

101
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMEN DE CALIFICACION

"ESTUDIO MICROESTRUCTURAL Y QUIMICO DE
PINTURAS SOBRE ESTUCOS DE LA REGION
DE XOCHICALCO"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A ;
LIDIA ORTIZ VELAZQUEZ



MEXICO. D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE Prof. María Asunción Castellanos Román.
VOCAL Prof. Patricia Quintana Owen
SECRETARIO Prof. Víctor Manuel Castaño Meneses
1er.SUPLENTE Prof. José De Jesus García Valdez
2do.SUPLENTE Prof. Maria Elena Villafuerte y Castrejón

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA :

Instituto de Física, UNAM.

ASESOR:

Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses



SUPERVISOR TECNICO:

M. en C. Ventura Rodríguez Lugo.



SUSTENTANTE:

Lidia Ortiz Velázquez



DIFERENTES

*A los niños, el Aguila les regalaba un cuento.
Erase un león que fue por el chango;
el león y el chango, fueron por el elefante;
el león, el chango y el elefante, fueron por la jirafa;
el león, el chango, el elefante y la jirafa, fueron por la liebre;
el león, el chango, el elefante, la jirafa y la liebre, fueron por el coyote.
Querían ver quien era el mejor, fueron a un campo
de juegos. Vieron quien rugía más fuerte, ganó el león;
vieron quien trepaba primero un árbol, ganó el chango;
vieron quien levantaba las pesas con más kilos, ganó el elefante;
vieron quien alcanzaba más rápido los frutos de un árbol, ganó la jirafa;
vieron quien saltaba más alto, saltó la liebre;
vieron quien hacía más rápido un hoyo en el suelo, ganó el coyote.
Al terminar de jugar, vieron que todos eran diferentes y
algunos eran mejores que otros en una cosa.*

José Manuel Barrón Talamantes.

*A Dios por la oportunidad de vivir y
por haberme permitido terminar con mis estudios.*

A mis Padres:

Rufina Velázquez Calva y

Julian Ortiz Arredondo

Por apoyarme en todo momento.

A mis hermanos:

Irma, Julian y Rodrigo.

A mis sobrinos:

Luis Alfonso y Carlos Arturo.

A mis cuñados:

Silvina y Arturo.

A Guillermo Medina que con su amor y comprensión me ayudo a terminar.

*A mis amigos que me brindaron su apoyo y colaboración desinteresada por todo este
tiempo.*

AGRADECIMIENTOS

En la presente tesis se utilizaron diferentes técnicas por lo que tengo que agradecer de todo corazón a todas las personas que de forma desinteresada me ayudaron a culminar este trabajo.

En forma muy especial al Dr. Victor Castaño, director de la tesis, por su apoyo ilimitado.

Al M. en C. Ventura Rodríguez, por todo el tiempo brindado en la realización de esta tesis.

Al Dr. Octavio Peñalosa, director del Instituto de Física de la UNAM, por la oportunidad de ser estudiante asociado de este Instituto.

A los sinodales M. en C. María Asunción y a la Dra. Patricia Quintana, por su tiempo para leer este trabajo, así como para sus valiosos comentarios.

A la M. en C. Jaqueline Cañetas por su ayuda en la obtención de resaltados con el Microscopio Electrónico de Barrido, y sobre todo por su amistad.

Al Dr. José Reyes por las facilidades dadas, para utilizar el cuarto oscuro.

Al Sr. Pedro Mexia por todo lo que aprendi de fotografía.

Al Dr. Cordero por las facilidades dadas para la utilización del difractómetro.

Al Sr. Edilberto Hernández por su apoyo en el uso del difractometro.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, en especial a la I. Q. Leticia Baños por su apoyo técnico y sus consejos en la obtención de resultados de Rayos X.

Al Dr. Javier Miranda por su disposición a ayudarme en el método PIXE tanto en su conocimiento como en el análisis de la información obtenida.

Al Sr. Karim López, por su ayuda técnica en el manejo del acelerador, para el método de PIXE.

A la Dra. Maria Antonieta Mondragón por su ayuda en la obtención de resultados para la técnica de infrarrojo.

Al Sr. Alfredo Sánchez por su apoyo en todo lo relacionado al trabajo de fotografía.

A Rafael Puente por todo el apoyo de fotocopiado.

A Martita Romero por ser una excelente Secretaria y amiga.

Al Sr. Edgar Méndez por su apoyo técnico en la realización de esta tesis.

A la Ingeniera Química Margarita Ortiz por todo el apoyo que he recibido y por su gran amistad.

En forma muy especial agradezco al Dr. Fernando Alba por su gran apoyo en la elaboración de esta tesis.

A todos mis amigos que me brindaron su amistad: Angelica Sánchez, Rebeca Díaz, Martín Rivera, Salvador Viquez, Javier Padilla, Gilberto Mondragón, Jesus Arenas, Carolina Arredondo, Elsa Martínez, Eduardo Terrés, Dolores Vázquez, Enrique Chavez, José Luis Alvarado, Guillermo Espinoza.

Al proyecto IN103694 auspiciado por la DGAPA por el apoyo económico que se brindó durante la realización de la tesis.

Finalmente agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme dado la oportunidad de realizarme profesionalmente, en especial a la Facultad de Química.

ESTUDIO MICROESTRUCTURAL Y QUÍMICO DE PINTURAS SOBRE ESTUCOS DE LA REGIÓN DE XOCHICALCO

INTRODUCCIÓN

1

CAPITULO 1. TÉCNICAS PICTORICAS

1.1 HISTORIA DE LAS TÉCNICAS PICTORICAS.

5

1.2 PIGMENTOS MINERALES.

8

CAPITULO 2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

2.1 FUNDAMENTOS DE LA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

10

2.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

14

2.2.1 EQUIPO UTILIZADO.

14

2.2.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS.

16

2.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES.

16

2.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS.

22

CAPITULO 3. RAYOS X

3.1 FUNDAMENTOS DE RAYOS X.

23

3.2 MÉTODO DE POLVOS.

24

3.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

25

3.3.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS.

25

3.4 RESULTADOS EXPERIMENTALES.

27

3.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS.

35

CAPITULO 4. PIXE

4.1 FUNDAMENTOS DE PIXE.	36
4.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.	39
4.2.1 EQUIPO UTILIZADO.	39
4.2.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS	41
4.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES.	41
4.3.1 ANÁLISIS CUALITATIVO.	41
4.3.2 ANÁLISIS CUANTITATIVO.	45
4.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS.	51

CAPITULO 5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

5.1 FUNDAMENTO DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.	52
5.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.	55
5.2.1 MÉTODO DE LA PASTILLA DE BROMURO DE POTASIO.	55
5.2.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.	56
5.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES.	58
5.3.1 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.	58
5.3.2 RESULTADOS.	60
5.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS.	67

CAPITULO 6. CONCLUSIONES

APÉNDICE	71
-----------------	-----------

BIBLIOGRAFÍA	77
---------------------	-----------

INTRODUCCIÓN.

La conservación de las zonas arqueológicas en nuestro país resulta de gran interés ya que a través de estas podemos entender gran parte de nuestra cultura por lo que es necesario buscar formas adecuadas para poder preservarlas.

A partir de la interpretación de las características microestructurales y la composición química de materiales, (Figura 1) podemos conocer tanto sus propiedades como interpretar su procesamiento, para poder entenderlos de manera tal que puedan ser modificados para una mejor restauración. Por tales motivos unos de los propósitos fundamentales de este trabajo consiste en la caracterización de materiales.

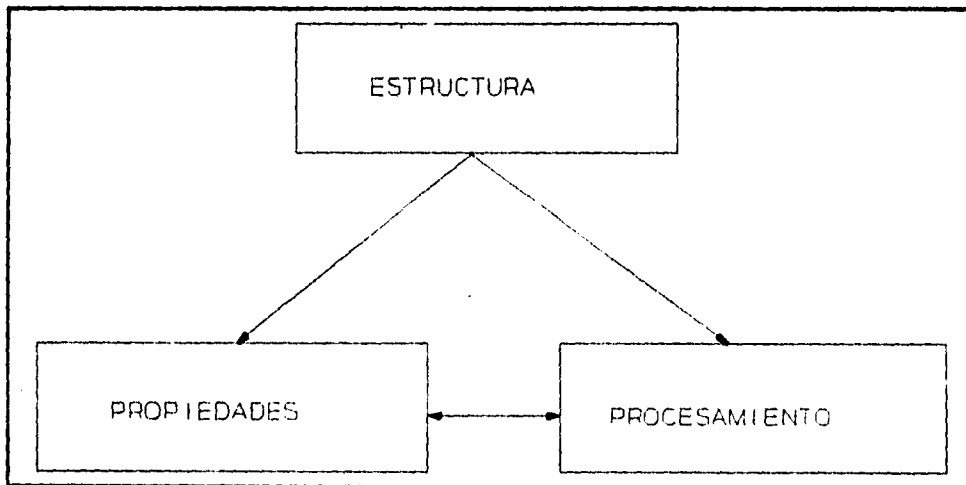


Figura 1. Esquema de la Ciencia en Materiales.

En el presente trabajo se realizó la caracterización de 20 muestras, las cuales se dividieron de acuerdo al color que presentaban: azul, rojo, naranja, blanco y verde, como se muestra en Figura 2.

Las muestras son de la zona arqueológica de Xochicalco, proporcionadas por el Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH), Estado de Morelos, México.

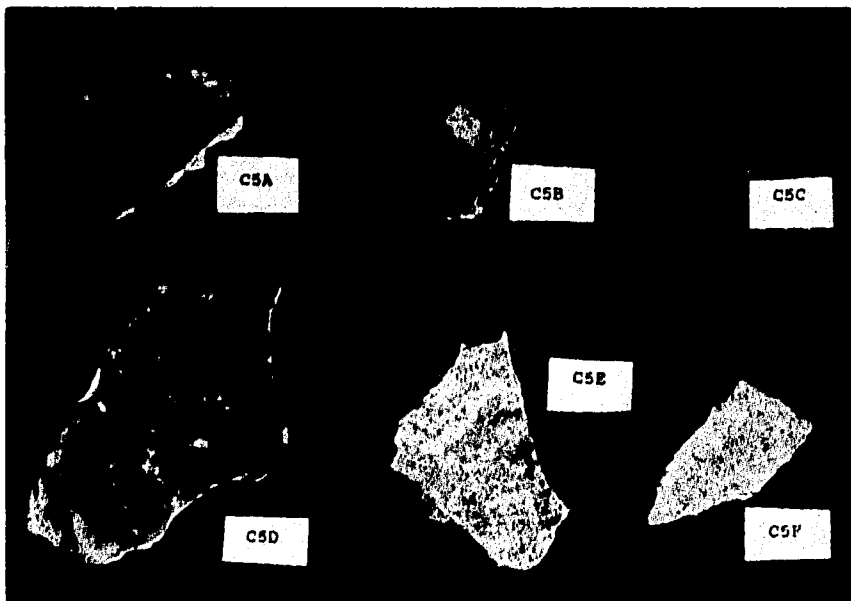


Figura 2. Ejemplos de muestras estudiadas.

El sitio arqueológico de Xochicalco^[1] se localiza en el centro de la porción occidental del Estado de Morelos, a 32 Km de la ciudad de Cuernavaca (Figura 3). Está situado en un pequeño valle que se extiende de este a oeste, y que tiene una área aproximada de 100 Km². Se edificó a manera de fortaleza, con fosos, altas terrazas y accesos muy restringidos.

Existen evidencias^[2] de que Xochicalco tuvo contactos culturales con otras regiones de Mesoamérica, como la zona Maya, la Costa del Golfo, el valle de Oaxaca y la región de Puebla.

Estos contactos se perciben en algunos rasgos arquitectónicos y en la escultura de piedra y barro^[3], aunque también se han encontrado piezas de estos materiales procedentes de otras

áreas. Lo anterior nos indica que Xochicalco tuvo estrechas relaciones con otros centros urbanos de su época y que mantuvo un completo control de la región que la circunda, sin competencia de otras ciudades.

Con el paso del tiempo, esas construcciones fueron perfeccionándose hasta la obtención de un absoluto control no solo para entrar a la ciudad sino también a toda la región que estaba bajo el dominio de este otro poderoso centro de población.

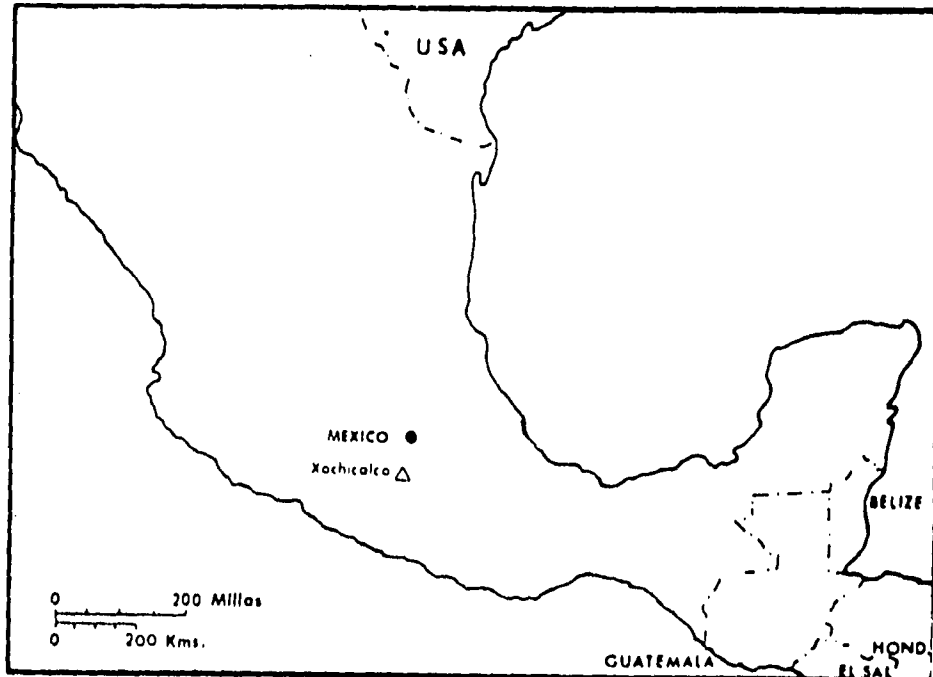


Figura 3. Localización de la zona arqueológica de Xochicalco.

La principal ocupación del sitio^{III}, se dio entre el siglo VII y X d.C., durante la decadencia de Teotihuacán fue un centro político importante. Xochicalco creció hasta llegar a su máxima extensión entre los años 600 y 900 d.C. durante el período, que se denomina Epiclásico.

Xochicalco fue abandonado hacia el año 900 d.C. a causa de una revuelta interna que destruyó el sistema de gobierno, gran parte del centro de la ciudad fue incendiado y los edificios y esculturas fueron destruidos. Durante 1993-1994 se llevaron a cabo en este sitio prehispánico importantes excavaciones que dejaron al descubierto un buen número de esculturas arquitectónicas, pertenecientes a la zona cívico-ceremonial más importante del sitio. En dichas estructuras se encuentra la evidencia, como en otras zonas prehispánicas, de que estos edificios estuvieron recubiertos en todas sus superficies (interiores y exteriores) por aplanados (estucos) continuos que cumplían la función de dar protección a los materiales de construcción.

Con la caracterización, de las diferentes muestras de estuco, se pretende llegar al objetivo de la presente tesis que es el de identificar los materiales con que fueron construidos los edificios de dicho centro arqueológico, lo que permitirá la utilización de materiales con características similares a los originales en la restauración y conservación de dichos patrimonios nacionales.

En el capítulo 1 se describen las técnicas pictóricas que empleaban las culturas prehispánicas, así como algunos colorantes obtenidos de minerales.

Por Microscopía Electrónica de Barrido se determina la morfología de cada uno de los pigmentos como se puede ver en el capítulo 2.

Para conocer las fases cristalinas presentes se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X, capítulo 3.

En el capítulo 4 se realizó un análisis cuantitativo elemental para cada color a partir de la técnica PIXE.

La caracterización de las muestras a través de la técnica de espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) la encontramos en el capítulo 5.

En el capítulo 6 se dan las conclusiones generales de la tesis.

CAPITULO 1.

TÉCNICAS PICTORICAS

I.1 HISTORIA DE LAS TÉCNICAS PICTORICAS.

Los indígenas mesoamericanos, realizaban procesos relativamente sencillos para la obtención de sus pigmentos, utilizaban elementos que les proporcionaba su medio ambiente. Los pigmentos poseían, entre otras cualidades, el proteger sus construcciones.

Los indígenas necesitaban dos elementos fundamentales para obtener sus colores: el productor del color y el agua. Para obtener el color lo hacían a partir de las flores, las hojas, las ramas o astillas de un vegetal o algún mineral colorido que se suspendía en agua, puesto que éstos no se disuelven en ella. Así pues, vegetales y minerales constituían la esencia fundamental para todos los colores que se emplearon, además de algunos producidos a partir de animales como la cochinilla, el caracol o el insecto que produce el axin o aje.

Pero en aquellos casos en que el color no se disuelve en el líquido, el agua en nuestro caso, se forma un pigmento o materia colorante el cual permanece en la superficie de cualquier objeto.

Cuando una sustancia permite que se tiña una superficie, ayuda al colorante a penetrar al interior a esto se le llama mordente⁴¹. Los indígenas utilizaban como mordente el alumbre, que es un sulfato doble de aluminio y otro elemento químico como el potasio, el sodio, el hierro o el ión amonio.

El alumbre fue ampliamente utilizado para muchos de los colores simples o compuestos

preparados por los indígenas mesoamericanos, y quién sabe cuantos años o siglos habían transcurrido desde que descubrieron sus propiedades.

Otro mordente parece haber sido el tequesquite, que esencialmente es un carbonato de sodio con trazas de algunos otros elementos. El nitrito o nitrato de potasio también lo emplearon los pintores.

Para conseguir una mejor adherencia de un pigmento, sobre una superficie, se emplea un engrudo como el tzacutli^[4], obtenido de las raíces de algunas variedades de orquídeas, aunque es posible conseguir engrudo de otros vegetales. La principal aplicación del engrudo fue como aglutinante para determinados métodos de pintura. Otros de estos materiales fueron la goma de mezquite, el aceite de chía, el tlálic (sulfato de cobre o de hierro) y la baba de nopal.

