



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUIMICA**

**DESARROLLO DE ABSORBEDORES SELECTIVOS DE RAYOS  
X DE CALCIO PARA ANALISIS POR PIXE**

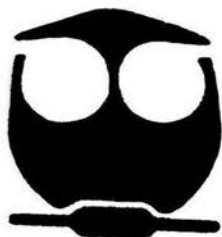
**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

**Q U I M I C A**

P R E S E N T A :

**GEORGINA GÜERECA DURAN**



MEXICO, D.F.



2004

**EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA**



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	Profra. Lucía Hernández Garcíadiego
Vocal	Profra. Aurora de los Ángeles Ramos Mejía
Secretario	Prof. José Luis Ruvalcaba Sil
1er sup.	Profra. María de los Ángeles Martínez Olmedo
2do sup.	Profra. Erika María Martínez Maya

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio Acelerador Peletrón, Instituto de Física UNAM.

Asesor del tema:

José Luis Ruvalcaba Sil



---

Sustentante:

Georgina Güereca Durán



---

**A mis padres:**

**Guadalupe Durán Rocha y**

**Jorge Güereca Alvarado**

**Por enseñarme lo más valioso de la vida: la libertad**

**A mis hermanos:**

**Raquel , Adriana, Juan y Martín**

**Los mejores amigos que he tenido, los quiero mucho**

**A mi abuelo José Durán**

**Por su sabiduría y enseñanzas que en vida pudo compartir conmigo.**

**A Salvador Castilla**

**Por supuesto**



## **Agradecimientos:**

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

A mi asesor el Dr. José Luis Ruvalcaba Sil, por su paciencia, por su valiosa ayuda y lo más importante: su amistad.

A mis sinodales:

Profra. Lucía Hernández Garcíadiego

Profra. Aurora de los Ángeles Ramos Mejía

Prof. José Luis Ruvalcaba Sil

Profra. María de los Ángeles Martínez Olmedo

Profra. Erika María Martínez Maya

Por revisar este trabajo así como por todas las correcciones y comentarios al mismo.

Al Instituto de Física de la UNAM, por todo el apoyo recibido y por las facilidades otorgadas para la realización de éste trabajo.

Al arqueólogo Antonio Porcayo de la Dirección de Salvamento del INAH y a las antropólogas físicas Gabriela Hernández y Lourdes Couoh de la Escuela de Antropología e Historia del INAH, quienes proporcionaron las muestras de restos óseos para el análisis.

A los técnicos del Acelerador Peletrón Karim López Guzmán y Francisco Jaimes Beristáin por su colaboración en las medidas de PIXE.

A los técnicos Juan Carlos Pineda y Melitón Galindo, por su ayuda durante la preparación de las películas de plata.

Al proyecto CONACYT 40122-F por la beca de tesis que apoyó este trabajo.

## CONTENIDO

<b>1. Introducción</b>	6
<b>2. Fundamentos teóricos de la técnica PIXE</b>	8
2.1 Introducción	8
2.2 Principio físico	9
2.3 Parámetros importantes para PIXE	12
2.3.1 Poder de frenado	12
2.3.2 Sección eficaz de producción de rayos X	14
2.3.3 Atenuación de rayos X en la materia	16
2.4 Análisis cuantitativo	19
2.5 Dispositivos experimentales para PIXE	22
2.5.1 Al vacío	23
2.5.2 Haz externo	23
<b>3. Materiales ricos en calcio</b>	27
3.1 Restos óseos	27
3.2 Cochinas marinas	30
3.3 Estuco	32
<b>4. Detectores de rayos X y Absorbedores selectivos</b>	35
4.1 Detectores de rayos X	35
4.1.1 Eficiencia de un detector de rayos X	37
4.1.2 Colas de los picos	39
4.1.3 Picos de escape	40
4.1.4 Apilamiento	41
4.2 Absorbedores	42
4.2.1 Absorbedores No Selectivos	43
4.2.2 Absorbedores Selectivos	46
4.2.3 <i>Funny Filtres</i>	47
4.3 Absorbedores selectivos para materiales ricos en calcio	47

<b>5. Metodología</b>	<b>51</b>
5.1 Desarrollo de absorbedores selectivos para materiales ricos en calcio	51
5.1.1 Selección de materiales para absorbedores selectivos	51
5.1.2 Elaboración de los absorbedores selectivos	56
5.1.2.1 Absorbedor de Plata	56
5.1.2.2 Absorbedor de Argón	58
5.2 Prueba de absorbedores desarrollados	59
5.3 Aplicación de absorbedores selectivos al análisis de restos óseos	64
5.3.1 Descripción de las muestras	65
5.3.2 Preparación de las muestras	65
5.3.3 Análisis de las muestras	66
<b>6. Conclusiones</b>	<b>79</b>
<b>7. Bibliografía</b>	<b>81</b>
<b>8. Apéndice</b>	<b>84</b>

## I. INTRODUCCIÓN

Las técnicas analíticas de origen nuclear han sido ampliamente utilizadas para el análisis elemental de la superficie de los materiales en varias ramas de la ciencia debido a su carácter multielemental, no destructivo y por su alta sensibilidad ( $\mu\text{g/g}$ ). De entre toda una gama de técnicas se destaca la Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE), la cual permite determinar las concentraciones de elementos con número atómico superior al sodio (Na), detectando los rayos X emitidos por el material como resultado de su interacción con un haz de iones positivos.

Uno de los problemas que se presenta en el análisis por PIXE, debido a su sensibilidad, es la saturación del detector de rayos X cuando existe uno o más elementos abundantes en el material de estudio. Por ello, el desarrollo de absorbedores selectivos de rayos X permite aumentar significativamente los límites de detección de la técnica al evitar efectos de saturación. En el análisis de materiales ricos en calcio, como los huesos, dientes y cementos, los rayos X de este elemento son tan abundantes que saturan el detector, su señal es bastante intensa y no permite observar claramente los elementos más ligeros debido a la formación de colas hacia las bajas energías. Al mismo tiempo se produce apilamiento hasta dos veces el valor de la energía de los rayos X de calcio, impidiendo la detección de los elementos inmediatos más pesados en dicho intervalo. Por lo anterior se desarrolló un absorbedor selectivo para rayos X de calcio combinando un absorbedor sólido y uno gaseoso (película de Ag más flujo de Ar-He) para una detección eficiente de los elementos presentes en las muestras. Las implicaciones de éste desarrollo tienen repercusión en diversas áreas: Medicina, Odontología, Biomateriales, Ciencia de Materiales, Arqueología, Restauración, Biología, entre otras.

En particular, en arqueología existen numerosos objetos ricos en calcio, como restos óseos, conchas marinas, dientes y estucos. Además para el caso de la arqueología mesoamericana los pisos, aplanados y soportes de las pinturas murales, así como en el caso de las bases de preparación de algunos códices, están hechos a base de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ).

Por todo lo anterior se justifica el desarrollo de un absorbedor selectivo de rayos X de calcio fácil de elaborar para optimizar el estudio de estos objetos mediante las técnicas basadas

en la detección de rayos X como PIXE o Fluorescencia de Rayos X (XRF). En ese trabajo se pone en evidencia la mejoría en la eficiencia y detección para los elementos presentes en restos óseos analizados mediante un sistema de haz externo.

En esta tesis se hace una revisión de los fundamentos teóricos de la técnica PIXE, entre los cuales se encuentran el poder de frenado, la sección eficaz de producción de rayos X, la atenuación de los rayos X en la materia, los principios del análisis cuantitativo, así como la descripción de los dispositivos experimentales empleados. El conocimiento de éstos principios es fundamental para el desarrollo y perfeccionamiento de metodologías basadas en aceleradores de iones.

Se hace una descripción de los materiales ricos en calcio, en el ámbito arqueológico y de restauración, más importantes en los que se puede utilizar el absorbedor desarrollado para su análisis por la técnica PIXE. Tal es el caso de los restos óseos, conchas marinas y estucos, además de exponer algunos de los trabajos previos realizados sobre estos materiales. Posteriormente se presentan los fundamentos de los detectores y los absorbedores empleados en PIXE, ya que resulta de gran importancia conocer los procesos que se llevan a cabo en el detector para entender los problemas asociados a la detección de rayos X y a la saturación del detector. Se hace una revisión de los efectos no deseados en un espectro de PIXE como son: las colas de bajas energías, picos de escape y el apilamiento. Se exponen los diferentes tipos de absorbedores de rayos X utilizados, puntualizando sobre los absorbedores selectivos.

Finalmente se presenta el desarrollo del absorbedor implementado y como ejemplo de su uso, la aplicación al análisis de restos óseos mediante PIXE.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA TÉCNICA PIXE.

### 2.1 Introducción.

La Espectroscopia de PIXE (Particle Induced X Ray Emission Spectroscopy), como otras técnicas analíticas de origen nuclear se fundamentan en la interacción de un haz de partículas cargadas con los átomos del material que se desea analizar. Para ello es necesario contar con un acelerador de partículas para producir un haz de iones. La interacción de los átomos con el haz puede producir diversos efectos, por lo que se cuenta con diferentes técnicas asociadas a la detección de cada uno de los productos resultado de dicha interacción (figura 2.1).

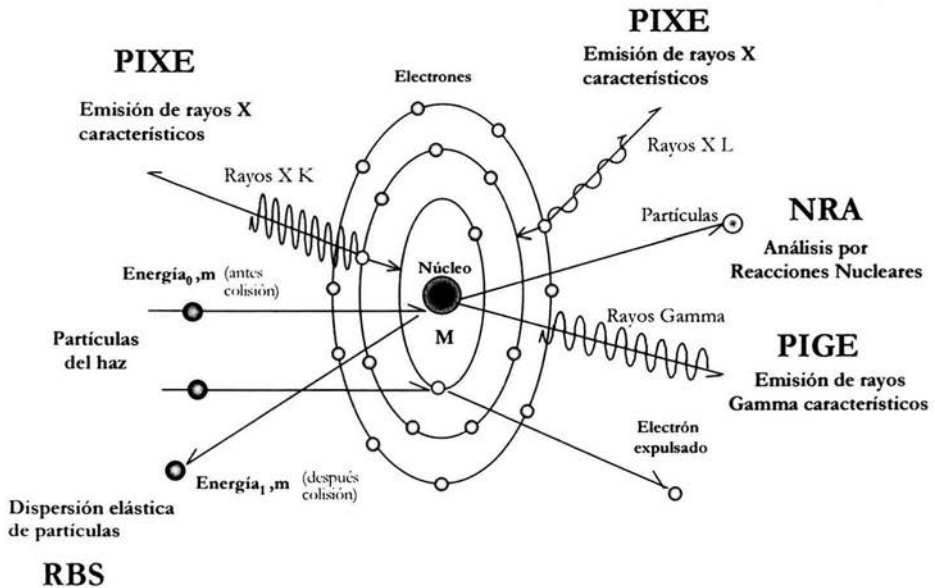


Figura 2.1 Interacción de un haz de partículas con un átomo.

La técnica PIXE permite determinar la composición elemental superficial de los materiales así como sus perfiles de concentración. La profundidad de análisis depende del material y del elemento que se desea estudiar, pero en general puede considerarse de diez

micrómetros para metales y cien micrómetros para materiales como huesos, vidrios y cerámicas. Esta técnica es multielemental, rápida y muy sensible ( $\mu\text{g/g}$ ) y esencialmente no destructiva lo cual permite su aplicación a materiales que por su valor e importancia deben ser analizados sin ocasionarles daños o alterarlos, como es el caso de materiales arqueológicos, históricos y biológicos (Ruvalcaba, 2003).

PIXE puede combinarse con otras técnicas de origen nuclear para llevar a cabo un análisis simultáneo y completo del material lo cual es deseable y ventajoso en el caso de materiales heterogéneos.

Por todo lo anterior, PIXE es una técnica apropiada para el análisis elemental. A continuación se describen sus características principales.

## 2.2 Principio físico.

En una colisión entre un haz de partículas cargadas y un átomo puede ocurrir que alguno de los electrones de una capa interna, es decir, de un nivel de energía inferior, sea expulsado del átomo quedando ionizado, ver figura 2.2a. De esta manera se produce una vacante en esta capa interna, ocasionando que el átomo se encuentre en un estado inestable o excitado. El átomo ionizado regresará a su estado basal mediante transiciones electrónicas que permitan cubrir las vacantes de las capas inferiores (figura 2.2b). Los átomos emiten fotones cuando ocurren transiciones electrónicas de un estado o nivel de mayor energía a uno de menor energía. Cuando estas transiciones involucran niveles atómicos de muy baja energía los fotones emitidos tienen energías correspondientes a la de los rayos X. La energía de emisión del fotón es característica del elemento y de los niveles entre los cuales ocurre la transición, razón por la cual se puede realizar un análisis elemental mediante la detección de los rayos X emitidos.

Uno de los procesos que también puede llevarse a cabo es la emisión de un electrón Auger o la emisión simultánea de un fotón de rayos X y un electrón Auger (figura 2.2c). A los rayos X o a los electrones Auger producidos se les denota en términos de las capas *K*, *L*, *M*,... donde se hayan producido inicialmente la vacante.

De acuerdo con la mecánica cuántica y bajo la descripción de un átomo en la aproximación de partícula independiente se considera que cada electrón se mueve en el

potencial coulombiano del núcleo y en el campo electrostático promedio, generado por los demás electrones, el cual se supone también es esféricamente simétrico. Con ésta aproximación es posible asignar a cada electrón un orbital o nivel, caracterizado por un número cuántico principal  $n$  y números cuánticos  $j, l, s, m_l$  y  $m_j$ .

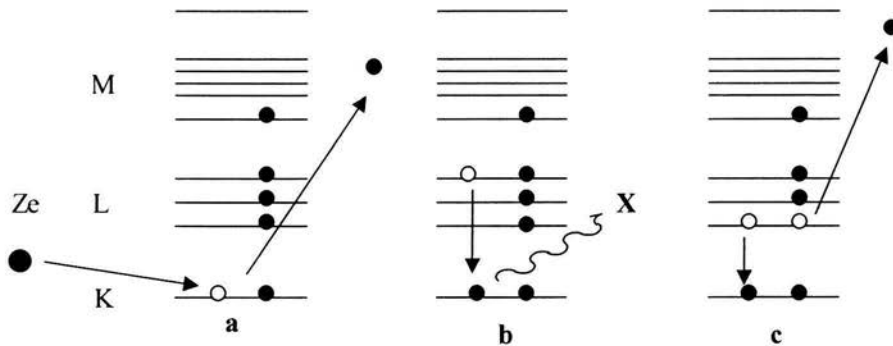


Figura 2.2 Proceso de generación de rayos X y emisión de electrones Auger. a) generación de una vacante en la capa K por incidencia de un ion, b) emisión de un rayo X por una transición de un electrón a la vacante y c) emisión de un electrón Auger por una transición electrónica a la capa K.

Los niveles con números cuánticos principales  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  suelen expresarse respectivamente con las letras K, L, M, N, ... A partir de la capa L, cada capa está dividida en subcapas determinadas por los valores del momento angular orbital  $l$  y el momento angular total  $j$ . Los valores posibles para  $l$  son  $0, 1, \dots, n - 1$ . A cada valor numérico de  $l$  se suele representar respectivamente por las letras s, p, d, f, ... Los valores posibles para  $m_l$  son  $m_l = -l, -l + 1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l - 1, l$ . El número  $s$  indica el espín del electrón que puede ser  $s = \pm 1/2$ . El número  $j$  indica el número total angular del electrón en un orbital dado, siendo  $j = |l - s|, \dots, |l + s|$ . Finalmente se puede definir  $m_j$  como las proyecciones del momento angular total donde  $m_j \leq |j|$ .

De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, a un electrón en un orbital dado le corresponde un conjunto único de números cuánticos. Esto es, no puede haber dos electrones en un mismo átomo descritos por los mismos números cuánticos. Debido a esto la



configuración electrónica es única para cada elemento y los rayos X emitidos permiten identificarlo.

Las transiciones electrónicas que se producen para llenar las vacantes de las capas inferiores están sujetas a las llamadas reglas de selección:  $\Delta n \geq 0$ ,  $\Delta l \pm 1$ ,  $\Delta j = 1$ . Sólo las transiciones que cumplen con dichas condiciones están permitidas. A los rayos X producidos se les denota en términos de las capas  $k$ ,  $L$ ,  $M$ , ... donde se haya producido inicialmente la vacante. En la figura 2.3a se muestran las transiciones permitidas, comúnmente utilizadas para el análisis mediante PIXE así como la nomenclatura correspondiente.

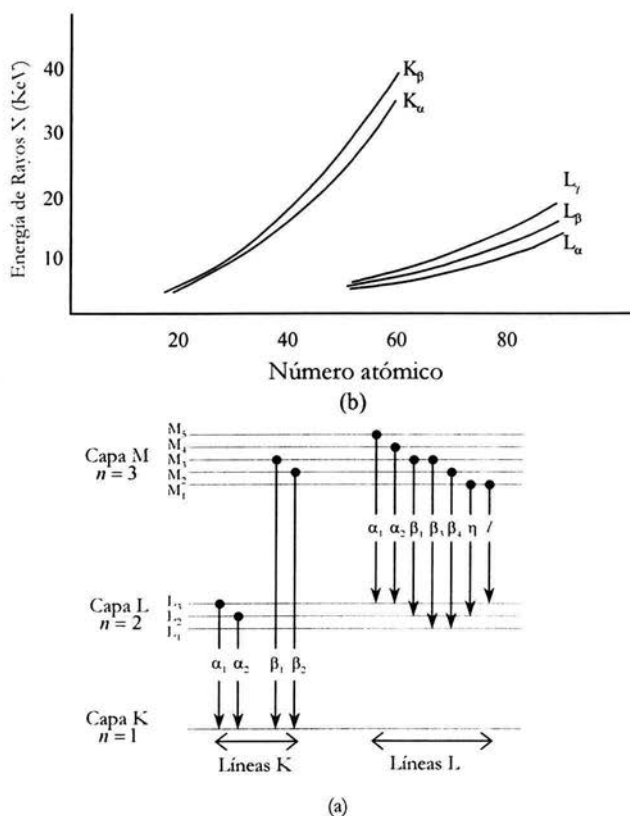


Figura 2.3 a) Transiciones permitidas entre los niveles de energía de un átomo. b) Energía de los rayos X  $K$  y  $L$  emitidos en función de su número atómico (Johansson 1998).

Como se puede observar, cada grupo de rayos X *K* o *L* está compuesto por una serie de diferentes líneas. La intensidad de rayos X de una misma serie depende de la probabilidad de que ocurra esa transición entre todas. La energía de los rayos X aumenta con el número atómico del elemento como se muestra en la figura 2.3b.

## 2.3 Parámetros importantes para PIXE

### 2.3.1 Poder de frenado

El poder de frenado es una magnitud que requiere conocerse para entender cómo pierden su energía los iones y como se frenan las partículas del haz dentro del material, su importancia radica en que la profundidad alcanzada en cualquier análisis depende directamente de éste fenómeno. También es importante conocer la pérdida de energía por unidad de distancia atravesada  $dE/dx$  de los iones para determinar la energía del ion y otras cantidades importantes para poder realizar una cuantificación de la composición de material.

Las partículas cargadas de un haz de iones pierden energía dentro de un material principalmente mediante su interacción con los electrones y los núcleos atómicos. Al primero se le conoce como frenado electrónico, mientras que al segundo se le conoce como frenado nuclear. La relevancia de éstas interacciones en el frenado de una partícula del haz depende de manera importante de la velocidad de ésta (Rauhala, 1995).

Si la velocidad del ion  $v$ , es menor que la velocidad de Bohr  $v_0$  de los electrones atómicos que está definida como:

$$v_0 \equiv e^2/\hbar = 2.2 \times 10^8 \text{ cm/s} \quad (2.1)$$

la interacción dominante es el frenado nuclear, es decir, la pérdida de energía de la partícula se debe principalmente a las colisiones con los núcleos. Además el ion tiende a capturar a los electrones atómicos y los neutraliza.

A medida que la velocidad de la partícula incidente aumenta, el frenado nuclear disminuye de manera proporcional a  $1/E$ , donde  $E$  es la energía del ion. El frenado electrónico se convierte en la interacción dominante.

Cabe mencionar que la pérdida de energía es proporcional al número atómico del ion, de manera que mientras más pesado sea éste mayor será su pérdida. Además mientras mayor sea su energía y, por lo tanto, su velocidad, menor será la pérdida de energía pues ésta es inversamente proporcional a  $v^{-2}$ . La figura 2.4 muestra las diferentes contribuciones a la pérdida de energía  $dE/dx$  como función de la energía  $E$  del ion.

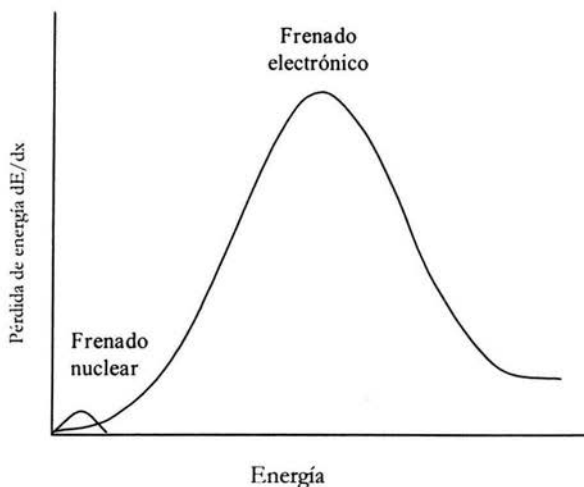


Figura 2.4 Contribuciones a la pérdida de energía como función de la partícula incidente.

