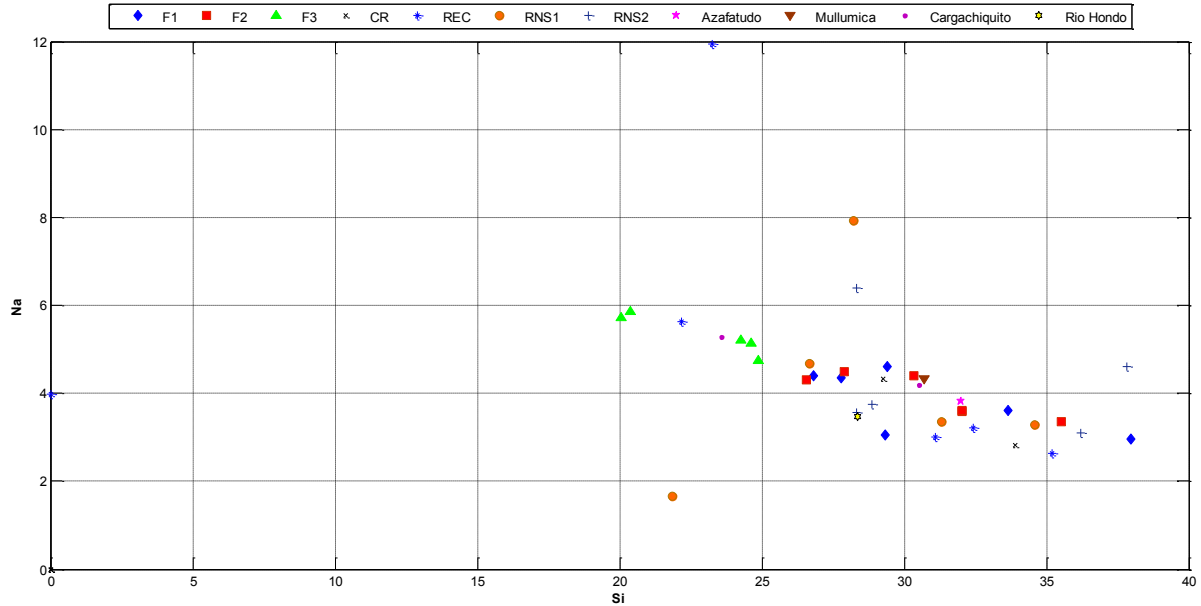


Figura 19. Concentraciones de sodio y silicio en las muestras arqueológicas y geológicas.

Para el periodo Formativo Medio (F2) donde la concentración de Na de las muestras 083I, 091D y 115D apenas difieren en un 0,24 %, ocurre lo mismo que las muestras arriba mencionadas. Es decir, estas tres muestras podrían provenir de la misma fuente geológica y las otras tres (116I, 164H y 262D) de una fuente distinta.

Cuando se hace el mismo análisis para las muestras geológicas (ejemplo las de Río Negro Sitio 1) se observa dispersión en las concentraciones de Na y Si. Por consiguiente, los datos obtenidos por esta técnica requieren de mayor precisión o en su defecto buscar otro tipo de correlaciones que ayuden a determinar en mejor forma la posible fuente geológica de nuestras muestras arqueológicas.

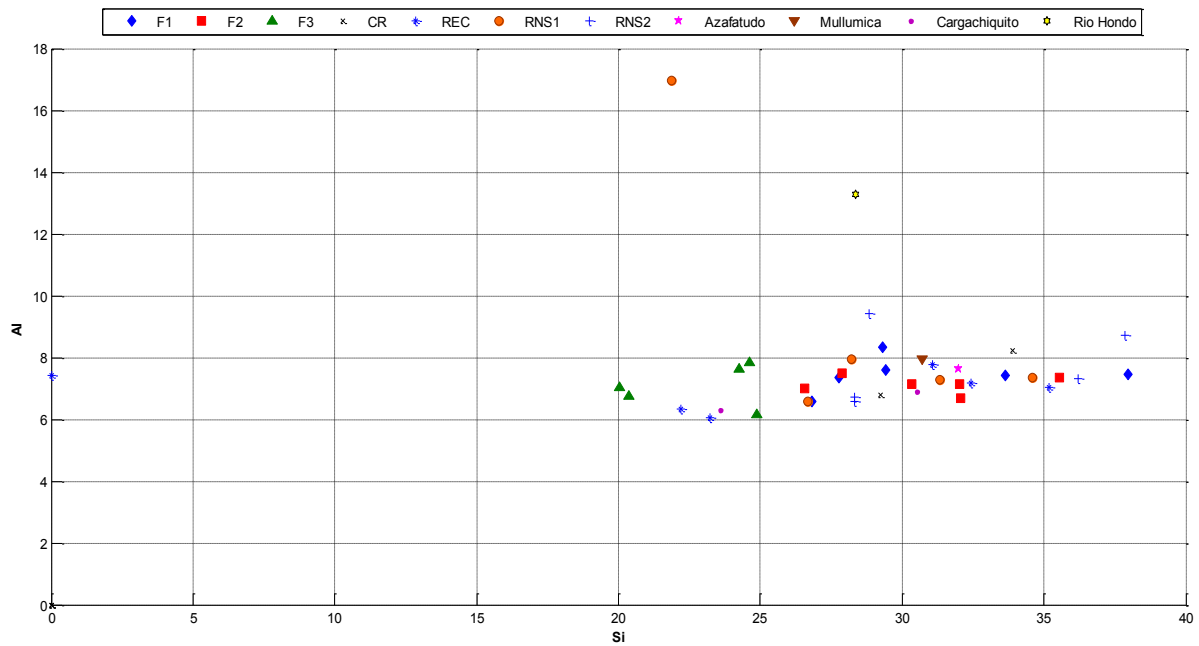


Figura 20. Concentraciones de aluminio y silicio en las muestras arqueológicas y geológicas.

