



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**DESARROLLO Y APLICACIÓN
DE DIFRACCIÓN Y FLUORESCENCIA DE
RAYOS X IN SITU PARA LA
CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES**

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A :
VALENTINA AGUILAR MELO

TUTOR PRINCIPAL:
DR. JOSÉ LUIS RUVALCABA SIL
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

COMITÉ TUTOR:
DR. LAURO BUCIO GALINDO
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

DR. JOSÉ ÁLVARO CHÁVEZ CARVAYAR
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

MÉXICO, D. F. MARZO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Agradecimientos

A CONACyT, ICyTDF y la UNAM por el financiamiento de los proyectos: CONACyT MOVIL II 131944, ICyTDF PICCO 10-57, PAPIIT IN402007 y PAPIIT UNAM IN402813.

Al Dr. José Luis Ruvalcaba Sil por dejarme formar parte de su equipo de laboratorio y tener la oportunidad de participar en proyectos tan interesantes e importantes. A mis otros tutores: Dr. Lauro Bucio Galindo y Dr. José Chávez Carvayar por sus consejos.

A los sinodales por sus observaciones y consejos: Dra. Teresa Pi I Puig, Dra. Ana María Soler Arechalde, Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez (Xim Bokhimi), Dr. Luis Rodríguez Fernández.

Al Ing. Guillermo Picco Ruíz de Spectramex por su apoyo técnico.

Al M. en I. Hesiquio Vargas Hernández por el apoyo en el diseño de la platina.

A los arqueólogos Annick Daneels, Guillermo Córdova Tello, Estela Martínez Mora, Emiliano Melgar Tísoc y Reyna Beatriz Solís Ciriaco.

A Daniel por todo el apoyo que me has dado. Gracias por tu compañía, tus consejos y tu paciencia conmigo.

A mis papás y a mi hermana, que a pesar de que no estemos en la misma ciudad o país, siempre han estado presentes y apoyándome en todo.

A Mayra, Malinalli, Angélica, Pieter, Dulce, Edgar, Miguel, Alma y Alejandro, por compartir momentos buenos y malos en las salidas de campo.

A Fabio, Alessia y Amílcar por mostrarme las herramientas que tengo para crecer y enseñarme a usarlas.

A todos los que me acompañaron durante la maestría.

Índice

1. RESUMEN	5
2. OBJETIVOS	7
3. INTRODUCCIÓN	8
4. MARCO TEÓRICO	11
4.1 Radiación y su interacción con la materia.....	11
4.2 Rayos X	12
4.2.1 Fluorescencia de Rayos X.....	12
4.2.2 Generación de Rayos-X.....	13
4.2.3 Estructura Atómica.....	14
4.2.4 Rayos X característicos	16
4.2.5 Atenuación de rayos X.....	17
4.2.6 Rayos X primarios.....	19
4.2.7 Difracción de Rayos X	20
4.2.8 Distintos diseños experimentales para el análisis de difracción de rayos X	23
4.3 Espectroscopia Molecular	26
4.3.1 Estructura Molecular	26
4.3.2 Estados vibracionales	26
4.3.3 Espectroscopia Infrarroja. FTIR	27
4.3.4 Espectroscopia Raman.....	28
4.4 Detectores.....	30
4.5.1 Detectores de gas.....	31
4.5.2 Detectores semiconductores	32
5. ANTECEDENTES. OTROS DISPOSITIVOS DE ANÁLISIS XRD/XRF	34
5.1 Prototipos y Dispositivos.....	34
5.1.1 Osaka Electro-Communication University. Maeo et al. (2001) [35].....	34
5.1.2 Universidad de Waseda. M. Uda et al.(2004-2005) [36,37]	35
5.1.3 CNRS. A. Gianoncelli et al (2007-2008) [39, 40].....	36
5.1.4 Duetto. Sarrazin, Chiari, Gailhanou (2009) [41, 42]	38
5.1.5 ASX-DUXT. Pappalardo et al (2007) [44, 45].....	38
5.1.6 Instituto di Cristallografia, CNR. A. Pifferi et al (2008-2009) [46]	39
5.1.7 PT-XRD. Nakai y Abe (2012) [47, 48, 49]	40
5.2 Comparación de Prototipos de XRD/XRF.....	41
6. DESARROLLO EXPERIMENTAL	43
6.1 El Sistema de Difracción de Rayos X: INEL Equinox 100.....	43
6.2 Operación del equipo Equinox 100.....	46
6.3 Diseño del nuevo sistema móvil	47
6.4 Adaptación del sistema para el análisis de muestras no preparadas.....	50
6.5 Montaje del nuevo dispositivo	52
6.6 Calibración del equipo	55
7. APLICACIÓN	56
7.1 Metodología.....	56
7.1.1 Equipo de Espectroscopia Infrarroja:	57
7.1.2 Equipo de Raman:	57
7.1.3. Colocación de las muestras para análisis por XRD.....	58
7.2. Estudios de Lítica	59
7.2.1. La Joya, Veracruz.....	60
7.2.2. Tamtoc, San Luis Potosí	66