Suponiendo que el material que se analiza es monoelemental, la pérdida de energía es producida por las interacciones entre los iones incidentes y los átomos del material, por lo tanto es proporcional a su densidad atómica  $N$ . La función que determina la proporcionalidad entre ambas es llamada sección eficaz de frenado  $\varepsilon$  y se define como:

$$\varepsilon(E) = (1/N) dE/dx \quad (2.2)$$

Sus unidades son  $eV\text{cm}^2/10^{15}$  átomos. La sección eficaz de frenado es una propiedad atómica que no depende de la densidad del material. El poder de frenado se define como:

$$S(E) = (1/\rho) dE/dx \quad (2.3)$$

en donde  $\rho$  es la densidad del material, por lo que las unidades del poder de frenado son  $eV\text{cm}^2/\text{g}$ . La sección eficaz de frenado y el poder de frenado son proporcionales y la relación entre ellas es:

$$S(E) = (N_0/A) \varepsilon \quad (2.4)$$

Donde  $N_0$  es el número de Avogadro y  $A$  es la masa atómica del elemento. Considerando que la interacción entre cada ion con un átomo del blanco es independiente de los átomos vecinos, se puede aplicar la aditividad lineal de secciones eficaces de frenado para materiales compuestos por más de un elemento. La sección eficaz de la matriz sería entonces para un material compuesto de  $i$  elementos:

$$\varepsilon_M(E) = \sum w_i \varepsilon_i(E) \quad (2.5)$$

en donde  $w_i$  es la concentración  $i$ -ésima y  $\varepsilon_i$  es la sección eficaz de frenado correspondiente.

La máxima profundidad que se puede analizar con un haz de iones a una energía de incidencia  $E_0$  generalmente es menor al alcance de los iones.

### 2.3.2 Sección eficaz de ionización y de producción de rayos X

La sección eficaz de ionización  $\sigma^I$  se define como la probabilidad de que un electrón sea expulsado de su capa como resultado de la interacción con radiación incidente. Esta sección eficaz depende de qué átomo se trate y de cómo se produzca la ionización, ya que, además de iones también pueden inducirlos fotones (efecto fotoeléctrico) o electrones. En el caso de PIXE la excitación se produce generalmente con protones y en ocasiones, con otros iones más pesados.

Se han propuesto tres diferentes aproximaciones teóricas que consideran la interacción de los átomos con un haz de partículas cargadas para calcular secciones eficaces de ionización, éstas son: la aproximación por colisiones binarias (BEA), la aproximación semiclásica (SCA) y la aproximación de onda plana de Born (PWBA) (Miranda, et al. 2000). En la aproximación por colisiones binarias se interpreta la ionización como la colisión entre el ion y el electrón situado en una capa particular del átomo. La aproximación semiclásica describe la colisión tomando en cuenta la dispersión del proyectil en el campo coulombiano del núcleo a través de

un parámetro de impacto. La aproximación de onda plana de Born describe la ionización a través de la teoría de perturbaciones. En éste caso se describe la transición desde un estado inicial, donde el proyectil se representa por una onda plana y el electrón se encuentra ligado al átomo, a un estado final, donde el proyectil sigue siendo una onda plana y el electrón es expulsado. Los modelos BEA y PWBA reproducen cualitativamente el comportamiento de las secciones eficaces de ionización.

En general, las secciones eficaces de ionización incrementan con la energía hasta llegar a un máximo cuando la velocidad del proyectil alcanza la velocidad del electrón expulsado. La energía del proyectil  $E$  es entonces (Johansson, 1998):

$$E = m / m_e U_i (Z) \tag{2.6}$$

Donde  $m$  es la masa del proyectil,  $m_e$  es la masa del electrón y  $U_i (Z)$  es la energía de unión de los electrones de la capa  $i$ . También se observa una disminución en la sección eficaz de ionización cuando incrementa el número atómico  $Z$  como se muestra en la figura 2.5.

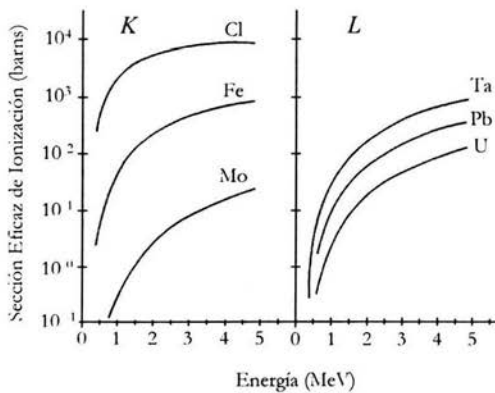


Figura 2.5 Secciones eficaces de ionización de las capas  $K$  y  $L$  para protones en función de su energía de incidencia y del número atómico del átomo irradiado (Johansson 1998).

No todas las ionizaciones conducen a la emisión de rayos X ya que existen fenómenos competitivos como la emisión de electrones Auger y las transiciones de Coster-Kronig que

ocurren en las capas superiores a la  $K$  donde una vacante pasa a una subcapa inferior sin emitir radiación. Es por eso que se define el rendimiento de fluorescencia  $\omega_i$  como la fracción de ionización en la capa  $i$  que da lugar a la emisión de rayos X. En la práctica se requiere tener conocimiento de la probabilidad de que la ionización del átomo conduzca a la emisión de rayos X :  $\sigma^x$ . En el caso de la capa  $K$ , la sección eficaz de producción de rayos X para la línea  $p$  se define como (Maenhaut, 1993):

$$\sigma^x_{Kp} = \sigma^1_K \omega_K (\Gamma_{Kp} / \Gamma_K) \quad (2.7)$$

En la expresión anterior  $\sigma^1_K$  es la ionización eficaz de ionización de la capa  $K$ ,  $\omega_K$  es el rendimiento de fluorescencia de esa misma capa y  $(\Gamma_{Kp} / \Gamma_K)$  es la intensidad relativa de la línea  $p$ .

Para la capa  $L$  se debe tomar en cuenta la probabilidad de las transferencias de Coster-Kronig, donde la vacante pasa de la subcapa  $i$  a la subcapa  $j$  mediante un proceso no radiativo. En este caso se define la sección eficaz de producción de rayos X para la línea  $p$  de la subcapa  $L_i$  como sigue:

$$\sigma^x_{L_i,p} = \sigma^x_{Li} (\Gamma_{L_i,p} / \Gamma_{Li}) \quad (2.8)$$

donde  $(\Gamma_{L_i,p} / \Gamma_{Li})$  es la intensidad relativa de la línea  $p$  y  $\sigma^x_{L_i}$  es la sección eficaz de producción de rayos X de la subcapa  $L_i$ . El conocimiento preciso de las secciones eficaces de ionización y producción de rayos X es indispensable para poder realizar un análisis cuantitativo mediante PIXE.

### 2.3.3 Atenuación de rayos X en la materia

Otro factor muy importante que se debe considerar en un análisis por PIXE es la atenuación de los rayos X al salir del material del cual se producen y en el caso del análisis a la atmósfera la atenuación en ésta. Los fotones (rayos X o  $\gamma$ ) interactúan con la materia por

absorción y por dispersión. La absorción ocurre cuando el fotón cede toda su energía al medio y desaparece en una única interacción (efecto fotoeléctrico o producción de pares). En la dispersión, el fotón cede una parte de su energía a los electrones del medio por lo que después de la interacción la energía del fotón es menor y cambia su dirección (efecto Compton).

Cuando un haz monocromático de rayos X atraviesa un material monoelemental, su intensidad  $I$  disminuye de manera exponencial con la distancia atravesada  $x$  de la siguiente manera:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.9)$$

donde  $I_0$  es la intensidad inicial de los rayos X y  $\mu$  es el coeficiente de atenuación lineal del elemento, sus unidades son  $cm^{-1}$ . Los rayos X transmitidos en un medio de espesor  $x$  serán:

$$T = (I/I_0) = e^{-\mu x} \quad (2.10)$$

El coeficiente de atenuación lineal  $\mu$  expresa la probabilidad de interacción por unidad de longitud de los fotones en el medio y se relaciona con las secciones eficaces de efecto fotoeléctrico  $\sigma_F$ , efecto Compton  $\sigma_C$  y producción de pares  $\sigma_P$  mediante la siguiente expresión:

$$\mu = (\sigma_F + \sigma_C + \sigma_P) \rho (N_0/A) \quad (2.11)$$

La constante de proporcionalidad involucra a la densidad del material  $\rho$ , al número de Avogadro  $N_0$ , y a la masa atómica del elemento  $A$  expresada en gramos (g). La importancia de cada uno de los procesos mencionados anteriormente depende de la energía del fotón. Para PIXE el fenómeno predominante es el efecto fotoeléctrico. Como las secciones eficaces dependen de la energía del fotón, el coeficiente de atenuación lineal  $\mu$  también es una función de dicha energía.

El coeficiente de atenuación másica se define como  $\mu/\rho$  y no depende del estado físico o químico del material. Cuando se emplea el coeficiente de atenuación másica, la ley de la atenuación de los rayos X en la materia se expresa de la siguiente forma:

$$I = I_0 e^{-(\mu/\rho) \rho x} \quad (2.12)$$

Si se trata de un material homogéneo compuesto por diferentes elementos, se puede emplear la aditividad lineal de los coeficientes de atenuación másica:

$$\mu/\rho = \sum C_i (\mu_i/\rho_i) \quad (2.13)$$

en donde  $C_i$  es la concentración en masa del elemento  $i$ . Cabe mencionar que en la regla de aditividad anterior se ignoran los efectos moleculares, químicos o cristalinos del material.

En la figura 2.6 se presenta la dependencia del coeficiente de atenuación másica con la energía para Ag. Se observa que el coeficiente de atenuación decrece con la energía pero tiene saltos abruptos cuando la energía es ligeramente superior a la energía de ionización de la capa  $K$  o  $L$ . Los coeficientes de atenuación tanto teóricos como experimentales se pueden consultar en diferentes publicaciones (Hubbell, 1995).

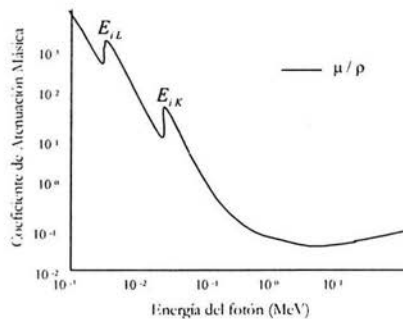


Figura 2.6 Dependencia del coeficiente de atenuación másica con la energía para Ag. Se observan los frentes de absorción para las capas  $K$  y  $L$ .

En un análisis mediante PIXE además de considerar la absorción de los rayos X al salir del material, se debe tomar en cuenta que los rayos X de un determinado elemento (emitidos por la interacción con el haz) pueden inducir rayos X de elementos más ligeros en la muestra. A éste fenómeno se le conoce como fluorescencia secundaria. En general, la fluorescencia



secundaria da lugar a correcciones de segundo orden, aunque en algunos casos puede llegar a ser muy importante.

## 2.4 Análisis cuantitativo

La base del análisis cuantitativo con PIXE es la relación que hay entre las áreas de los picos del espectro y las concentraciones de los elementos en la muestra. Una vez que se obtiene el espectro de PIXE el primer paso para realizar un análisis cuantitativo es el cálculo de las áreas correspondientes a los picos de interés. Para hacer esto, se modela el espectro mediante una función analítica que simula los picos mediante gaussianas y el fondo mediante funciones polinomiales o exponenciales. Algunas veces se elimina el fondo mediante procedimientos matemáticos. Para realizar la cuantificación generalmente se utilizan las líneas  $K$  para los elementos con número atómico  $Z < 50$  y para  $Z > 50$  se utilizan las líneas  $L$ .

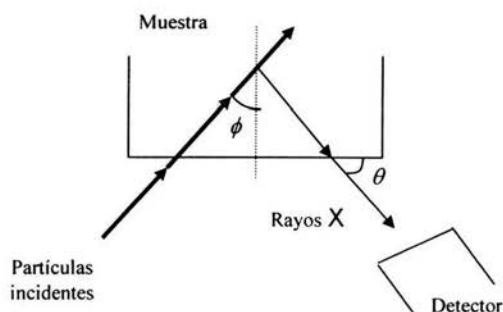


Figura 2.7 Representación de la geometría general de irradiación y detección para un análisis mediante PIXE.

Para una transición  $i$ , el número de rayos X  $dN_X(Z)$  producidos por la interacción entre un elemento de número atómico  $Z$  y las partículas del haz, en una sección  $dx$  de su trayectoria en la muestra, es proporcional a la distribución de dicho elemento en la sección irradiada y a la sección eficaz de producción de rayos X  $\sigma_i^X(E)$  así como a la transmisión de los rayos X en la muestra  $T_Z(x)$  desde una profundidad  $x$ . En un material homogéneo, la

distribución de un elemento en la muestra es  $(N_0 C_Z \rho) / A_Z$  donde  $N_0$  es el número de Avogadro,  $A_Z$  es la masa atómica del elemento,  $\rho$  es la densidad del material y  $C_Z$  es la concentración en masa del elemento, por lo tanto se tiene que:

$$dN_X(Z) \propto \sigma_1^X(E) \frac{(N_0 C_Z \rho) T_Z(x) dx}{A_Z} \quad (2.14)$$

La constante de proporcionalidad involucra las condiciones de irradiación y de detección. Mientras más partículas interaccionen con los átomos del material, mayor será el número de rayos X emitidos, por lo que  $dN_X(Z)$  también es proporcional a la carga incidente en la muestra  $Q$ . La detección de rayos X depende de la eficiencia del detector  $\varepsilon_Z$  para el elemento de interés y del ángulo sólido de detección  $\Omega/4\pi$ . La geometría del análisis PIXE más general se ilustra en la figura 2.7 donde  $\phi$  es el ángulo de incidencia del haz y  $\theta$  es el ángulo de detección.

Se puede relacionar la distancia  $dx$  con la energía a través del poder de frenado de la matriz  $M$ ,  $S_M(E)$  definido en la ecuación 2.3 de manera que la transmisión de los rayos X sea una función de la energía de las partículas del haz. De ésta manera, la transmisión de los rayos X en la muestra está descrita por la siguiente expresión:

$$T_Z(E) = e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_M \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \int_{E_0}^E \frac{dE}{S_M(E)}} \quad (2.15)$$

donde  $(\mu/\rho)_M$  es el coeficiente de atenuación másica de la matriz calculado a partir de la ecuación 2.13 y  $E_0$  es la energía de incidencia de las partículas del haz.

La sección eficaz de producción de rayos X se puede poner en términos del rendimiento de fluorescencia  $\omega_{i,Z}$ , la intensidad relativa de las líneas de rayos X,  $b_{i,Z} = \Gamma_{i,r} / \Gamma_i$  y la sección eficaz de ionización  $\sigma^1_Z(E)$ . Integrando sobre todas las contribuciones de la trayectoria de las partículas del haz la intensidad de rayos X  $N_X(Z)$  es (Campbell, 1995):

$$N_X(Z) = \frac{\Omega}{4\pi} Q \varepsilon_Z \omega_{i,Z} b_{i,Z} \frac{N_0 C_Z}{A_Z} \int_{E_0}^{E_f} \frac{\sigma^1_Z(E) T_Z(E) dE}{S_M(E)} \quad (2.16)$$

En la ecuación anterior la integral está relacionada con los efectos de matriz, es decir la influencia de los elementos mayores en la determinación de la concentración del elemento de interés. Esta ecuación es la base del análisis cuantitativo mediante PIXE.

La cuantificación se puede hacer de manera directa, pero se requiere conocer todas las variables involucradas y se debe caracterizar el dispositivo experimental de manera muy precisa. Otra manera de realizar la cuantificación es mediante el uso de materiales de referencia certificados que pueden ser monoelementales o con una matriz similar a la de la muestra que se analiza. Si se irradia el material de referencia, del cual se conocen las concentraciones de los elementos de interés bajo las mismas condiciones que la muestra, se pueden simplificar los cálculos y los problemas inherentes a la caracterización del dispositivo experimental. Para un elemento con número atómico  $Z$  presente en la muestra y en el material de referencia, puede determinarse la eficiencia de detección para cada uno de los elementos incluyendo los factores asociados a la instrumentación y a la geometría.

Dado que tanto el coeficiente de atenuación másico como el poder de frenado involucran un conocimiento de la matriz, se deben utilizar procedimientos iterativos iniciales considerando una composición inicial; a partir de ellas se calculan las integrales de la ecuación 2.16. Después se comparan con las intensidades de rayos X obtenidas experimentalmente y se calcula un nuevo conjunto de concentraciones. El procedimiento continúa hasta que se obtiene la convergencia entre los valores calculados y los experimentales considerando que las concentraciones sean consistentes.

Una vez que se incluyen las correcciones pertinentes a los cálculos, se pueden obtener las concentraciones de los elementos mayores y traza en la muestra con precisiones que pueden alcanzar el 3%, en los mejores casos y usualmente son del 5 – 8%. Esto es debido a que en los cálculos se incluyen magnitudes medidas o ajustadas empíricamente que involucran una cierta incertidumbre (poder de frenado, secciones eficaces, coeficientes de atenuación, etc.). Existen diversos programas de cómputo que realizan el ajuste al espectro así como el cálculo de concentraciones (Campbell, 1995).

## 2.5 Dispositivos experimentales para PIXE

Para realizar un análisis por medio de técnicas analíticas de origen nuclear, como es el caso de PIXE, se requiere de un acelerador de partículas. Los experimentos que se realizaron en este trabajo se llevaron a cabo en el Acelerador Peletrón del Instituto de Física, UNAM (IFUNAM), este es un Tandem Peletrón modelo 9SDH-2 de la NEC (*National Electrostatics Corporation*). Los aceleradores electrostáticos tipo Tandem funcionan con un proceso de doble aceleración de los iones (Monroy, 2002). Un haz de iones negativos se produce en la fuente de iones del acelerador (figura 2.8), posteriormente son inyectados al tubo acelerador cuyo voltaje positivo es cada vez mayor. Cuando los iones negativos han sido acelerados hasta la terminal pasan por otro gas (o láminas delgadas de carbón) donde se les despoja de sus electrones convirtiéndolos en iones positivos. Los iones positivos son ahora repelidos por la terminal de alto voltaje y son acelerados nuevamente a través de un voltaje que va disminuyendo hasta llegar a cero a la salida del tubo acelerador.

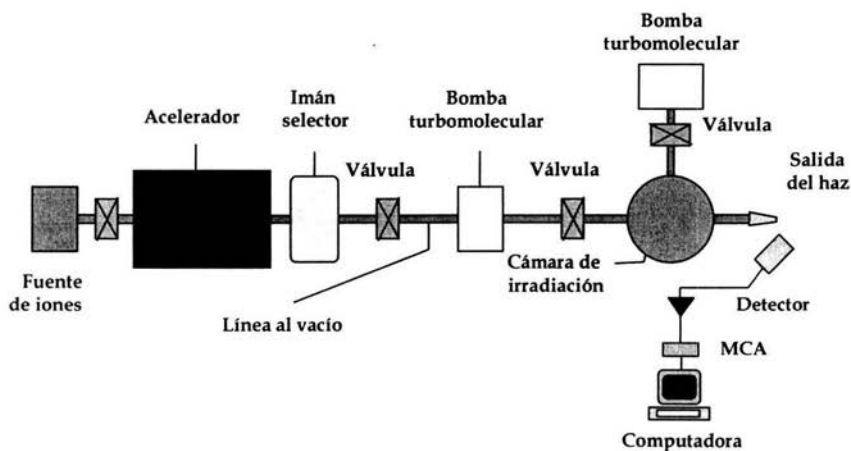


Figura 2.8 Diagrama típico de un acelerador de partículas. Se puede observar el acelerador, la línea por dónde se conduce el haz hasta la cámara de experimentación. Las señales del detector son procesadas electrónicamente para obtener el espectro correspondiente por computadora.

La energía final de los iones está dada en unidades de  $eV = \text{electrón-volts}$  donde  $e$  es la carga del electrón. Finalmente el haz de iones positivos es conducido hasta una cámara donde el objeto de estudio se irradia, o bien a través de una ventana delgada para llevar a cabo el análisis del objeto con el sistema de haz externo.

A continuación se hace una breve descripción de los dispositivos utilizados para realizar un análisis al vacío y a la atmósfera mediante PIXE.

### **2.5.1 Al vacío**

PIXE, como en las demás técnicas basadas en aceleradores de partículas, requieren que el haz producido sea lo más monoenergético posible. Por lo tanto la fuente de iones donde se producen las partículas y las líneas donde se acelera y dirige el haz de partículas deben estar al vacío. El haz incide sobre la muestra y un detector de rayos X capta los rayos X característicos inducidos por la irradiación, generalmente a través de una ventana de un polímero como el Mylar. Las principales ventajas de utilizar una cámara de vacío es que el haz no se dispersa y los límites de detección son mejores que en un análisis con haz externo. Estas son las razones por las que los análisis mediante haces de iones convencionalmente se realizan en una cámara que cumple con este requerimiento. Sin embargo tiene varias desventajas como veremos a continuación.

### **2.5.2 Haz externo.**

No todas las muestras pueden ser sometidas a un análisis al vacío ya sea porque contengan elementos volátiles que se evaporan o subliman al someterlos a las bajas presiones, o porque las bajas presiones les causen algún otro tipo de daño o alteración o bien sea difícil irradiarlos porque su tamaño y forma no permiten introducirlos a la cámara. Debido a esto se ha desarrollado en el IFUNAM un dispositivo de haz externo que permite realizar análisis a la atmósfera.

Para los análisis realizados a la atmósfera se utilizan aceleradores capaces de producir haces de protones con energías entre 2 y 4 MeV. Dependiendo del estudio realizado, el haz

puede ser micrométrico o milimétrico. El diámetro del haz se puede determinar mediante colimadores (obteniendo hasta centenas de  $\mu\text{m}$  en el mejor de los casos).