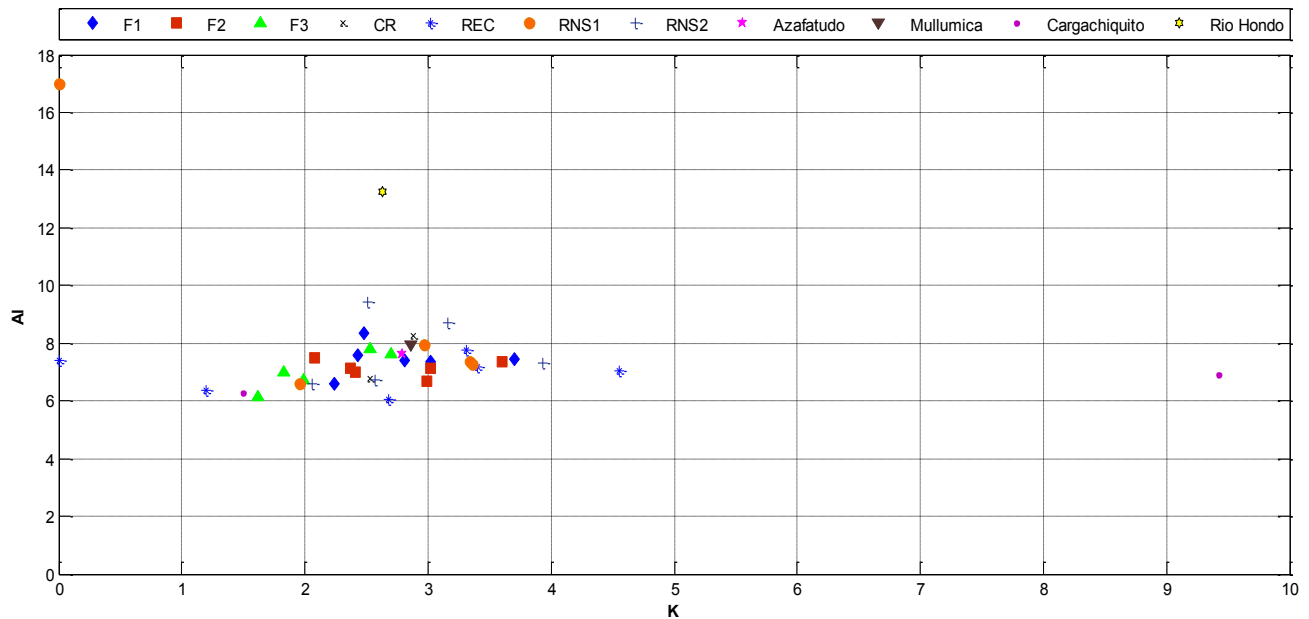


Figura 21. Concentraciones de aluminio y potasio en las muestras arqueológicas y geológicas.

Por simple inspección entre las concentraciones de Al-Si y Al-K mostradas en las figuras 20 y 21 respectivamente, se podría establecer una correspondencia entre todas las muestras arqueológicas y las muestras geológicas halladas en la zona denominada Río Negro Sitio 1 (RNS1), no obstante esto no permite dilucidar relaciones directas entre fuentes geológicas y muestras arqueológicas.

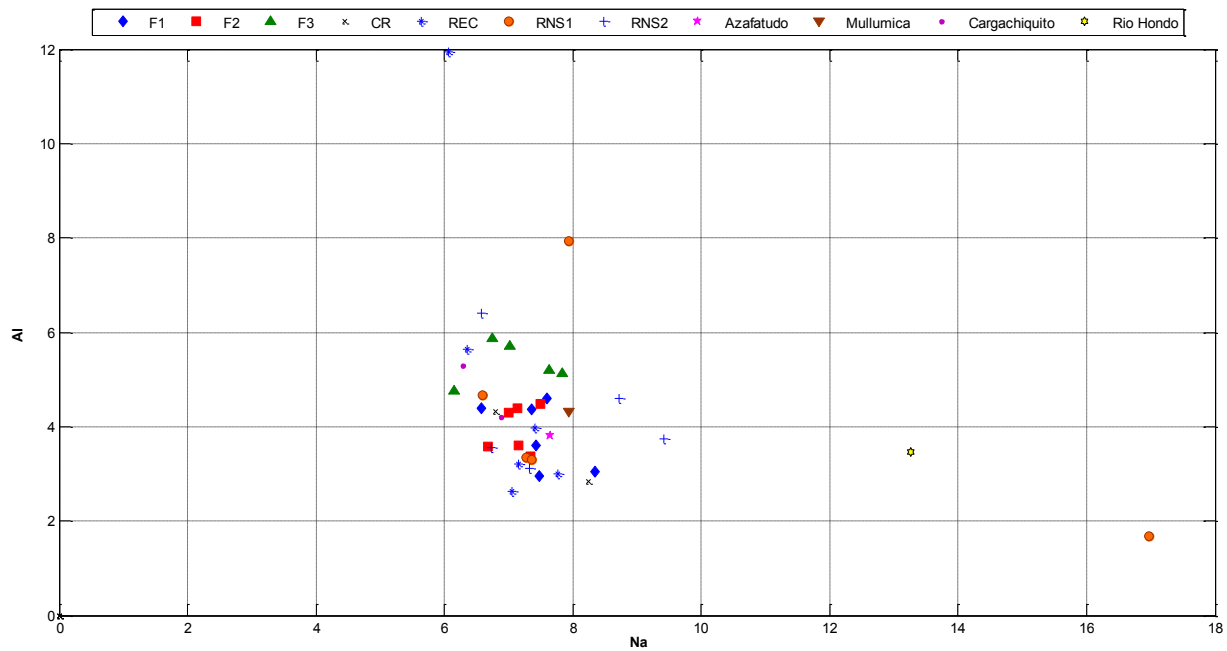


Figura 22. Concentraciones de aluminio y sodio en las muestras arqueológicas y geológicas.