Ahora bien, el método para preparar los colores también fue un proceso sencillo que revela el poder de observación y experimentación que tuvieron los indígenas, de acuerdo con sus necesidades y los medios de que disponían en su entorno^[5] (Figura 1.1):

- 1.- Ebullición de los elementos generadores del color: hojas, ramas o astillas como las del tezotl.
- 2.- Remojo de ramas o astillas, hojas y flores, cáscara de árboles, según el color y el vegetal en cuestión.
- 3.- En pocos casos se exprimían o molían las hojas o las flores para extraer el zumo de ellas.
- 4.- El molido facilita la regulación de la mezcla del pigmento generalmente se refiere a minerales, como pudieron ser los óxidos rojos, amarillos o sepías, las tierras verdes, el azul de azurita o el verde de la malaquita. El negro generalmente lo obtenían del negro de humo, raras veces del carbón molido o de algún mineral.

El blanco se conseguía con la cal.

5.- Las mezclas de unos colores con otros para conseguir determinados tonos que no existen en la naturaleza, de esta forma obtenían tonos verdosos, leonados, azules, negruzcos o pardos, etc.

6.- El grupo de los mordientes utilizados para buen número de colores también es importante.

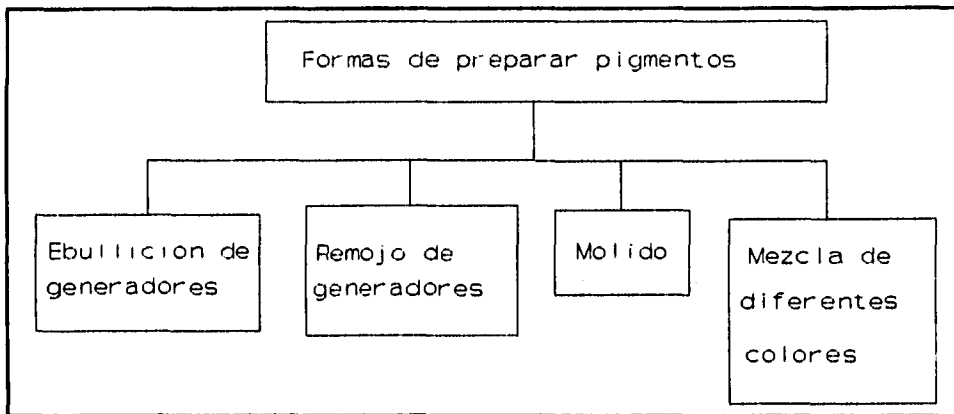


Figura 1.1 Diagrama de las diferentes formas para preparar pigmentos.

Como podrá observarse, los elementos que utilizaron los indígenas para obtener un color sólo son dos: el que lo produce y el medio en que se disuelve o se suspende, es decir, el agua.

El indígena prehispánico realizó un sin número de obras llenas de profundo colorido: templos, pirámides, esculturas, la cerámica, los códices, su indumentaria, fueron pintados, teñidos o bordados en una gama cromática no muy amplia pero sí de firmes colores brillantes: azul, verde, rojo, amarillo, sepia, negro y blanco.

Para que un material pueda ser usado como pigmento⁽⁶⁾, debe poseer determinadas propiedades de color, opacidad, tamaño, etc. El comportamiento de estos pigmentos depende, no solo de sus propiedades físicas y químicas, sino también, en gran manera de su estructura física.

Los pigmentos se clasifican según su origen en dos grupos principales⁽⁷⁾:

Minerales. Los pigmentos minerales se subdividen en:

- * Naturales: tierra, ocre, tierra verde, ultramar.
- * Artificiales: cobalto, aureolina, viridian, cadmios.

Orgánicos. Los pigmentos orgánicos se subdividen en:

- * Animales: carmín, sepia, amarillo indio, púrpura.
- * Vegetales: índigo, gamboge, madders, etc.
- * Artificiales: azul de Prusia, anilinas, alizarina

1.2 PIGMENTOS MINERALES.

Los pigmentos minerales artificiales se encuentran los colorantes cerámicos que generalmente son óxidos metálicos puros o mezclados y las arcillas colorantes. Los agentes colorantes⁽⁸⁾ mas comunes se presentan en la Tabla 1.1.

En la zona arqueológica de Xochicalco los colores más importante son: el amarillo rojizo, verde azul y rojo.

Tabla 1.1 Agentes colorantes

COLOR	AGENTE COLORANTE
Blanco	*Óxido de estaño. *Circonia. *Calcita
Negro	*Mezclas de óxido de hierro, cobalto, cromo, manganeso y ocasionalmente níquel. *Óxido de uranio reducido (U_3O_8) *Óxido de iridio
Gris	*Agentes negros diluidos, también platino
Amarillo	*Óxido de estaño además de compuestos de vanadio. *Vanadatos de circonio *Óxidos de antimonio, cadmio, praseodimio, titanio, habitualmente con hierro, cromato de plomo. *Óxido de uranio reducido
Azul	*Compuestos de cobalto *Silicatos de circonio-vanadio *Óxido de níquel *Óxido de titanio *Ultramarino natural $3Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2Na_2S$
Verde	*Sesquióxido de cromo y otros compuestos de cromo. *Compuestos de cobre. *Silicatos de vanadio con circonia (también óxido de estaño) *Verde tierra (Fe^{++})
Marrón	*Compuestos de hierro (espinelas) posiblemente con titania y cromia. *Compuestos de manganeso. *Sesquióxido de cromo.
Rojo	*Óxido férrico más óxido de zinc. *Composiciones de cromo-estaño, cromato de plomo. *Composiciones de cromo-alúmina *Composiciones de cadmio-selenio. *Óxido de uranio reducido *Cobre coloidal metálico. *Cinabrio (HgS)
Rosa	*Rojos diluidos, particularmente cromo-estaño blanqueado por álcalis. *Composiciones de manganeso-alúmina. *Solución de cloruro de oro. *Compuestos de cobalto
Púrpura	*Cloruro de oro con cloruro de estaño *Composiciones de cadmio-sulfuro-selenio
Oro	*Oro metálico
Plata	*Platino metálico, también paladio.

CAPITULO 2.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

2.1 FUNDAMENTOS DE LA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

La importancia de distinguir detalles, cuyas dimensiones son menores que el límite de resolución del ojo humano (aproximadamente 0.1 mm), es una de las ventajas de esta técnica. Por medio de la cual podemos encontrar la morfología de las muestras, determinando las formas para cada pigmento, así como su tamaño.

La Microscopía Electrónica de Barrido¹⁰¹ (SEM = Scanning Electron Microscope), consiste en la interacción de un haz de electrones que barre la superficie de la muestra y al chocar con ésta produce, entre otros, los siguientes procesos:

- 1.- Electrones retrodispersados.
- 2.- Electrones secundarios.
- 3.- Electrones absorbidos.
- 4.- Rayos X característicos y electrones Auger.

Todos ellos proporcionan distinta información sobre la muestra estudiada. El dispositivo utilizado cuenta con un detector de electrones secundarios permitiendo realizar el estudio de la superficie de los sólidos a grandes ampliaciones, para conocer la morfología de la partícula.

* *Electrones retrodispersados.*

Son aquellos que se desvían del haz hacia atrás debido a la dispersión elástica por los

se llevan a cabo muy cerca de la superficie de incidencia, por lo que el número de electrones dispersados a un ángulo dado dependerá de la posición del área donde incide el haz (ángulo de incidencia).

Si barremos distintas zonas de la muestra tendremos variaciones en la intensidad de electrones retrodispersados a un ángulo dado (ángulo de observación), y el resultado será una fotografía de la topografía superficial de la muestra.

Además, la intensidad del haz retrodispersado está determinada principalmente por la probabilidad de que un electrón sea absorbido; entonces podemos esperar que la intensidad del haz retrodispersado aumente cuando se incremente el número atómico de los elementos que forman al sólido.

Esto nos permite detectar zonas de diferente composición en el material. La orientación cristalina influye también en la probabilidad de retrodispersión de un electrón a través de la variación de la sección transversal efectiva que éste ve en el sólido.

* *Electrones secundarios.*

Son originados en el sólido y emitidos como el resultado de excitación atómica por el haz primario y se caracterizan por tener un espectro de energías comparativamente bajo en relación al haz inicial.

Los electrones secundarios⁽¹¹⁾ pueden escapar de la muestra y pueden ser detectados solo si son creados cerca de la superficie. Como se puede ver en la Figura 2.1 los electrones secundarios creados en la topografía; como los electrones secundarios es más probable que emerjan de la cima que desde un valle; entonces las señales de los electrones secundarios se utilizan para las fallas de la superficie de las muestras.

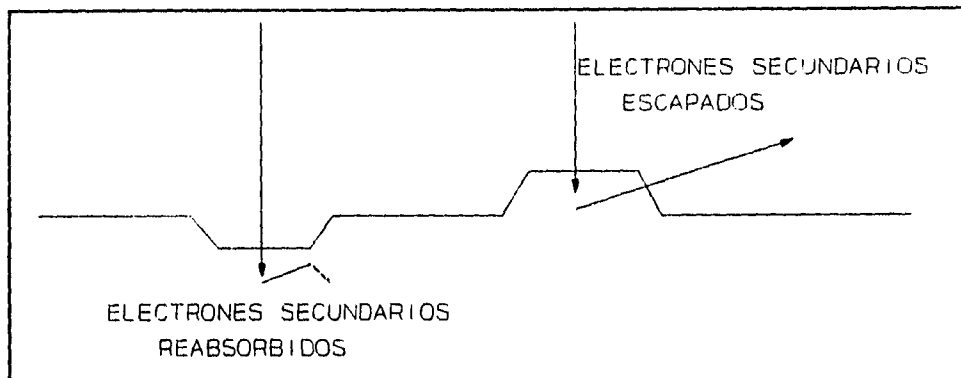


Figura 2.1 Sensibilidad topográfica de los electrones secundarios de baja energía.

En realidad no todos los electrones secundarios son emitidos por el sólido, sino que existen también electrones de baja energía originados por colisiones inelásticas, aunque no existe manera de distinguir los unos de los otros, por lo que todos los electrones de baja energía son clasificados como secundarios. La emisión de secundarios depende tanto de la densidad como topografía del sólido.

** Electrones absorbidos.*

Los electrones que pierden tal cantidad de energía que no pueden salir del sólido pueden ser detectados si ponemos electrodos en la muestra, de manera que cualquier exceso de carga fluya a través de ellos a tierra.

Cualquier incremento local en el número de electrones que abandonen el sólido (dispersados o emitidos) causa el decremento correspondiente en la corriente de absorbidos, por lo que la detección de estos electrones produce un contraste complementario al obtenido por electrones retrodispersados y electrones secundarios, al barrer la superficie de la muestra. Además, si alternativamente aplicamos una tensión a los electrodos, los nuevos portadores de carga producirán cambios locales en la conductividad de la muestra, de manera que esta técnica puede ser usada para examinar con éxito variaciones en la resistividad en juntas

semiconductoras.

*** Rayos X característicos y electrones Auger.**

Es de esperarse que se emitan rayos X característicos (Figura 2.2) a las transiciones de los electrones excitados por el haz primario, por lo que utilizando un espectrómetro apropiado y un detector tipo Geiger o un fotomultiplicador, se podrá construir un perfil de intensidades y conocer tanto los elementos que componen la muestra, así como su concentración; es decir, podremos efectuar un análisis químico.

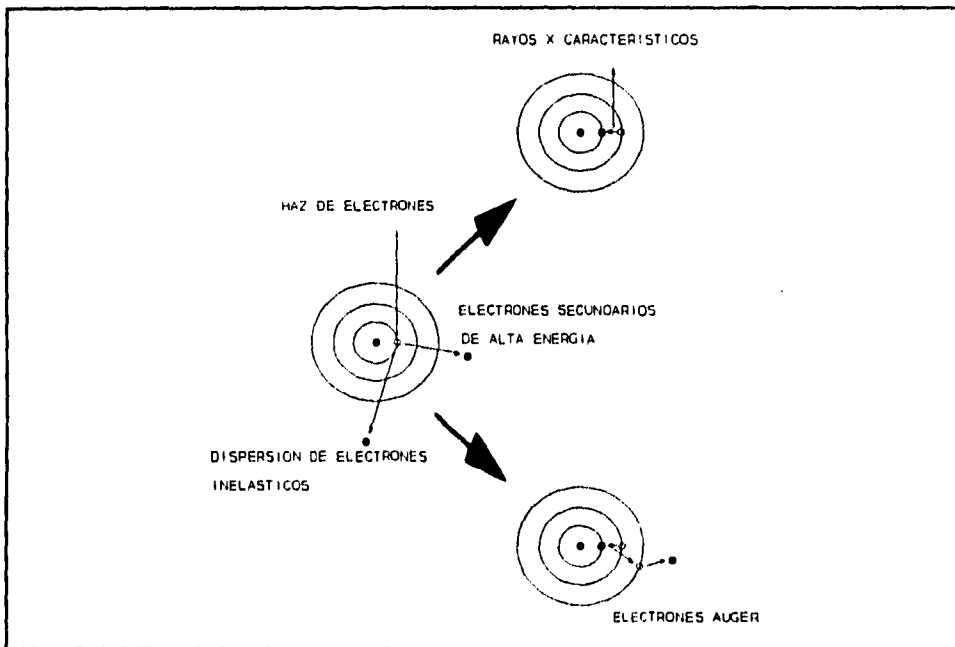


Figura 2.2 Esquemización de rayos X característicos y de electrones Auger.

Podría suceder que, como alternativa el átomo excitado regresara a un estado de energía menor emitiendo uno de sus electrones en vez de rayos X. Tales electrones, llamados Auger en honor a su descubridor, se caracterizan por tener valores discretos bien definidos de energía por

lo tanto pueden usarse para un análisis químico análogo.

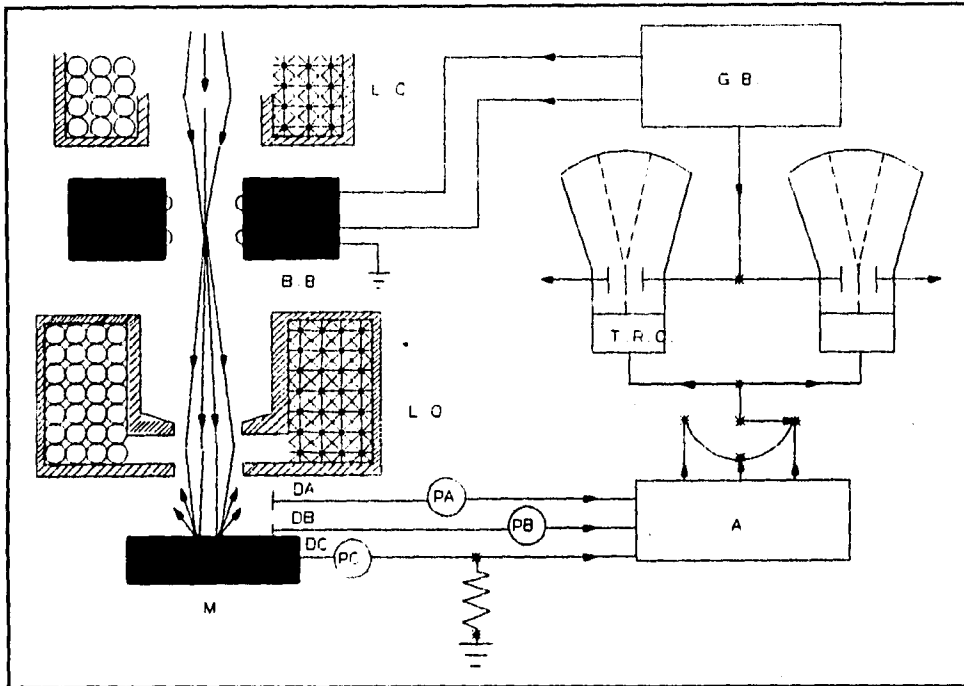
De los fenómenos mencionados se puede inferir que para SEM formar una imagen consiste en enfocar un haz sobre una área muy reducida de la muestra y barrer la superficie de la misma, moviendo el haz detectando en cada zona una intensidad promediada; es lo que se le llama Microscopía electrónica de barrido.

2.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.2.1 EQUIPO UTILIZADO.

En la Figura 2.1 se muestra esquemáticamente las partes que se necesitan para la formación de una imagen en un SEM.

Lo primero que hacemos es enfocar el haz sobre un área muy reducida de la muestra (Aproximadamente 100 Å), esto lo hacemos colocando el área de observación en el foco de una lente (llamada objetivo), los electrones emitidos por la muestra son recolectados por los detectores apropiados, en general éstos son cajas de Faraday adaptadas a un fotomultiplicador de centelleo cuya señal se amplifica sucesivamente y se utiliza para modular la polarización de reja de un Tubo de Rayos Catódicos (TRC), de manera que se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo.



- | | |
|----------------------------------------------|---------------------------------|
| L.C. lente condensadora | P preamplificadores |
| L.O. lente objetivo | A amplificador de video |
| B.B. bobina de barrido | T.R.C. tubo de rayos catódicos |
| D.A. detector de electrones retrodispersados | M muestra |
| DB detector de secundarios | S selector de modo de operación |
| DC detector de absorbidos | G.B. generador de barrido |

Figura 2.3 Diagrama del sistema de formación de imágenes en un microscopio electrónico de barrido.

La imagen completa de la muestra se construye finalmente por medio de un generador del barrido que detecta tanto el haz incidente como el haz del TRC sincrónicamente, de manera que a cada punto de área barrida de la muestra corresponde otro en la pantalla. La amplificación viene dada entonces como la razón entre el área barrida en la pantalla y el área cubierta por el haz incidente de la muestra.

2.2.2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS.

- 1.- Se toman pequeños trozos del estuco sin ser triturados.
- 2.- La muestra se coloca sobre barras cilíndricas de latón, adheriéndose a ella con una película delgada de pintura de plata.
- 3.- La muestra se recubre con una película de oro por el método de erosión iónica (Sputtering)

Se utiliza el microscopio JEOL JSM 5300, del IFUNAM.