En un dispositivo de haz externo (figura 2.9) se utiliza una ventana delgada que permite la transmisión del haz a la atmósfera pero al mismo tiempo asegura el vacío en la línea del acelerador. La ventana debe de ser resistente tanto al cambio de presiones como al desgaste mecánico y al daño producido por la irradiación, además de producir la menor pérdida de energía posible en el haz. Generalmente se utilizan láminas delgadas constituidas por elementos ligeros como aluminio o de un polímero como Mylar y Kapton o metales como zirconio o níquel para minimizar el fondo de rayos gamma debido a la interacción del haz con la ventana.

El análisis se puede realizar en otras atmósferas además del aire. El gas más utilizado como alternativo al aire es helio aunque en ocasiones se usa nitrógeno. Las ventajas que presenta una atmósfera de helio con respecto al aire son (Mando, 1994):

- a. Se favorece la detección de los elementos ligeros ya que sus rayos X característicos se atenúan mucho menos en He que en aire.
- b. El fondo continuo de radiación producido en una atmósfera de He es menor.
- c. La pérdida de energía del haz se minimiza en una atmósfera de He.
- d. El alcance de los protones en He es mucho mayor que en aire por lo que es factible llevar a cabo la detección de las partículas dispersadas del haz (para el caso de análisis por Retrodispersión Elástica de Iones RBS).
- e. No se observan los rayos X K de argón presentes en el aire que pueden interferir con el análisis.

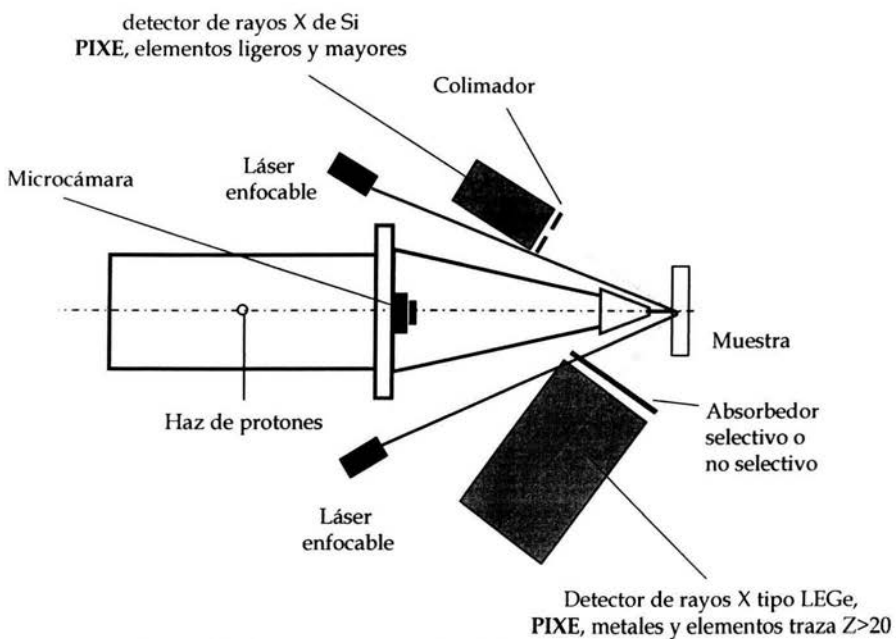


Figura 2.9 Dispositivo de haz externo para PIXE. Se observa el sistema de detección, de alineación por láser y monitoreo de la muestra.

No obstante, se presentan algunas desventajas del análisis a la atmósfera con respecto al vacío (Doyle, et al. 1991). Para empezar, la resolución espacial, y en menor medida, la resolución en energía se degradan por el paso del haz a través de la atmósfera, además de que disminuye la sensibilidad de detección. Se deben tomar precauciones de seguridad radiológica debido a una posible exposición al haz o a la radiación generada por éste en la atmósfera. Sin embargo todas las desventajas se pueden minimizar a través de procedimientos de seguridad apropiados, metodologías de análisis bien establecidas y un dispositivo experimental adecuado.

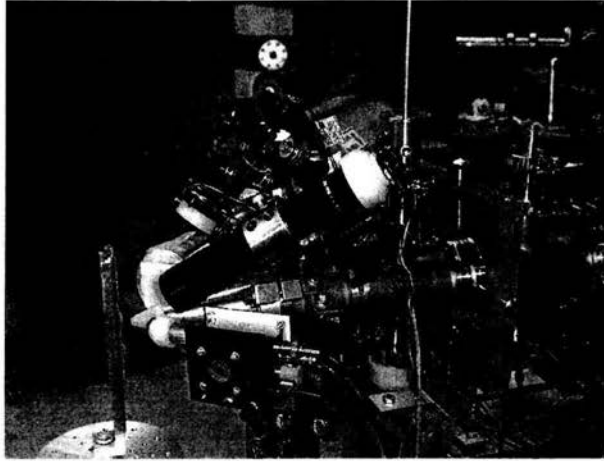


Figura 2.10 Dispositivo de haz externo del Laboratorio Peletrón del IFUNAM.

El dispositivo de haz externo del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM), mostrado en la figura 2.10, fue utilizado para llevar a cabo la prueba de absorbedores selectivos para materiales ricos en calcio y su aplicación al análisis de restos óseos realizados en éste trabajo.

Dicho dispositivo cuenta con un par de detectores, uno de Si dedicado a la detección de los elementos más ligeros correspondientes al intervalo comprendido entre el sodio y el cobre. El segundo detector LEGe, tiene una eficiencia de detección mayor para elementos más pesados que cromo. Los rayos láser permiten ubicar la región de irradiación y determinar la distancia entre la ventana y la superficie de la muestra a analizar. La microcámara permite visualizar la región de irradiación sin riesgo para la visión del experimentador.



### 3. MATERIALES RICOS EN CALCIO.

En arqueología, medicina, odontología, biología, restauración, entre otras áreas existen materiales ricos en calcio. En este caso se discuten tres de los más importantes: hueso, conchas marinas y estucos.

#### 3.1 Restos óseos

El tejido óseo representa la parte más importante del esqueleto y a pesar de su dureza y resistencia, posee cierta elasticidad. El tejido óseo es una forma especializada de tejido conectivo denso, el cual provee al esqueleto de la fuerza necesaria para funcionar como sitio de inserción y sostén del peso para los músculos, así como dar cierta rigidez al organismo. Además, tiene funciones de protección al rodear al cerebro, médula espinal y parte de los órganos en el tórax y el abdomen.

El hueso está formado principalmente por dos componentes: Uno orgánico que representa aproximadamente el 25% del peso total del hueso, constituido por moléculas de colágeno, y otro inorgánico, constituido por moléculas de hidroxiapatita y que representa el otro 75% restante. El colágeno tipo I constituye aproximadamente el 95% de la matriz orgánica, el 5% restante, está compuesto de proteoglicanos y diferentes tipos de proteínas distintas al colágeno. Las sales cristalinas que se conforman principalmente de calcio y fosfatos en la forma de carbonato de hidroxiapatita  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , se depositan sobre la matriz orgánica bajo control celular (Weiner y Traub 1991).

Morfológicamente, existen dos tipos de hueso: el cortical o compacto y el trabecular o esponjoso. En el hueso cortical las fibrillas de colágeno que se encuentran densamente empacadas, forman laminillas concéntricas, mientras que las fibrillas en las láminas adyacentes se organizan de forma paralela. En el hueso trabecular, la matriz se encuentra poco organizada, lo cual provoca que se genere una estructura porosa; las diferencias entre estos dos tipos de huesos son de tipo estructural y funcional. Las diferencias en los arreglos estructurales están relacionadas con sus respectivas funciones. El hueso cortical tiene funciones mecánicas y de protección, mientras que el hueso trabecular presenta funciones metabólicas.

El tejido óseo y los dientes presentan la característica de ser en la gran mayoría de los casos las estructuras de origen biológico mejor preservada respecto al tiempo (fig 3.1). Sobre estos restos, se han realizado diversos estudios que permiten establecer las condiciones a las que estuvieron sometidos y en el mejor de los casos reconstruir su historia. Debido a su carácter multielemental, muy sensible y esencialmente no destructivo, mediante la técnica PIXE se han realizado diversos estudios con este fin. Dicha técnica nos permite entender al hueso en tres diferentes niveles (Jankuhn, et al. 1998): 1. El estado inicial de calcificación (mineralización, formación del hueso); 2. El correspondiente a la vida del individuo (dietas, enfermedades, etc.) y 3. La alteración post-mortem (substitución iónica, mineralización secundaria y fosilización). De esta manera, al realizar el estudio de los restos óseos para determinar las condiciones de la vida del individuo, resulta sumamente importante verificar que los huesos analizados sean representativos de la población y no se encuentren deteriorados ante cambios determinados por las condiciones del medio ambiente.

La contaminación debida a la difusión de elementos u otros procesos de alteración post-mortem como disolución o erosión cambian la composición elemental de los huesos y distorsionan los resultados de los estudios que se basan en la composición original del hueso. A este conjunto de cambios que implican una transformación a nivel químico en los restos óseos se le denomina proceso diagenético, el cual principalmente produce el reemplazo de los componentes orgánicos del organismo muerto, por minerales presentes en el medio. Este proceso es resultado de una serie de factores como: las características propias del hueso al momento de la muerte del organismo, las condiciones de enterramiento, así como la alteración post-mortem debida a la actividad biológica y a los agentes climáticos en ese espacio determinado.

Existen parámetros cuantificables que muestran el estado de preservación del tejido óseo que permiten dilucidar bajo qué condiciones ha estado sujeto el hueso y asimismo, establecer su antigüedad relativa. Estos parámetros son principalmente la integridad histológica del tejido, el aumento de la cristalinidad, el cambio de la porosidad y la pérdida de colágeno (Nielsen, 2000). Este último de gran importancia para el método de fechamiento por colágeno residual.

La presencia de algunos metales pesados en los restos óseos son indicadores de alteración post- mortem (Parker, 1970). Algunos elementos como silicio, magnesio y hierro se encuentran en forma de minerales generalmente llenando huecos en la estructura del hueso, su adición es claramente post- mortem y reflejan un ambiente diagenético. El Ytrio entra a la estructura de apatita y su presencia es controlada por las condiciones ambientales como la disponibilidad de este elemento en el medio. El estroncio también se incorpora al cristal de apatita pero esto sucede principalmente durante la vida del vertebrado.

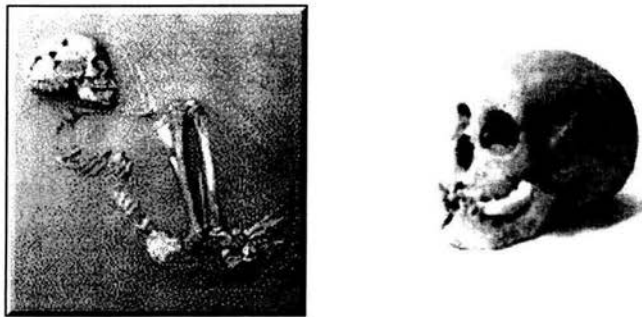


Figura 3.1 Algunos de los materiales óseos utilizados para su análisis mediante PIXE.

Diversos estudios sobre restos óseos se han encaminado para detectar los elementos traza presentes en los huesos y de esta manera determinar las condiciones diagenéticas a las que ha estado expuesto dicho resto. Reiche (Reiche, et al. 1999) realizó un estudio de los elementos traza presentes en huesos recientes en comparación con los encontrados en huesos antiguos (4000 años a. C.). Determinó que elementos como aluminio, silicio, manganeso, hierro y cobre no estuvieron presentes en las muestras recientes pero sí en los restos antiguos lo cual nos habla de una clara alteración diagenética para estos últimos.

Otros elementos traza como el zinc juegan un rol importante durante el desarrollo, vida y muerte del individuo, debido a que se encuentra en zonas de formación del hueso; el zinc también está involucrado en el metabolismo general y nos puede dar un panorama de dietas y enfermedades del individuo, además de que este elemento penetra en la superficie del resto óseo causando intercambio metal-ion (Jankuhn, et al. 1998).

Es importante señalar que en los análisis realizados mediante PIXE se han utilizado en la mayoría de los casos absorbedores no selectivos como películas de aluminio y Mylar los cuales, como veremos más adelante absorben los rayos X de los elementos ligeros y disminuyen las intensidades de los rayos X de mayores energías es decir, las de los elementos traza lo cual constituye una clara desventaja para estos estudios.

### **3.2 Conchas marinas.**

Otro de los materiales constituidos principalmente por calcio son las conchas de moluscos marinos. La concha se origina como un producto de secreción del epitelio superficial del manto formando las tres capas que la integran; la más externa generalmente es una capa protectora, compuesta principalmente de conchiolina que tiene naturaleza proteica y también contiene glúcidos, de apariencia y consistencia variable que puede presentarse muy delgada y transparente como barniz hasta gruesa y fibrosa. Los estratos situados por debajo de esta capa están calcificadas (mesostraco y endostraco) y se forman por procesos electroquímicos complejos, desencadenados por los aminoácidos contenidos en la conchiolina. De esta manera se acumulan las sales calcáreas suministradas por el epitelio de manto capaz de incorporar sustancias inorgánicas que toma del agua circundante a través de la superficie del manto y branquias como son carbonatos de magnesio, fosfatos y silicatos pero principalmente carbonato de calcio que en el interior de la concha se precipita y cristaliza en formas de aragonita o calcita. En ocasiones, estas formas cristalinas pueden alternarse para formar las capas en formas distintas como prismáticas, columelares, foliares, laminares que integran a la concha cuyo crecimiento se lleva a cabo en intervalos cíclicos tanto en tamaño como en espesor. Por lo tanto éstas líneas de crecimiento pueden ser indicadores de factores externos como salinidad del agua, temperatura, disponibilidad de alimento entre otros (Abbott, 1974).

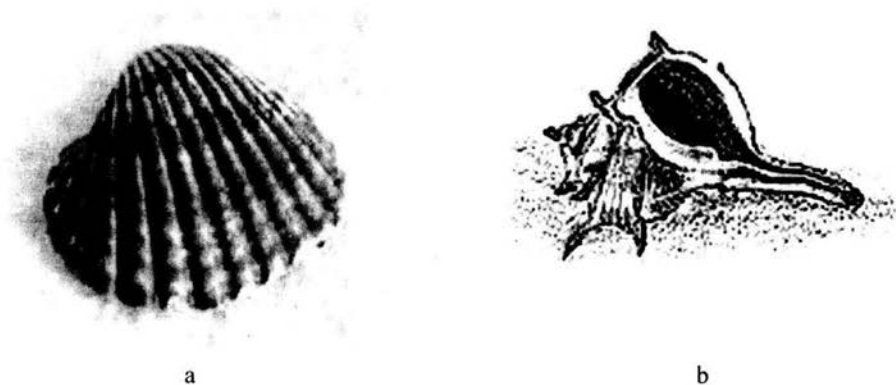


Figura 3.2 Conchas marinas de diferentes especies biológicas, a) *Acanthocardia tuberculata*, b) *Murex brandaris*.

Los moluscos viven en un intervalo geográfico muy amplio en una variedad de ambientes acuáticos que van desde agua dulce hasta agua de mar, lo que hace de su estudio una herramienta interesante para obtener información ambiental y por lo tanto aquella relacionada con la distribución geográfica de contaminantes (Solís, 1998). Una de las principales razones del creciente interés en determinar la concentración y distribución de elementos mayores y traza de conchas y organismos marinos es el hecho de que su composición química refleja las características del ambiente en el que se desarrollan.

Las conchas marinas también constituyen un importante indicador de los climas antiguos ya que mediante la determinación de los isótopos de carbono y oxígeno se puede cuantificar el aumento de temperatura y de ésta manera es posible reconstruir climas antiguos (Oliver, et al. 1996). Sin embargo existe también el problema de la diagénesis, el cual puede modificar los resultados que de estos estudios se pueden obtener. Trabajos anteriores han demostrado que los carbonatos marinos que han sufrido diagénesis carecen de elementos como estroncio y magnesio y son enriquecidos con manganeso, hierro y zinc en relación con el carbonato original.

Los metales son introducidos en los ambientes marinos y costeros como resultado de la erosión de suelos, intemperismo de rocas y por el uso de metales y sustancias con contenidos metálicos, sobre todo en procesos industriales (Solís, et al. 1998), que son incorporados a las aguas costeras por medio de desechos tóxicos.

Estudios previos (Siegele, 2001) han demostrado que los cambios en la concentración de manganeso en una zona específica de las conchas marinas están correlacionados con los cambios estacionales ya que se ha encontrado un incremento de dicho elemento durante primavera que es el periodo de mayor crecimiento en comparación con el invierno. Esto es debido a que cuando existe un descenso de la temperatura del agua disminuye el metabolismo de los moluscos y las conchas crecen más lentamente durante épocas frías, se incorpora mayor cantidad de materia orgánica dentro de la concha y se reduce el contenido de calcio. Se encontró que las máximas concentraciones de manganeso aparecen en las zonas de menor concentración de calcio, por lo tanto, la concentración de manganeso es un indicador de las variaciones climáticas.

Cabe mencionar que en los análisis elementales de las conchas marinas realizados mediante PIXE se han utilizado absorbedores no selectivos como Kapton y absorbedores de aluminio.

### **3.3 Estucos.**

Otro de los materiales constituido principalmente de calcio y que se ha analizado mediante PIXE, es el estuco. Es un material utilizado como recubrimiento de una gran diversidad de materiales: cerámica, adobe, piedra, concha, hueso y madera. Cumple distintas funciones, puede ser una capa de preparación para la decoración pictórica o incluso el material de protección de un muro o elemento arquitectónico.

Se le ha utilizado desde la antigüedad y en diversas culturas. En Mesoamérica tiene una presencia constante y los usos que se le dieron fueron muy variados como recubrimiento arquitectónico y de la escultura en piedra, como base decorativa en piezas cerámicas y para modelar relieves y esculturas.

El estuco es una pasta formada a partir de la mezcla de varios materiales como: cal, cargas, agua y en algunos casos plastificante en proporciones variadas. La cal constituye la matriz del estuco. Se obtiene a partir de la calcinación de la piedra caliza (carbonato de calcio  $\text{CaCO}_3$ ). La calcinación de la piedra se realiza a temperaturas entre  $850\text{-}900^\circ\text{C}$  provocando el desprendimiento de  $\text{CO}_2$  para formar óxido de calcio  $\text{CaO}$  o cal viva la cual es hidratada para

dar lugar a la formación de hidróxido de calcio  $\text{Ca(OH)}_2$  o cal apagada. En contacto con el aire, la cal apagada pierde agua por evaporación y simultáneamente reacciona con el  $\text{CO}_2$  presente en el ambiente volviendo a formar carbonato de calcio. El producto final endurece, fenómeno que se conoce como fraguado de la cal. Para lograr que la cal fraguada tenga consistencia es necesario mezclarla con cargas, generalmente arena o roca pulverizada, que le proporcionan estructura y para facilitar su manejo se agrega un plastificante orgánico.

El deterioro de este material depende de factores tan variados como la naturaleza de los materiales que lo constituyen, las técnicas de manufactura, las características de los materiales que conforman la base donde se aplica, agentes geoclimáticos que los rodean, así como del mantenimiento que reciben.

Desde el punto de vista de la conservación de estucos es necesario comprender las características físicas de los materiales y los factores que afectan su conservación. Entre otros aspectos, por su naturaleza porosa, los estucos absorben agua y la transportan en su interior, incluyendo a las propias sales que contienen; la mayor parte de estas sales son higroscópicas y absorben vapor de agua del aire húmedo y cristalizan al secarse. De esta manera la determinación de sales presentes en los estucos es una medida del deterioro sufrido anteriormente y su caracterización puede ayudar a elaborar técnicas de restauración y conservación.

Estudios previos (Gallardo, 2000) han demostrado que mediante el análisis por PIXE de materiales arqueológicos constituidos principalmente por estuco, se han podido determinar diversos contaminantes. Por ejemplo, se realizó el estudio de banquetas estucadas del Templo Mayor en el Acelerador Peletrón del Instituto de Física UNAM, y se determinó que los principales contaminantes fueron azufre, cloro y zinc. El origen del cloro está en las sales provenientes del agua que inunda el recinto. Por otro lado el zinc debe provenir de partículas suspendidas en la atmósfera que han sido arrastradas por la lluvia mientras que el azufre es resultado de la contaminación atmosférica por combustión. Por otro lado también se han realizado estudios mediante PIXE de pinturas murales, como se mencionó anteriormente muchas de las bases de preparación y enlucidos de pintura mural están hechos de estuco.



Figura 3.3 Ejemplo de pintura mural teotihuacana. Zona residencial Teopancazco

La importancia del análisis de estos materiales radica en que se pueden hacer estudios de fechamiento y es posible conocer las técnicas de manufactura empleadas en la realización de la pintura mural (Martínez, et al. 2002). Debido a que es posible modular la profundidad de análisis mediante esta técnica se determinó la constitución y el espesor de las capas pictóricas de una pintura mural teotihuacana en donde destacaron los elementos característicos de los pigmentos y de los elementos traza presentes en el pigmento, sin embargo la intensidad de la señal de calcio fue en ocasiones muy intensa ya que en general el haz atraviesa la capa de pigmento y alcanza al estuco mismo.

Cabe mencionar que en ninguno de los casos anteriores se empleó algún tipo de absorbedor y resultaría benéfico el empleo un absorbedor selectivo de rayos X de calcio que disminuya la intensidad de los rayos X de este elemento y facilite el análisis.



## **4. DETECTORES DE RAYOS X Y ABSORBEDORES SELECTIVOS.**

Para entender la problemática asociada a la detección de los rayos X cuando existe un elemento abundante en el material a analizar, se deben tener presentes los fundamentos de los sistemas de detección. En este capítulo se describen algunas propiedades generales de los sistemas de detección, así como los efectos no deseados en éstos. Posteriormente se describen los tipos de absorbedores existentes y finalmente se puntualiza sobre los absorbedores selectivos que son los que nos conciernen en el presente trabajo.