7.3. Pigmentos	73
7.3.1 Tabla de referencias de pigmentos del siglo XVI	74
8. DISCUSIÓN	82
8.1 Consideraciones sobre la calibración del equipo	82
8.2. Seguridad	85
8.3. Comparación con los otros equipos existentes.....	86
8.4. Sobre la nueva geometría	87
8.4.1 Calibración en la nueva geometría	89
8.5 Fluorescencia de Rayos-X.....	90
8.5.1 Patrones de difracción en un espectro de fluorescencia	92
8.5.2 Análisis de Fluorescencia en las cuentas de calcita de Tamtoc	96
8.6. Identificación de las fases	99
8.6.1 Análisis de Lítica	99
8.6.2 Análisis de Pigmentos.....	102
8.7. Interferencia de los portamuestras en los análisis	104
8.8. Absorción de rayos X de algunos materiales.....	104
9. CONCLUSIONES.....	106
10. APÉNDICES.....	109
Apéndice 1	109
Apéndice 2.....	110
Apéndice 3.....	111
Apéndice 4.....	112
Apéndice 6. Difractogramas de Tamtoc	113
Piezas de cuarzo	113
Piezas de jadeíta.....	114
Piezas de serpentina	115
11. REFERENCIAS.....	116

1. Resumen

En este trabajo se desarrolló un sistema de análisis de rayos X en el cual se aplican las técnicas de Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) y Fluorescencia de Rayos X (XRF, por sus siglas en inglés) de tal manera que los estudios realizados sean no destructivos e *in situ*, es decir, que no requieran muestreo y que puedan realizarse en el lugar donde se encuentran los objetos de análisis. Tomando en cuenta el tiempo como un factor determinante en este tipo de estudios, se buscó un sistema de detección para XRD de corto tiempo de adquisición y con una buena resolución. Un detector curvo de posición CPS (Curved Position Sensitive) no requiere de partes móviles y capta todas las reflexiones de manera simultánea, lo cual facilita su aplicación, calibración y mantenimiento. De esta manera, la parte de análisis de difracción se realizó a partir de un difractómetro Equinox 100 de la compañía INEL.

Como parte de este nuevo sistema se consideraron dos tipos distintos de geometría: una para objetos pequeños a medianos (< 20 cm), y otra para grandes superficies como es el caso de pinturas y murales. Dado que en muchos de los casos de aplicación necesitarán de un análisis puntual, se implementó un colimador para controlar el tamaño del haz incidente, dos láseres que señalan la ubicación del plano de análisis y una cámara de alta resolución que nos permite el registro de las zonas de análisis.

Para comprobar la factibilidad de un análisis por medio de este sistema XRD/XRF se tomaron como casos de estudio artefactos de piedra verde de los sitios de La Joya, en Veracruz y Tamtoc, San Luis Potosí. Para comprobar la información se analizaron estas mismas piezas con las técnicas espectroscópicas de Raman y FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Por otra parte, para mostrar la capacidad

en la identificación de pigmentos y su aplicación en el estudio de pinturas, primero se realizó una serie de análisis de referencias en polvo de pigmentos empleados en los siglos XVI y XVII y XVIII y XIX para generar una base de información. Después se tomaron pruebas en tablas que contenían estas referencias preparadas con recetas pictóricas de época colonial con la nueva configuración del sistema.