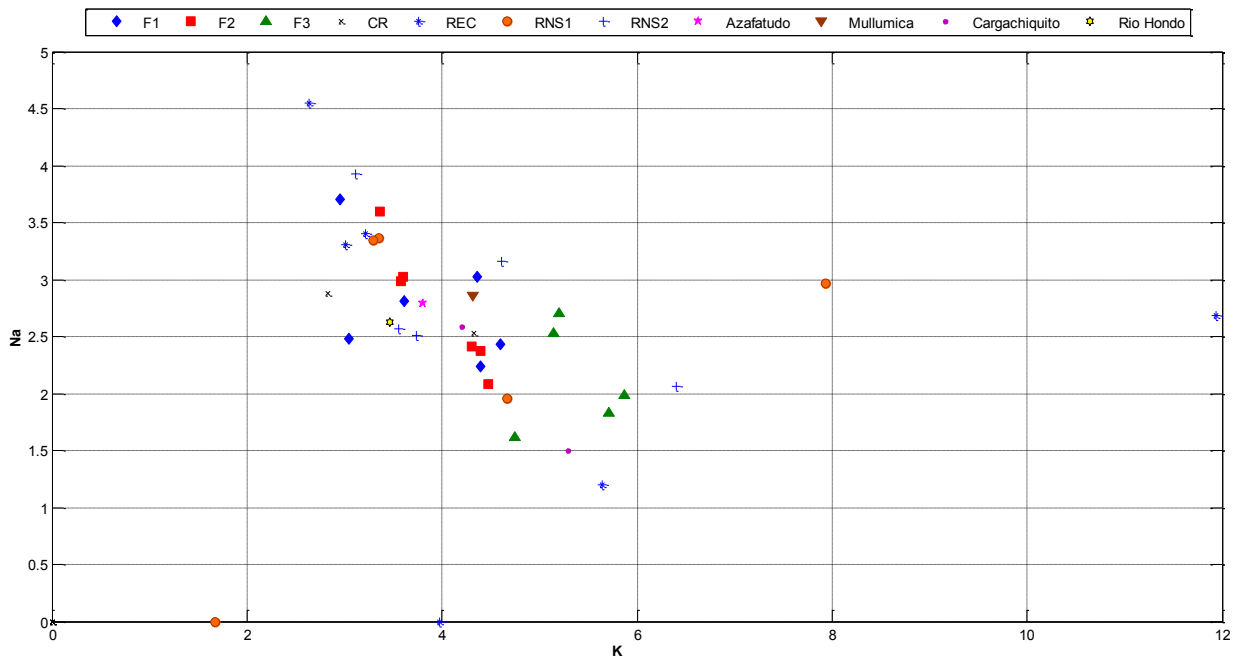


Figura 23. Concentraciones de sodio y potasio en las muestras arqueológicas y geológicas.

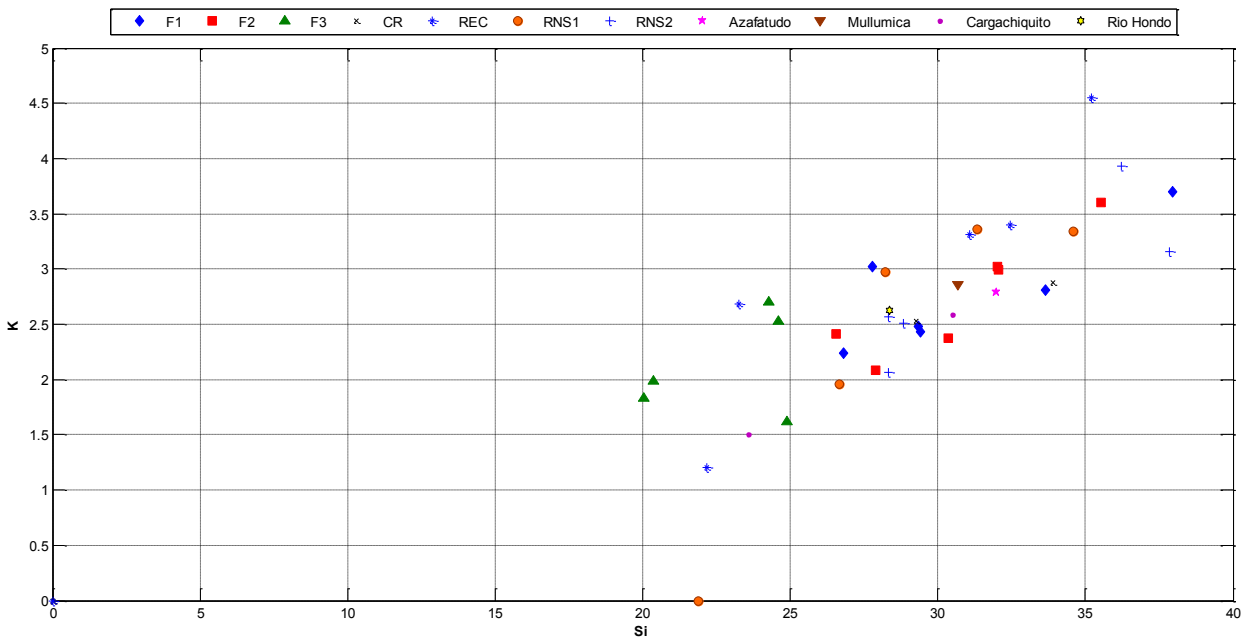


Figura 24. Concentraciones de potasio y silicio en las muestras arqueológicas y geológicas.