### **4.1 Detectores de rayos X.**

En general, los detectores de radiación son dispositivos que consisten de una región o volumen activo en medio de dos electrodos o contactos eléctricos (Granados, 2003). La radiación al interactuar con el material de la región activa le transfiere parte o toda su energía. Cuando esta energía transferida o depositada llega a producir la ionización de los átomos, entonces se liberan electrones dentro de la región activa. El tiempo de interacción es tan pequeño (algunos nanosegundos) que puede considerarse que es instantáneo. La particularidad de la región activa del detector es que la carga ahí generada por los electrones liberados puede ser colectada por medio de los dos electrodos que establecen una diferencia de potencial para producir un campo eléctrico que permita el movimiento de los electrones y huecos en direcciones opuestas.

Para realizar la detección de los rayos X en PIXE se usan detectores de estado sólido. En la mayoría de los casos estos detectores consisten de un cristal semiconductor de Si contaminado con impurezas de Li. Estas impurezas se evaporan en un extremo de la oblea de Si y posteriormente se difunden en el cristal para generar la zona activa del detector (Knoll, 1979). Sin embargo la zona activa no alcanza la superficie opuesta de la oblea de Si y se forma una zona libre de impurezas conocida como “capa muerta”. En este extremo del cristal se evapora una capa delgada de Au o Ni que funciona como electrodo. Como la movilidad de Li es grande se deben enfriar los cristales a temperatura de N<sub>2</sub> líquido por lo cual es necesario encapsularlos y someterlos al vacío. Generalmente el área activa del detector está cubierta por

una ventana delgada de Be. En la figura 4.1 se muestra una representación esquemática de un detector de Si.

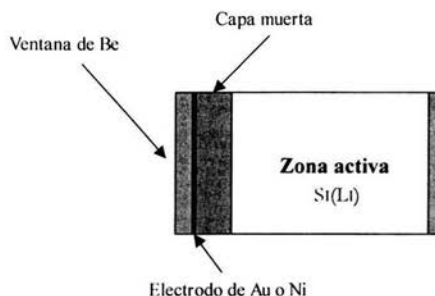


Figura 4.1 Representación esquemática de un detector de Si(Li).

Los rayos X en el detector provocan pares electrón-hueco a lo largo de su trayectoria y esta carga se colecta en forma de una señal eléctrica que se procesa para conocer la información en su forma final; conectando un circuito adecuado al detector se puede obtener que los pulsos de carga producidos son proporcionales a la energía de los fotones. Los pulsos de carga producidos en cada interacción se amplifican en un preamplificador y un amplificador. Después se utiliza un convertidor analógico-digital (ADC) que transfiere la señal a un analizador multicanal (MCA). El MCA clasifica los pulsos de acuerdo a su intensidad (altura) y les asigna un número de canal de manera que esta información se puede procesar en una PC dando lugar a un gráfico denominado espectro. El procesamiento de la señal en el detector es tal que la altura del pulso es linealmente proporcional a la energía incidente. En la figura 4.2 se muestra un espectro típico de PIXE de un detector de Si(Li).

Los detectores de Si(Li) producen picos gaussianos ya que la producción de la carga en el detector es un proceso estadístico. La desviación estándar  $\sigma$  del pico está determinada por la colección de carga en el detector y el ruido de la electrónica asociada. Una medida de la resolución de los detectores de Si(Li) se calcula a partir del ancho total a la mitad de la altura (Full Width at Half Maximum) que se define como:

$$FWHM = 2.35 \sigma \quad (4.1)$$

Los valores típicos de  $FWHM$  obtenidos con un detector Si(Li) para la línea  $K$  del Mn a 5.9 KeV se encuentran entre 130 y 170 eV (Campbell, 1995). Esta resolución es suficiente para discernir entre las líneas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  de los rayos X y permite su identificación.

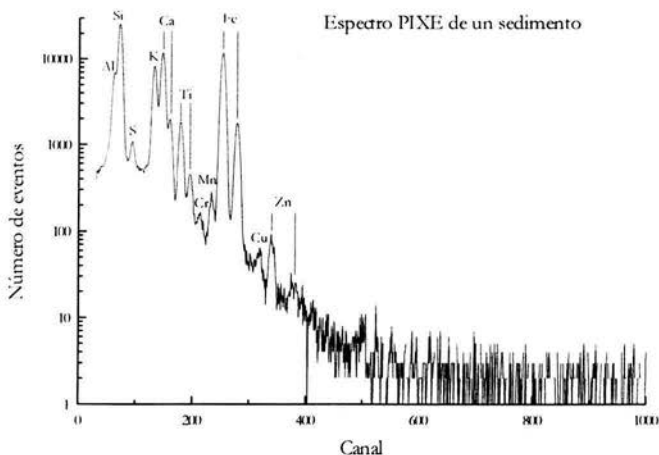


Figura 4.2 Espectro PIXE de un patrón de sedimento (Río Búfalo NBS SRM 2704) tomado con el dispositivo de haz externo del acelerador Peletrón utilizando protones de 3 MeV.

#### 4.1.1 Eficiencia de un detector de rayos X

Un factor importante que interviene en el análisis mediante PIXE es la eficiencia intrínseca de un detector  $\epsilon$  que se define como la razón de los rayos X detectados con respecto a los rayos X que inciden en el detector. La eficiencia depende de la atenuación de los rayos X en cuatro diferentes capas que se encuentran antes del área activa del detector. Estas cuatro capas son la ventana de Be, la posible capa de hielo que se forma delante del detector, el electrodo de Au o Ni y la capa muerta del detector (Campbell, 1995). Además interviene un factor de corrección  $f_e$  por los escapes del detector y la profundidad promedio de interacción  $\zeta$ . De esta manera la eficiencia está determinada por la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \frac{e^{-\sum_{i=1}^n \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i t_i} f_c \left[ 1 - e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Si} D} \right]}{1 - \frac{\zeta}{d}} \quad (4.2)$$

En esta expresión  $(\mu/\rho)$  y  $t_i$  son los coeficientes de atenuación másica y los espesores de cada una de las capas que deben atravesar los rayos X antes de llegar al área activa del detector,  $D$  es el espesor de la oblea de Si y  $d$  es la distancia entre el detector y la muestra.

El valor de  $f_c$  se puede calcular a partir de modelos teóricos del escape de los rayos X del detector (Campbell, 1995). Los valores de los espesores pueden estar dados por el fabricante o se pueden medir para calcular la eficiencia.

Otra manera de obtener la eficiencia para energías superiores a 5 KeV es midiéndola a partir de fuentes radiativas de referencia. Para calcular la eficiencia correspondiente a energías menores se provoca fluorescencia en materiales compuestos de elementos ligeros. En la figura 4.3 se muestra una curva de eficiencia típica para cualquier detector, se observa que ésta aumenta en función de la energía, alcanza un máximo y comienza a disminuir debido a la penetración de los rayos X en el detector.

Además de los detectores de Si(Li) se pueden usar detectores de Germanio como el HPGe (High Purity Germanium) o LEGe (Low Energy Germanium) sobre todo por su eficiencia en la detección de fotones con energías superiores a los 25 KeV. La desventaja que presenta usar este tipo de detectores es que se observan picos de escape más intensos que los de Si; además en el caso de LEGe, su eficiencia disminuye alrededor de los 11 KeV que corresponde a la energía de ionización de Ge. Por lo anterior es claro que un detector de Ge es más apropiado para la detección de rayos X de mayores energías que un detector de Si(Li).

No todos los rayos X que llegan al detector interaccionan depositando toda su energía en él. En los espectros de PIXE se observan colas de baja energía en los picos, efectos de apilamiento y picos de escape que deforman el espectro. Estos efectos causan interferencia en los espectros de PIXE.

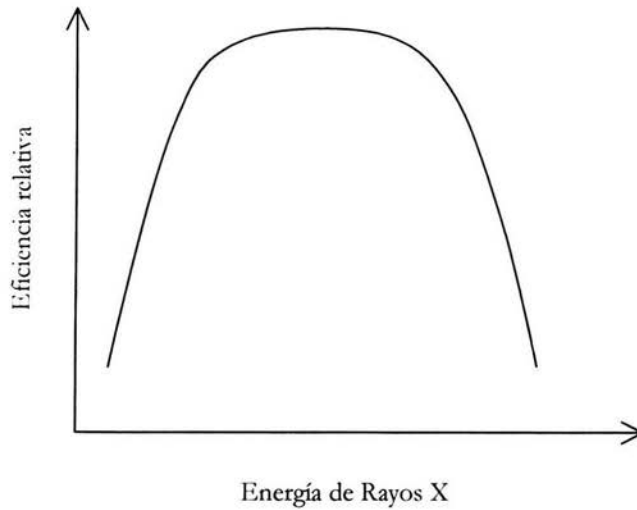


Figura 4.3 Esquema de la curva de eficiencia para un detector LEGe o de Si(Li).

#### 4.1.2 Colas de los picos

Como se mencionó en la sección anterior, la forma de los picos producidos en un espectro de rayos X por los detectores es la de un pico gaussiano con una cola en la región de baja energía (figura 4.4). Estas colas de baja energía de los picos son el resultado de una colección incompleta de la carga en el detector. Este efecto se origina sobretudo en las interacciones que tienen lugar en la superficie del detector por el escape de la zona activa de electrones expulsados por efecto fotoeléctrico o de fotones dispersados por efecto Compton. En el caso de un material rico en calcio, la cola de baja energía produce una sobre-estimación en la intensidad del pico de rayos X de potasio, que se encuentra a una energía menor.

### 4.1.3 Picos de escape

Uno de los procesos que pueden llevarse a cabo en el detector de silicio es la ionización de la capa *K* de silicio produciendo la emisión de un fotón de rayos X de 1.74 KeV. Si este proceso se lleva a cabo muy cerca de la superficie puede suceder que el fotón no interaccione con ningún otro átomo y abandone el detector sin depositar ahí toda su energía. El resultado final en el espectro de radiación para fotones de energía mayor a 1.74 KeV es la presencia de un pico padre  $E_X$  y otro pico menor correspondiente a una energía  $E_X - 1.74$  KeV. A éste último se le conoce como pico de escape, pues su origen está relacionado con el escape de fotones en el detector. Por lo regular la intensidad de los picos de escape es menor que 1.5% la del pico padre, en algunos casos su tamaño puede ser comparable a la línea de rayos X que se desea determinar, por lo que su superposición con ellas puede causar problemas en los análisis. En el caso de Ca, si su intensidad es muy alta puede observarse un pico de escape a una energía de 1.96 KeV causando interferencia con la detección de fósforo, cuyos rayos X tienen una energía de 2 KeV.

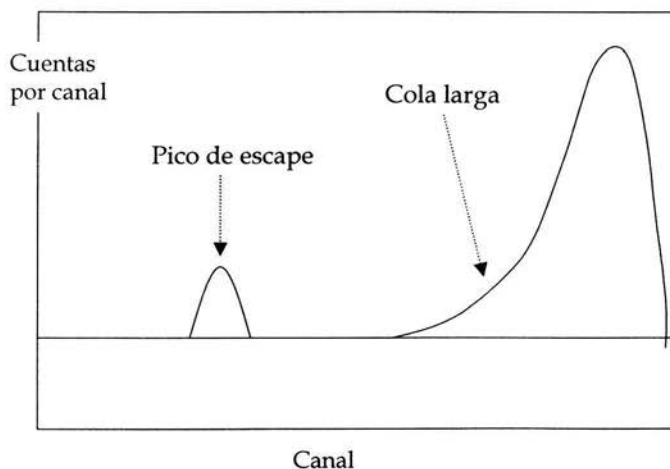


Figura 4.4 Diagrama donde se ejemplifica las colas y los picos de escape en un espectro de PIXE.

#### 4.1.4 Apilamiento

En el caso de detectores donde el tiempo de colección de carga es mucho menor que el tiempo de colección de la señal puede ocurrir el efecto de apilamiento o Pile-up. Este se presenta cuando dos cuantos de radiación llegan al detector con una separación de tiempo pequeña, que es menor a la formación de la señal, provocando el registro de dos eventos diferentes como uno solo. Por ejemplo, si los cuantos de energías  $E_1$  y  $E_2$  llegan simultáneamente al detector, estos son registrados como un solo pulso de energía  $E_1 + E_2$ . El efecto neto en el espectro de PIXE debido al apilamiento se presenta como un ensanchamiento de la distribución en la región de alta energía y la aparición de una distribución centrada en la energía  $2E$ . En la figura 4.5 se muestra el apilamiento en un espectro de PIXE debido a la abundancia de rayos X de calcio.

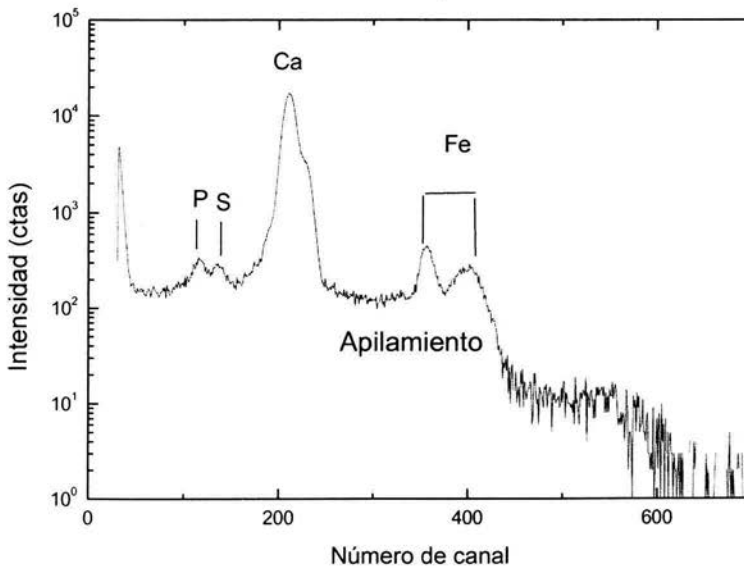


Figura 4.5 Espectro de material rico en calcio (Cemento Portland NIST1880a), se observa el efecto de apilamiento debido a la intensidad de rayos X de Ca.

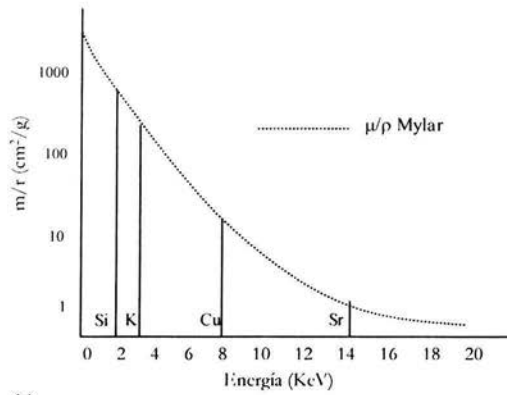
El apilamiento es un efecto no deseado debido a que reduce la información real que se puede obtener del espectro, este efecto también está asociado con altas tasas de conteo, por ejemplo en el caso de materiales abundantes en un elemento dado. Para reducir dicho efecto, muchos amplificadores tienen integrado un circuito de rechazo de apilamiento el cual analiza la forma de la señal y cuando detecta un cambio que no sea suave, la señal no se envía al ADC se reestablecen las condiciones iniciales de operación del amplificador. Sin embargo, un inconveniente de estos circuitos es que aumentan el tiempo muerto del sistema de detección, es decir, el intervalo de tiempo durante el cual los cuantos de radiación no son registrados. De este modo, puede decirse que la mejor manera de eliminar el apilamiento es reduciendo la razón de conteo en el detector, proceso en el que el uso de absorbedores de rayos X resulta de gran ayuda.

#### **4.2 Absorbedores**

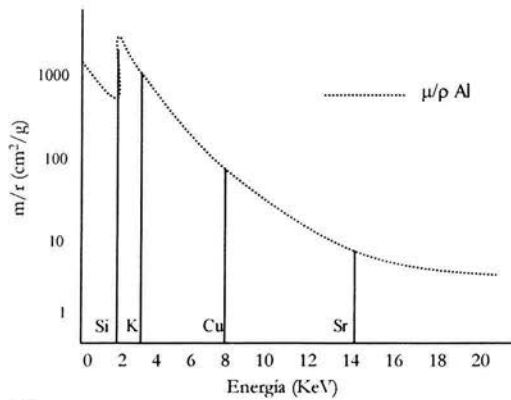
Al interponer algún material entre la muestra y el detector, se absorben en general los rayos X de los elementos ligeros y se disminuyen las intensidades de los rayos X de mayores energías de los elementos que conforman el objeto de estudio. En general se trata de láminas delgadas. Además se reduce el fondo de radiación continua a baja energía ( $\sim 5$  KeV) y esto permite aumentar la sensibilidad en la región de energías mayores ( $>15$  KeV). Se puede hablar de tres tipos de absorbedores: no selectivos, selectivos y *funny filters*.

La atenuación de los rayos X en el absorbedor depende del producto de su coeficiente de atenuación másica y su espesor (ver ecuación 2.10). Mientras mayor sea el coeficiente de atenuación másica a una determinada energía, mayor será la atenuación de los rayos X en esa región. El coeficiente de atenuación másica da un salto en la energía correspondiente al borde de absorción.





(a)



(b)

Figura 4.6 Coeficientes de atenuación másica de a) Mylar y b)Aluminio.

#### 4.2.1 Absorbedores no Selectivos.

Generalmente los absorbedores no selectivos están constituidos por elementos ligeros (Ca, Al) cuyos coeficientes de atenuación másica tienen bordes de absorción a bajas energías. Por este motivo la absorción es muy similar para los elementos muy cercanos entre sí y disminuye de manera continua al aumentar la energía de los rayos X. Por esta razón se atenúan mucho más los elementos ligeros que los pesados. En la figura 4.6 se muestra el coeficiente de atenuación de Mylar y Aluminio, usualmente utilizados como absorbedores no selectivos, así

como la energía de los rayos X de Si y K (elementos ligeros) y de Cu y Sr (elementos pesados). A continuación se muestran dos ejemplos de espectro PIXE obtenidos con absorbedores no selectivos.

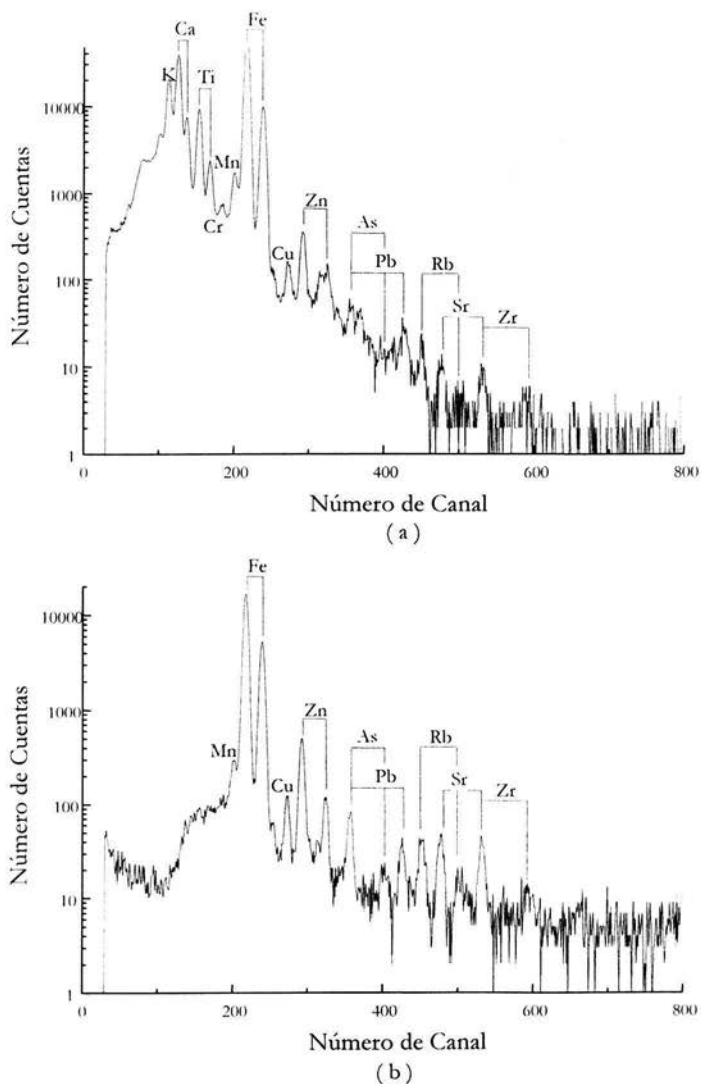


Figura 4.7 Espectro PIXE del sedimento Río Búfalo NIST 2704 tomado con el dispositivo de haz externo del IFUNAM. a) sin absorbedor, b) con absorbedor de  $101\mu\text{m}$  de Al.

Se puede observar en la figura 4.7 que la detección de los elementos con número atómico superior al Fe ( $Z \geq 26$ ) mejora notablemente al utilizar absorbedor no selectivo.

En el caso de los materiales biológicos como el de la figura 4.8, al minimizar la contribución de los elementos de la matriz (Ca, K) se logra una mejora notable en la detección de los elementos más pesados que Mn cuando se usa el absorbedor.