La identificación de las fases se realizó por medio de dos programas: Match! 2.0 y PDF-4. Ambos llevan a cabo una identificación de fases para muestras en polvo, sin embargo, con PDF-4 permite modificar las intensidades de los picos por orientaciones preferenciales. A pesar de las orientaciones preferenciales, debido a que las piezas no están tratadas para un análisis de polvos, fue posible identificar los minerales que componen las piezas de piedra verde en su mayoría y los componentes de los pigmentos.

Los resultados obtenidos por difracción nos permiten mostrar la factibilidad del uso de esta técnica *in situ*, así como tener un análisis cualitativo de los objetos de estudio, ya que no podemos medir con certeza las concentraciones de los materiales debido a la modificación de las intensidades debido a las orientaciones preferenciales que presentan las piezas debido a su cristalinidad o a su preparación en capas pictóricas. Sin embargo, esta información es de gran importancia para la interpretación de los historiadores, arqueólogos y restauradores, ya que podemos identificar, por ejemplo, si un artefacto de piedra verde es de jade, cuarzo o serpentina, y la paleta de pinturas sobre todo en el caso de pigmentos minerales.

2. Objetivos

1. Desarrollo e implementación de un sistema de análisis de rayos-X por medio de las técnicas de Difracción y Fluorescencia de rayos-X, en los estudios de patrimonio cultural, de tal manera que sean no destructivos y puedan realizarse en los sitios donde se guardan los objetos de estudio (*in situ*).
2. Mostrar que el sistema desarrollado es capaz de generar patrones de difracción que permitan caracterizar artefactos de piedra verde y pigmentos en pinturas, ya sean en tablas, caballetes o murales. En particular, la caracterización de cuentas y pendientes de piedras verdes encontrados en los sitios arqueológicos de La Joya, Veracruz y Tamtoc, San Luis Potosí; y la caracterización de pigmentos en una tabla de referencias del siglo XVI por la técnica de Difracción de rayos-X.

3. Introducción

Los estudios de patrimonio cultural por medio de técnicas de análisis químico y físico de los materiales se han hecho cada vez más extensos en el mundo y variados en el uso de técnicas espectroscópicas [1,2]. Debido a que es de gran importancia el conocimiento de este patrimonio y establecer el estado de conservación de los objetos históricos y de arte, el uso y desarrollo de técnicas móviles y no destructivas ha crecido en los últimos años [1], ya que permiten que los estudios se realicen en los lugares de acervo para piezas que no son posibles de trasladar y sin ninguna intervención o toma de muestra.

El trabajo a desarrollar forma parte de un proyecto denominado ANDREAH (Análisis no Destructivo para el Estudio in situ del Arte, la Arqueología y la Historia) que consiste en realizar estudios no invasivos en los lugares donde se encuentran o se guardan objetos de patrimonio cultural mexicano. Las técnicas más empleadas en los estudios para caracterizar los materiales que componen a los objetos de arte e históricos son: Fluorescencia de Rayos X (XRF, por sus siglas en inglés), espectroscopia Raman y espectroscopia FTIR, las cuales han ayudado a identificar pigmentos en pinturas, murales y tablas, y la composición de piezas de lítica, estudios de manuscritos, piezas metálicas, etc. [3]. Sin embargo, se han encontrado ciertas limitaciones en algunos casos para cada una de las técnicas: compuestos orgánicos para XRF, recubrimientos de barniz en pinturas que tanto Raman como FTIR no logran penetrar produciendo interferencias, y algunas sustancias inducen fácilmente fluorescencia con la espectroscopia Raman [4].

En particular, se han encontrado problemas en los estudios de lítica o lapidaria. Artefactos arqueológicos de este tipo de material tienen una gran importancia, ya que se les encuentra en contextos de ofrendas y funerarios, y las piedras verdes tienen un valor en las culturas mesoamericanas. En trabajos anteriores se han encontrado dificultades en identificar los minerales que constituyen algunas piedras verdes debido a la falta de espectros de referencia, o espectro con múltiples señales [6].