Las concentraciones de Al-Na, de Na-K y de K-Si mostradas en las figuras 22, 23 y 24 respectivamente, distantes de mostrar una relación entre muestras arqueológicas y sus fuentes geológicas, lo que permiten es corroborar que las concentraciones de estos elementos comunes están en el rango de valores encontrados para todas las obsidianas, relacionados en la tabla 1.

El análisis en el microscopio de barrido electrónico (SEM-EDX) confirmó el predominio de silicio (Si) en las muestras, seguido de aluminio (Al), sodio (Na) y potasio (K), como se puede observar en las tablas 3, 4, 5 y 6. También proporcionó el contenido de oxígeno (O) como una referencia de gran porcentaje en las muestras (más del 48 % en todas). Aunque no se graficó, la presencia predominante de oxígeno sugiere que la presencia de este elemento debe provenir de óxidos, como ya se mencionó anteriormente.

8.2 Resultados por XRF

Elemento / Compuesto	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Ba	P ₂ O ₅	TiO ₂	Sr	Rb
ME 108D	77,51	12,074	4,6	2,869	1,319	0,881	0,072	0,06	0,23	0,017	0,183	0,03	0,02
ME 145	77,3	12,082	4,69	2,979	1,249	0,917	0,086	0,07	0,21	0,023	0,214	0,02	0,02
ME 116I	77,4	12,088	4,85	2,878	1,196	0,813	0,098	0,09	0,19	0,019	0,185	0,03	0,02
ME 164H	77,5	12,101	4,71	2,858	1,212	0,872	0,088	0,07	0,19	0,026	0,167	0,03	0,02
ME 130B	77,69	12,086	4,69	2,844	1,212	0,812	0,062	0,07	0,15	0,016	0,174	0,01	0,01
ME 066B	77,59	12,057	4,7	2,816	1,22	0,821	0,088	0,07	0,21	0,019	0,202	0,02	0,02
ME 095A	77,51	12,255	4,38	2,967	1,239	0,863	0,092	0,07	0,18	0,02	0,188	0,03	0,02
ME 014D	77,24	12,225	4,61	2,971	1,253	0,89	0,063	0,12	0,19	0,024	0,188	0,03	0,02
ME 203 A	77,38	12,142	4,59	2,92	1,337	0,897	0,083	0,06	0,18	0,021	0,179	0,03	0,02
ME 053C	77,47	12,061	4,58	3,086	1,187	0,823	0,059	0,11	0,24	0,022	0,191	0,02	0,01
RIO NEGRO SITIO 1 #1	78,6	11,713	4,93	2,699	0,947	0,666	0,047	0,04	0,06	0,016	0,129	0,01	0,02
RIO NEGRO SITIO 1 #2	78,3	11,746	5,26	2,58	0,918	0,723	0,056	0,04	0,06	--*	0,124	0,01	0,02
RIO NEGRO SITIO 2 #1	78,92	11,242	4,97	2,729	0,895	0,78	0,066	0,05	0,06	--*	0,109	0,01	0,01
RIO NEGRO SITIO 2 #3	78,52	11,563	5,18	2,642	0,951	0,699	0,039	0,05	0,06	--*	0,126	0,01	0,01
CARGACHIQUITO #1	75,72	15,564	1,8	3,577	1,468	0,964	0,07	0,06	0,16	0,021	0,191	0,01	0,01
CARGACHIQUITO #2	76,67	13,478	2,25	3,938	1,469	1,314	0,054	0,05	0,15	0,029	0,208	--*	--*
MULLUMICA	75,74	12,559	5,05	2,829	1,694	1,299	0,079	0,1	0,12	0,037	0,242	0,02	0,02
RIO HONDO #1	78,31	11,856	5,12	2,537	0,958	0,741	0,078	0,05	0,06	--*	0,118	0,01	0,02
RIO HONDO #2	75,54	12,913	4,25	3,262	1,677	1,424	0,079	0,13	0,1	0,041	0,246	0,01	0,01
AZAFATUDO	76,52	13,243	3,93	3,432	1,037	0,843	0,116	0,11	0,1	0,077	0,077	0,01	--*
MORELIA	77,46	12,081	4,65	2,978	1,237	0,834	0,078	0,07	0,19	0,02	0,168	0,02	0,02
PITALITO	77,36	12,218	4,72	2,805	1,245	0,866	0,088	0,08	0,21	0,023	0,175	0,02	0,02
QUINCHANA	77,2	12,117	4,87	2,761	1,294	0,928	0,102	0,07	0,23	0,028	0,183	0,03	0,02
SALADOBLANCO	77,21	12,326	4,66	2,965	1,276	0,881	0,094	0,07	0,2	0,02	0,192	0,01	0,01

Tabla 7. Resultados obtenidos por XRF para las muestras en estudioⁱⁱ.

ⁱⁱLos elementos que tienen --* probablemente su concentración está por debajo del límite de detección del equipo.

El análisis por XRF (tabla 7), permite, a diferencia del EDX, detectar adicionalmente a algunos minerales, como bario (Br), estroncio (Sr), rubidio (Rb), compuestos tales como dióxido de silicio (SiO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de potasio (K_2O), óxido de sodio (Na_2O), óxido de hierro (Fe_2O_3), óxido de calcio (CaO), óxido de magnesio (MgO), óxido de manganeso (MnO), Pentóxido de difósforo (P_2O_5) y Dióxido de titanio (TiO_2), concordante con la hipótesis de la presencia de óxidos, esbozada arriba. De igual manera en algunas muestras el contenido de hierro (Fe) y la presencia de titanio (Ti), explica, como es de esperarse, el color y la tonalidad oscura de las muestras.