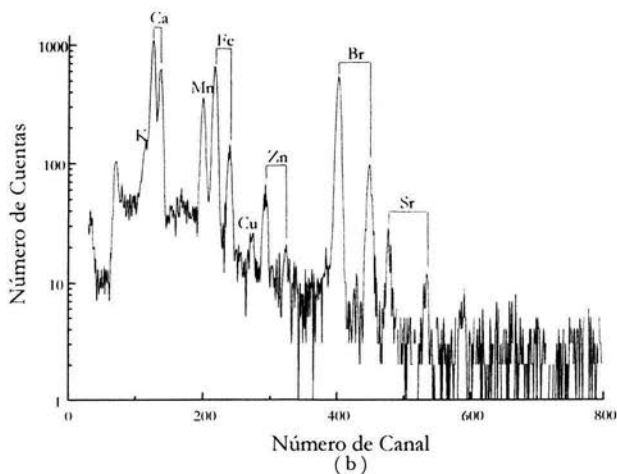
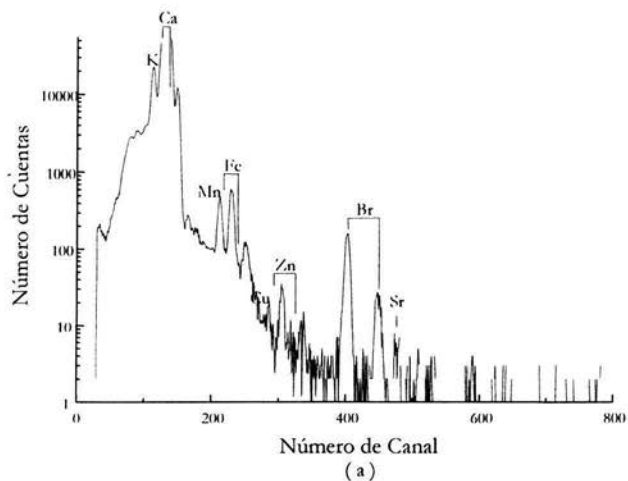


Figura 4.8 Espectro PIXE de hojas de tomate, material de referencia biológico NBS SRM 1573a, tomado con el dispositivo de haz externo del IFUNAM. a) sin absorbedor, b) con absorbedor de 38  $\mu\text{m}$  de Al.

#### 4.2.2 Absorbedores Selectivos.

Los absorbedores selectivos se utilizan cuando se desea atenuar, sobre todo, los rayos X de un elemento en particular sin atenuar demasiado los rayos X de los otros elementos presentes en el material. Esto es particularmente útil cuando se desean analizar elementos menores y traza en un material constituido mayoritariamente de uno o dos elementos con  $Z > 20$ . Para llevar a cabo esta atenuación selectiva se utiliza un material cuyo coeficiente de atenuación másica tenga un borde de absorción a una energía ligeramente inferior que la de los rayos X del elemento que se desea atenuar. Debido al salto que se presenta en el borde de absorción, para energías ligeramente mayores a éste, el coeficiente de atenuación másica aumenta y se atenúan más los rayos X en ese intervalo. Generalmente si se desea atenuar un elemento con número atómico  $Z$ , se utiliza como absorbedor selectivo un material con número atómico  $Z - 2$ . Por ejemplo un absorbedor selectivo para Cu cuyos rayos X  $K\alpha$  tienen una energía de 8.048 KeV podría ser el Co ya que su coeficiente de atenuación másica tiene un borde de absorción en 7.709 KeV. La figura 4.9 muestra el efecto de la absorción de los rayos X de Cu en Co.

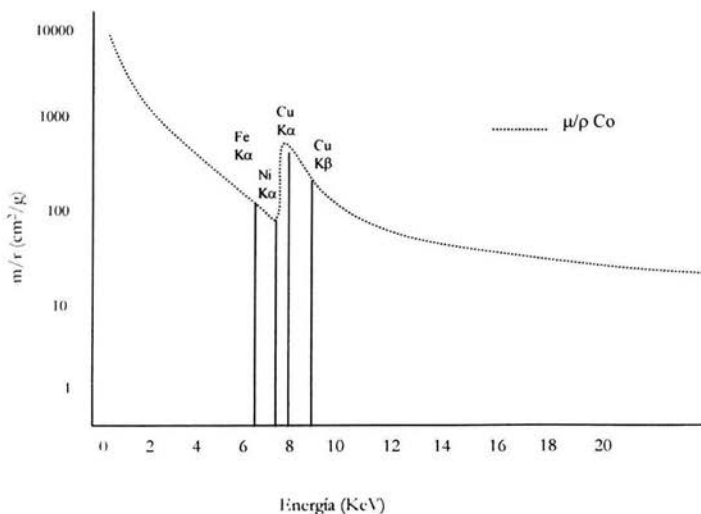


Figura 4.9 Coeficiente de atenuación másica de Cobalto.

Como se puede observar en la figura anterior, la atenuación del Cu en Co es mayor que la atenuación del Fe o Ni. Cabe señalar que puede observarse en el espectro de PIXE los rayos X del material empleado como absorbedor debido a la fluorescencia de rayos X, por lo cual, si se encuentra un elemento en la muestra a analizar presente en el absorbedor, no será posible cuantificar su composición. Por ello es importante seleccionar materiales que no estén presentes en la muestra.

Para atenuar los rayos X de un elemento en específico, es común utilizar los frentes de absorción de la línea *K*, sin embargo se pueden tomar en cuenta los bordes de absorción de las líneas *L* para seleccionar materiales factibles de ser utilizados como absorbedores, siempre y cuando su frente de absorción sea ligeramente menor que la energía de los rayos X del elemento que se desea atenuar.

#### **4.2.3 *Funny Filters***

En el caso del tercer tipo de absorbedores llamados *funny filters*, se hace un orificio a la lámina del material que se utiliza como absorbedor. De esta manera se disminuye la detección de los elementos ligeros sin atenuarlos del todo y se aumenta la sensibilidad para los elementos traza, obteniéndose un efecto intermedio entre un absorbedor selectivo y no selectivo. En este caso el diámetro del agujero del absorbedor es muy importante para optimizar la detección. Este tipo de absorbedor es recomendado sobre todo cuando se cuenta con un solo detector y se desea obtener información del mayor número posible de elementos (ligeros y pesados) en una sola medición .

#### **4.3 Absorbedores selectivos para materiales ricos en calcio**

PIXE ha sido utilizado para analizar diversos materiales ricos en calcio, algunos de los cuales se describen en el capítulo 3. Sin embargo, los rayos X de éste elemento son tan abundantes que saturan el detector (Knoll, 1979), por lo cual disminuye la eficiencia, la sensibilidad y la precisión en el análisis de otros elementos. Los picos de los rayos X de calcio en los espectros de PIXE son tan grandes que no permiten distinguir los elementos más ligeros

que éste, además de que el fondo llega a ser elevado debido a los efectos de apilamiento, reduciendo la sensibilidad para elementos con  $Z$  mayor al Ca hasta el Fe.

El hecho de que la intensidad de los rayos X de calcio disminuyan la sensibilidad en la detección de los elementos con número atómico mayor se debe a que la sección eficaz de ionización disminuye al aumentar el número atómico  $Z$  (sección 2.3.2), de ésta manera el calcio tiene mayor probabilidad de producción de rayos X que los elementos pesados. En la figura 4.10 se observa que la sección eficaz de ionización se encuentra por arriba de los elementos  $Z > \text{Ca}$ .

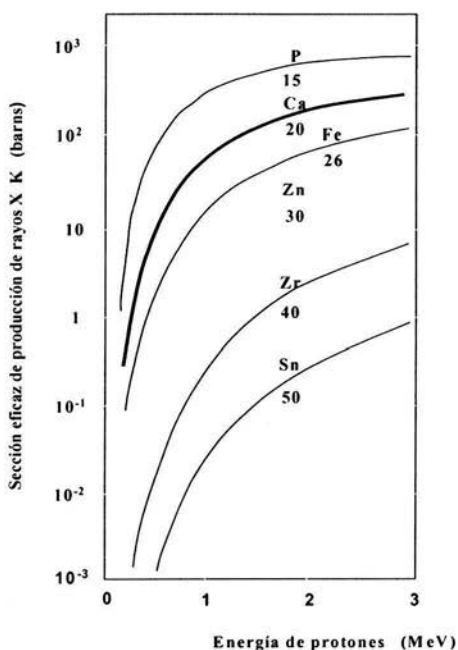


Figura 4.10 Sección eficaz de Ca respecto a las secciones eficaces de los elementos más pesados que Ca.

En la figura anterior se observa que el fósforo tiene una sección eficaz de producción de rayos X mayor que la de calcio, este elemento también se encuentra presente en algunos

materiales ricos en calcio como los huesos y podría esperarse que su señal interfiera con la del calcio. Sin embargo el fósforo se encuentra en menor proporción que el calcio en dichos materiales, la eficiencia en la detección es menor para P, además, la atenuación de sus rayos X es mayor que la de Ca como se observa en la figura 4.11.

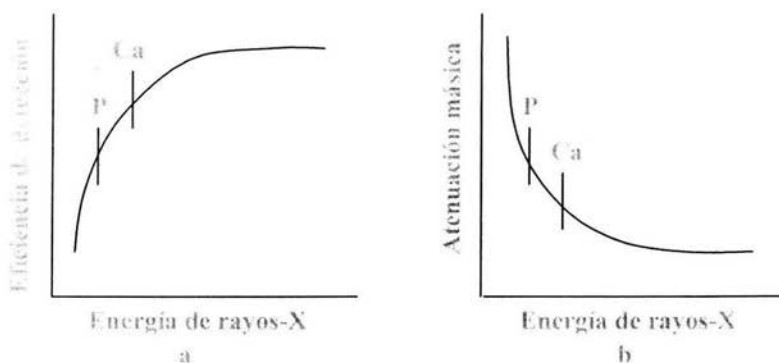


Figura 4.11 Razones por las que el P no interviene en la detección de Ca. a) La eficiencia en la detección de P es menor que la de Ca. b) La atenuación de los rayos X de P es mayor que la de los rayos X de Ca.

Para resolver el problema debido a la intensidad de los rayos X de los elementos abundantes en una matriz (sobre todo para materiales biológicos) se han propuesto diversas técnicas como: Eliminar previamente los elementos de la matriz por tratamientos químicos; o pueden ser parcialmente removidos por técnicas espectro-analíticas. Sin embargo el modo más simple y esencial es disminuir la intensidad de los rayos X de los elementos de la matriz con absorbedores de rayos X apropiados.

Para este propósito se han desarrollado distintos tipos de absorbedores selectivos (Sera, 1995 y 1996), los cuales incluyen  $K_2 CO_3$  comprimido, Mylar ( $C_{10}H_8O_4$ ) con diversos espesores o películas de Al; algunos absorbedores combinados como: cloruro de polivinilo con aluminio o cloruro de vinilo con Mylar. Las desventajas para estos absorbedores son que no llegan a ser del todo eficientes (no se disminuye el apilamiento o la intensidad de los rayos X de Ca adecuadamente) y en otros casos son absorbedores difíciles de manejar y fabricar. Otro trabajo importante realizado para este fin es el que llevó a cabo Nishide, el cual consiste de un

absorbedor combinado tipo *sandwich* (Nishide, et al. 1993) constituido principalmente por NaCl el cual se utiliza para disminuir los rayos X de Ca. El NaCl es estable al aire y temperatura ambiente y los picos de los rayos X de Cl y de Na, inducidos por excitación secundaria, no se superponen a los picos  $K_{\alpha}$  de Ca. Sin embargo el espesor propuesto para este material es de  $8.1 \text{ mg/cm}^2$  y su evaporación requiere de condiciones de vacío altas.

Por lo anterior se hace necesario el desarrollo de un absorbedor selectivo de rayos X de calcio para análisis por PIXE, que sea fácil de elaborar y de manejar, además de aumentar la sensibilidad en la detección de los elementos más pesados que el calcio  $Z > \text{Ca}$  y los elementos más ligeros  $Z < \text{Ca}$ .



## 5. METODOLOGÍA

En este capítulo se describen los materiales y métodos utilizados para la elaboración de los absorbedores selectivos de rayos X de calcio, su aplicación al estudio de restos óseos, así como los resultados y análisis que de ellos se obtuvieron.

### 5.1 Desarrollo de absorbedores selectivos para materiales ricos en calcio.

Para atenuar los rayos X de un elemento en particular con número atómico  $Z$  se pueden utilizar los elementos más ligeros que éste ( $Z - 2$ ,  $Z - 3$ , etc.) debido a que sus coeficientes de atenuación másica presentan frentes de absorción de las líneas  $K$  menores que la energía del elemento que se desea atenuar. Para obtener resultados más precisos en cuanto a la atenuación, es recomendable utilizar el elemento  $Z - 2$ , como se mencionó en el capítulo anterior, de esta manera la absorción será más grande en la región de la energía de los rayos X del elemento que se desea atenuar y el coeficiente de atenuación será menor para elementos más ligeros y más pesados que éste. Sin embargo también se pueden tomar en cuenta los frentes de absorción  $L$  siempre y cuando sean menores que la energía de los rayos X del elemento en cuestión.

#### 5.1.1 Selección de materiales para absorbedores selectivos.

Tomando en cuenta que la energía de los rayos X  $K_{\alpha}$  de Ca es 3.690 KeV (Hubbell, 1995), los elementos factibles de utilizar como absorbedores para atenuar los rayos X de calcio son K ( $Z-1$ ), Ar ( $Z-2$ ) y Cl ( $Z-3$ ) ya que las energías de sus frentes de absorción  $K$  son 3.607, 3.203 y 2.822 KeV respectivamente (Nishide 1993). Se observa que la energía del frente de absorción del K es la más cercana a la energía de los rayos X de Ca por lo que podría considerarse un absorbedor favorable de los rayos X  $K_{\alpha}$  de Ca, sin embargo el pico de rayos X  $K_{\beta}$  de potasio emitidos por la excitación secundaria producida por los rayos X  $K_{\alpha}$  de calcio, se superponen a los rayos X  $K_{\alpha}$  de calcio en el espectro de PIXE ya que la energía de los rayos X  $K_{\beta}$  K es 3.589 KeV, y el detector utilizado no permite resolver ambas energías.

Por otra parte, la plata presenta dos frentes de absorción  $L_2$  y  $L_3$  en las energías 3.524 y 3.351 KeV respectivamente, razón por la cual este elemento se considera apropiado para su empleo en el absorbedor selectivo. Por lo anterior los absorbedores selectivos para rayos X de Ca deben ser abundantes en los elementos Ar, Cl y Ag.

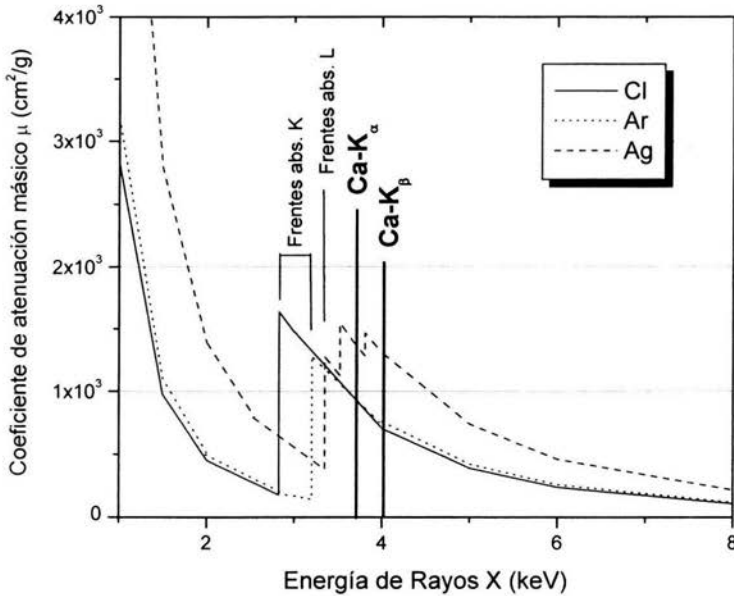


Figura 5.1 Gráfica de coeficientes de atenuación másico de rayos X (Hubbell, 1995). Cada curva representa la variación del coeficiente de atenuación con la energía de los rayos X. Los frentes de absorción de cloro, argón y plata son menores a la energía de los rayos-X de calcio.

En la figura 5.1 se observa que los frentes de absorción K de Ar y Cl, así como los frentes de absorción L de Ag, son los más cercanos a la energía de los rayos X de Ca. Una vez que se determinaron los elementos de los cuales tenía que componerse el absorbedor se propusieron materiales ricos en éstos elementos: Plata, argón, cloruro de sodio (NaCl), una solución saturada de cloruro de sodio (ssNaCl) y ácido clorhídrico (HCl).

Considerando la ecuación (2.10) que relaciona la intensidad inicial y final de los rayos X de un elemento al atravesar un material de espesor  $x$ , se calculó el espesor requerido para cada uno de los materiales propuestos mediante la siguiente expresión:

$$x = \frac{\text{Ln} \left( \frac{I}{I_0} \right)}{-\frac{\mu}{\rho} \rho} \quad (5.1)$$

Donde  $x$  es el espesor requerido para el material absorbedor;  $I_0$  es la intensidad inicial de los rayos X de Ca, e  $I$  es la intensidad de los rayos X de Ca al salir del material. Dado que se estableció atenuar el 90% de los rayos X de éste elemento,  $I/I_0$  es en este caso 0.1;  $\mu^{ER-X}$  es el valor del coeficiente de atenuación lineal de cada elemento absorbedor a la energía de los rayos X de Ca. Finalmente  $\rho$  es la densidad del material.

Debido a que existen tablas con los valores de coeficientes de atenuación lineal (Hubbell, 1995) para elementos y no para compuestos y considerando que se puede aplicar la ley de aditividad lineal para materiales homogéneos constituidos de varios elementos (ecuación 2.13), se calculó  $\mu$  para NaCl, ssNaCl y HCl que se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1 Determinación del coeficiente de atenuación lineal para materiales compuestos por más de un elemento.

Material	Elemento	Concentración del elemento en el material	$\mu^{3.7}$ elemento	Contribución por H <sub>2</sub> O	$\mu^{3.7}$ material
NaCl	Na	0.393	310.3		689
	Cl	0.6068	934.5		
ssNaCl (26.5% NaCl, 73.5% H <sub>2</sub> O)*	Na	0.393	310.3	85	267.6
	Cl	0.6068	934.5		
HCl <sub>45.2%</sub>	H	0.027	0.486	63.4	474.4
	Cl	0.973	934.5		
H <sub>2</sub> O	H	0.112	0.486	115.7	
	O	0.888	130.2		

\* Perry Manual del Ingeniero Químico.

Una vez calculado  $\mu$  para los materiales compuestos por varios elementos se procedió a calcular el espesor requerido para cada una de los materiales propuestos tomando en cuenta la ecuación 5.1; los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 5.2 Espesor de los materiales absorbedores propuestos para atenuar un 90% los rayos X de calcio.

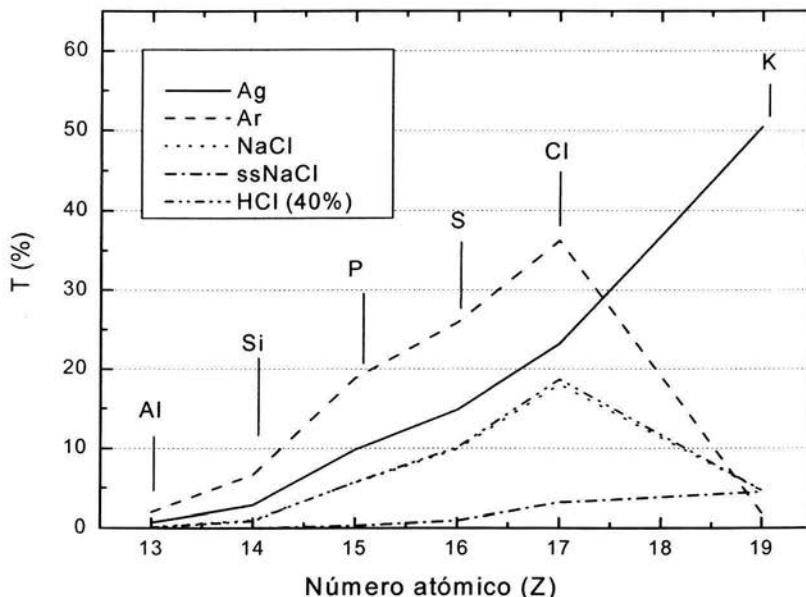
Material	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$\mu^{3.7}(\text{cm}^2/\text{g})$	x (cm)	x ( $\mu\text{m}$ )
Ag	10.5	1370	0.00016	1.60
Ar	0.00178	697	1.85594	18559.4
NaCl	2.163	689	0.00154	15.4
ssNaCl	1.198	267.6	0.00721	72.1
HCl <sub>45.2%</sub>	1.48	474.4	0.00444	44.4

Se observa que para obtener la atenuación del 90% de los rayos X de calcio se requieren muy diversos espesores para los materiales propuestos. Con base en este primer cálculo se puede descartar el NaCl, la ssNaCl y HCl<sub>45.2%</sub> como absorbedores ya que sus espesores requeridos son demasiado pequeños por lo que resulta difícil de obtenerlos y manejarlos. A pesar de que el espesor requerido para la plata es muy pequeño se puede depositar una película delgada mediante evaporación en una cámara al vacío. Respecto al espesor de argón (1.86 cm), en principio no existen dificultades para su implementación.

Debido a que los absorbedores también atenúan los rayos X de los elementos más ligeros que el calcio se determinó el porcentaje de rayos X de los elementos ligeros que se transmiten a través de los diferentes materiales candidatos para ser utilizados como absorbedores. Para ello se calculó  $\mu/\rho$  de: Al, Si, P, S, Cl y K para cada material y posteriormente  $I/I_0$  como se muestra en el apéndice 1. Finalmente se calculó la curva de transmisión de los rayos X de los elementos ligeros que se muestra en la figura 5.2. Se observa que el argón permite una mayor transmisión de los rayos X de los elementos más ligeros: Al, Si, P, S, y Cl; la curva presenta una tendencia ascendente conforme aumenta el número atómico alcanzando un máximo en el cloro con un 35 % pero disminuye para el potasio hasta un 5 %. La plata es el siguiente absorbedor que permite la mayor transmisión de rayos X de

los elementos, aunque en menor proporción que el argón, ya que presenta un máximo para el cloro en 23 %; no obstante es el que permite la mayor transmisión para el potasio (50%).

Figura 5.2. Gráfica de porcentaje de transmisión de rayos X de elementos



más ligeros que Ca para los absorbedores propuestos.

El NaCl y la solución saturada de NaCl presentan la misma transmisión para los rayos X de todos los elementos analizados, alcanzando su máximo en 19% en la transmisión de los rayos X de Cl.