2.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

La caracterización de los pigmentos presentes en los estucos, a través de SEM consistió en la descripción de la morfología y tamaño de las estructuras representativas de diferentes colores y de la parte del estuco. En la Figura 2.4 podemos observar la pintura roja, la cual presenta partículas isodiamétricas y pequeñas fibras. Para el color azul encontramos estructuras en forma de barras con un surco como se puede ver en la Figura 2.5. En la Figura 2.6 se presenta el color verde caracterizándose por pequeñas fibras. En la Figura 2.7 la parte inferior de C5A presentando estructuras rombohedrales y en la Figura 2.8 se presentan restos fósiles encontrados en los estucos. Un resumen de las características principales encontradas en las muestras se encuentran descritas en la Tabla 2.1.



Figura 2.4 Micrografía de la pintura roja con estructuras isodiamétricas con 1 μm de diámetro y pequeñas fibras.

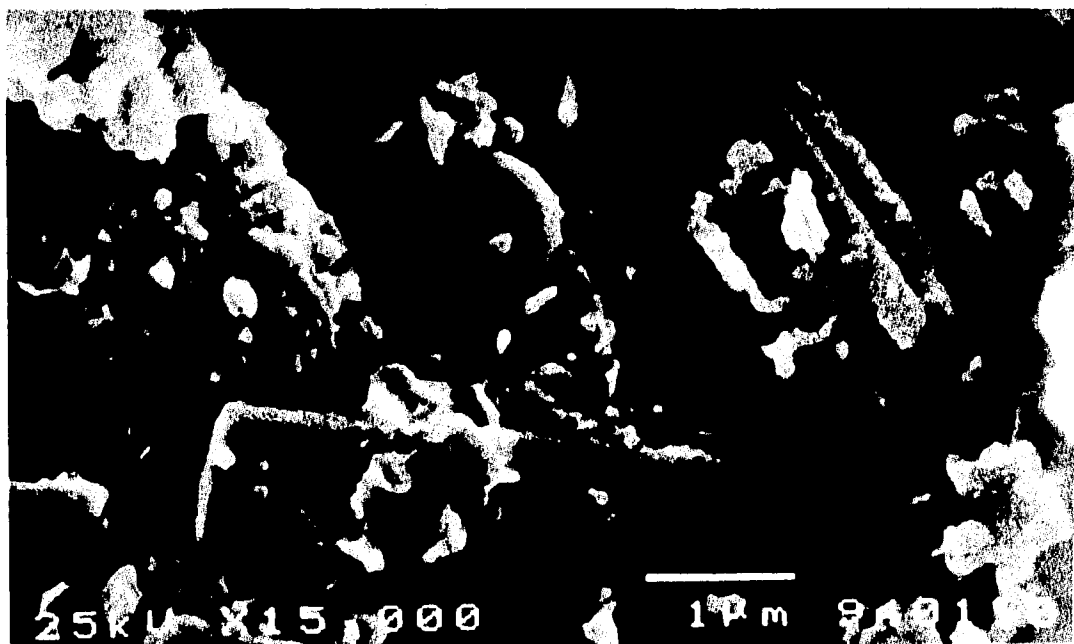


Figura 2.5 Micrografía de la pintura azul, donde se observan estructuras de barras con un surco en la parte central, con 4.4 μm de largo y 1 μm de ancho.



Figura 2.6 Micrografía de la pintura verde, donde se encontraron pequeñas fibras de 0.7 μm de largo y aglomerados.

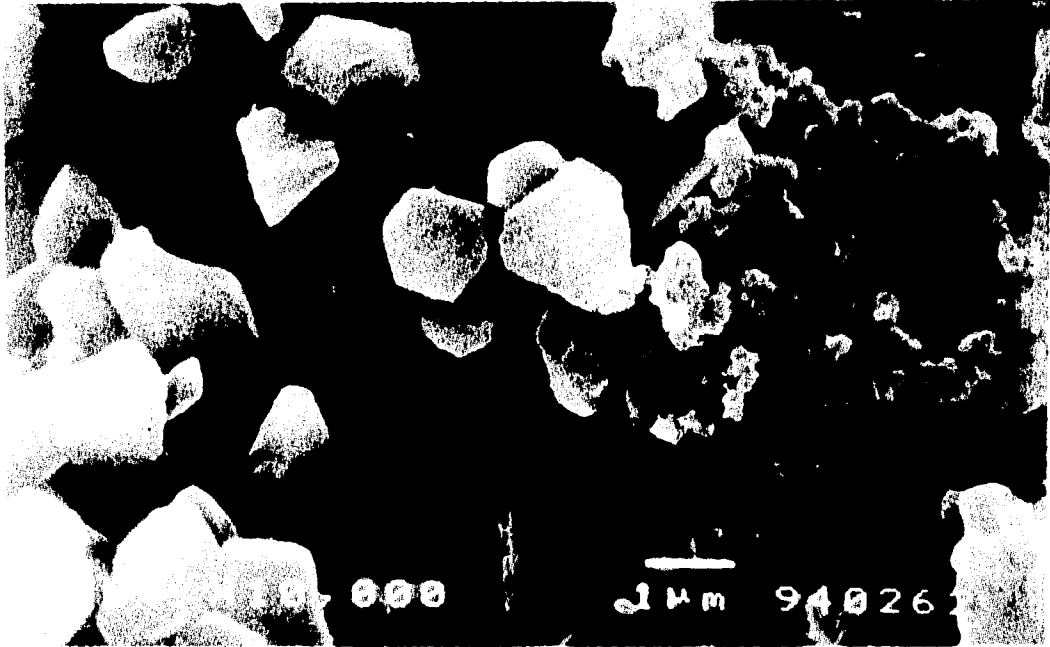


Figura 2.7 Micrografía en la que se presenta la parte inferior de CSA en la cual presenta cristales rombohedrales aproximadamente de 2 μm de largo.

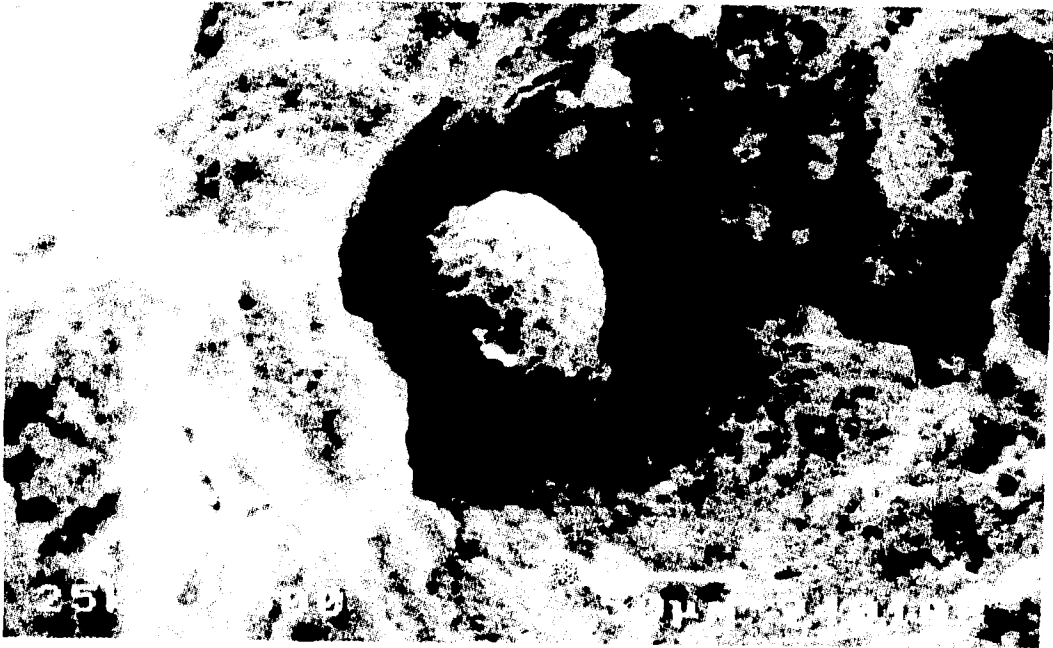


Figura 2.8 Micrografía donde se pueden observar algunos fósiles encontrados.

Tabla 2.1 Se presentan las formas encontradas tanto en los diferentes colores como en la parte del estuco.

COLOR	PINTURA BLANCA	PINTURA VERDE	PINTURA AZUL	PINTURA ROJA	ESTUCO
ESTRUCTURAS	AGLOMERADOS	PEQUEÑAS FIBRAS	BARRAS CON SURCO	ISODIAMÉTRICOS Y PEQUEÑAS FIBRAS	BOMBOHEDRALES AGLOMERADOS

2.4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Por el método SEM, se determinó la morfología y tamaño de las estructuras de los diferentes pigmentos presentes en los estucos.

La parte del estuco se caracteriza por las estructuras en forma rombohedral y aglomerados de diferentes tamaños. Para el color azul observamos la presencia de barras con una línea en la parte central característica de $0.9 \mu\text{m}$ de ancho y $3.9 \mu\text{m}$ de largo de una matriz de aglomerado con una gran variedad de tamaños. En la parte que presenta coloración roja se encontraron partículas isodiamétricas con un diámetro de $0.75 \mu\text{m}$. En el color verde se caracterizó por tener estructuras en forma de fibras con un diámetro de $0.7 \mu\text{m}$ y con una longitud que varía de 0.4 a $1.2 \mu\text{m}$.

CAPITULO 3.

RAYOS X

3.1 FUNDAMENTOS DEL MÉTODO RAYOS X.

El entendimiento de la composición de los materiales con los que realizaron sus construcciones nuestros antepasados, es muy importante, ya que de esto dependerán el uso de materiales adecuados para su restauración.

Para determinar la existencia de los compuestos cristalinos presentes en las muestras fue necesario utilizar la técnica de rayos X.

La técnica de rayos X permite determinar parámetros tan importantes como la cristalinidad⁽¹³⁾ y la composición de las fases cristalinas, que constituyen una muestra.

En efecto, los átomos ordenados en los cristales, desvían los rayos X originando patrones de difracción a partir de los cuales se calculan los parámetros deseados. Así, la información proviene de la masa en su conjunto y las determinaciones correspondientes son, por lo tanto, valores promediados dentro de esta masa que constituye al sólido.

Los rayos X son ondas electromagnéticas⁽¹⁴⁾, cuya longitud de onda es aproximadamente de $0.1 < \lambda < 100 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$). Estos son producidos por la desaceleración de electrones de gran energía al impactar el haz contra los átomos de un obstáculo, generalmente un metal.

El dispositivo común en los laboratorios para generar la radiación X se le conoce como tubo de rayos X⁽¹⁵⁾. Consta básicamente de una fuente de electrones y dos electrodos. El alto voltaje aplicado a través de electrodos que aceleran los electrones hacia el ánodo, al cual también

se le llama anticátodo o blanco. Los rayos X son generados en el punto de impacto de los electrones con el ánodo e irradiados en todas las direcciones. Los anticátodos más utilizados están hechos de cobre, cobalto, molibdeno, plata y tungsteno.

Durante el impacto es posible producir dos tipos de espectros de rayos X: continuo y característico.

El espectro continuo se denomina así porque su intensidad varía de manera continua con la longitud de onda y de forma analoga para cualquier metal del ánodo.

El espectro característico⁽¹⁷⁾ está formado esencialmente por radiaciones cuyas energías varían de manera discreta. Se origina en el rearrreglo de los electrones del metal del ánodo, cuando uno de sus electrones, de las orbitas más internas, ha sido expulsado.

La radiación X siempre es parcialmente absorbida al atravesar la materia y la intensidad del haz de rayos X transmitido estará en relación con el coeficiente de absorción másico de rayos X y al grosor del material que está siendo atravesado.

3.2 Método de polvos.

El método de rayos X conocido como "Método de polvos", se llama así por el uso de un espécimen policristalino, el cual puede tener muchas formas físicas pero casi siempre es un polvo. En la actualidad se han diversificado mucho las técnicas por difracción de rayos X, pero en general, se emplean con dos objetivos principales⁽¹⁶⁾:

- a) Estructuralmente, para determinar las fases cristalinas tales como minerales, compuestos orgánicos, organometálicos, inorgánicos, etc.
- b) Analíticamente para la identificación y determinación cuantitativa, de las fases

presentes en las mezclas.

En el estado sólido, las sustancias están formadas por partículas (iones, moléculas, átomos) que ocupan posiciones mas o menos fijas. Si estas posiciones se repiten a intervalos regulares en todas las direcciones del espacio, se dice que la sustancia es cristalina; pero si la ordenación de posiciones es irregular y a poca distancia como en los vidrios, se dice que la sustancia es amorfa o vítrea.

3.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

3.3.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS.

El éxito de un experimento de difracción depende, frecuentemente, de la preparación adecuada de la muestra⁽¹⁷⁾. La información contenida en un patrón de difracción puede ser usada para: Identificar las fases de una muestra, cuantificar su contenido, calcular el tamaño de cristalito, etc. por lo que la preparación ideal de la muestra, estará en función del tipo de información deseada.

Los factores más importantes que suelen afectar los datos de difracción son: tamaño y forma física de la muestra, presencia de orientaciones en el cristalito, posición de la muestra en el instrumento, posibles variaciones composicionales inducidas durante el manejo de la muestra.

Para la difracción de rayos X las muestras se prepararon de la siguiente manera:

- 1.- Se pulveriza la muestra hasta obtener un polvo bastante fino, tal que parezca talco.
- 2.- Se coloca la muestra en la cavidad de un portamuestras generalmente de fondo plano

(Figura 3.1) de tal forma que la superficie de la muestra quede completamente plana con respecto al resto de la superficie del portamuestras.

3.- Se coloca el portamuestras en el difractómetro para su análisis.

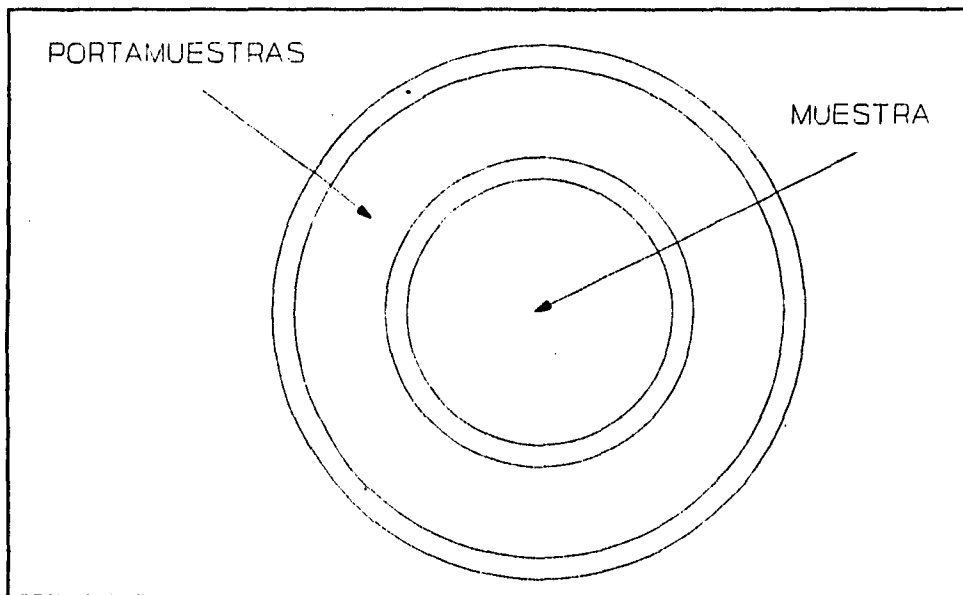


Figura 3.1 Portamuestras utilizado para esta técnica.

Para esta técnica se utilizó un difractómetro SIEMENS D-5000 del IFUNAM.

3.4 RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Para el método de rayos X solamente se realizó el análisis para el color rojo, debido a la mínima cantidad de pigmento que se tenía de los demás colores, por lo que la muestra tuvo que ser molida de las diferentes zonas y realizar un estudio general para las diferentes muestras. Para el caso del color rojo se raspó la pintura con una navaja bajo la observación de un microscopio para evitar llevarse la base. En la Figura 3.2 se presenta el difractograma de la muestra C3B. En la Figura 3.3 se presenta el difractograma de la pintura roja y en la Figura 3.4 se observa el difractograma de la muestra C5A sin calcita (mineral eliminado con HCl concentrado).

Conociendo las distancias interplanares y la intensidad relativa se consultaron las tablas Powder Diffraction File (PDF) encontrando la presencia de calcita, feldespatos como la albita y la anortita y cuarzo en algunas ocasiones.