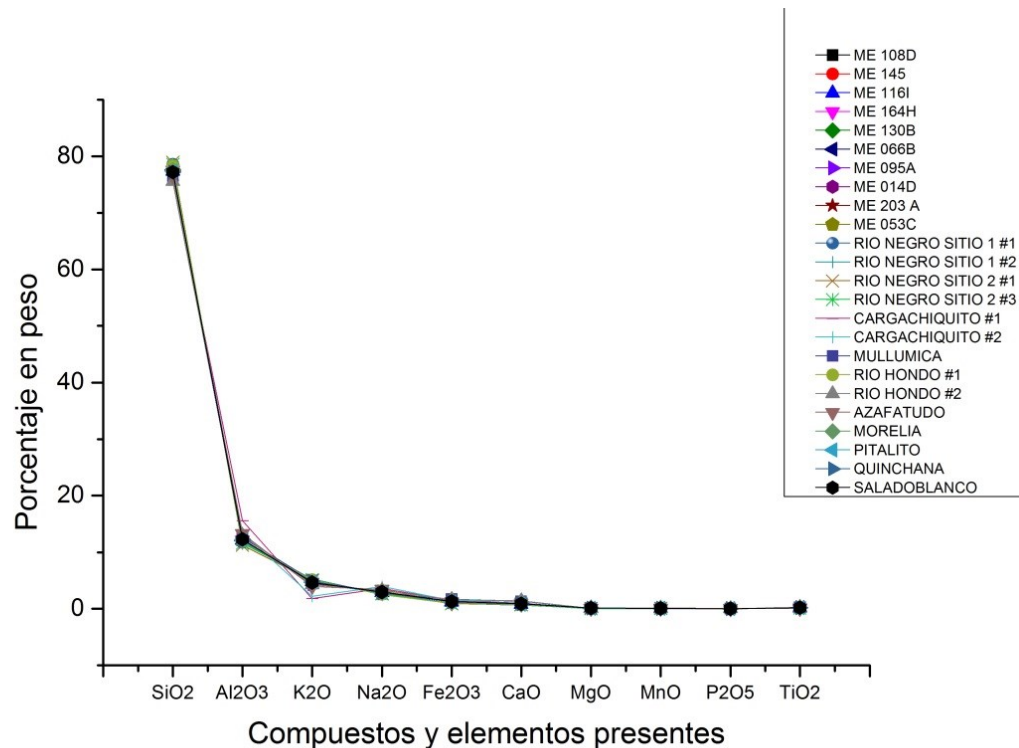


Figura 25. Concentraciones de los compuestos en las muestras y geológicas.

Al realizar una comparación del porcentaje en peso de los compuestos de las muestras arqueológicas y geológicas (figura 25), se puede evidenciar la composición promedio vista en la tabla 1.

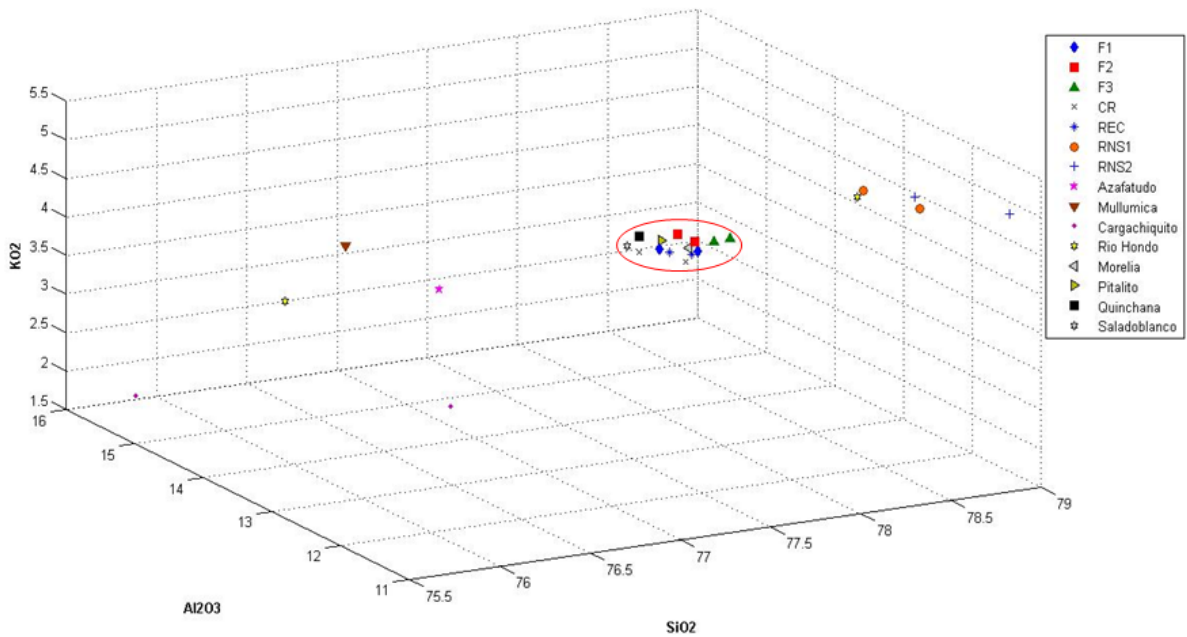


Figura 26. Concentraciones de KO_2 , AlO_2 y SiO_2 en las muestras arqueológicas y geológicas.