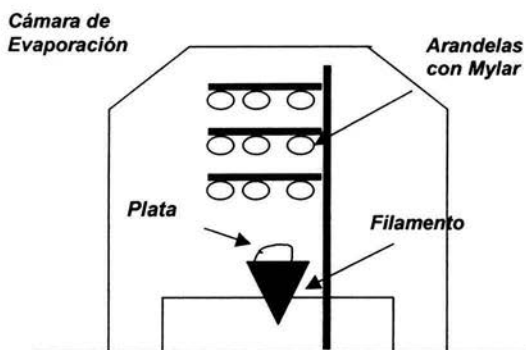
De este segundo análisis se concluye que el argón y la plata son los materiales idóneos para desarrollar nuestro absorbedor, ya que sus espesores se pueden obtener con relativa facilidad y son los que presentan mayor transmisión de los rayos X de los elementos más ligeros.

## 5.1.2 Elaboración de los absorbedores selectivos

### 5.1.2.1 Absorbedor de Plata

El absorbedor de plata se obtuvo mediante evaporación de plata de alta pureza. Ésta se colocó en un filamento incandescente dentro de una cámara al vacío ( $10^{-6}$  torr), la película delgada se depositó sobre una película de  $3.5 \mu\text{m}$  de polímero Mylar ( $\text{C}_{10} \text{H}_8 \text{O}_4$ ) pegado sobre arandelas las cuales se colocaron a diferentes distancias del punto de evaporación (figura 5.3). De esta manera se obtuvieron diversos espesores en una sola evaporación.

Figura 5.3 Cámara de evaporación utilizada para obtener diversos espesores de Ag. Las arandelas con



Mylar se colocaron a distintas distancias del crisol de evaporación.

Los espesores y excitación se midieron utilizando un equipo de fluorescencia de rayos X de tungsteno como fuente de radiación constante para excitar una pastilla de  $\text{CaCO}_3$  como material de referencia (figura 5.4). De esta manera se midió directamente la intensidad de los rayos X de calcio a través de las películas de plata con respecto a su intensidad obtenida sin absorbedor. Teniendo la relación entre ambas intensidades ( $I/I_0$ ) se pudo calcular el espesor de cada película de Ag mediante la ecuación (5.1). Estas mediciones se realizaron sin cambiar la distancia entre el material de referencia y el detector y durante el mismo tiempo de adquisición (3min.).

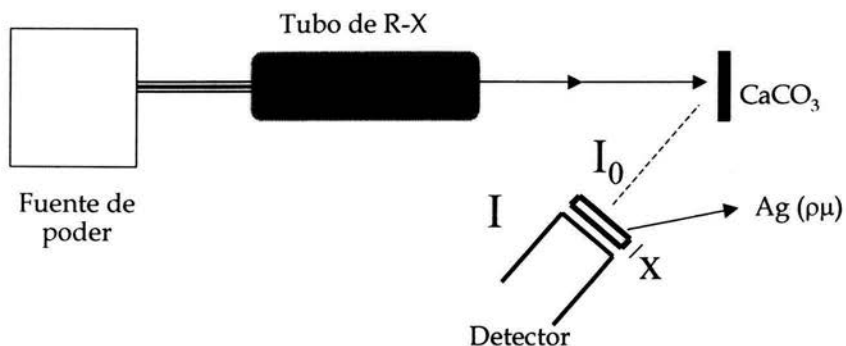


Figura 5.4 Dispositivo utilizado para medir de manera indirecta por atenuación de los rayos X de calcio los espesores de las películas de Ag obtenidas mediante evaporación.

Se realizaron 3 evaporaciones obteniéndose 30 arandelas con espesores de Ag diferentes. Durante la determinación de los espesores de las películas de Ag se observó que la mayoría tenían un espesor menor al requerido ( $1.6 \mu\text{m}$ ) por lo que se procedió a juntarlas para alcanzar los espesores requeridos. En la tabla 5.3 se muestran algunos de los espesores más representativos.

En la tabla 5.3 se observa que en general el espesor disminuye conforme aumenta la distancia de la arandela al centro de evaporación excepto en el tercer caso donde éste aumenta, lo cual es debido a la disposición de las arandelas en la cámara de evaporación (figura 5.3) ya que algunas, aunque se encontraban a menor distancia, se dispusieron en un extremo de la cámara por lo que la distribución de Ag evaporada no fue uniforme en todas ellas. El espesor más adecuado para nuestros requerimientos fue de  $(1.63 \pm 0.20)\mu\text{m}$ , el cual se obtuvo al agrupar una película de  $(1.43 \pm 0.10)\mu\text{m}$  y la película de  $(0.28 \pm 0.10)\mu\text{m}$  de espesor, muestra 1 y 4 respectivamente de la tabla 5.3.

Tabla 5.3 Espesores de Ag obtenidos mediante evaporación.

Medición	Distancia (cm) del centro de evaporación a la arandela	$I_0$ No. ctas. iniciales	$I$ No. ctas. finales	$I/I_0$	Espesor $x$ ( $\pm 0.1 \mu\text{m}$ )
1	5.8	12271	1570	0.13	1.43
2	7.5	12271	3388	0.28	0.89
3	8.0	12271	2945	0.24	0.99
4	9.5	12271	8228	0.6	0.28
5	2(5.8)	12271	528	0.043	2.19
6	2(8.0)	12271	4895	0.4	0.64
7	2(9.5)	12271	3668	0.3	0.84
8	2(8.5)+1(9.0)	12271	2184	0.178	1.2
9	2(8.5)+2(9.5)	12271	1538	0.125	1.4
10	2(9.5)+1(5.8)	12271	1181	0.096	1.63

### 5.2.1.2 Absorbedor de Argón

Puesto que el absorbedor selectivo se concibió para un dispositivo de haz externo, para el caso del absorbedor gaseoso, en lugar de construir una cavidad cilíndrica llena de argón de las dimensiones requeridas, se implementó un flujo de argón y helio mediante un par de controladores Sierra 810 Mass-Trak que aseguran un flujo gaseoso constante y la reproducibilidad del experimento. El flujo se estableció entre la ventana del detector y la dirección de la detección de los rayos X. Se utilizó un capuchón de Nylon en el detector de Si(Li) para inyectar el flujo de los gases a la región de irradiación (figura 5.5). El helio se empleó para diluir al argón y modificar la atenuación de los rayos X. Variando el flujo de ambos gases se encontró la combinación adecuada para utilizarse como absorbedor selectivo de rayos X de calcio. Esto puede además modificarse en función del experimento que se desee analizar, lo cual es ventajoso.



## 5.2 Prueba de absorbedores desarrollados

Para establecer las condiciones experimentales y la medida de la atenuación de los rayos X de los absorbedores se implementó el dispositivo de la figura 5.5. Para las pruebas del absorbedor sólido, las arandelas que contenían la película de Ag, se fijaron a la ventana del detector, se empleó el mismo capuchón para no modificar la distancia entre el detector y la muestra.

Se irradió una pastilla de Cemento Portland NIST1880a como material de referencia rico en calcio, debido a que contiene elementos más ligeros y más pesados que calcio en concentraciones bien establecidas. Se utilizó un haz de protones de 3 MeV de energía, con el sistema de haz externo, la cantidad de rayos X que llegan al detector se delimitó mediante un colimador de 1 mm de diámetro colocado entre el detector y la muestra dentro del capuchón. Los rayos X emitidos fueron captados en un detector de Si Amptek de 168 eV de resolución para la línea  $K_{\alpha}$  de manganeso.

En primer lugar se obtuvo el espectro PIXE del Cemento Portland sin utilizar ningún absorbedor (figura 5.6). Podemos observar que la intensidad del pico de calcio no nos permite distinguir los elementos más ligeros que éste, y que en la zona de los elementos más pesados existe un importante apilamiento por lo cual tampoco se observa de manera clara el pico de rayos X  $K_{\beta}$  del hierro.

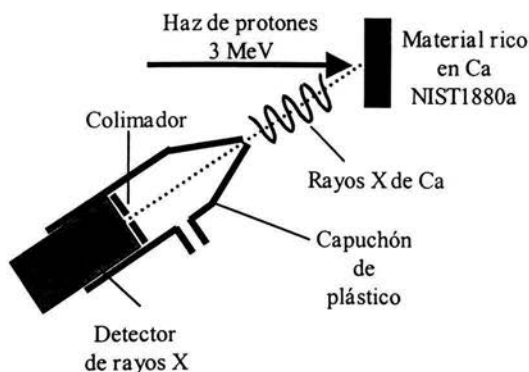


Figura 5.5 Dispositivo utilizado para la prueba de absorbedores

Posteriormente se probó el absorbedor con sólo el flujo de argón, el espectro PIXE se muestra en la figura 5.7b. En éste se observa una importante absorción de los rayos X de los elementos presentes en la muestra y el pico de rayos X de argón es muy intenso debido a la fluorescencia secundaria en el absorbedor, por lo que se decidió diluir dicho flujo con helio en una relación 0.3 : 25 ccpm (figura 5.7b). Se utilizó He para diluir el Ar ya que no presenta señal en el espectro de PIXE. En el espectro se observa una notable disminución del pico de argón y en este caso podemos ver más claramente los picos de los elementos ligeros, pero sigue observándose apilamiento en la zona del hierro.

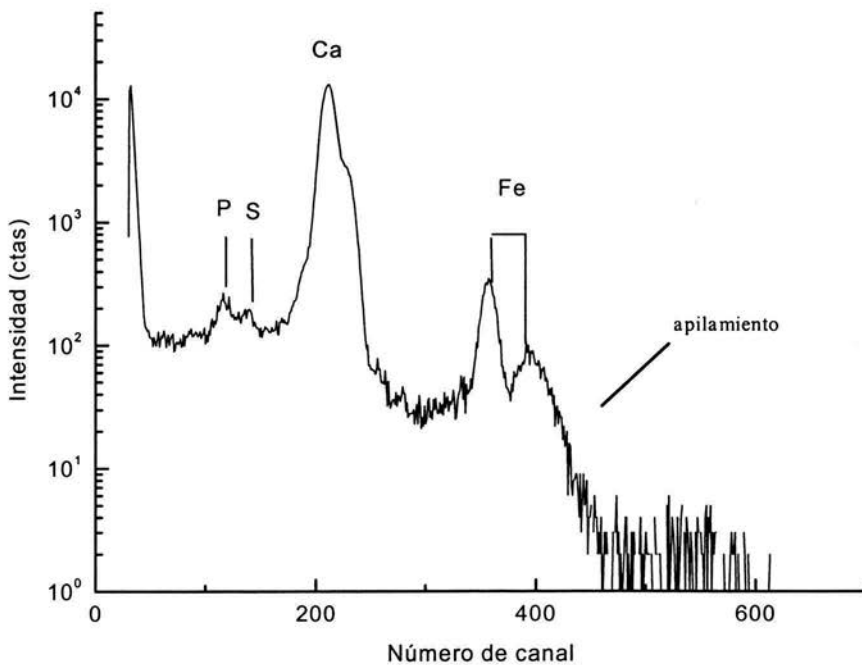


Figura 5.6 Espectro PIXE de Cemento Portland NIST1880a obtenido si absorbedor. Se observa un importante apilamiento en la zona del Fe y poca sensibilidad para elementos más ligeros que Ca.

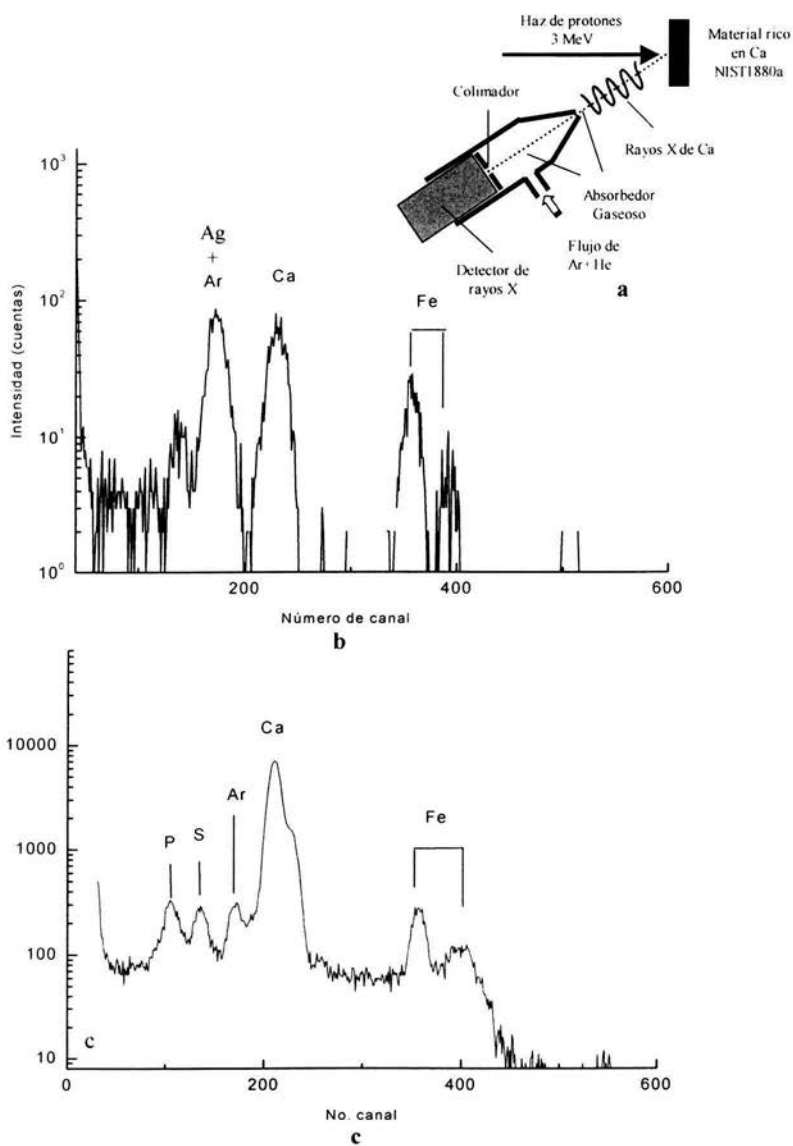


Figura 5.7 Espectros PIXE de Cemento Portland empleando absorbedor de Ar: a) Dispositivo utilizado. b) se observa la intensidad del pico de rayos X de Ar. c) diluyendo el flujo de Ar con He, disminuye notablemente el pico de rayos X de Ar y mejora la detección de elementos ligeros.

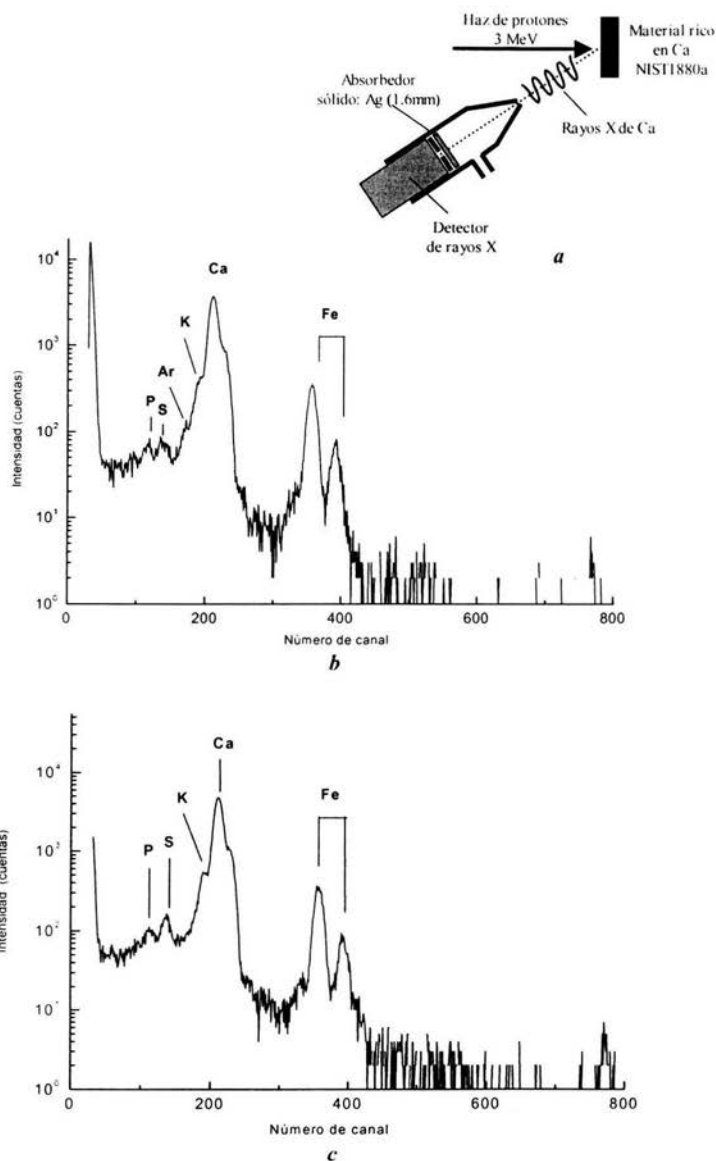


Figura 5.8 Espectros de PIXE de Cemento Pórtland empleando absorbedor de Ag (1.6  $\mu\text{m}$ ). a) Dispositivo, b) usando película de Ag, c) implementando una atmósfera local de He, se observa mayor definición para los elementos más ligeros que Ca y una considerable disminución del apilamiento.

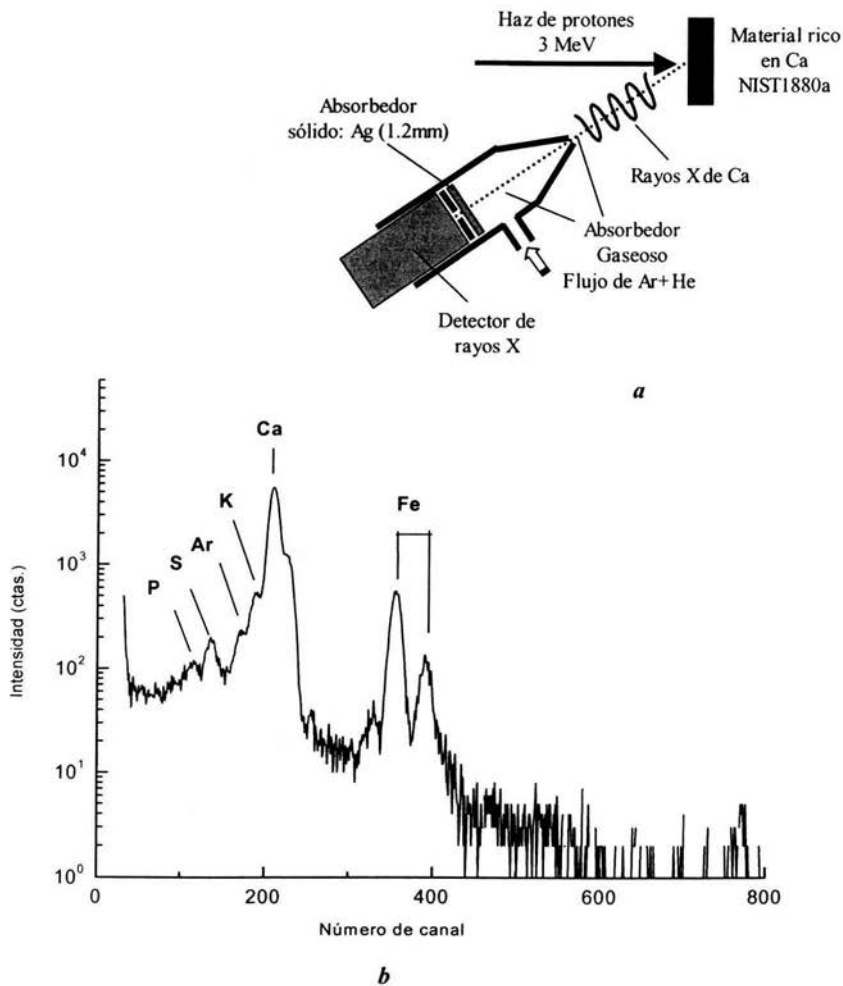


Figura 5.9 Sistema absorbedor de rayos X de calcio: Ag (1.2 $\mu$ m) más flujo de Ar-He (0.1:25).

a) Dispositivo empleado, b) espectro PIXE de Cemento Portland utilizando ambos absorbedores (Ag y Ar-He), el Ar mejora la zona de elementos ligeros y el absorbedor de Ag disminuye el apilamiento.

Después se probó el absorbedor de plata de 1.6 $\mu$ m con el colimador dentro del capuchón como se observa en la figura 5.8a. El espectro se muestra en la figura 5.8b, se

observa la presencia del potasio, hecho que es acorde con la gráfica de la figura 5.2, donde se muestra que la plata permite una mayor transmisión de los rayos X del potasio, además de que mejora notablemente la región de los elementos pesados, en nuestro caso los picos del hierro se presentan más intensos y definidos. Para optimizar la detección de los rayos X de los elementos ligeros se decidió incluir un flujo de helio, creando una atmósfera local de este gas entre la muestra y el detector. El uso de una atmósfera de helio favorece la detección de los rayos X de baja energía que corresponden a los elementos ligeros al disminuir la atenuación de éstos en el aire. Se obtuvo el espectro de la figura 5.8c en el que se observa la mayor definición en la zona de los elementos ligeros. Los rayos X de plata producidos por fluorescencia secundaria se superponen a la señal del argón atmosférico.

Debido a que el absorbedor de argón aumenta la eficiencia en la detección para los elementos ligeros y el absorbedor de plata la aumenta para los elementos pesados, se decidió utilizar una combinación de ambos absorbedores (figura 5.9a). Para ello fue necesario modificar las condiciones de ambos absorbedores, después de probar diversas condiciones se determinó que el espesor más adecuado de la película de plata es de  $1.2\mu\text{m}$ , utilizándose la combinación de arandelas que se determinó en el caso 8 de la tabla 5.8. Para el flujo de gases se disminuyó el flujo a  $0.2 - 0.36$  ccpm de Ar-He. Se obtuvo el espectro de la figura 5.9b en el que observamos una considerable disminución del apilamiento y la definición en la zona de elementos ligeros mejora, además de una notoria disminución en el fondo.