En las tablas 3.1, 3.2 y 3.3 se hace la comparación de distancias interplanares teóricas con experimentales donde:

- DT = Distancia interplanar teórica.
- DE = Distancia interplanar experimental.
- I/IT = Intensidad relativa teórica
- IE = Intensidad experimental
- I/IE = Intensidad relativa experimental
- cps = cuentas por segundo

**TABLA 3.1. ANÁLISIS DEL ESPECTRO DE LA MUESTRA C3B
COMPARANDO CON TARJETAS PDF***

FASE	DT	DE	I/IT	IE (cps)	I/IE
ANORTITA	4.04	4.047	60	86	11.22
CALCITA	3.86	3.867	12	164	11.10
ANORTITA	3.76	3.754	14	63	8.22
ANORTITA	3.20	3.202	100	298	38.90
ANORTITA	3.18	3.179	75	766	100
CALCITA	3.035	3.032	100	1478	100
CALCITA	2.845	2.838	3	55	3.72
CALCITA	2.495	2.493	14	204	13.80
CALCITA	2.29	2.281	18	245	16.58
ANORTITA	2.143	2.141	16	66	8.61
CALCITA	2.095	2.092	18	203	13.73
ANORTITA	1.967	1.966	4	44	5.71
CALCITA	1.927	1.921	5	124	8.39
CALCITA	1.875	1.873	17	265	17.93
CALCITA	1.626	1.624	4	58	3.92
CALCITA	1.604	1.603	8	108	7.31
CALCITA	1.525	1.525	5	86	5.82
CALCITA	1.473	1.473	2	44	2.98
CALCITA	1.44	1.441	5	82	5.55
CALCITA	1.422	1.422	3	46	3.11

* Ver Apéndice: Calcita = 5-586, Anortita = 12-301

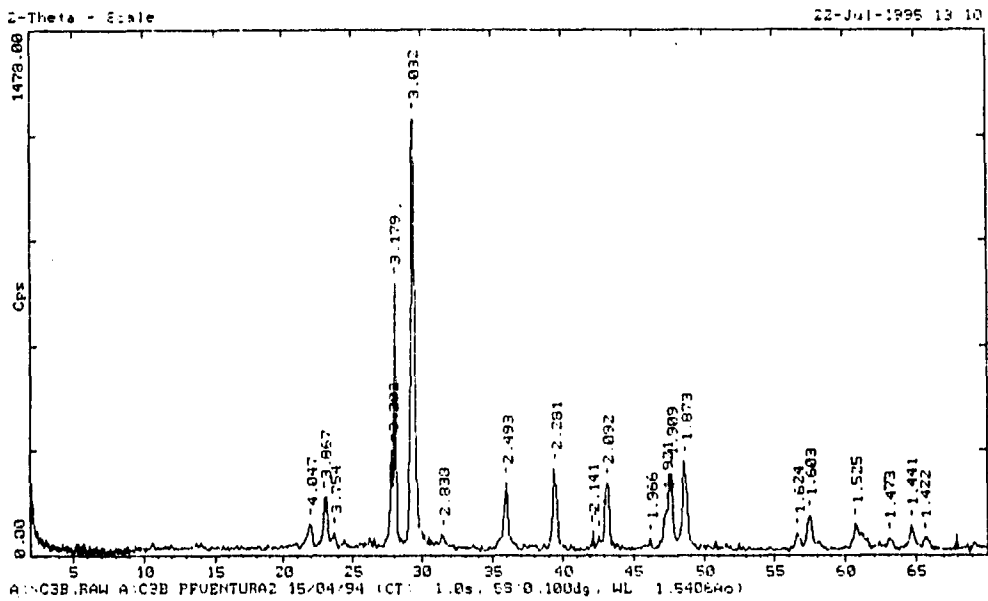


Figura 3.2 Espectro de la muestra C3B

**TABLA 3.2. ANÁLISIS DEL ESPECTRO DEL PIGMENTO ROJO
COMPARÁNDOLO CON TARJETAS PDF*.**

FASE	DT	DE	I/IT	IE (cps)	I/IE
CINABRIO	3.35	3.35	100	41	75.92
CINABRIO	3.16	3.15	30	9	16.66
CALCITA	3.03	3.02	100	19	100
CINABRIO	2.86	2.86	95	54	100
CALCITA	2.28	2.28	18	7	36.84
CINABRIO	2.07	2.07	25	9	16.66
CINABRIO	1.98	1.97	35	11	20.37
CALCITA	1.91	1.91	17	5	26.31
CALCITA	1.87	1.87	17	5	26.31
CINABRIO	1.73	1.73	25	5	9.25
CINABRIO	1.67	1.67	25	5	9.25
CINABRIO	1.43	1.43	8	5	9.25

* Ver Apéndice: Calcita = 5-586, Cinabrio = 6-256

**TABLA 3.2. ANÁLISIS DEL ESPECTRO DEL PIGMENTO ROJO
COMPARÁNDOLO CON TARJETAS PDF*.**

FASE	DT	DE	I/IT	IE (cps)	I/IE
CINABRIO	3.35	3.35	100	41	75.92
CINABRIO	3.16	3.15	30	9	16.66
CALCITA	3.03	3.02	100	19	100
CINABRIO	2.86	2.86	95	54	100
CALCITA	2.28	2.28	18	7	36.84
CINABRIO	2.07	2.07	25	9	16.66
CINABRIO	1.98	1.97	35	11	20.37
CALCITA	1.91	1.91	17	5	26.31
CALCITA	1.87	1.87	17	5	26.31
CINABRIO	1.73	1.73	25	5	9.25
CINABRIO	1.67	1.67	25	5	9.25
CINABRIO	1.43	1.43	8	5	9.25

* Ver Apéndice: Calcita = 5-586, Cinabrio = 6-256

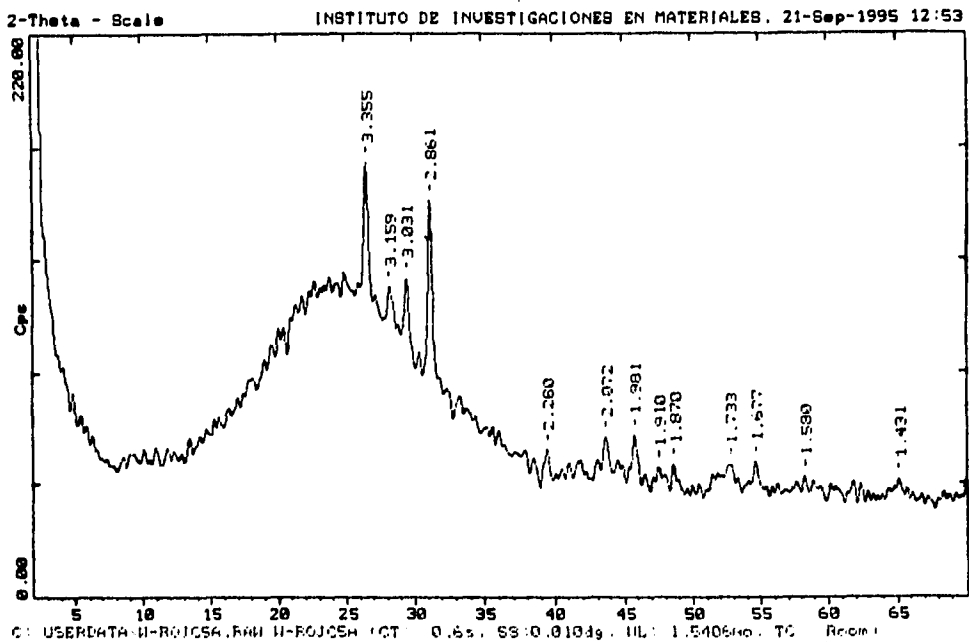


Figura 3.3 Espectro del pigmento rojo de la muestra C5A

**TABLA 3.3. ANÁLISIS DEL ESPECTRO DE LA MUESTRA C5A
SIN CARBONATOS COMPARANDO CON TARJETAS PDF*.
CON ANORTITA**

FASE	DT	DE	I/IT	IE	I/IE
LABRADORITA	4.04	4.05	80	246	7.9
LABRADORITA	3.89	3.89	50	88	2.8
LABRADORITA	3.75	3.75	80	291	9.3
LABRADORITA	3.64	3.64	70	135	4.3
LABRADORITA	3.47	3.47	50	77	2.5
LABRADORITA	3.37	3.36	60	115	3.7
LABRADORITA	3.23	3.22	80	463	14.8
LABRADORITA	3.20	3.20	100	871	27.8
LABRADORITA	3.18	3.18	90	3134	100
LABRADORITA	3.14	3.11	70	72	2.3
LABRADORITA	3.02	3.01	50	110	3.5
LABRADORITA	2.95	2.95	70	106	3.4
ALBITA	2.93	2.93	12	228	7.3
ALBITA	2.83	2.83	12	720	23
LABRADORITA	2.66	2.65	60	86	2.8

CON ALBITA

FASE	DT	DE	I/IT	IE	I/IE
ALBITA	4.04	4.05	16	246	7.9
ALBITA	3.88	3.89	12	88	2.8
ALBITA	3.75	3.75	30	291	9.3
ALBITA	3.64	3.64	12	135	4.3
ALBITA	3.48	3.47	6	77	2.5
ALBITA	3.37	3.36	8	115	3.7
LABRADOR	3.23	3.22	80	463	14.8
ALBITA	3.21	3.20	30	871	27.8
ALBITA	3.18	3.18	100	3134	100
ALBITA	3.12	3.11	12	72	2.3
ALBITA	3.02	3.01	8	110	3.5
ALBITA	2.95	2.95	10	106	3.4
ALBITA	2.93	2.93	12	228	7.3
ALBITA	2.83	2.83	12	720	23
ALBITA	2.65	2.65	4	86	2.8

* Ver Apéndice: Anortita = 9-465, Albita = 10-393

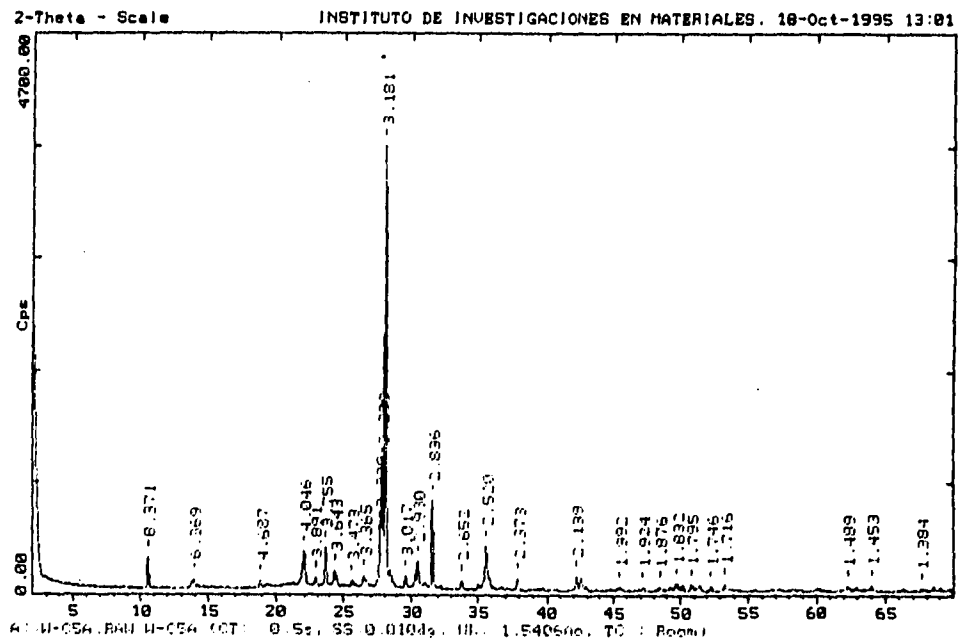


Figura 3.4 Espectro de la muestra C5A sin carbonatos.

TABLA 3.4 ESTRUCTURAS ENCONTRADAS POR ANÁLISIS DE RAYOS X

MUESTRA	CALCITA	ANORTITA	ALBITA	CUARZO
C1A	X	X	X	
C1B	X	X	X	
C1C	X	X	X	
C1D	X	X	X	
C2A	X	X	X	X
C3A	X	X	X	
C3B	X	X	X	
C3C	X	X	X	
C3D	X	X	X	
C4A	X	X	X	
C4B	X	X	X	
C4C	X	X	X	
C4D	X	X	X	
C4E	X	X	X	
C5A	X	X	X	X
C5B	X	X	X	
C5C	X	X	X	
C5E	X	X	X	
C5F	X	X	X	
C6A	X	X	X	
C6B	X	X	X	

3.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS.

La técnica de rayos X, nos ha permitido determinar las estructuras cristalinas presentes en las muestras.

Al interpretar los difractogramas⁽¹⁸⁾ se encontró que las muestras están constituidas en su mayor parte por calcita y feldespatos como albita y anortita en algunos casos cuarzo.

Se empleó la técnica de polvos, debido a que para muestras sólidas policristalinas entre mas pequeño sea el tamaño de los cristales se obtiene mejores resultados.

En el difractograma 3.3 se indentificó la presencia de HgS (cinabrio) compuesto que utilizaron para obtener la coloración roja.

Para una mejor identificación de feldespatos a una de las muestras se le eliminó los carbonatos presentes con HCl concentrado. Obteniendo el difractograma de la Figura 3.4

CAPITULO 4.

PIXE.

4.1 FUNDAMENTOS DEL MÉTODO PIXE.

La determinación de elementos presentes en muy bajas concentraciones, del orden de partes por millón (ppm), es muy importante en el análisis de muestras arqueológicas.

La espectroscopía de rayos X, y en particular aquella en el que el modo de excitación se produce utilizando partículas cargadas, es la mejor que se ajusta al esquema de análisis requerido ya que es multielemental, no destructiva, sensible y rápida.

El propósito de los aceleradores^[19] es proporcionar energía a la materia. Esta energía es proporcionada en forma de energía cinética de los proyectiles acelerados. En los diversos procesos de colisión e ionización, la energía de los proyectiles se transfiere al blanco, y éste a su vez la distribuye de acuerdo a los diferentes efectos físicos que se producen, como excitación, desplazamiento atómico, emisión de radiación y aumento de temperatura.

Un acelerador es una fuente de partículas monoenergéticas que se usan para bombardear átomos y núcleos atómicos (blancos). Uno de los propósitos de esto es la caracterización elemental de sólidos a través de técnicas analíticas de origen nuclear.

La espectroscopía PIXE, consiste en analizar la energía de los rayos X inducidos en los átomos de la muestra por un haz de iones, de donde vienen las siglas en inglés del método: Particle Induced X-Ray Emission.

En un átomo los electrones se encuentran distribuidos^[20] en torno al núcleo, de acuerdo

con la teoría cuántica de la estructura atómica de Bohr, en el átomo solo puede existir en un cierto número de estados cuánticos (niveles o capas) con una energía bien definida, y con un número máximo de $2n$ electrones por cada capa. Estos únicamente podrán variar su estado mediante saltos entre niveles de energía. Cada salto corresponde a una transición de un estado a otro con una consecuente absorción o emisión de radiación electromagnética.

La energía E de un electrón dependerá primero del número cuántico principal n , cuyos valores 1, 2, 3, 4, 5 definen las capas electrónicas K, L, M, N, O (Figura 4.1.). Su energía es además modificada por su momento angular orbital, dependiente del número cuántico l , ya que el electrón tiene un espín, representado por s , el momento angular total de un electrón será la suma vectorial de l y s . La capa K que corresponde a la menor energía, aumentando gradualmente para los siguientes niveles.

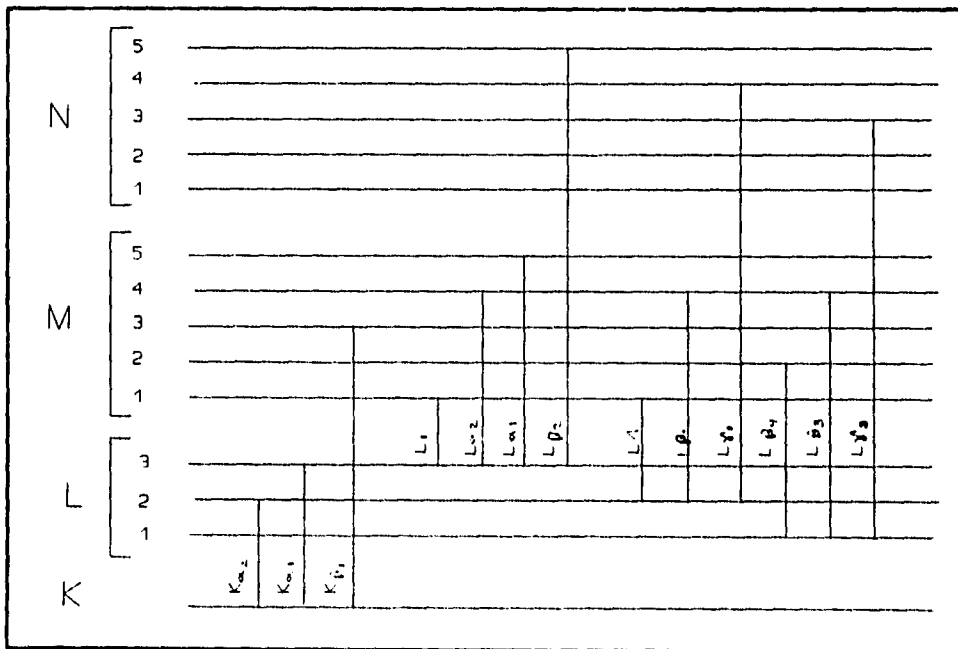


Figura 4.1. Niveles de energía y transiciones que originan los rayos X.

Cuando el blanco se bombardea con partículas pesadas (protones) el proceso físico de interacción se realiza en dos etapas (Figura 4.2):

- i) Al adquirir un electrón un excedente de energía, este puede escapar del átomo dejándolo ionizado y en estado excitado.
- ii) Entonces un electrón de niveles más altos tiende a ocupar el lugar dejado vacante, emitiendo un fotón cuya energía depende de la transición y del tipo de átomo que se trate.

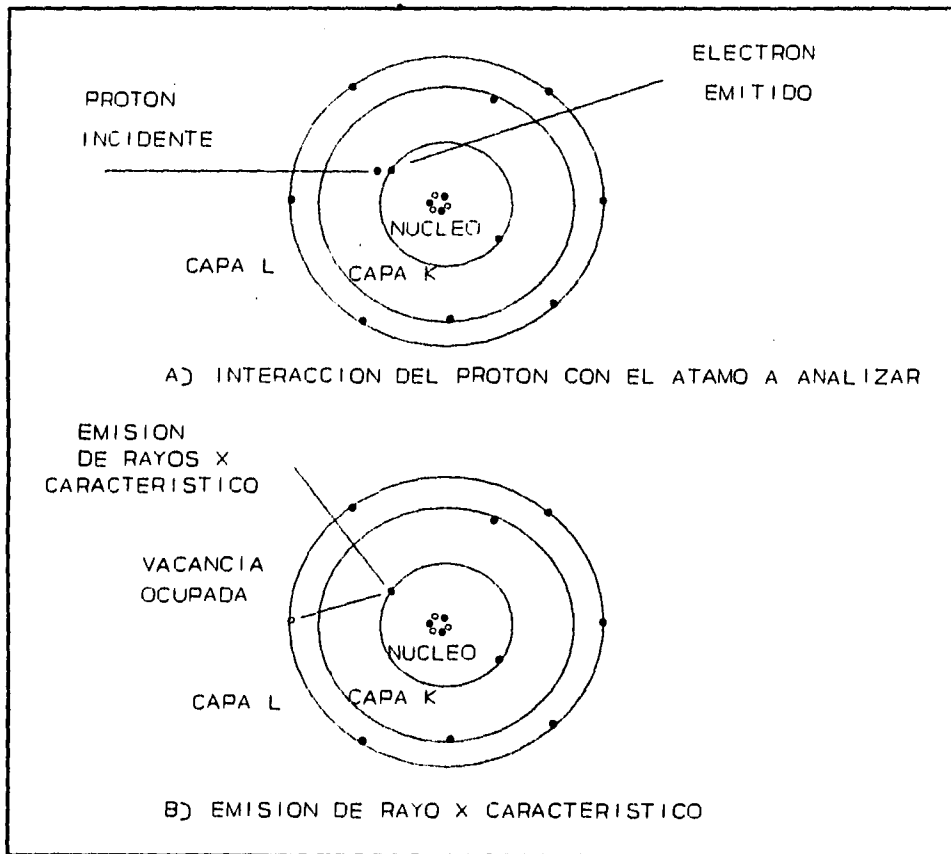


Figura 4.2. Etapas del principio físico del método

4.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

4.2.1. EQUIPO UTILIZADO.

Es necesario que los iones producidos incidan sobre la muestra como un haz monoenergético, por lo que se utiliza el acelerador tipo Van de Graff de 0.7 MeV del IFUNAM.