La figura 26 representa, en 3D, los porcentajes de óxido de potasio (K_2O), óxido de aluminio (Al_2O_3) y Dióxido de silicio (SiO_2) obtenidos en todas las muestras, tanto arqueológicas como geológicas, objetos de estudio. Así mismo podemos observar en esta figura cómo las muestras de los sitios Morelia, Pitalito, Quinchana y Saladoblanco se concentran en la misma región que las muestras de los periodos Formativo Temprano (F1), Formativo Medio (F2), Formativo

Tardío (F3), Clásico Regional (CR) y Formativo Reciente (REC), lo cual indicaría que ellas provienen de la misma fuente que las muestras halladas en San Agustín.

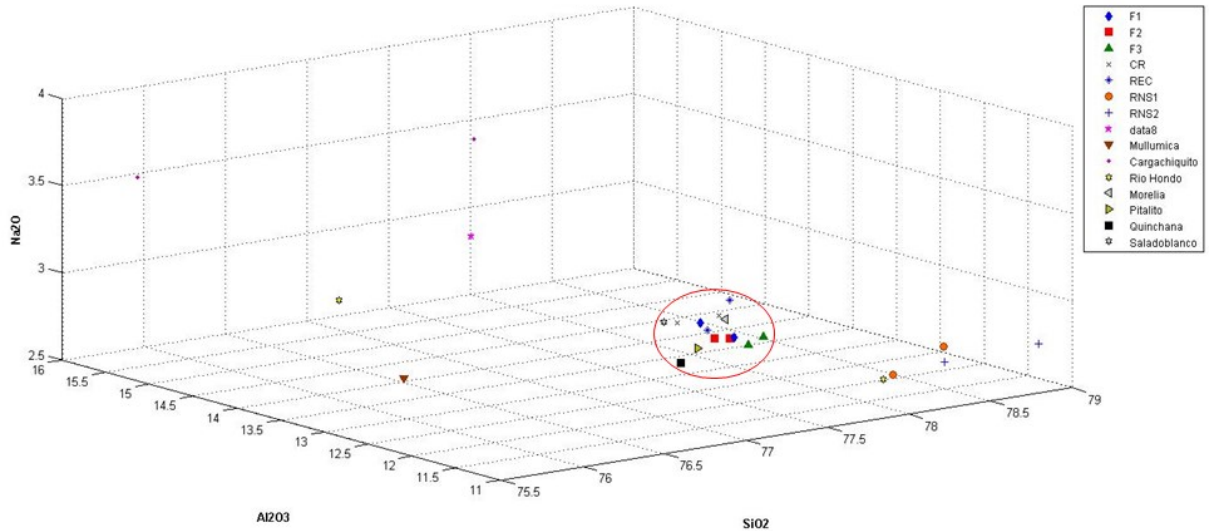


Figura 27. Concentraciones de NaO₂, Al₂O₃ y SiO₂ en las muestras, arqueológicas y geológicas.

En la figura 27 se compararon las concentraciones de los compuestos Dióxido de sodio (NaO₂), óxido de aluminio (Al₂O₃) y Dióxido de silicio (SiO₂). Aquí nuevamente las muestras de los sitios: Morelia, Pitalito, Quinchana y Saladoblanco y de los periodos F1, F2, F3, CR y REC presentan las mismas concentraciones lo que confirmaría que las muestras arqueológicas de estos sitios mencionados podrían provenir de la misma fuente geológica.

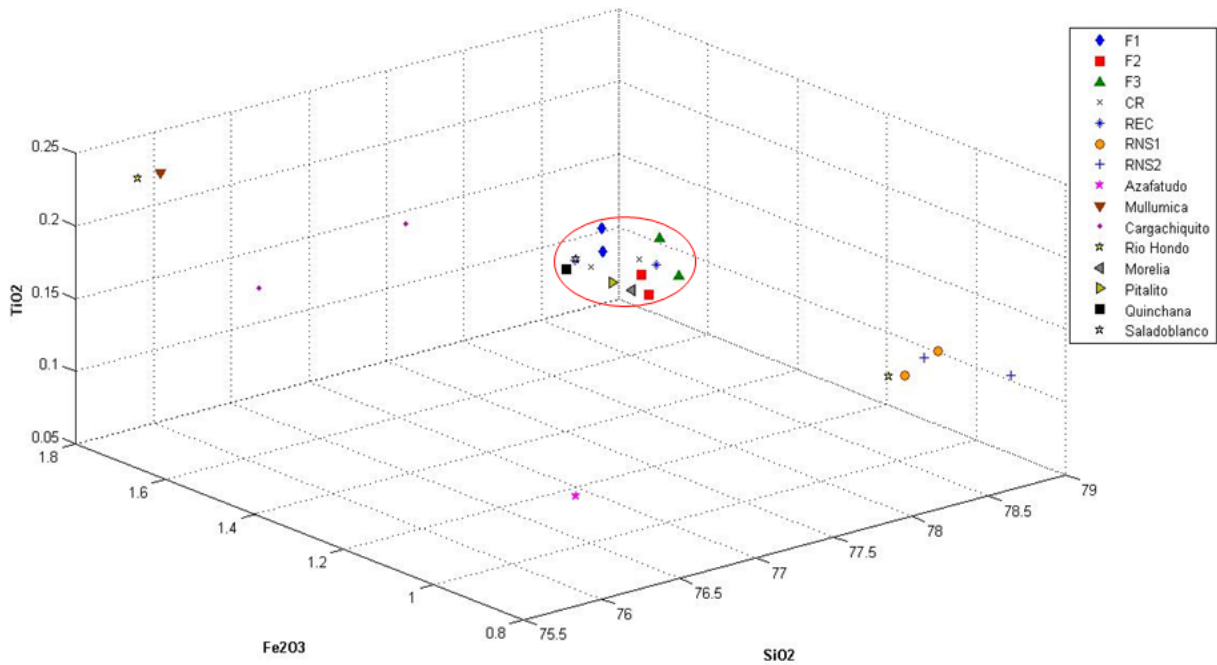


Figura 28. Concentraciones de TiO_2 , Fe_2O_3 y SiO_2 en las muestras, arqueológicas y geológicas.