### **5.3 Aplicación de absorbedores selectivos al análisis de restos óseos**

Una vez probados los absorbedores propuestos y determinadas las condiciones experimentales, se procedió a probarlos con el análisis de restos óseos. Debido a la importancia que presenta el hecho de conocer el estado de deterioro de restos óseos para varias ramas de la ciencia y sobre todo para aquellos estudios que involucran la composición original de hueso, en este trabajo se realizó una evaluación de dicho estado a partir de la cantidad de minerales incorporados a las muestras. Para ello se realizó un análisis cuantitativo de los

elementos presentes en los restos óseos haciendo hincapié en aquellos representativos de deterioro como lo son el aluminio y el hierro presentes en los sedimentos del entierro.

Para la aplicación de PIXE (o de prácticamente cualquier otra técnica) no es adecuado realizar el análisis directo de los restos óseos y su superficie, ya que éstos estuvieron expuestos al contexto arqueológico. Debido a esto pudo presentarse, en mayor o menor medida, procesos de deterioro, además de que los restos óseos pueden ser heterogéneos.

Por lo tanto, y dado que para otros análisis previstos como los de fechamiento por colágeno residual, se requieren tomar muestras de los restos óseos, el análisis PIXE se aplicó a dichas muestras. Estas pueden ser utilizadas para otros análisis por el carácter no destructivo de esta técnica.

### **5.3.1 Descripción de las muestras.**

Se analizaron dos series de restos óseos. La primera serie fue proporcionada por el Instituto Nacional de Antropología e Historia INAH, procede de un rescate realizado en la Línea de Transmisión Eléctrica Chilapa-Chilpancingo, Gro. Se constituye de diez muestras óseas de las cuales seis son de cráneo y cuatro de fémur. Los fragmentos fueron entregados en bolsas de plástico de manera individual, su tamaño varió de una muestra a otra, en general el área de la muestra fue de 2.0 x 2.0 cm y el espesor de 0.5 cm.

La segunda serie consta de 14 muestras también proporcionadas por el INAH, provienen de diversos salvamentos arqueológicos e inspecciones realizadas de octubre de 2002 a marzo de 2003, con motivo de la construcción de las líneas de transmisión eléctrica Durango Sur - Torreón Sur. De igual manera se entregaron de forma individual en bolsas de plástico, el área de las muestras fue de 3.0 x 4.0 cm y 1 cm de espesor.

### **5.3.2 Preparación de las muestras.**

Para eliminar los restos de tierra y algún otro componente que pudiera intervenir en los análisis, las muestra óseas se lavaron con alcohol etílico al 99.8% agitando mediante

ultrasonido. Cada una de las muestras se lavó por separado por periodos de diez minutos, tiempo suficiente para obtener las piezas limpias ya que la mayoría sólo contenían un poco de polvo.

La molienda se realizó una vez que se tuvieron las muestras limpias y secas, se pulverizaron finamente en un mortero de ágata y se prepararon pastillas mediante una presión de 4 ton/m<sup>2</sup>.

### **5.3.3 Análisis de las muestras.**

Las muestras fueron analizadas mediante el dispositivo de haz externo del acelerador Peletrón del Instituto de Física UNAM. Se utilizó un haz de protones de 3 MeV de energía, la cantidad de rayos X que llegan al detector se delimitó mediante un colimador de 1 mm de diámetro colocado entre el detector y la muestra dentro del capuchón. Los rayos X de baja energía emitidos fueron captados en el detector de Si Amptek. Se utilizó el detector de rayos X tipo LEGe para los elementos traza con un absorbedor no selectivo de 63 µm de aluminio. Los espectros PIXE se analizaron mediante los programas AXIL y PIXEINT para obtener las concentraciones elementales.

Se implementó el absorbedor selectivo de rayos X de Ca desarrollado: Ag (1.2µm) más flujo de Ar-He (0.1:25 ccpm), para la primera serie de restos óseos. Para la segunda serie se cambiaron las condiciones del sistema absorbedor ya que se cambió el dispositivo de flujo de gases incluyendo nuevos conductos para He con el fin de realizar nuevos experimentos. Por lo tanto el flujo de He-Ar fue (3.4 : 0.07 ccpm) y el espesor de Ag utilizado fue el de 0.84 µm. En ambos casos se obtuvieron atenuaciones semejantes empleando los absorbedores desarrollados.

La muestra se coloca frente al haz de protones y se irradia por espacio de 3 minutos para obtener el espectro PIXE de la región a analizar. En dicho espectro se registra el gráfico de número de cuentas (impactos) en el eje de las ordenadas contra el número de canal, en el eje de las abscisas. Como referencia se utilizaron materiales certificados: Cemento Portland NIST 1880a, Sedimento Río Búfalo NIST 2704 y el Sedimento Montana Moderadamente contaminado NIST 2711. El primero se empleó porque es un material rico en Ca y su composición es muy parecida a un hueso, el Sedimento Río Búfalo y el Montana se utilizaron



para determinar la eficiencia de la mayor parte de los elementos traza. Se empleó hidroxiapatita para determinar la intensidad de P en una matriz ósea, ya que, aunque los materiales de referencia anteriores contienen P, no es posible detectarlo fácilmente porque se encuentra en concentraciones muy pequeñas. Finalmente, se irradió CaF para determinar la contribución del pico de escape del detector al pico de P, ya que sus energías son 1.74 y 2 KeV respectivamente por lo cual se sobreponen en el espectro de PIXE. La contribución del pico de escape es de 0.1% de la intensidad del pico  $K_{\alpha}$  del calcio. Esto debido a que se empleó el absorbedor selectivo para calcio.

Para poder hacer un análisis cuantitativo se midió la eficiencia en la detección de los elementos detectados con base en los materiales de referencia. Mediante el programa PIXEINT se calcula el número de rayos X que se obtendrían, para un elemento dado, si su eficiencia  $\epsilon$  fuera igual a 1 ( $N_{X_i \epsilon=1}$ ). De ésta manera podemos saber la eficiencia  $\epsilon$  real de cada elemento al calcular la relación de rayos X como se muestra en la ecuación 5.2.

$$\epsilon_i = \frac{N_{X_i}}{N_{X_i \epsilon=1}} \quad (5.2)$$

Donde  $N_{X_i}$  son los rayos X normalizados obtenidos para cada elemento  $i$  de los espectros experimentales de los materiales de referencia.

Para el Cemento Portland, el Sedimento Búfalo y el Montana, la irradiación se realizó dos veces. Las eficiencias calculadas para cada elemento en los materiales de referencia analizados se muestran en la tabla 5.4. En algunos casos se obtuvieron diferencias importantes entre las eficiencias obtenidas en diferentes materiales de referencia para un mismo elemento. Este hecho lo podemos atribuir a problemas asociados a la detección debido a la composición de la matriz del material. Por ejemplo, para el caso del Portland, sólo se puede obtener la eficiencia de Ca ya que, al ser un material rico en éste elemento, los rayos X de energías mayores y menores que la de Ca, son difíciles de ajustar con el programa AXIL. Los elementos más pesados que Ca no se observan claramente debido al apilamiento y los ligeros por la formación de la cola del pico de Ca. Por tal motivo éste material de referencia no puede emplearse para determinar la eficiencia de detección de los otros elementos.

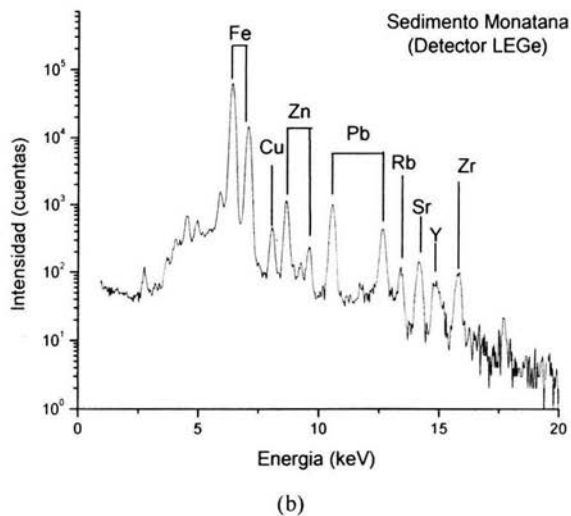
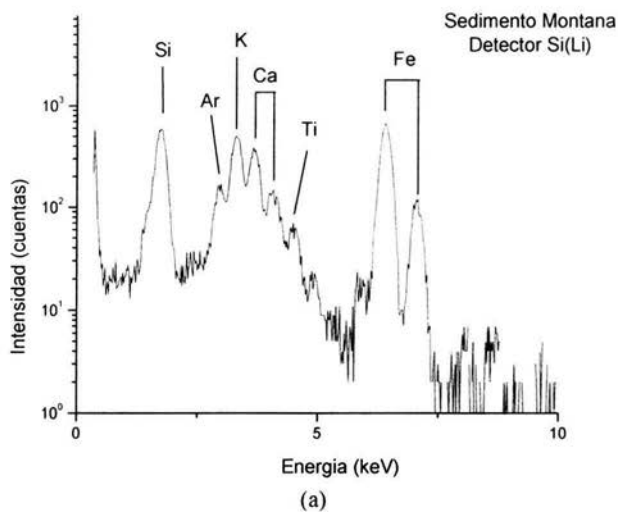


Figura 5.10 Espectros de PIXE del Sedimento Montana NIST 2711. a) utilizando el detector de Si(Li) para la detección de Ca y elementos más ligeros que éste, y b) con el detector LEGe para la detección de los elementos más pesados que Ca.

Para el caso de Cr, la energía de los rayos X  $L_{\beta}$  de Ba se superponen a la energía de los rayos X  $K_{\alpha}$  de Cr. De igual manera los rayos X  $K_{\beta}$  de Rb y Sr se superponen a las  $K_{\alpha}$  de Y y

Zr respectivamente por lo que las intensidades de los rayos X para estos elementos no pueden determinarse con precisión. En esto influye que sus concentraciones son pequeñas en el material de referencia por lo que fue necesario interpolar en la curva de eficiencia. Lo mismo sucede para la eficiencia de Br pues no se observó en ningún material de referencia se observó por su baja concentración. Los materiales de referencia Montana y Búfalo son los más apropiados para medir las eficiencias de detección por no ser abundantes en un elemento en particular. En la figura 5.10 se muestra como ejemplo los espectros de PIXE para el Sedimento Montana, tomados con el detector de Si(Li) y con el detector LEGE.

La eficiencia medida para elementos más ligeros que Ca incluyendo éste, se determinó con el detector de Si(Li) mientras que para los elementos más pesados se determinó con el detector LEGe. Por ello, la curva de eficiencia no es continua como se muestra en la figura 5.11. Para los elementos más ligeros se considera la primera parte de la curva hasta que alcanza el máximo en Ca y a partir de Ti hasta el Pb hay un cambio aumentando la eficiencia.

Una vez obtenidas las eficiencias elementales, se calculó la concentración de los elementos presentes en las muestras óseas, para ello se utilizó el programa PIXEINT en el cual se consideran: los elementos presentes en la muestra de acuerdo al análisis cualitativo, el nivel electrónico del cual fue expulsado el electrón, generalmente  $K_{\alpha}$  ( $L_{\alpha}$  para elementos más pesados como Pb), la eficiencia del detector para cada elemento, la energía del haz, el ángulo de incidencia y detección ( $0^{\circ}$  y  $45^{\circ}$  respectivamente), los rayos X normalizados para cada elemento y un porcentaje en masa inicial para cada elemento. Este programa calcula de manera iterativa la concentración en porcentaje de cada elemento presente en la muestra hasta alcanzar la concentración con los rayos X experimentales. Como ejemplo de la aplicación del absorbedor al análisis de los restos óseos, se muestra en el figura 5.12 los espectros obtenidos para un hueso de la segunda serie, con el detector Si(Li) 5.12a, y con el detector LEGe 5.12b, en los cuales es posible observar a los elementos diferentes de Ca presentes en la muestra Los resultados de los análisis para cada serie de restos óseos se muestran en las tablas 5.5 y 5.6.

Tabla 5.4 Eficiencias obtenidas para cada elemento a partir de los materiales de referencia.

Elemento	$\varepsilon$ (eficiencia) $\pm 3\%$
Al-K $_{\alpha}$	0.010
Si- K $_{\alpha}$	0.024
P-K $_{\alpha}$	0.088
S-K $_{\alpha}$	0.153
K -K $_{\alpha}$	0.393
Ca-K $_{\alpha}$	0.441
Ti-K $_{\alpha}$	0.852
Cr-K $_{\alpha}$	6.24
Mn-K $_{\alpha}$	11.6
Fe-K $_{\alpha}$	14.4
Ni-K $_{\alpha}$	8.53
Cu-K $_{\alpha}$	33.5
Zn-K $_{\alpha}$	36.3
Ga-K $_{\alpha}$	41.7
As-K $_{\alpha}$	45.6
Br-K $_{\alpha}$	47.4
Rb-K $_{\alpha}$	49.2
Sr-K $_{\alpha}$	34.9
Y-K $_{\alpha}$	33.9
Zr-K $_{\alpha}$	32.9
Pb-L $_{\alpha}$	52.8

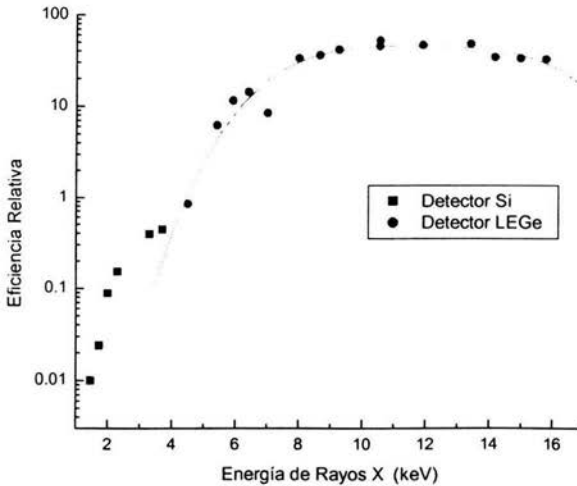


Figura 5.11 Curva experimental de eficiencia obtenida para ambos detectores: Si(Li) y LEGe.

Para la primera serie de restos analizada, se observa que todas las muestras presentan una considerable cantidad de metales incorporados a la matriz ósea. El aluminio se encuentra en mayor cantidad variando de 4 a 13% y el hierro presenta una incorporación de 0.5 al 3%. Respecto a los elementos que se encuentran de manera natural en el hueso, Ca y P, podemos decir que existe una disminución de dichos elementos en nuestras muestras, ya que la cantidad de calcio es de 42% y del fósforo es de 14 % para la matriz mineral de un hueso.

Respecto a los elementos traza como Mn, Ni, Cu, Zn y Pb éstos se encuentran presentes en todas las muestras, el Ni en menor proporción que el resto. En la figura 5.13a observamos que todos los huesos presentan una disminución de la matriz ósea ya que la relación P/Ca es menor a la encontrada en la hidroxiapatita (matriz ósea inorgánica). Con la relación Fe/Ca se determinó que todos los huesos presentan una alta incorporación de este metal, destacan los huesos 3, 7 y 10 con una importante cantidad de Fe incorporado, resultando la más deteriorada la muestra 3 al presentar una mayor disminución de la matriz ósea y mayor incorporación de Fe.

En la gráfica de la figura 5.13b se muestran las concentraciones de los elementos representativos de deterioro (Fe y Al) respecto a el contenido de Ca y P presentes en cada hueso. De las muestras analizadas únicamente el hueso 5 contiene la cantidad de calcio y fósforo más cercana a la de la hidroxiapatita con un 37% y 13% respectivamente aunque presenta una cantidad considerable de aluminio. De igual manera el hueso 9, aunque posee una razón P/Ca de 0.31, es el que presenta menor incorporación de minerales. Por lo tanto podemos decir que las muestras que presentan menor deterioro son las 5 y 9. Cada una de ellas con un proceso distinto de deterioro: En el caso del hueso 5 se presenta una sustitución gradual de los elementos en la matriz ósea, mientras que para el hueso 9 se llevó a cabo una reducción de ésta.

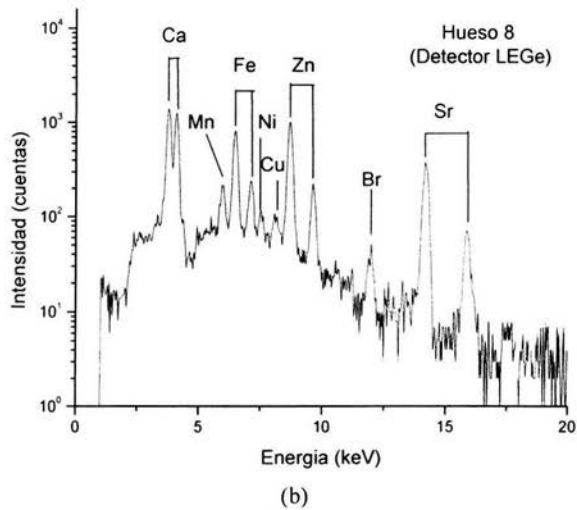
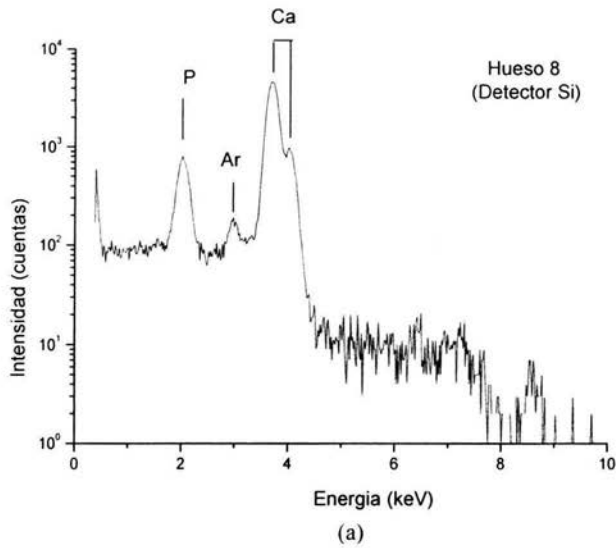


Figura 5.12 Espectros típicos de PIXE obtenidos para una de las muestras de la segunda serie analizada utilizando el absorbedor desarrollado. a) con el detector de Si(Li) observamos al Ca y a los elementos más ligeros que éste, en éste caso se muestran los más intensos, b) con el detector LEGe se observan los elementos más pesados que Ca.

Tabla 5.5 Concentración elemental para la serie de restos óseos 1.

Muestra	%Al ±5%	%P ±5%	%Cl ±5%	%K ±5%	%Ca ±5%	%Mn ±8%	%Fe ±5%	%Ni ±8%	%Cu ±8%	%Zn ±8%	%Br ±8%	%Sr ±8%	%Pb ±8%
1	12.0	8.0	0.74	0.65	21.0	0.013	0.38	0.0002	0.020	0.04	0.010	0.07	0.006
2	10.5	6.8	0.22	1.05	18.0	0.020	1.7	0.0003	0.020	0.05	0.010	0.12	0.009
3	4.9	1.8	0.12	1.12	8.63	0.030	1.9	0.0003	0.009	0.02	0.007	0.05	0.004
4	9.4	8.4	0.79	0.65	22.3	0.010	0.25	0.0020	0.010	0.04	0.020	0.07	0.01
5	13.2	12.7	1.73	0.98	37.1	0.023	0.37	0.0020	0.020	0.07	0.020	0.11	0.008
6	12.2	8.1	0.26	0.69	20.3	0.014	0.42	0.0020	0.020	0.05	0.023	0.12	0.006
7	4.5	4.0	0.19	0.99	11.5	0.020	2.4	0.0030	0.020	0.05	0.020	0.07	0.01
8	4.8	9.0	0.49	0.58	23.6	0.010	0.19	0.0030	0.020	0.07	0.030	0.09	0.006
9	4.6	11.3	0.24	0.71	36.0	0.016	0.34	0.0040	0.020	0.06	0.020	0.07	0.006
10	6.0	5.4	0.13	0.76	13.0	0.040	2.8	0.0040	0.030	0.10	0.040	0.23	0.009

De igual manera podemos decir que la muestra más deteriorada es la 3, ya que la disminución de calcio y fósforo es considerable, y la cantidad de aluminio y hierro incorporados es bastante alta respecto a las concentraciones de calcio y fósforo que contiene la muestra ósea.

Según datos del INAH, los restos óseos fueron encontrados en lo que parece fue un entierro masivo de alguna familia importante. Bajo un piso de estuco se halló un conjunto de restos que no pertenecían a individuos completos, en la parte inferior a este conjunto a aproximadamente 1 m de profundidad se encontró un individuo completo, que corresponde a la muestra 10 analizada (una de las más deterioradas) y a 1 m de profundidad de éste, se halló un conjunto de restos de un individuo incompleto que corresponde a la muestra 2, los restantes

pertenecen al conjunto hallado justo antes de el piso estucado. Con esto podemos decir que los huesos sufrieron diferentes procesos de deterioro y aún cuando estuvieron en un mismo sitio el ambiente diagenético no fue el mismo para todas las muestras. Este hecho se puede atribuir a diversos factores como las propiedades del suelo, a los agentes climáticos, actividad biológica, así como a la vida que haya llevado el individuo.