La función del acelerador es cargar de manera positiva una terminal o campana conductora, la cual contiene a la fuente de iones; originando repulsión eléctrica de tal forma que los iones producidos son emitidos a través del tubo del acelerador, se trabaja con un vacío del orden de 10^{-6} torr que es cuando se espera obtener el mejor funcionamiento.

Un haz energético de protones proveniente de un acelerador pasa a través de un difusor de haz y de un cierto número de colimadores antes de incidir sobre la muestra en investigación.

Normalmente, debido a la corta distancia que los protones pueden recorrer en el aire, la muestra se coloca en una cámara de blancos al vacío.

Los rayos X generados por el paso de los protones a través del blanco son registrados por un detector de rayos X de Si(Li) que es capaz de medir tanto la energía como la cantidad de rayos X. Figura 4.3.

La información obtenida a través del detector es amplificada y procesada por un analizador multicanal, el cual envía la señal a una computadora que estudia el espectro resultante. El equipo utilizado se muestra en la Figura 4.4.

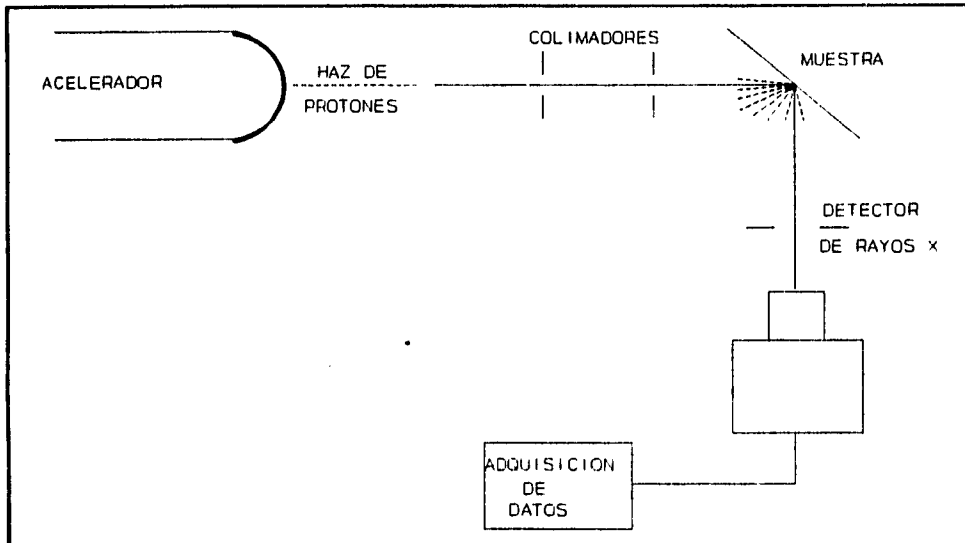


Figura 4.3. Diagrama simple de un sistema PIXE

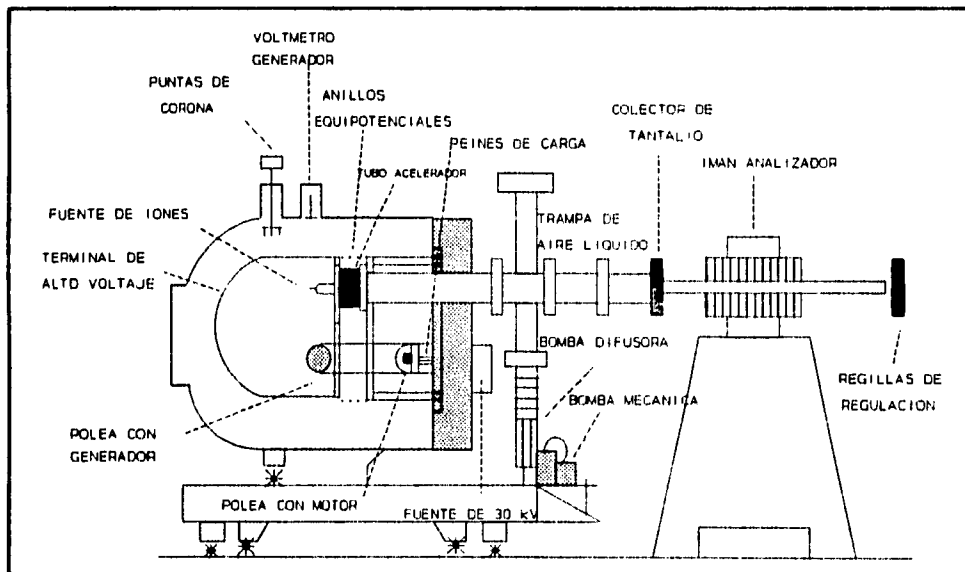


Figura 4.4. Dibujo simplificado del acelerador VDG de 0.7 MV.

4.2.2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS.

Por medio de la técnica de PIXE^[21] se analizaron los diferentes colores encontrados en la zona arqueológica de Xochicalco.

Para la técnica PIXE las muestras se prepararon acorde a un procedimiento ya reportado^[22] de la siguiente manera:

1. La muestra entera se coloca en un portamuestras sujetándola con papel aluminio.
2. Se introduce en el dispositivo experimental y se hace vacío hasta llegar a una presión de 10^{-6} torr.

4.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

4.3.1 ANÁLISIS CUALITATIVO.

La información que se obtiene al caracterizar los estucos con pigmento por el método PIXE es a partir del análisis de los espectros, los cuales representan las líneas de rayos X características de cada elemento superpuestos en la radiación de fondo, dicho análisis se hace por medio de un programa de computadora.

Los espectros característicos de los pigmentos de colores rojo, azul y naranja se presentan en las Figuras 4.5, 4.6, 4.7, respectivamente, también se obtuvo el espectro de la parte posterior de la muestras Figura 4.8.

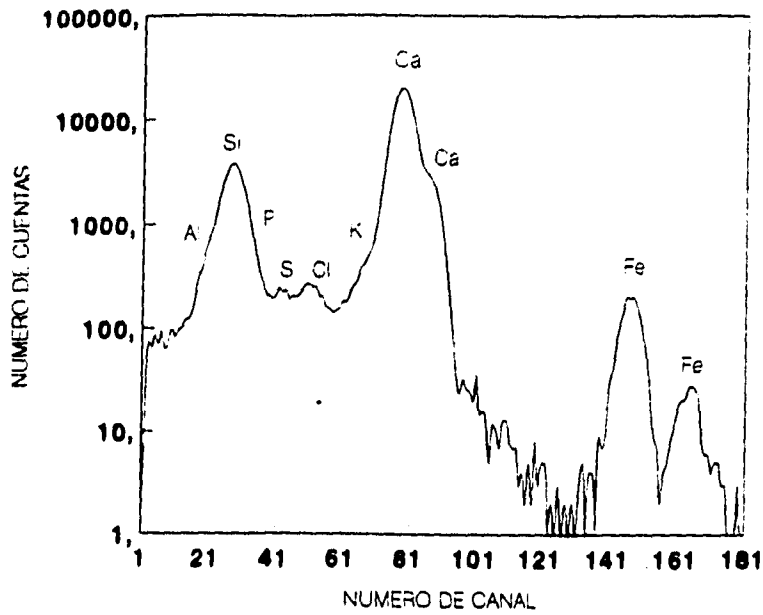


Figura 4.5 Espectro correspondiente a la pintura roja (C3A)

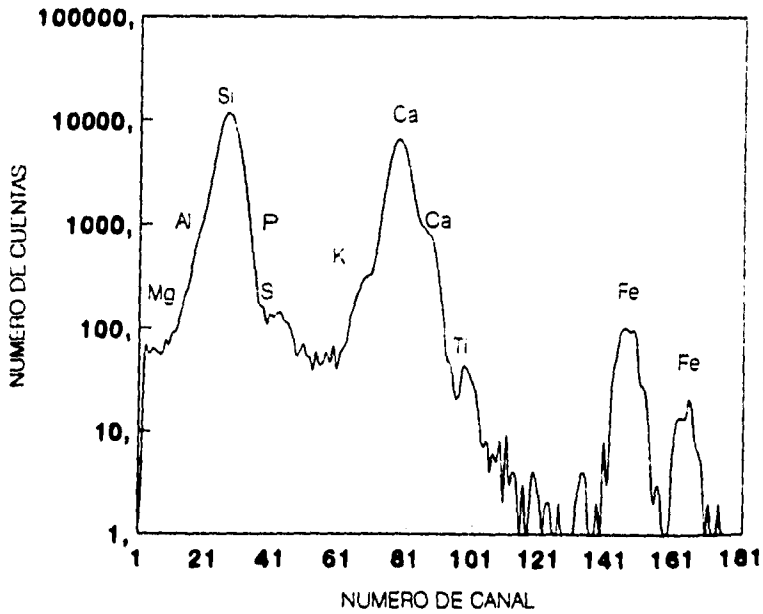


Figura 4.6 Espectro correspondiente a la pintura azul (C3B)

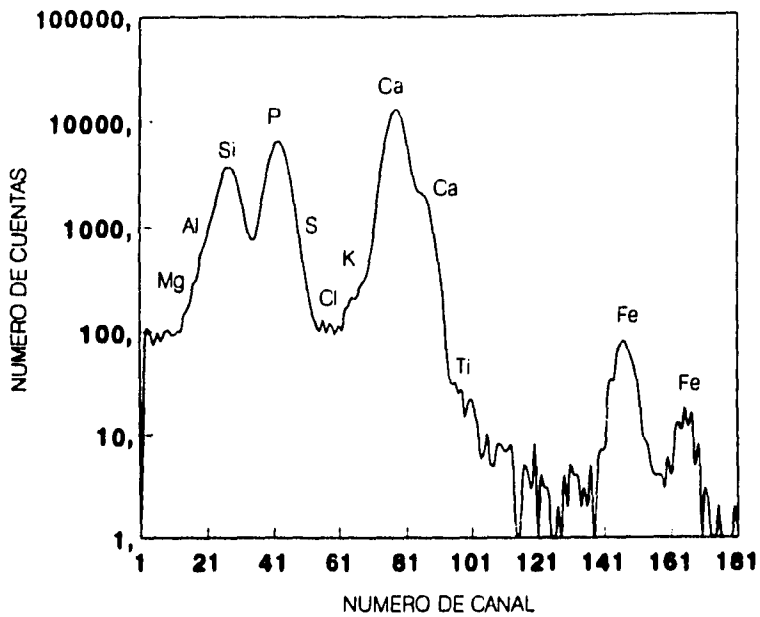


Figura 4.7 Espectro correspondiente a la pintura naranja (C4A)

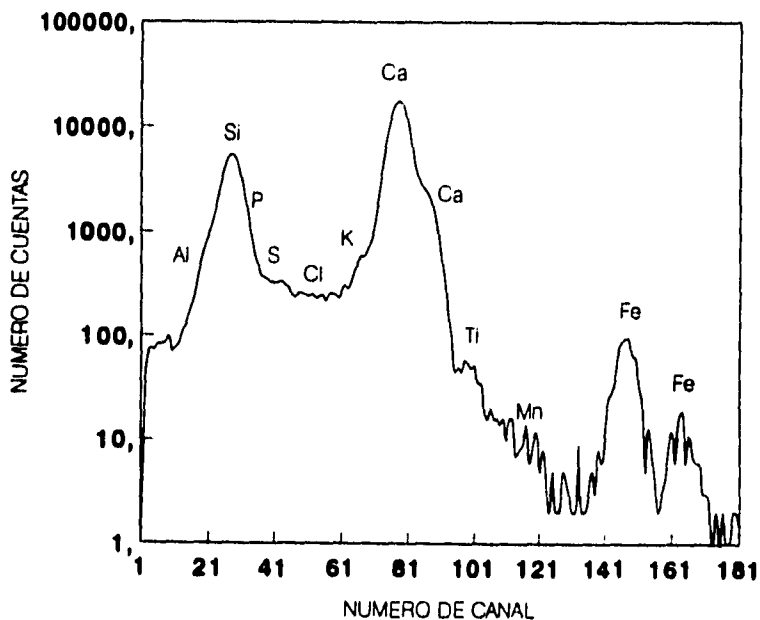


Figura 4.8 Espectro correspondiente a la parte posterior del estuco (CID)

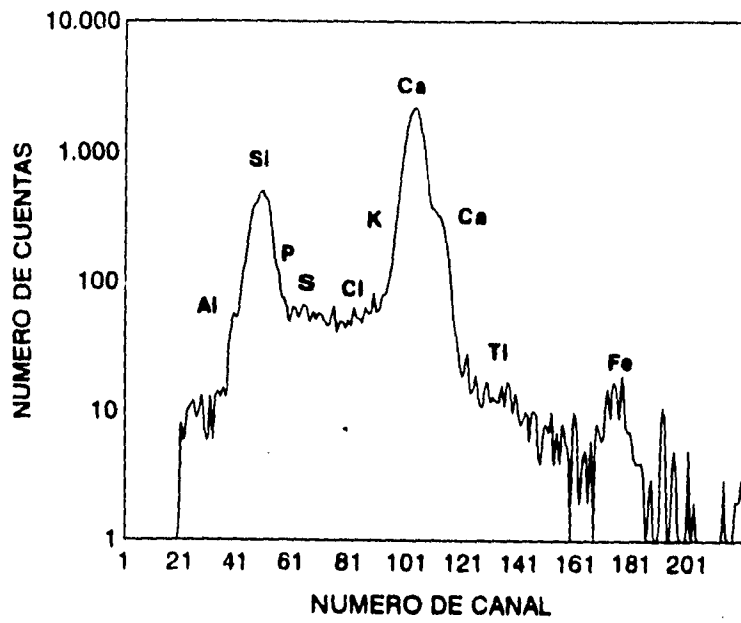


Figura 4.9 Espectro correspondiente a la pintura blanca.

4.3.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO.

Para obtener el análisis cuantitativo fue necesario partir del análisis cualitativo, y por medio de un programa de computadora iterativo (PIXEINT) se obtuvo el porcentaje en peso de cada elemento presente en la muestra. En el caso de la muestra C5A y C5B que presentan diferentes colores se hizo un barrido cada 3 mm para ver la diferencia de los colores presentes en la muestra (Tablas 1 y 2).

El método PIXE nos ha permitido hacer un análisis elemental, observando elementos que están presentes en muy bajas concentraciones. El inconveniente que presenta esta técnica es que no detecta elementos con número atómico menor a 12.

La Figura 4.9. corresponde al barrido realizada a la muestra C5A en la cual podemos observar claramente las zonas de la muestra de acuerdo a la composición, de aquí podemos determinar que en la zona roja existe mayor cantidad de calcio (25%), menor de silicio con respecto a la zona verde y la presencia de mercurio y azufre por lo que podemos decir que el color corresponde al cinabrio. En la zona verde encontramos la presencia de azufre, en menor cantidad fósforo y en mayor silicio con respecto a la zona roja.

TABLA 1. Análisis cuantitativo de la muestra CSA
Resultados en % en masa
Incertidumbre experimental = 20 %

	C	Al	Si	P	S	Ca	Fe	Hg
03 mm	7.51	2.79	9.89	1.83		25.00	4.25	2.21
06 mm	6.73	4.49	12.18	2.27		22.45	2.37	2.50
09 mm	4.00	4.62	23.50	0.65	1.00	13.60	2.31	
12 mm	6.69	3.96	14.00	0.80	0.80	22.31	2.27	

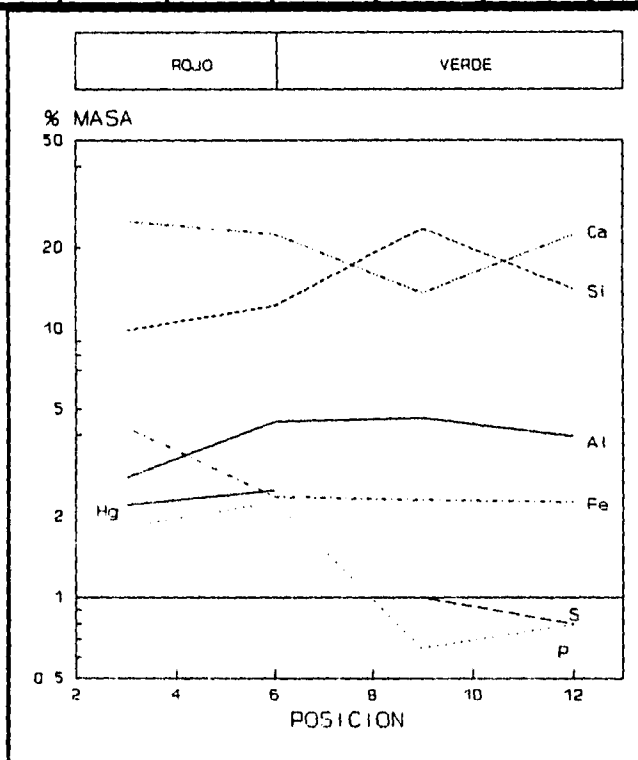


Figura 4.9 Gráfica de la variación de la composición vs posición, de la muestra cSa.

En la Figura 4.10 Observamos el barrido realizado a la muestra C5B, la cual presenta claramente la diferencia de los colores azul-blanco-azul. En las zonas azules se encuentra en mayor cantidad el silicio (13.5%), en menor cantidad el calcio (22.5%) y el fósforo en mayor cantidad (0.6%) con respecto a la zona blanca. En la zona blanca encontramos mayor cantidad de calcio (27.8%) y menor de silicio (9.8%).

TABLA 2. Análisis PIXE de la muestra CSB.
Resultados en % en masa.
Incertidumbre experimental = 20%.