En la figura 28 los porcentajes de Dióxido de titanio (TiO_2), óxido de hierro (Fe_2O_3) y Dióxido de silicio (SiO_2) de todas las muestras, permiten corroborar lo que se viene deduciendo a partir de las figuras 19 y 20: las muestras de Morelia, Pitalito, Quinchana y Saladoblanco, así como las muestras pertenecientes a los Formativo Temprano (F1), Formativo Medio (F2), Formativo Tardío (F3), Clásico Regional (CR) y Formativo Reciente (REC) pertenecen a la misma fuente geológica. Por ende, las muestras arqueológicas encontradas en los sitios de Morelia, Pitalito, Quinchana y Saladoblanco tienen la misma procedencia de las halladas en el parque de San Agustín.

Las figuras 25, 26 y 27 muestran adicionalmente que las muestras de los sitios Rio Negro Sitio 1 (RNS1), Rio Negro Sitio 2 (RNS2) tienen un origen geológico común, concordante a lo descrito por Duttine et.al., (2003), gracias a inclusiones cristalinas de óxidos de Fe como hematitas, magnetitas y silicatos de Fe, entre otros. La muestra de Mullumica (Ecuador) está distante de ser una posible fuente geológica de las muestras arqueológicas aquí analizadas.

Que las muestras de Rio Hondo sean distintas entre sí, es posible si ellas fueron formadas en erupciones distintas del mismo volcán, en tiempos distintos o que provengan de volcanes distintos cercanos entre sí.

Las figuras 26, 27 y 28 dejan ver notoriamente que tanto las muestras arqueológicas encontradas en Morelia, Pitalito, Quinchana y Salado blanco, así como las muestras de los periodos Formativo Temprano (F1), Formativo Medio (F2), Formativo Tardío (F3), Clásico Regional (CR) y Formativo Reciente (REC), encontradas en San Agustín, tienen el mismo origen (ellas tienen el mismo contenido de los compuestos arriba mencionados).

Lo anterior es posible deducirlo si se tiene en cuenta que la composición química de una fuente particular de obsidianas, con muy pocas excepciones, es homogénea, y que distintas fuentes se distinguen por su composición elemental particular [32].

Este es un resultado importante e indicaría que las culturas asentadas en los sitios Morelia, Pitalito, Quinchana y Salado blanco eran las mismas asentadas en

San Agustín o que ellas tenían como fuente de obsidianas los mismos afloramientos.

9. CONCLUSIONES

- Fue posible identificar diferentes fuentes geológicas de obsidianas en Colombia usando la de Fluorescencia de Rayos X (XRF)
- Las fuentes de Río Negro y Río Hondo en realidad corresponden a una sola fuente geológica. Este resultado es coherente con el resultado obtenido por Bellot-Gurlet et.al. [23] usando las técnicas de Espectroscopia de Emisión Atómica acoplado con un inductor de plasma (ICP-AES), Espectrometría de Masa acoplado con un inductor de plasma (ICP-MS) y Emisión de Rayos X de partículas inducidas (PIXE), lo cual corrobora los resultados derivados de la técnica XRF.
- Ninguna de las fuentes geológicas estudiadas, Azafatudo, Río Negro, Río Hondo, Mullumica y Cargachiquito, corresponden a las fuentes explotadas por la cultura San Agustín. Por consiguiente, se observa la posibilidad de tener fuentes geológicas de obsidianas desconocidas. Una de estas puede ser la fuente de Río Granates, que no fue incluida en el presente estudio. Adicional a lo anterior, posiblemente una de estas fuentes fue explotada sistemáticamente en el tiempo.

- Las culturas asentadas en Morelia, Pitalito, Quinchana y Salado blanco pueden ser las mismas de la cultura de San Agustín o ellas explotaban las mismas fuentes geológicas de obsidias.
- Los resultados experimentales aquí obtenidos y los reportados en la literatura muestran que la metodología utilizada en este trabajo puede permitir una localización y caracterización de los lugares de origen de obsidias, diferentes a los analizados en el presente trabajo.

10. BIBLIOGRAFÍA

[1] Reichel-Dolmatoff, G. (1997). Arqueología de Colombia: un texto introductorio. Presidencia de la República.

[2] Vargas, H. L. (1988). Algunas consideraciones sobre la cultura de San Agustín: un proceso histórico milenario en el sur del Alto Magdalena de Colombia. Boletín Museo del Oro, (22), 83-101.

[3] Urbano, R. (2010). Geometría en las esculturas del Parque Arqueológico de San Agustín. Revista Latinoamericana de Etnomatemática: Perspectivas Socioculturales de la Educación Matemática, 3(1), 45-66.

[4] Silverman, H., & Isbell, W. (Eds.). (2008). Handbook of South American Archaeology. Springer Science & Business Media.

[5] Vargas, H. L. (1988). Algunas consideraciones sobre la cultura de San Agustín: un proceso histórico milenario en el sur del Alto Magdalena de Colombia. Boletín Museo del Oro, (22), 83-101.