En la tabla 5.6 se muestran los resultados obtenidos para el análisis elemental de la segunda serie de restos óseos en donde destacan nuevamente la incorporación de Al y Fe a la matriz ósea y la disminución de Ca y un aumento en P. Es notoria la presencia de Si de manera abundante en todas las muestras, y observamos Cu y Mn en menor proporción en todas ellas. En esta serie analizada aparecen los elementos S, As y Pb en algunos restos, los cuales no estuvieron presentes en los análisis anteriores

En la gráfica 5.14a observamos que la relación P/Ca es mayor a la encontrada en la hidroxiapatita en todas la muestras excepto para la muestra 14, como se observa en la tabla 5.6, esto se puede atribuir a una incorporación de P del medio que rodeaba los restos. A diferencia de la serie anterior, estos huesos contienen poca incorporación de Fe, alcanzando a ser considerable sólo para las muestras 3, 6, 9 y 14, siendo esta última la que presenta mayor disminución de la matriz ósea.

En la figura 5.14b se observa que las muestras presentan una disminución importante de Ca casi de manera homogénea, ya que su concentración en la matriz es de 25 - 29% excepto para la muestra 14 que tiene un 20%, también es claro el ligero aumento en P en la mayoría de los huesos. Esto explica que las relaciones P/Ca en la gráfica anterior hayan sido tan altas. Nuevamente tenemos grandes cantidades de Al, siendo la muestra 7 la que contiene una mayor concentración de este metal (16%) y la 5 la que presenta menor cantidad (3.6%). De manera general podemos decir que todos los restos presentan una disminución de Ca y un ligero aumento en la concentración de P, que el Al es el principal elemento incorporado a las muestras y que existe una baja contaminación por elementos traza.



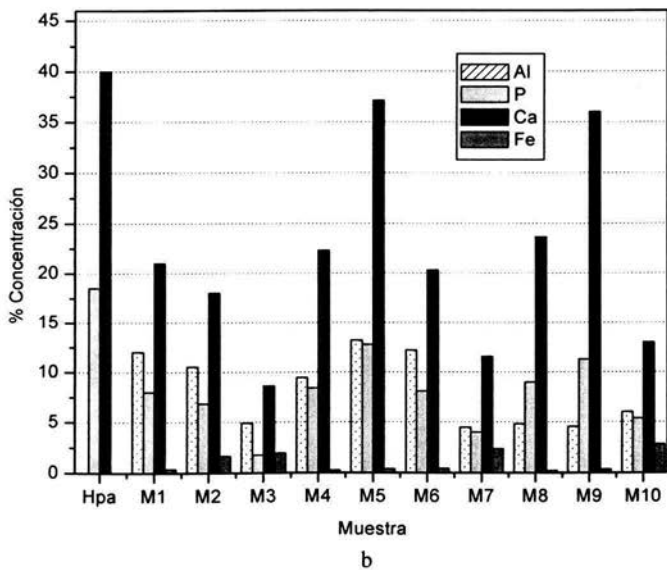
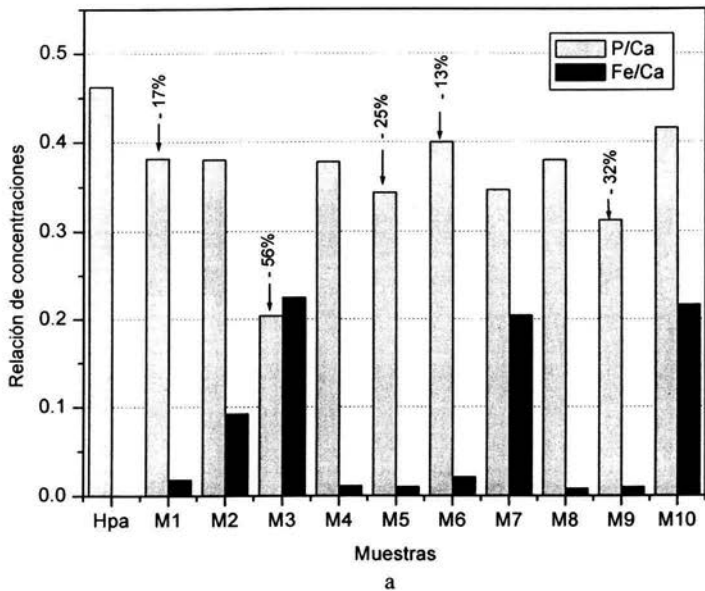


Figura 5.13 Resultados del análisis elemental por PIXE de la primera serie de restos óseos, a) relación de concentración P/Ca y Fe/Ca, b) concentración determinada para elementos representativos de deterioro (Al y Fe) y elementos que se encuentran de manera natural (P y Ca).

Tabla 5.6 Concentración elemental final para la serie de restos óseos 2.

Muestra	%Al ±5%	%Si ±5%	%P ±5%	%S ±5%	%K ±5%	%Ca ±5%	%Ti ±8%	%Mn ±8%	%Fe ±5%	%Ni ±8%	%Cu ±8%	%Zn ±8%	%As ±8%	%Br ±8%	%Sr ±8%	%Pb ±8%
1	9.5	7.6	20.7	-	0.69	28.5	-	0.010	0.13	-	0.001	0.016	0.003	0.009	0.12	-
2	9.6	6.4	24.1	-	0.45	27.6	-	0.006	0.04	-	0.001	0.023	0.001	0.001	0.11	-
3	8.7	8.3	19.6	-	0.65	26.2	-	0.033	1.42	-	0.002	0.019	-	0.003	0.14	-
4	9.6	7.1	22.2	-	0.44	28.2	-	0.010	0.07	0.010	0.010	0.004	-	0.030	0.12	-
5	3.6	1.8	19.0	-	3.22	27.2	-	0.040	0.02	-	0.002	0.030	0.003	0.030	0.21	-
6	8.9	8.5	20.0	-	0.66	26.5	-	0.030	1.43	-	0.002	0.180	-	0.003	0.14	-
7	13.2	6.6	22.7	-	0.47	25.5	-	0.005	0.01	-	0.002	0.160	-	0.001	0.13	-
8	9.1	2.1	24.3	-	0.64	29.0	-	0.020	0.14	0.010	0.010	0.060	0.001	0.005	0.14	-
9	9.8	7.9	20.7	-	0.72	27.1	-	0.020	0.41	0.002	0.010	0.050	0.001	0.006	0.13	-
10	9.6	4.0	22.1	-	0.80	28.2	-	0.010	0.02	-	0.002	0.020	-	0.004	0.06	0.001
11	9.6	4.5	23.5	-	1.11	28.4	-	0.010	0.03	-	0.002	0.040	0.001	0.006	0.22	-
12	10.8	4.2	22.6	-	0.35	28.5	-	0.006	0.05	-	0.001	0.020	0.004	0.007	0.18	-
13	7.2	4.4	22.7	-	1.09	29.4	-	0.010	0.09	-	0.001	0.020	0.030	0.010	0.20	-
14	11.0	16.3	11.6	0.005	2.09	21.0	0.006	0.020	0.70	-	0.001	0.020	0.007	0.003	0.12	-

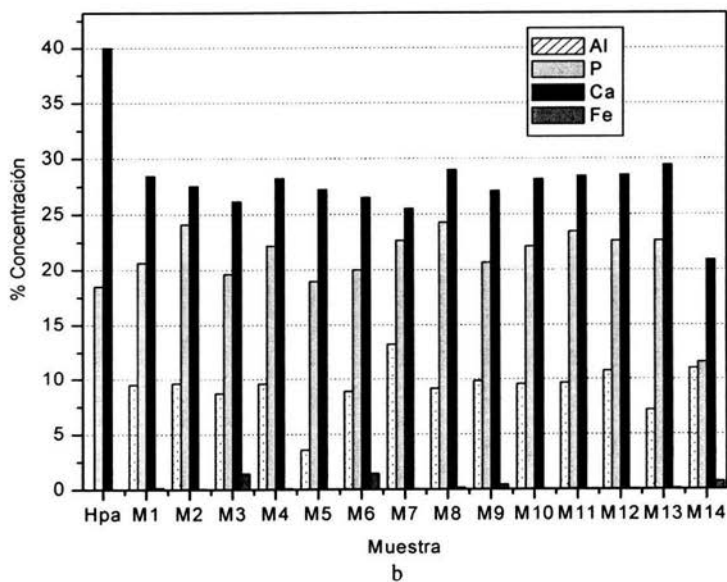
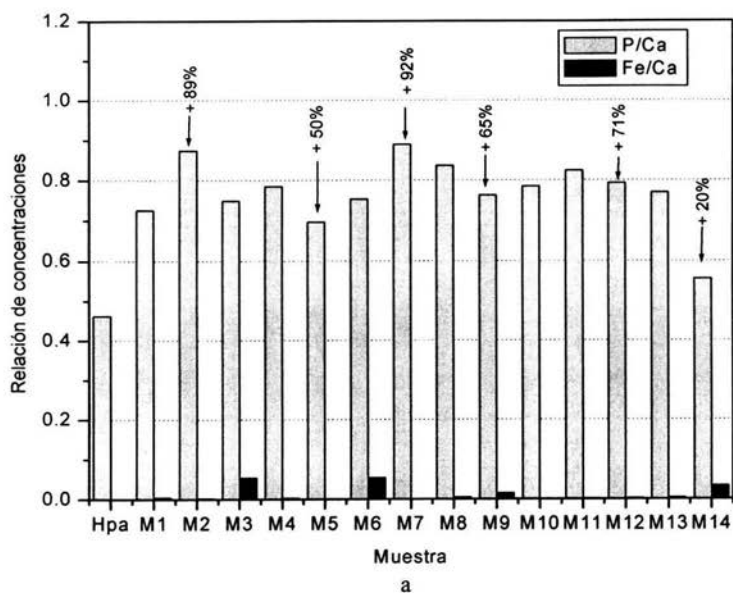


Figura 5.14 Resultados del análisis elemental por PIXE de la segunda serie de restos óseos, a) relación de concentración P/Ca y Fe/Ca, b) concentración determinada para elementos representativos de deterioro (Al y Fe) y elementos que se encuentran de manera natural (P y Ca).

El proceso de diagénesis fue muy similar para los restos óseos, aunque provienen de diversos sitios arqueológicos. Las muestras se encontraron en diversas cuevas y aunque son de excavación, no pertenecen a individuos completos, pues de hecho se trata de huesos aislados que estuvieron asociados con otros materiales de relleno al interior de las cuevas, lo cual puede explicar que todos estuvieron sometidos a un mismo ambiente diagenético.

## 6. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos se concluye que:

- i) Se logró el desarrollo de un absorbedor apropiado de rayos X de calcio para su implementación al análisis mediante la técnica PIXE. Este se consiguió combinando una película de Ag mas un flujo de Ar-He el cual incrementa los límites de detección de los elementos presentes en materiales ricos en calcio. El absorbedor de Ag disminuye la intensidad de los rayos X de Ca provocando una reducción del efecto de apilamiento en la región de mayor energía por lo que aumenta la eficiencia en la detección de elementos con  $Cu > Z > Ca$ . El absorbedor de Ar-He mejora la detección de los elementos  $Z < Ca$  debido a que el Ar permite una mayor transmisión de los rayos X de estos elementos.
- ii) El absorbedor desarrollado se aplicó al análisis de restos óseos demostrándose su efectividad al permitimos observar y cuantificar elementos que se ven afectados por la cola formada hacia las bajas energías de Ca como: Al, Si, P, S y K. Así como a los elementos traza que se encuentran afectados por el apilamiento como son: Ti, Mn, Fe y Ni.
- iii) Con base en el análisis elemental cuantitativo se pudo establecer el deterioro sufrido por dichas muestras. Se determinó que la primera serie de huesos analizados tuvo un proceso de diagénesis diferente aun cuando estos se encontraron en un mismo sitio de excavación. Los principales metales encontrados fueron Al y Fe. Para la segunda serie de restos se determinó que el proceso de deterioro sufrido fue muy similar aún cuando se encontraron en sitios arqueológicos diferentes, para estas muestras, los principales contaminantes fueron el Al y Si. El conocimiento de la composición de cada resto analizado ayudará en un futuro para su posible fechamiento mediante la técnica de colágeno residual (Chung, et al. 2000).

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

Con este trabajo se pone en evidencia la importancia del desarrollo y la implementación de metodologías basadas en aceleradores de partículas que contribuyan a la investigación en diversas áreas del conocimiento. En este caso se mostró el potencial en el estudio de deterioro de restos óseos arqueológicos. Debido a la riqueza del patrimonio cultural de nuestro país se justifica éste tipo de análisis por sus implicaciones.

Finalmente es relevante señalar que el absorbedor desarrollado puede aplicarse a otras áreas como la médica, odontológica y biológica entre otras con un potencial muy amplio.

## BIBLIOGRAFÍA

- Abbott, R. T. "American Seashells. The Marine Mollusca of the Atlantic and Pacific Coast of North America Van Nostrand Reinhold", Co. 2 Ed., New York 1974. p 666.
- Bettiol A.A., Yang C., Hawkes G.P., "The identification of growth lines in abalone shell using a nuclear microprobe", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 158, (1999), pp 299-305.
- Campbell J.L., "Instrumentation, Fundamentals and Quantification", en Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE), Johansson S.A.E. Campbell J.L. y Malmqvist K.G. eds., Chemical Analysis A Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications, Vol. 133, John Wiley and Sons, New York, (1995) pp 3194.
- Chung H., Bucio L., Ruvalcaba J.L., "Measuring collagen by weight difference, X-ray diffraction and nitrogen content for dating human bones from Cuenca de México", 32<sup>nd</sup> International Symposium on Archaeometry, México.
- Doyle B.L., Walsh D.S., Lee S.R., "External micro-ion-beam analysis (X-MIBA)", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 54, (1991), pp 244-257.
- Granados J. G., "Caracterización de detectores de estado sólido para rayos X", Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias UNAM, México, (2003).
- Hubbell J.H., Seltzer S.M., "Tables of X-Ray Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients 1 KeV to 20 MeV for Element Z = 1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest", National Institute of Standards and Technology, NISTIR 5632, (1995).
- Jankuhun S., Butz T., Flaggmeyer R., Reinert T., Vogt J., "Ion microprobe analyses of ancient human bone", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 136-138, (1998), pp 329-333.
- Johansson S.A.E., Campbell J.L., "PIXE: A novel technique for elemental analysis", John Wiley and Sons, New York, (1998).
- Knoll G. F., Radiation detection and measurement, Edit. John Wiley & Sons, U.S.A., 1979.
- Maenhaut W., Malmqvist K.G., "Particle Induced X-Ray Emission Analysis" en Handbook of X-Ray Spectrometry Methods and Techniques, Van Grieken R.E. y Markowicz A.A. eds., Practical Spectroscopy Series, Vol. 14, Marcel Dekker, New York, (1993), pp 517-581.

- Mando P.A., "Advantages and limitations of external beams in applications to arts and archaeology, geology and environmental problems", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 85, (1994), pp 815-823.
- Marín M.E., "Casos de Conservación y Restauración en el Museo del Templo Mayor" *Colección Científica, Serie Arqueológica, INAH, México 2000*, pp 113-122
- Martínez C., Ruvalcaba J.L., Ontalba M.A., Manzanilla L., "Caracterización mediante haces de partículas: un estudio interdisciplinario de pintura mural teotihuacana", *Arte y Ciencia, XXIV Coloquio Internacional de Historia del Arte, Instituto de Investigaciones Estéticas, UNAM, México 2002*, pp. 239-263.
- Miranda J., "Técnicas analíticas de origen nuclear: Un curso introductorio", *Instituto de Física UNAM, México, (2000)*.
- Monroy M., "Caracterización y aplicación de un dispositivo de haz externo para análisis mediante PIXE", *Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias UNAM, México, (2002)*.
- Nielsen-Marsh C. M., Hedges R. E. M., "Patterns of diagenesis in bone I: Effects of site environment", *Journal of Archaeological Science*, Vol. 27, (2000), pp 1139-1150.
- Nishide Y., Hayashi E., Maeda K., "PIXE analysis of calcified tissues by use of a combined X-ray absorber", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 75, (1993), pp 200-203.
- Oliver A., Solís C., Rodríguez-Fernández L., "Chemical diagenesis in fossil shells from Baja California, México studied using PIXE and mass spectrometry", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 118, (1996), pp 414-417.
- Parker D. B., Toots H., "Minor elements in fossil bone", *Geological Society of America Bulletin*, Vol. 81, (1970), pp 925-932.
- Rauhala E., "Energy loss" en *Hand Book of Modern Ion Beam Materials Analysis*, J. R. Temesser y M. Nastasi eds., MRS, Pittsburg, (1995), pp 3-19.
- Reiche I., Favre-Quattropani L., Calligaro T., "Trace element composition of archaeological bones and post-mortem alteration in the burial environment", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 150, (1999), pp 656-662.
- Ruvalcaba, J. L., "Estudios arqueométricos mediante las técnicas PIXE y RBS" *Antropología y Técnica, IIA-UNAM*, Vol. 7, (2003), pp 15-30.
- Sera K., Futatsugawa S., "Effects of X-ray absorbers designed for some samples in PIXE analyses", *International Journal of PIXE*, Vol. 5, Nos. 2 & 3, (1995), pp 181-193.



- Sera K., Futatsugawa S., "Desig of absorbers for meta-rich sample in PIXE analysis (Application of PIXE to various research fields at NMCC)", *International Journal of PIXE*, Vol. 6, Nos. 1 & 2, (1996), pp 71-88.
- Shoeninger M., Moore K., Matthew L., "Detection of bone preservation in archaeological and fossil samples", *Applied Geochemistry*, Vol. 4, (1989), pp 281-292.
- Siegele R., Orlic I., Cohen D., Markich S.J., Jeffree R.A. "Manganese profiles in freshwater mussel shells", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 181, (2001), pp 593-597.
- Solís C., Oliver A., Rodríguez-Fernández L., "Elemental analyses of marine skeletons", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 109-110, (1996), pp 617-620.
- Solís C., Oliver A., Castillo Z. G., "Análisis multielemental mediante PIXE de conchas y moluscos marinos provenientes de costas mexicanas", *Actas Instituto Nacional de Geoquímica, A. C., México*, Vol. 4, (1998), pp 113-118.
- Swann C.P., Fleming S.J., "Selective filtering in PIXE spectrometry", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 49, (1990), pp 65-69.
- Tapper U., "Elemental analysis of long bones of infants from Ficana excavations", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 49, (1990), pp 245-249.
- Weiner S., Traub W., "Mechanisms and phylogeny of mineralization in biological systems", Chapter 2.21, S. Suga and H. Nakahara, Israel 1991, pp 247-253.
- White E.M., Hannus L.A., "Chemical Weathering of bone in archaeological soils", *American Antiquity*, Vol. 48, No. 2, (1983), pp 316-322.

## APÉNDICE 1.

Determinación de la transmisión de los rayos X de los elementos más ligeros que calcio a través de los diferentes materiales propuestos como absorbedores.

Tabla 1 Transmisión de los rayos X de los elementos ligeros a través de Ag.

Elemento	Energía de rayos X (keV)	$\mu/\rho$ (cm <sup>2</sup> /g)	I/I <sub>0</sub>
Al	1.48	$2.96 \times 10^3$	0.79
Si	1.74	$2.12 \times 10^3$	0.84
P	2.02	$1.38 \times 10^3$	0.89
S	2.3	$1.14 \times 10^3$	0.91
Cl	2.6	$8.68 \times 10^2$	0.93
K	3.3	$4.07 \times 10^2$	0.97

Tabla 2 Transmisión de los rayos X de los elementos ligeros a través de Ar.

Elemento	Energía de rayos X (keV)	$\mu/\rho$ (cm <sup>2</sup> /g)	I/I <sub>0</sub>
Al	1.48	$1.88 \times 10^3$	0.83
Si	1.74	$8.2 \times 10^2$	0.88
P	2.02	$5.05 \times 10^2$	0.93
S	2.3	$4.09 \times 10^2$	0.94
Cl	2.6	$3.07 \times 10^2$	0.95
K	3.3	$1.212 \times 10^3$	0.83

Tabla 3 Transmisión de los rayos X de los elementos ligeros a través de NaCl.

Elemento	Energía de rayos X (keV)	$\mu/\rho$ (cm <sup>2</sup> /g)			I/I <sub>0</sub>
		Na	Cl	NaCl	
Al	1.48	3345.5	1015.3	1952.7	0.74
Si	1.74	2391	725	1379.7	0.81
P	2.02	1500.7	445.3	860.1	0.88
S	2.3	1216.8	351.8	691.7	0.90
Cl	2.6	912.6	251.6	511.4	0.92
K	3.3	422.7	1242	920.0	0.87

Tabla 4 Transmisión de los rayos X de los elementos ligeros a través de soluciones saturadas de NaCl.

Elemento	Energía de rayos X (keV)	$\mu/\rho$ (cm <sup>2</sup> /g)					I/I <sub>0</sub>
		H <sub>2</sub> O		NaCl	NaCl/ H <sub>2</sub> O		
		H	O	H <sub>2</sub> O			
Al	1.48	2.35	1670.6	1483.7	1952.7	1608.9	0.53
Si	1.74	1.62	1139	1011.7	1379.7	1109.2	0.64
P	2.02	1.05	685.4	608.7	860.1	675.3	0.77
S	2.3	0.91	551.6	490	691.7	543.4	0.81
Cl	2.6	0.76	408.2	362.6	511.4	402.0	0.85
K	3.3	0.53	179.8	159.7	920.0	361.2	0.87

Tabla 5 Transmisión de los rayos X de los elementos ligeros a través de soluciones de HCl 40%.

Elemento	Energía de rayos X (keV)	$\mu/\rho$ (cm <sup>2</sup> /g)			I/I <sub>0</sub>
		HCl	H <sub>2</sub> O	HCl/ H <sub>2</sub> O	
Al	1.48	1023	1483.7	1276.4	0.75
Si	1.74	705.5	1011.7	874	0.82
P	2.02	433.3	608.7	530	0.89
S	2.3	342.3	490	423.5	0.91
Cl	2.6	244.8	362.6	309.6	0.93
K	3.3	1208.5	159.7	630	0.87