	03	06	09	12	15	18	21	24
Al	4.90	3.50	4.40	4.40	3.71	4.30	3.63	5.30
Si	13.60	13.10	13.10	15.30	9.80	11.50	13.50	13.00
P	0.53	0.59	0.65	0.60	0.51	0.41	0.63	0.78
S	0.39	0.39	0.35	0.38	0.30	0.33	0.44	0.45
Cl	0.34	0.31	0.35	0.25	0.17	0.25	0.13	0.16
K	0.56	0.39	0.61	0.39	0.28	0.47	0.47	0.52
Ca	23.20	24.70	23.80	15.50	27.82	25.64	22.50	22.90
Ti	0.31		0.25	0.21	0.07		0.14	0.07
Fe	0.81	1.22	0.75	0.94	0.58	1.10	0.57	0.42

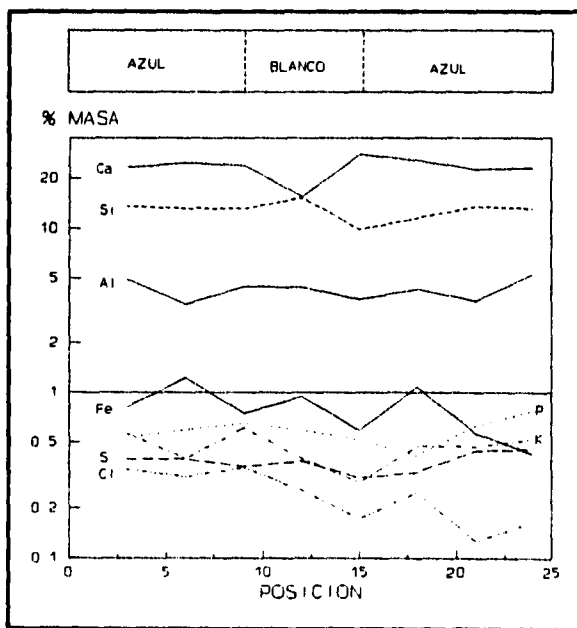


Figura 4.10 Análisis PIXE de la muestra CSB.

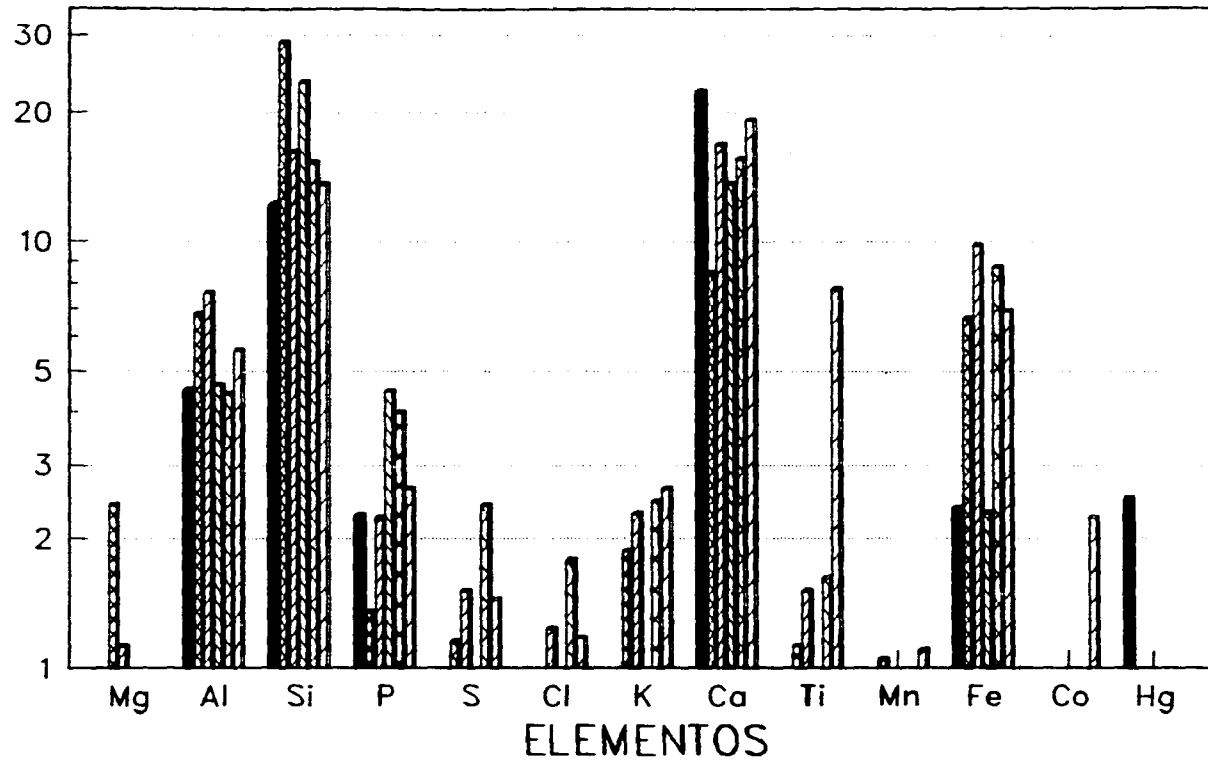
En el caso de las muestras que presentan un solo color se hizo un análisis puntual, el cual se presenta en la Tabla 3 para los colores azul, anaranjado, verde y rojo.

En la Figura 4.11 podemos comparar los diferentes colores presentes en las muestras. Como podemos observar el color azul se caracteriza por la presencia de magnesio (2.5%), gran cantidad de silicio (28.9%), poco fósforo (0.1%), poco calcio (8.4%) y titanio (0.05%) y manganeso (0.02%); el color verde por la gran cantidad de azufre presente (1%); el color rojo presenta poco silicio (9.9%), gran cantidad de fósforo (8.2%) y calcio (27.4%), poco hierro (1.8%); y el color naranja contiene gran cantidad de aluminio (7.6%), y azufre (0.18%).

TABLA 3. Análisis cuantitativo de diferentes colores
Resultados en % en masa
Incertidumbre experimental = 20%

	C3A	C3B	C4A	C5A	C5B	C1D
COLOR	ROJA	AZUL	NARANJA	VERDE	BLANCO	POST.
Mg		2.40	1.12			
Al	4.49	6.80	7.58	4.62	4.40	5.55
Si	12.18	28.90	16.20	23.50	15.30	13.50
P	2.27	0.13	0.35	0.65	0.60	0.42
S		0.06	0.18	1	0.38	0.16
Cl			0.09		0.25	0.07
K		0.27	0.36		0.39	0.42
Ca	22.45	8.40	16.80	13.60	15.50	19.20
Ti		0.05	0.18		0.21	0.89
Mn		0.02				0.04
Fe	2.37	0.82	0.99	2.31	0.94	6.90
Co						2.24
Hg	2.5					

% EN MASA



■ ROJA ▨ AZUL ▩ NARANJA ▧ VERDE ▦ BLANCO ▨ POSTERIOR

Figura 4.11 Grafica de composición comparando los elementos presentes en los diferentes colores.

4.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS.

El método PIXE nos permite hacer un análisis cuantitativo de los elementos presentes con número atómico mayor de 12 con una sensibilidad de partes por millón (ppm).

La desventaja de este método es que al no detectar elementos con número atómico menor de 12 no se puede determinar la presencia de carbono en caso de existir material orgánico.

Los colores estudiados por esta técnica fueron: azul, rojo, blanco, verde y naranja cada uno caracterizándose por diferente composición.

En el caso del color azul se caracterizó por tener mayor cantidad de silicio.

El color rojo por la presencia de mercurio (cinabrio) que lo utilizaban para pintar los altares.

El color blanco se caracteriza por tener gran cantidad de silicio.

El color verde es el que contiene mayor cantidad de azufre.

CAPITULO 5.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

5.1. FUNDAMENTOS DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

La importancia de saber que componentes están presentes en muy bajas concentraciones es de gran interés, debido a que por rayos X no se pudo determinar los componentes de los pigmentos. En este trabajo se utilizó la técnica de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), para este fin.

La espectroscopía infrarroja se ha convertido en un instrumento indispensable como fuente de datos estructurales de sustancias orgánicas e inorgánicas.

La espectrometría de infrarrojo^[23] involucra los modos vibracionales y rotacionales de torsión y flexión de los átomos en una molécula.

En la interacción con la radiación infrarroja, parte de la radiación incidente es absorbida a longitudes de onda específicas; la multiplicidad de vibraciones que ocurren simultáneamente produce un espectro de absorción muy complejo que es característico solamente de los grupos funcionales que están presentes en la molécula y de la configuración global de la molécula.

El análisis infrarrojo desde el punto de vista cualitativo se usa para determinar la presencia o ausencia de grupos funcionales específicos.

Los componentes básicos que caracterizan a todos los espectrofotómetros modernos son (Figura 1) [4]:

a) Una fuente de radiación infrarroja, que suministre la iluminación incidente sobre la muestra que se estudia.

Dos tipos de materiales se emplean ordinariamente para suministrar la energía radiante necesaria para trabajar en la región infrarroja.

Estos materiales son o sustancias refractarias que se calientan al rojo o un arrollamiento de hilo Nicrom que se calienta por resistencia hasta la incandescencia. La radiación de estos materiales se emite con una distribución de longitudes de onda característica de la temperatura de los mismos.

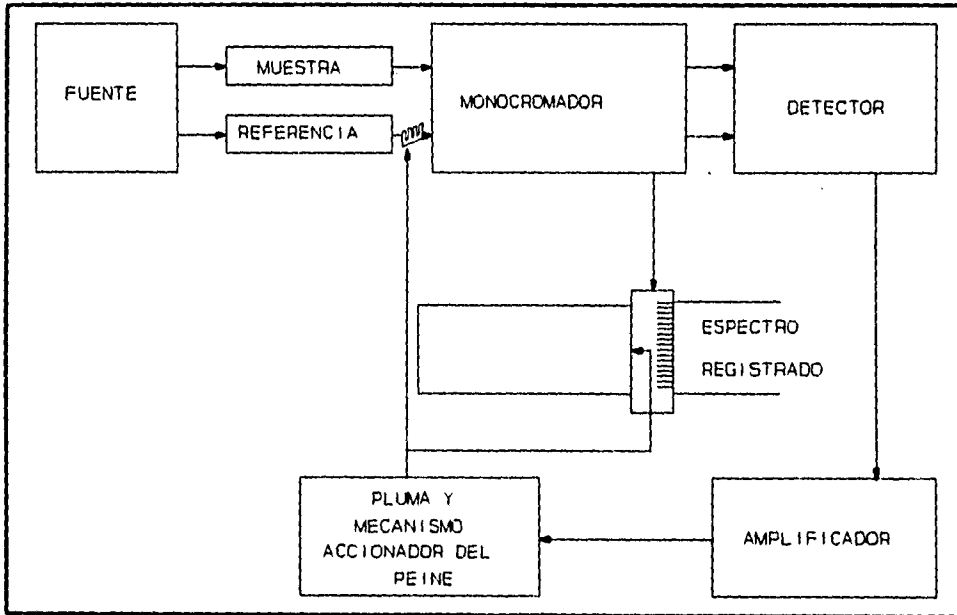


Figura 5.1 Componentes de un espectrofotómetro típico de infrarrojo

El máximo de radiación emitida depende de la temperatura del material emisor. En consecuencia, las fuentes de este tipo crean dos problemas principales primero la variación de la intensidad con la longitud de onda o la frecuencia tiene que ser adecuadamente controlada con el fin de conseguir una representación lineal de los espectros.

En segundo lugar, la respuesta térmica muy sensible del material de la fuente tiene también que controlarse con cuidado. Los materiales refractarios utilizados como fuentes son el filamento de Nerns, y el de Globar.

b) Un monocromador, que dispersa la energía radiante en sus muchas frecuencias. Para la región infrarroja ordinaria se requiere la utilización de materiales costosos y de fabricación difícil, en general estos materiales son cristales con redes de coordinación iónicas, tales como cloruro de sodio, bromuro de potasio, cloruro de plata y bromuro de talio. Las características de absorción de cierto número de materiales ópticos empleados son en función de la longitud de onda.

c) Una serie de rendijas o aberturas, selecciona la banda estrecha de frecuencia que incide sobre el detector, transformando la energía de la banda de frecuencias en una señal eléctrica, que se amplifica lo suficiente para ser registrada.

En todos los espectrofotómetros, tres variables relacionadas (son dependientes, es decir, un cambio sobre una de ellas influirá sobre las otras) controlan su funcionamiento, estas son:

Resolución: Esta variable se expresa en función de la capacidad del espectrofotómetro para distinguir longitudes de onda o frecuencias espectrales vecinas. La señal es proporcional a cierto número de variables, entre las que se incluyen:

1. La eficacia de la transmisión de los componentes ópticos.
2. El cuadrado de la anchura física de rendija.
3. La energía de la fuente en las longitudes de onda de interés.
4. La dispersión del prisma o de la red.

Exactitud fotométrica. La exactitud fotométrica expresa la capacidad de la plumilla de registrar la verdadera transmitancia de la muestra, es decir, manifiesta la exactitud con que pueden obtenerse resultados cuantitativos por medio de las intensidades de las bandas. Los factores que influyen sobre las intensidades de las bandas son:

1. Las limitaciones en la manipulación de muestras.
2. La respuesta frente a la atenuación y la velocidad de barrido.
3. El ruido.
4. Las radiaciones parásitas.

5.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

5.2.1. MÉTODO DE LA PASTILLA DE BROMURO DE POTASIO.

El material puede molerse junto con un haluro inorgánico, tal como bromuro de potasio (KBr), y comprimirse ligeramente. El procedimiento general consiste en pulverizar la muestra, añadir el bromuro de potasio y continuar moliendo hasta que la muestra se haya mezclado por completo.

El método de la pastilla ofrece ciertas ventajas sobre otras técnicas pero tiene también algunos serios inconvenientes que se deben considerar.

Los materiales empleados pueden variarse, pero deben presentar las siguientes propiedades: una alta transmitancia para la totalidad del intervalo espectral examinando (la ausencia de absorción de KBr hasta unos 400 cm^{-1} es una ventaja evidente), una baja presión de sinterización, una fácil disponibilidad de un estado puro no hidrocópico, una estabilidad química alta y un índice de refracción muy próximo al de la mayoría de las muestras a estudiar.

En general una pastilla permite el examen de las muestras sin bandas que interfieran. Sin embargo, el porcentaje de muestras que presentan características espectrales buenas en forma de pastilla depende de la operación de molienda, ya que una muestra mal molida provocará una dispersión excesiva en la región de las ondas bajas.

Las desventajas del método de la pastilla merecen una atención especial. Puesto que el KBr es hidrocópico, es difícil preparar una pastilla libre por completo de humedad contaminante. Esto hace difícil el análisis cuantitativo de la región espectral del -OH y -NH, e incluso, imposible, ya que una absorción positiva en esta región aparece casi siempre como resultado de la humedad absorbida.

Quizás el efecto más adverso es la falta de reproducibilidad de los espectros obtenidos con las pastillas. En otros casos el compuesto reacciona en realidad con el haluro inorgánico.

El efecto de las temperaturas y presiones altas sobre la formación de la pastilla puede cambiar el estado físico del compuesto (cambios polimórficos), y, en algunos casos, la naturaleza química del compuesto (por descomposición parcial). Puesto que la muestra no está realmente disuelta en el KBr, el efecto de solución parcial puede cambiar de la posición e intensidad en las bandas infrarrojas.

Por consideración de esas dificultades es necesario tener precaución al interpretar datos espectrales cualitativos y cuantitativos obtenidos cuando se emplea esta técnica.

A veces se preparan pastillas que contienen demasiada muestra. En tales casos es, en general, necesario repetir la preparación con una cantidad adicional de KBr.

5.2.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

Para la aplicación de la técnica espectroscopía infrarroja las muestras se prepararon de acuerdo a la Figura 5.2 donde se muestra el diagrama de flujo se esquematiza el procedimiento

que se siguió en la caracterización por infrarrojo.

En la Figura 5.3 se resumen las características más importantes del espectro electromagnético^[24], e incluye las regiones de Rayos X, Ultravioleta-Visible e Infrarrojo. La región de interés primario para nosotros es la que se compone de longitudes de onda ligeramente mayores que las asociadas a la luz visible, ésta es la Región Infrarroja.

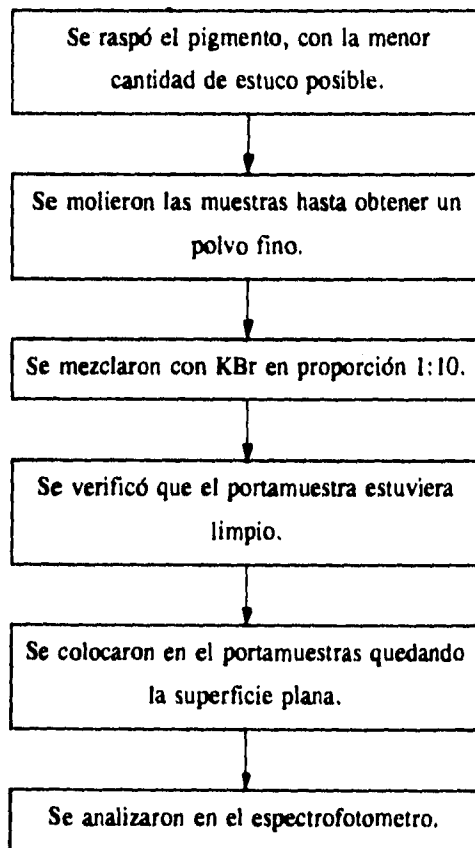


Figura 5.2 Diagrama de flujo correspondiente a la preparación de las muestras.

5.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES.

5.3.1 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Las ondas son producidas por cuerpos calientes, y esto permite estudiar los movimientos vibracionales de las moléculas.

La longitud de onda se expresa en unidades de longitud por ciclo; la unidad de longitud depende del tipo de radiación, como se muestra en la Tabla 5.1.

El estudio de la región infrarroja y su interacción con la materia abarca un campo muy amplio, por lo cual se subdivide de acuerdo a los datos de la Tabla 5.2.

Tabla 5.1 Unidades de longitud de onda para radiaciones electromagnéticas.