[6] Universidad Distrital Francisco José De Caldas. (2015) Cultura san Agustín, Universidad Distrital Francisco José De Caldas <https://www.udistrital.edu.co/universidad/colombia/culturas-precolombinas/san-agustin/>, tomado el 20/12/15 a las 01:30h

[7] Alcaldía De San Agustín, Huila (2016) http://www.Sanagustin-Huila.Gov.Co/Informacion_General.Shtml_ tomado el 29/12/15 a las 11:45h

[8] Popular, B., & de la Cultura, F. D. P. (1992). Arte de la tierra: san Agustín, Tierradentro y Corinto-Cauca. Presencia.

[9] Artefactos Destacados: El uso de obsidiana en América Latina. <http://www.sfu.museum/hola/sp/artifacts/featured/21/>, tomado el 04/12/15 a las 16:30h

[10] Salazar, G., & Stern, C. (2013). Obsidianas en sitios arqueológicos al sur del lago Aluminé, provincia del Neuquén (Argentina). *Magallania (Punta Arenas)*, 41(2), 177-186.

[11] <http://www.mindat.org/photo-63879.html>, tomado el 21/01/2016 a las 14:00 h

[12] Ambroz, J. A. (1997). Characterization of archaeologically significant obsidian sources in Oregon by neutron activation analysis (Doctoral dissertation, University of Missouri-Columbia).

[13] Pollard, A.M., Heron, C (1996), *Archaeological Chemistry*. The Royal Society of Chemistry.

[14] Lorenzo, J. L. (1967). La etapa lítica en México (Vol. 20). Instituto Nacional de Antropología e Historia.

[15] Ortega Escalona, Javier M. Técnicas nucleares aplicadas al estudio de piezas arqueológicas y obras de arte, <http://www.inin.gob.mx/publicaciones/documentospdf/47%20TECNICAS%20NUCLEARES.pdf> , tomado el 17/01/2016 a las 19:00h

[16] Iturbe García, José Luis. Análisis Por Activación Neutrónica. http://www.quimicanuclear.org/pdf_memorias2003/pdf_simposium/jose%20luis%20ituber.pdf. Tomado 05/02 a las 21:45h

[17] Ferrero, J. L., Roldán, C., Juanes, D., Lluch, J. L., & Ardid, M. (2002) Evolución de la instrumentación de fluorescencia de Rayos-X en la unidad de arqueometría del ICMUV.

[18] Ferrero, J. L., Roldán, C., Juanes, D., Lluch, J. L., & Ardid, M. (2002) Evolución de la instrumentación de fluorescencia de Rayos-X en la unidad de arqueometría del ICMUV.

[19] Pizarro, C. O. M., & Dávila, A. A. C. (2009) Espectrometría De Fluorescencia De Rayos X.

[20] Shackley, S. M. (2012). X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology. University of California.

[21] https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/1-Products/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/HH-XRF/Misc/Characteristic_X-ray_production1.jpg, tomado el 28/06/16 a las 10:30h

[22] <http://materialsworld.utep.edu/Background/SCANNING%20ELECTRON%20MICROSCOPY/ScanningElectronMicroscopy.htm>, tomado el 02/08/16 a las 23:28 h

[23] <http://www.famaf.unc.edu.ar/~gcas/esp2/clases/node32.html>, tomado el 02/08/16 a las 22:06 h

[24] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/4/49/Electron_Interaction_with_Matter.svg/2000px-Electron_Interaction_with_Matter.svg.png, tomado el 02/08/16 a las 23:37 h

[25] Gomis Yagües, V. (2008). Tema 6. Espectroscopia de rayos X y electrónica. Técnicas Instrumentales en el Análisis Industrial.

[26] http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/lhh345a/RayosXbueno.pdf
tomado el 09/06/15 a las 22:30h

[27] Ballentine, L. E. (1998). Quantum mechanics: A modern development. World scientific.

[28] Ludovic Bellot-Gurlet (2008), Obsidian provenance studies in Colombia and Ecuador: obsidian sources revisited.

[29] OpenCourseWare de la Universidad Carlos III de Madrid
http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/practicas-2/Practicas_de_SEM.pdf, tomado el 15 de abril de 2015 a las 14:30h

[30] Valentinuzzi, M. C. (2008). Análisis Por Fluorescencia De Rayos X: Implementación De Guías De Haces En Reflexión Total. Universidad Nacional De Córdoba.

[31] <http://gems-inclusions.com/images/methods/sem-electronic-interactions-large.jpg>, tomado el 05/09/16 a las 23:30h

[32] Seelenfreund, Andrea, Miranda, Javier, Dinator, María Inés, & Morales, J. Roberto. (2005). Caracterización De Obsidias Del Norte Y Centro Sur De Chile Mediante Análisis De Fluorescencia De Rayos X. Chungará (Arica), 37(2), 245-253. http://Www.Scielo.Ci/SciELO.Php?Script=Sci_Arttext&Pid=S0717-

73562005000200009&Lng=Es&Tlng=Es. 10.4067/S0717-73562005000200009,
tomado el 26 de noviembre de 2015 a las 23:15h

OTRAS LECTURAS CONSULTADAS

- Silverman, Isbell (2008) The Handbook of South American Archaeology. Springer Science+Business Media, LLC e-ISBN: 978-0-387-79407-5
- Urbano Meneses, Ricardo Alexander; (2010). Geometría en las esculturas del Parque Arqueológico de San Agustín. Revista Latinoamericana de Etnomatemática, Febrero-Julio, 45-66.
- Silva, A. C. L., & Muñoz, M. E. G. (2002). La restauración de la cerámica olmeca de San Lorenzo Tenochtitlán, Veracruz: teoría y práctica (Vol. 1). UNAM.
- Espectrometría De Fluorescencia De Rayos X, Universidad Santiago De Compostela,
http://imaisd.usc.es/riaidt/raiosx/formularios/UNED_Curso_Fluorescencia.pdf,
tomado el 20/03/16 a las 21:30h