Unidad	Símbolo	Longitud (m)	Tipo de radiación
Angstrom	Å	10^{-10}	Rayos X
Nanómetro	nm	10^{-9}	Ultravioleta
Micrómetro	μ	10^{-6}	Visible
Milímetro	mm	10^{-3}	Infrarrojo
Centímetro	cm	10^{-2}	Microonda
Metro	m	1	TV, Radio

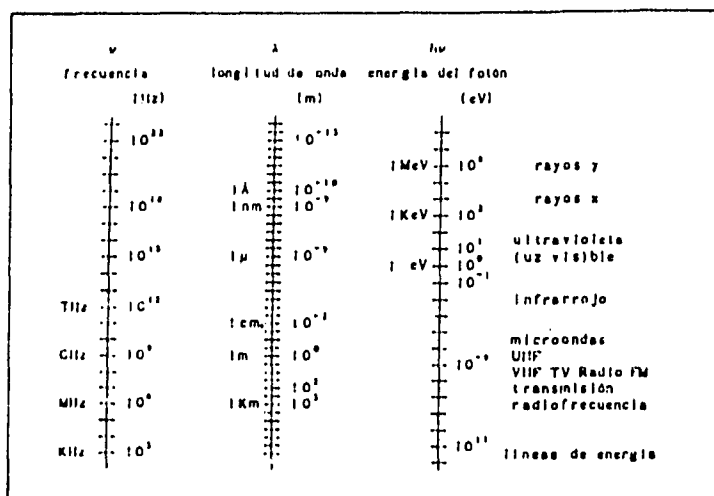


FIGURA 5.3 EL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO.

Tabla 5.2 Subdivisiones habituales de la región infrarroja.

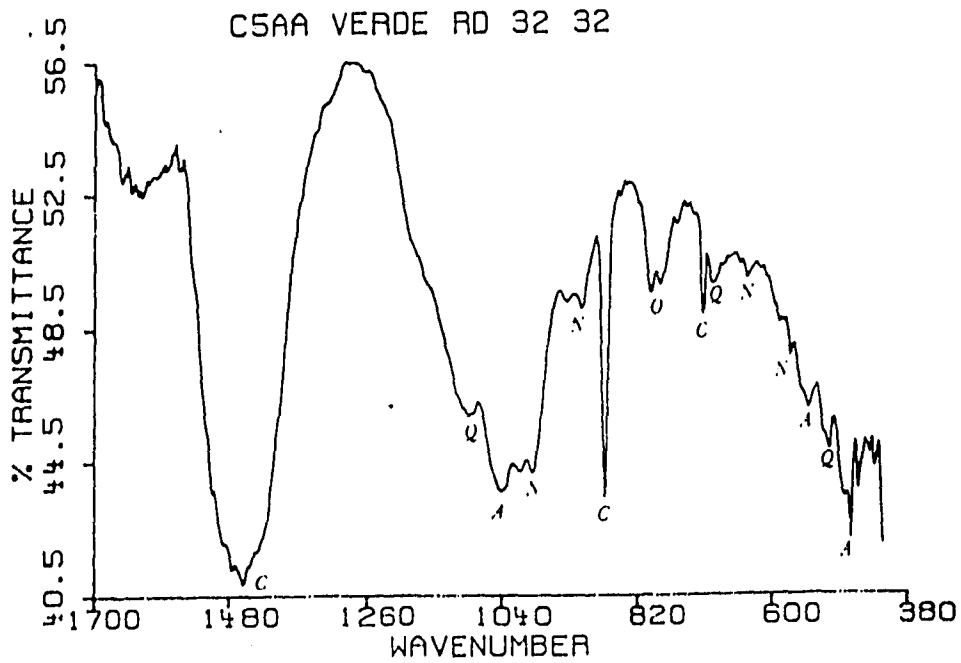
Región de Infrarrojo	Intervalo de frecuencias (cm ⁻¹)	Intervalo de longitudes de onda (μm)
Cercano (armónicos)	13,300-4,000	0.75-2.5
Medio (rotación-vibración)	4,000-400	2.5-25
Lejano (vibraciones de esqueleto)	400-20	25-500

En el presente trabajo se utilizó el espectrofotometro NICOLET 910, el cual utiliza la región de infrarrojo medio (4000—400 cm⁻¹), propiedad del Instituto de Física de la UNAM.

5.3.2 RESULTADOS.

Para el análisis cualitativo, uno de los mejores aspectos de un espectro de infrarrojo es que la absorción, o la no absorción, en regiones específicas de frecuencia puede correlacionarse con movimientos específicos de estiramiento o de flexión y, en algunos casos, con la relación de estos grupos y el resto de la molécula. Entonces, cuando se interpreta un espectro, es posible establecer que ciertos grupos funcionales se encuentran presentes en el material en tanto que otros están ausentes.

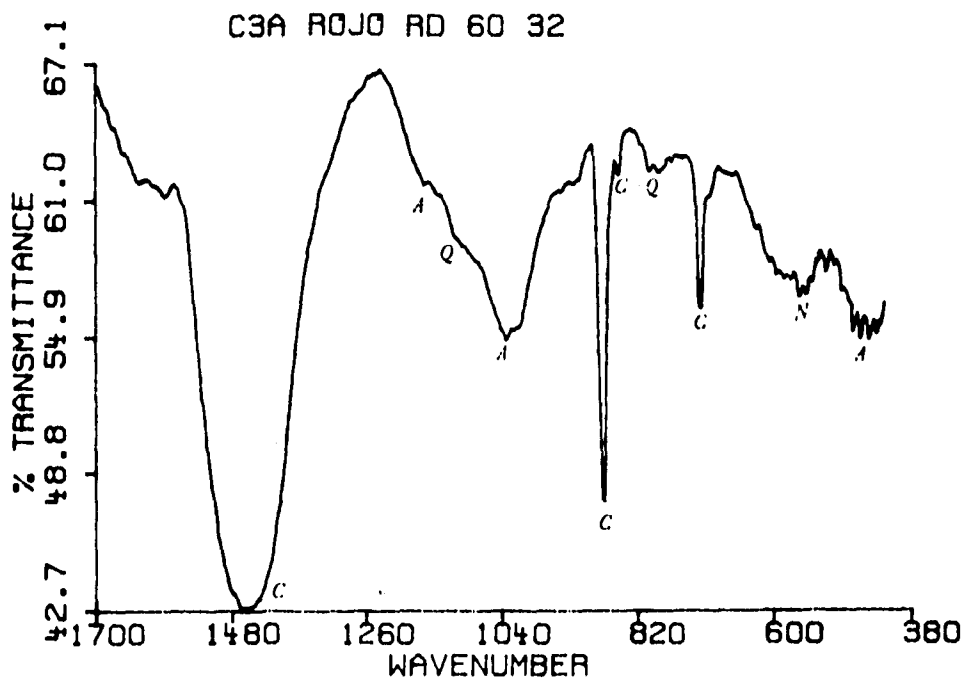
Los resultados obtenidos en la caracterización por medio de espectroscopía infrarroja en el presente trabajo, consisten en el espectro de la muestra, (Figuras 5.3 a 5.8) en el que se muestran las bandas de absorción asociadas a los minerales que constituyen a las muestras; estas bandas se comparan con las encontradas en la literatura^[25] y esta comparación se presenta en la Tabla 5.3, para los diferentes minerales encontrados. En la Tabla 5.4 se presenta el resumen de las estructuras dadas en diferentes muestras.



*Figura 5.4 Espectro de la pintura verde.
(C-calcita, A-albita, N-anortita, Q-cuarzo)*

Tabla 5.3 Datos teóricos y experimentales correspondientes al espectro de la pintura verde [cm⁻¹]

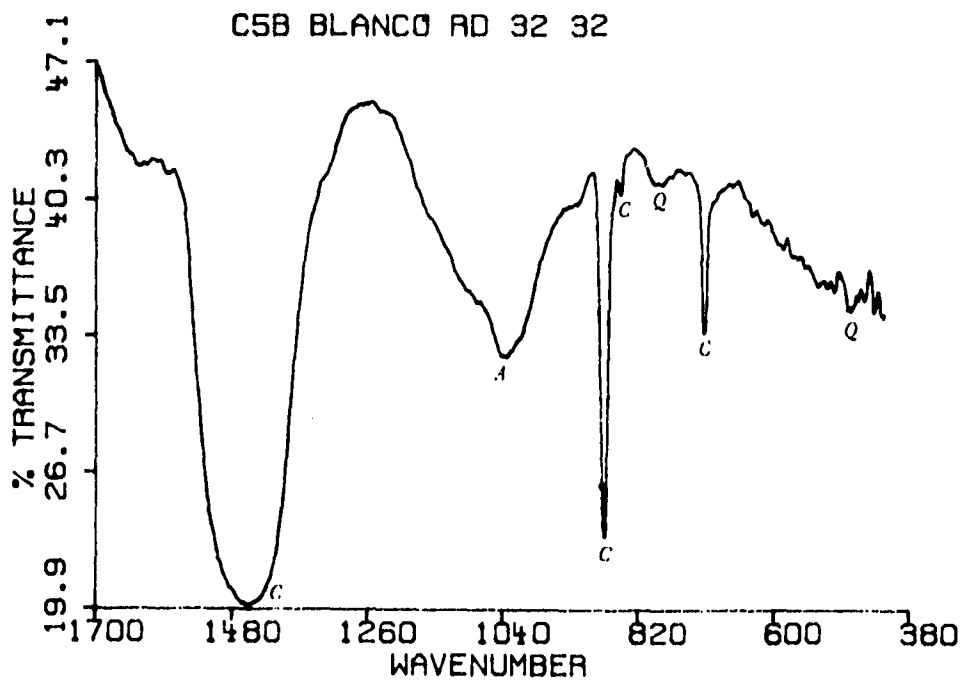
Calcita Teórica- Experimental	Albita Teórica- Experimental	Anortita Teórica- Experimental	Cuarzo Teórica- Experimental
1459-1422	1035-1038	1020-1011	1082-1096
876-876	536-540	932-913	798-795
713-712	467-467	625-638	778-780
		578-567	512-505



*Figura 5.5 Espectro del color rojo.
(C-calcita, A-albita, N-anortita, Q-cuarzo)*

Tabla 5.4 Datos teóricos y experimentales correspondientes al espectro de la pintura roja [cm⁻¹]

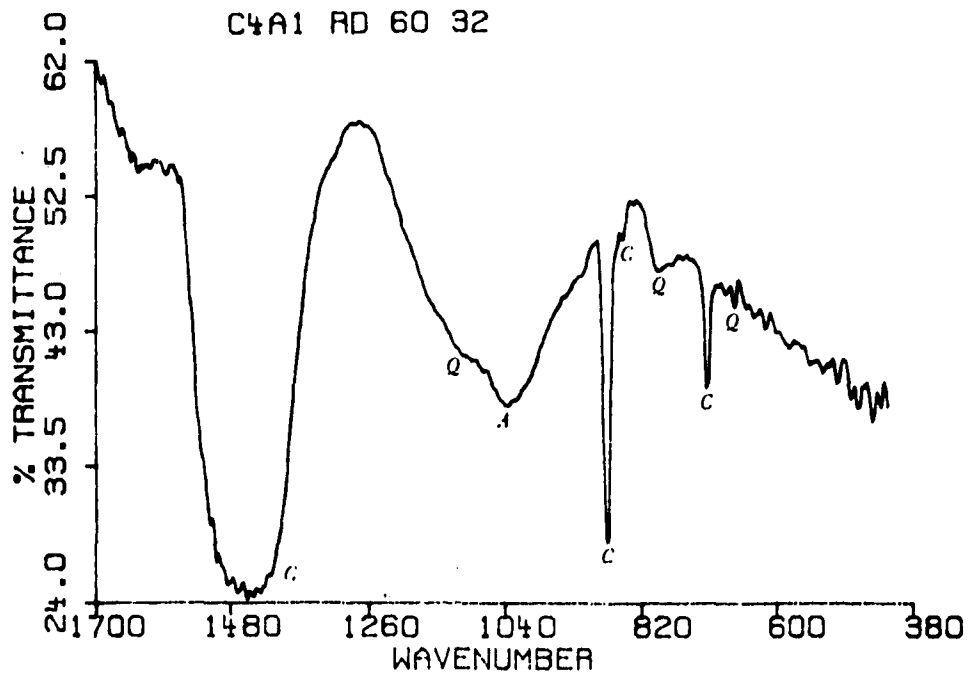
Calcita Teórica- Experimental	Albita Teórica- Experimental	Anortita Teórica- Experimental	Cuarzo Teórica- Experimental
1459-1450	1150-1159	1020-1028	1082-1111
876-871	1035-1028	578-552	798-790
848-845	467-447		778-788
713-710			



*Figura 5.6 Espectro del color blanco.
(C-calcita, A-albita, N-anortita, Q-cuarzo)*

Tabla 5.5 Datos teóricos y experimentales correspondientes al espectro de la pintura blanca [cm⁻¹]

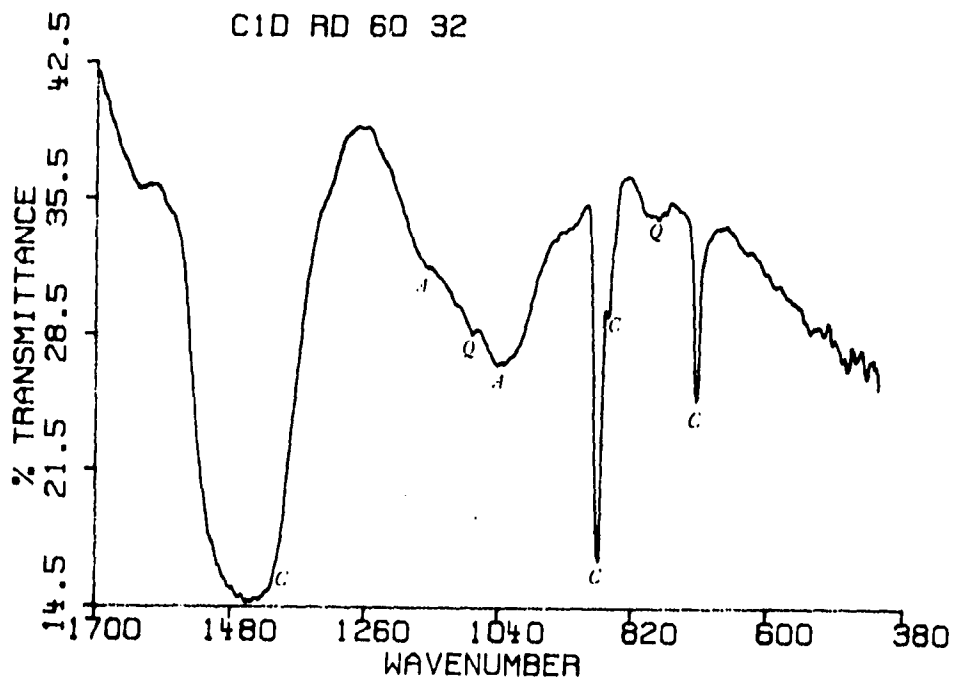
Calcita Teórica- Experimental	Albita Teórica- Experimental	Anortita Teórica- Experimental	Cuarzo Teórica- Experimental
1459-1450	1035-1038	1020-1038	798-793
876-873			512-510
848-845			
713-710			



*Figura 5.7 Espectro del color naranja.
(C-calcita, A-albita, N-anortita, Q-cuarzo)*

Tabla 5.6 Datos teóricos y experimentales correspondientes al espectro de la pintura naranja [cm⁻¹]

Calcita Teórica- Experimental	Albita Teórica- Experimental	Anortita Teórica- Experimental	Cuarzo Teórica- Experimental
1459-1450	1035-1038	1020-1038	1082-1106
876-873			798-793
848-845			693-690
713-710			



*Figura 5.8 Espectro de la parte posterior.
(C-calcita, A-albita, N-anortita, Q-cuarzo)*

Tabla 5.7 Datos teóricos y experimentales correspondientes al espectro de la parte posterior [cm⁻¹]

Calcita Teórica- Experimental	Albita Teórica- Experimental	Anortita Teórica- Experimental	Cuarzo Teórica- Experimental
1459-1450	1150-1159	1020-1033	1082-1079
876-871	1035-1033		798-783
848-856			
713-708			

FALTA PAGINA

No 66a la.....

Tabla 5.4 Estructuras encontradas para los diferentes colores por FTIR.

	Calcita	Albita	Anortita	Quarzo
Verde	x	x	x	x
Rojo	x	x	x	x
Blanco	x	x		x
Naranja	x	x		x
Posterior	x	x		x

5.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS.

El método de Espectroscopía Infrarroja empleado en la caracterización de las muestras nos ha permitido detectar la presencia de materiales que se encuentran en menor cantidad y que no fueron detectadas por rayos X.

Al comparar los intervalos teórico y experimental de cada una de los materiales y/o grupos mineralógicos que constituyen a las muestras analizadas podemos concluir que son muy semejantes.

Se emplea bromuro de potasio como soporte de las muestras ya que este tiene una alta transmitancia para la totalidad del intervalo espectral examinado y no presenta absorción hasta unos 400 cm, presenta una alta estabilidad química, es fácil de conseguir en su estado puro y presenta un índice de refracción muy próximo al de la mayoría de las muestras que se estudian.

Como podemos observar en la Tabla 5.4 casi todos los pigmentos tienen calcita albita y

cuarzo y solo el verde y el rojo tienen anortita. En el espectro del color verde podemos observar las bandas de las 4 fases encontradas bien definidas esto lo podemos atribuir a la cantidad (que hay suficiente), por ejemplo en el espectro del color rojo la banda del cuarzo en 788 cm^{-1} es muy pequeña, por lo que podemos decir que hay muy poco cuarzo por lo que la técnica de rayos X no lo pudo detectar. En los espectros de las pinturas blanca y naranja podemos ver la mínima cantidad de cuarzo que existe ya que las bandas no están bien definidas.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos a través de las diferentes técnicas de caracterización empleadas en el presente trabajo se obtienen las siguientes diferencias en cada pigmento estudiado:

i) La pintura roja está constituida por estructuras isodiamétricas de $1\ \mu\text{m}$ de diámetro y pequeñas fibras, a través de la técnica de espectroscopía infrarroja se encontraron calcita, albita, anortita y cuarzo, mientras que por la técnica de PIXE se identificó un contenido mayoritario de calcio del orden del 22.4 %, seguido por el silicio con un 12 %, el aluminio con un 4.49 %, el fósforo un 2.2 %, el mercurio con un 2.5 % y el hierro con un 2.37 %. Por difracción de rayos X se encontró calcita y sulfuro de mercurio (cinabrio HgS). Por FTIR encontramos la presencia de calcita y anortita. Por lo que podemos concluir que el color rojo lo obtenían del cinabrio (Figura 3.3).

ii) La pintura verde está constituida por estructuras con forma de fibras de $0.7\ \mu\text{m}$ de largo y aglomerados, a través de la técnica de espectroscopía infrarroja se determinó la presencia de calcita, anortita, albita y cuarzo, mientras que por la técnica de PIXE se identificó un contenido mayoritario de silicio del orden del 23.5 %, seguido por el calcio con un 13.6 %, el aluminio con un 4.62 %, el hierro un 2.31 %, el azufre con un 1 % y el fósforo con un 0.65 %. Por difracción de rayos X se encontró calcita y anortita. Estos últimos resultados concuerdan con la intensidad de las bandas de FTIR. Por otra parte la gran cantidad de azufre que existe con respecto a las otras muestras podemos decir que el pigmento lo obtenían de algún compuesto de azufre.

iii) La pintura azul está constituida por estructuras de barras con un surco en la parte central de $4.4\ \mu\text{m}$ de largo y $1\ \mu\text{m}$ de ancho, por la técnica de PIXE se identificó un contenido mayoritario de silicio del orden del 28.9 %, seguido por el calcio con un 8.4 %, el aluminio con

un 6.8 %, el magnesio un 2.4 %, el fierro con 0.82 % y en menor cantidad el potasio, fósforo, azufre, titanio y manganeso. Por difracción de rayos X se encontró calcita y anortita. Estos últimos resultados concuerdan con la intensidad de las bandas de FTIR. Por otra parte la gran cantidad de azufre que existe con respecto a las otras muestras podemos decir que el pigmento lo obtenían de algún compuesto de azufre.

iv) Para la pintura naranja a través de la técnica de espectroscopía infrarroja se determinó la presencia de calcita, albita y cuarzo, mientras que por la técnica de PIXE se identificó un contenido mayoritario de calcio del orden del 16.8 %, seguido por el silicio con un 16.2 %, el aluminio con un 7.6 %, el magnesio un 1.1 %, el fierro con 0.99 % y en menor cantidad el potasio, fósforo, azufre, titanio y cloro. Por difracción de rayos X se encontró calcita y anortita. Estos últimos resultados concuerdan con la intensidad de las bandas de FTIR.

v) Para la parte posterior se encontraron diferentes estructuras entre las cuales se encuentran fósiles con 1 μm de diámetro, cristales rombohedrales con 2 μm de largo y estructuras con forma de clavo, la técnica de espectroscopía infrarroja se determinó la presencia de calcita, albita y cuarzo, mientras que por la técnica de PIXE se identificó un contenido mayoritario de calcio del orden del 19.2 %, seguido por el silicio con un 13.5 %, el fierro con un 6.9 %, el aluminio un 5.5 %, el cobalto con 2.24 % y en menor cantidad el titanio, fósforo, potasio, azufre y cloro. Por difracción de rayos X se encontró calcita y albita. Estos últimos resultados concuerdan con la intensidad de las bandas de FTIR.

APÉNDICE

5- 586

JCPDS-ICDD Copyright 1994

QM**

CaCO
3

Calcium Carbonate

Calcite, syn

Rad: CuK α 1 Lambda: 1.5405 Filter: Ni d-sp:
 Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor: 2.00
 Ref: Swanson; Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, II 51 (1953)

Sys: Rhombohedral (Hex) S.G.: R-3c (167)
 a: 4.989 b: c: 17.062 A: C: 3.4199
 A: B: C: Z: 6 mp:
 Ref: Ibid.

Dx: 2.71 Dm: 2.71 SS/FOM: F30=57(.016,33)

ea: 1.487 nwb: 1.659 ey: Sign: - 2V:
 Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II 142

45 reflections in pattern. Page 1 of 2. Radiation= 1.54060

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
3.86	12	0 1 2	1.473	2	1 2 5
3.035	100	1 0 4	1.440	5	3 0 0
2.845	3	0 0 6	1.422	3	0 0 12
2.495	14	1 1 0	1.356	1	2 1 7
2.285	18	1 1 3	1.339	2	0 2 10
2.095	18	2 0 2	1.297	2	1 2 8
1.927	5	0 2 4	1.284	1	3 0 6
1.913	17	0 1 8	1.247	1	2 2 0
1.875	17	1 1 6	1.235	2	1 1 12
1.626	4	2 1 1	[1.1869]	<1	3 1 2
1.604	8	1 2 2	1.1795	3	2 1 10
1.587	2	1 0 10	[1.1728]	<1	0 1 14
1.525	5	2 1 4	1.1538	3	1 3 4
1.518	4	2 0 8	1.1425	1	2 2 6
1.510	3	1 1 9	1.1244	<1	1 2 11
1.0613	1	2 0 14			
1.0473	3	4 0 4			
1.0447	4	3 1 8			
1.0352	2	1 0 16			
1.0234	<1	2 1 13			
1.0118	2	3 0 12			
0.9895	<1	3 2 1			
0.9846	1	2 3 2			
0.9782	1	[1 3 10]			
0.9767	3	1 2 14			
0.9655	2	3 2 4			
0.9636	4	0 4 8			
0.9562	<1	0 2 16			
0.9429	2	4 1 0			
0.9376	2	2 2 12			

12-301

JCPDS-ICDD Copyright 1994

QM=1

CaAl₂Si₂O₈

Calcium Aluminum Silicate

Anorthite, ordered

Rad: CuK α Lambda: 1.54056 Filter: d-sp: D.S. -114.6
 Cutoff: Int: I/Icor:
 Ref: deWolff, Technisch Physische Dienst, Delft, Netherlands, ICDD
 Grant-in-Aid

Sys: Triclinic S.G.: P-1 (2)
 a: 8.184 b: 12.665 c: 14.150 A: C:
 β : 92.28 B: 115.9 C: 91.62 Z: 8 mp:
 Ref: Cole et al., Acta Crystallogr., 4 20 (1951)

Dx: 2.76 Dm: 2.76 SS/FOM: F30=6(.042,115)

Ref: Deer, Howie, Zussman, Rock Forming Minerals, 4 94

12-301

JCPDS-ICDD Copyright 1994

QM=1

90 reflections in pattern. Page 1 of 3. Radiation= 1.54060

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
6.81	1	-1 -1 1	3.51	3	1 -2 2
6.52	9	-1 1 0	3.47	11	-2 2 1
6.42	1	0 2 0	3.44	3	-1 -1 4
6.35	<1	0 0 2	3.41	7	-2 -2 2
5.79	1	-1 -1 2	3.37	25	-1 1 4
5.10	<1	1 -1 1	3.26	55	1 3 1
4.69	11	1 2 0	3.21	35	0 4 0
4.04	60	-2 0 2	3.20	100	-2 2 3
3.92	11	1 -1 2	3.18	75	2 0 1
3.78	20	-1 3 0	3.12	45	2 2 0
3.76	13	1 1 2	3.04	17	0 1 4
3.69	1	-2 0 3	2.983	<1	-2 3 1
3.68	1	2 0 0	2.953	25	-1 -4 1
3.62	25	0 -2 3	2.935	17	0 -4 2
3.61	7	1 3 0	2.895	7	1 4 0

12-301 JCPDS-ICDD Copyright 1994
 90 reflections in pattern. Page 2 of 3. Radiation= 1.54060

QM=1

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
2.828	19	1 3 2	2.324	7	-1 0 6
2.805	7	0 4 2	2.315	<1	1 -4 3
2.676	1	-2 -1 5	2.298	<1	-3 3 3
2.655	11	-2 1 5	2.272	5	-2 3 5
2.557	5	-3 0 4	2.265	5	-3 -3 2
2.525	25	-2 -2 5	2.239	3	0 -3 5
2.511	1	-3 1 4	2.234	3	3 0 1
2.502	25	-3 2 3	2.223	<1	3 -1 1
2.479	1	-3 -2 2	2.202	<1	-3 3 4
2.461	<1	1 1 4	2.160	3	-2 5 0
2.438	3	2 2 2	2.143	15	0 5 3
2.430	3	0 -5 2	2.119	1	-1 -5 4
2.406	3	0 -2 5	2.097	7	-3 1 6
2.385	5	3 1 0	2.070	<1	-1 4 5
2.360	5	2 4 0	2.034	1	1 -6 1

12-301 JCPDS-ICDD Copyright 1994
 90 reflections in pattern. Page 3 of 3. Radiation= 1.54060

QM=1

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
2.020	9	-1 6 2	1.838	17	4 0 0
2.006	3	-3 4 4	1.819	<1	-3 5 0
1.992	3	0 6 2	1.810	3	2 6 0
1.986	3	2 3 3	1.801	5	-1 7 0
1.967	3	-1 -1 7	1.797	7	1 1 6
1.958	3	1 -3 5	1.778	1	2 -5 3
1.944	<1	-4 0 1	1.769	20	-1 -7 2
1.933	13	-4 -2 3	1.761	5	-1 3 7
1.923	5	2 -5 2	1.755	1	0 5 5
1.907	3	-2 6 2	1.750	1	1 5 4
1.892	5	-2 6 0	1.740	1	-3 -5 5
1.885	1	-4 2 1	1.732	5	2 -6 2
1.879	7	-3 5 1	1.718	5	0 -7 3
1.866	1	1 -5 4	1.703	3	-4 -4 3
1.846	13	-3 -2 7	1.683	3	0 -5 6

HgS

Mercury Sulfide

Cinnabar, syn

Rad: CuK α 1 Lambda: 1.5405 Filter: Ni d-sp:
 Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor:
 Ref: Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 4 17 (1955)

Sys: Hexagonal S.G.: P3221 (154)
 a: 4.149 b: c: 9.495 A: C: 2.2885
 A: B: C: Z: 3 mp:
 Ref: Ibid.

Dx: 8.19 Dm: 8.09 SS/FOM: F30=72(.012,36)

ea: nwB: 2.905 ey: 3.256 Sign: + 2V:
 Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1
 40 reflections in pattern. Page 1 of 2. Radiation= 1.54060

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
3.59	6	1 0 0	1.401	2	1 1 5
3.359	100	1 0 1	1.358	6	2 1 0
3.165	30	0 0 3	1.344	12	2 1 1
2.863	95	1 0 2	1.305	10	2 0 5
2.375	10	1 0 3	1.269	4	1 0 7
2.074	25	1 1 0	1.258	8	1 1 6
2.026	12	1 1 1	1.248	4	2 1 3
1.980	35	1 0 4	1.1975	2	3 0 0
1.900	4	1 1 2	1.1883	4	3 0 1
1.765	20	2 0 1	1.1787	4	2 1 4
1.735	25	1 1 3	1.1614	4	3 0 2
1.679	25	1 0 5	1.1358	2	1 1 7
1.583	6	0 0 6	1.1271	4	1 0 8
1.562	6	1 1 4	1.1201	4	3 0 3
1.433	8	2 0 4	1.1047	6	2 1 5
1.0828	2	2 0 7			
1.0693	2	3 0 4			
1.0309	4	2 2 1			
1.0132	2	2 2 2			
0.9910	<1	3 1 1			
0.9859	4	2 2 3			
0.9753	4	3 1 2			
0.9599	4	2 1 7			
0.9503	4	2 2 4			
0.9400	4	1 1 9			

9- 465

JCPDS-ICDD Copyright 1994

QM=

(Ca,Na)(Al,Si) Si O
2 2 8

Sodium Calcium Aluminum Silicate

Anorthite, sodian, ordered

Rad: CoK α Lambda: 1.7902 Filter: Fe d-sp:
 Cutoff: Int: Visual I/Icor:
 Ref: Goodyear, Duffin, Mineral. Mag., 30 306 (1954)

Sys: Triclinic S.G.: C-1 (2)
 a: 8.1648 b: 12.859 c: 7.0973 A: C:
 A: 93.57 B: 116.1 C: 89.78 Z: 4 mp:
 Ref: Cole et al., Acta Crystallogr., 4 20 (1951)

Dx: 2.68 Dm: 2.70 SS/FOM: F19=5(.086,42)

ea: 1.5606 nwB: 1.5639 ey: 1.5683 Sign: + 2V: 66-86°
 Ref: Emmons, Mem. Geol. Soc. Am., 52 26 (1953)

9- 465

JCPDS-ICDD Copyright 1994

QM=

19 reflections in pattern. Page 1 of 1. Radiation= 1.54060

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
6.48	40	-1 1 0	2.95	70b	0 -4 1
4.68	40	0 -2 1	2.66	60	-3 1 1
4.04	80	-2 0 1	2.53	70	-2 -4 1
3.89	50	1 -1 1	2.51	60	1 -1 2
3.75	80	-1 3 0			
3.64	70	-1 -3 1			
3.47	50	-1 -1 2			
3.43	30	-2 -2 1			
3.37	60	-1 1 2			
3.26	50	-2 2 0			
3.23	80	[0 4 0]			
3.20	100	-2 0 2			
3.18	90	0 0 2			
3.14	70	2 2 0			
3.02	50	1 -3 1			

10-393

JCPDS-ICDD Copyright 1994

QM**

Na(Si Al)₃O₈

Sodium Aluminum Silicate

Albite, disordered

Rad: CuK α Lambda: 1.5418 Filter: Ni d-sp:
 Cutoff: Int: I/Icor:
 Ref: Smith, Mineral. Mag., 31 47 (1956)

Sys: Triclinic S.G.: C-1 (2)
 a: 8.165 b: 12.872 c: 7.111 A: C:
 α : 93.45 B: 116.4 C: 90.28 Z: 4 mp:
 Ref: Ibid.

Dx: 2.61 Dm: 2.62 SS/FOM: F30=26(.016,72)

ea: 1.527 rwb: 1.532 ey: 1.534 Sign: + 2V: 45-55°
 Ref: Tuttle, Bowen, J. Geol., 58 572 (1950)
 42 reflections in pattern. Page 1 of 2. Radiation= 1.54060

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
6.428	8	0 2 0	2.950	10	0 -4 1
6.357	10	0 0 1	2.927	12	0 -2 2
5.841	2	-1 -1 1	2.917	2	-2 -2 2
5.666	2	-1 1 1	2.830	12	1 3 1
4.690	2	0 -2 1	2.654	4	-1 3 2
4.040	16	-2 0 1	2.518	8	-2 -4 1
3.881	12	1 -1 1	2.506	8	-2 4 1
3.752	30	-1 3 0	2.450	2	-1 5 0
3.639	12	1 3 0	2.369	4	2 4 0
3.476	6	-1 -1 2	2.301	2	-3 3 1
3.370	8	-1 1 2	2.281	2	-3 -3 1
3.211	30	0 4 0	2.266	2	-1 1 3
3.176	100	0 0 2	2.245	2	1 -3 2
3.129	12	2 2 0	2.182	2	0 4 2
3.016	8	1 -3 1	2.140	8	0 6 0
2.120	6	2 -4 1			
2.100	4	1 5 1			
1.992	2	-1 3 3			
1.987	2	0 6 1			
1.941	2	-2 -4 3			
1.924	2	-4 2 2			
1.873	6	2 2 2			
1.850	2	-4 0 3			
1.826	6	4 0 0			
1.819	1	2 6 0			
1.792	10	1 1 3			
1.774	7	-2 0 4			

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- **Kenneth G. Hirth- Ann Cyphers Guillen**
Tiempo y Asentamiento en Xochicalco
Universidad Nacional Autónoma de México. México 1988.

- 2.- **Norberto González Crespo- Silvia Garza Tarazona**
Xochicalco
Arqueología Mexicana, Últimos descubrimientos.
Octubre-Noviembre 1994.

- 3.- **Florencia Müller**
Cerámica de Xochicalco, Morelos.
Cultura y Sociedad. Julio-septiembre 1974.

- 4.- **Constantino Reyes-Valerio**
El Azul Maya en Mesoamérica
Siglo XXI Editores. México 1993.

- 5.- **J. Bontae**
Técnicas y secretos de la pintura
México 1967.

- 6.- **José Ma. Barrera Garrido**
Estructuras de los pigmentos.
México 1967.

- 7.- **N. W. Hanson**
Some Painting Materials of J. M. W. Turner
Studies Conservation.

- 8.- **Paul Rado**
Introducción a la tecnología de la cerámica
Editorial Omega. Barcelona 1990.

- 9.- **R. J. Gettens**
Calcium Carbonate Whites
Studies Conservation 19(1974), 157-184.

- 10.- **Rafael Angel Barrio Paredes**
Formación de Imágenes.
Cuadernos del IIM, UNAM 1982.

- 11.- **Kevex Corporation**
Energy-Dispersive X-Ray Microanalysis
San Carlos, California 1988.

- 12.- **Söhnel-Mullin**
Precipitation of calcium carbonate
Journal of crystal growth 60(1982) 239-250.

- 13.- **Sonia Limón Rodríguez**
Análisis cuantitativo de fases cristalinas mediante técnicas difractivas de rayos X.
Materiales II: 1994

- 14.- Glenn H. Brown
Química cuantitativa
Editorial REVERTE. Barcelona 1968.
- 15.- Willard-Merritt-Dean-Settle
Métodos instrumentales de análisis
Grupo editorial Iberoamericana. 1991
- 16.- H.A. Strobel
Instrumentación química
Editorial LIMUSA. México 1982.
- 17.- María Asunción Castellanos Román
Difracción de rayos X: método de polvos.
Química Inorgánica VI. Cuadernos de Posgrado 29.
- 18.- Manual de operación básica del difractómetro SIEMENS D 5000.
- 19.- I curso regional sobre aplicaciones de los aceleradores de partículas.
Instituto de Física. Universidad Nacional Autónoma de México. México 1993.
- 20.- Tesis: Luis Rodríguez Fernández.
Comparación de los métodos de análisis PIXE y RBS en medición de espesores de películas delgadas a bajas energías.
Facultad de Ciencias 1988.
- 21.- Miranda-Oliver-Dacal
PIXE analysis of cave sediments, prehispanic paintings and obsidian cutting tools from Baja California Sur caves
Nuclear Instruments and methods in physics research. B75 (1993) 454-457.

ESTA TESIS NO PUEDE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- 22.- **Macarthur-Xin-Peima**
A review of particle-induced X-ray emission in geology
International Journal of PIXE 4(1991) 311-338.
- 23.- **Conley, R.T.**
Espectroscopía Infrarroja
Editorial Alhambra. Madrid 1979.
- 24.- **Tesis: Beatriz Marcela Millan Malo**
Difracción de rayos X por el método de Debije-Scherrer para detectar cambios dimensionales pequeños en la celda unidad de los cristales.
Facultad de Ciencias. 1991.
- 25.- **Van der Marel, H.W.**
Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay,
Minerals and their Mixtures.
Ed. Elsevier Scientific Publishing.