Se ha mostrado que la difracción de rayos X es una herramienta poderosa en la identificación de minerales y otros materiales, ya que permite identificar sus distintas fases cristalinas [47, 49]. Las técnicas con mayor aplicación son las de difracción de polvos. Con la intención de poder llenar los espacios que dejan las otras técnicas dentro del proyecto ANDREAH, se desarrolló el prototipo de un dispositivo que pueda realizar una lectura de difracción de manera no destructiva y que pueda trasladarse a los lugares donde están guardados los objetos.

Los análisis de difracción en polvos nos permiten obtener el patrón de difracción completo del material, pero si realizamos el análisis sobre un material sin pulverizar, obtenemos un patrón con orientaciones preferenciales muy marcadas. Por lo tanto, es necesario contar con un proceso de refinamiento o algún programa de tratamiento de espectros que nos permita identificar las orientaciones preferenciales.

El uso de las técnicas de difracción y fluorescencia de rayos X en un mismo estudio facilita la identificación de las fases debido a la información de elementos mayores detectados a partir de sus rayos X característicos, considerando las limitaciones que tiene la técnica de fluorescencia para detectar las señales de elementos de menor número atómico que el aluminio [7]. Actualmente, existen varios ejemplos de equipos donde se realizan análisis de Difracción y Fluorescencia de rayos-x [36-49]. La gran diversidad de estrategias y geometrías que se presentan nos permite realizar una comparación entre estos dispositivos y el que se ha desarrollado.

En este trabajo se muestra la serie de pasos que se llevaron a cabo para desarrollar el equipo de difracción y fluorescencia, con las bases físicas y químicas de las técnicas y los mecanismos de detección. También se presentan casos de estudio con difracción de rayos X no destructiva y su comparación de resultados con otras técnicas como Raman y FTIR.

4. Marco Teórico

4.1 Radiación y su interacción con la materia

Las técnicas espectroscópicas se basan en la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, y los cambios generados en sus estados energéticos debido a ésta. La discusión sobre la naturaleza de la luz ha sido extensa a lo largo del tiempo, y se han observado fenómenos que señalan a la luz tanto como una onda y como un conjunto de partículas. Los patrones de interferencia debido a la difracción en la luz al pasar por una rejilla dan cuenta de su comportamiento ondulatorio. A finales del siglo XIX y principios del XX, gracias al conjunto de varios trabajos, se encontró una relación para determinar a la luz como un conjunto de partículas con una energía y momentos dados [8]. En la ecuación de de Broglie tenemos la expresión para la energía de un fotón, partícula de la luz.

$$E = hv \quad (1)$$

Dependiendo del tipo de interacción o fenómeno podemos determinar la naturaleza de la radiación y predecir sus cambios. Esos cambios dependen de la composición del material con el que interacciona.

4.2 Rayos X

Los rayos X se encuentran entre los 10^{-11} a 10^{-8} m de longitud de onda del espectro electromagnético. Fueron descubiertos en 1895 por Wilhelm Roetgen al estudiar los rayos catódicos [10, 18]. Por medio de los rayos X obtenemos información elemental de los materiales debido a que las transiciones electrónicas que involucran a las capas internas de átomos masivos dan lugar a la emisión de rayos X característicos. Debido a que su longitud de onda es comparable a las distancias interatómicas de los sólidos, al interactuar con la materia, los rayos X se difractan como si hubieran pasado por una rejilla de difracción.

4.2.1 Fluorescencia de Rayos X

La fluorescencia de rayos X es producida debido a una interacción de tipo fotoeléctrico. Si la luz es suficientemente energética al incidir sobre la superficie de un metal, es capaz de expulsar los electrones del material. En un experimento, con dos electrodos dispuestos en un tubo en alto vacío se puede observar en el electrodo positivo (ánodo) una corriente. Si se invierte la polaridad en el tubo y se incrementa la intensidad del voltaje hasta que deje de existir una corriente, el potencial de frenado puede mostrar cuál es la energía cinética máxima de los electrones expulsados. De esta manera podemos encontrar una forma de medir la velocidad de los electrones.

$$EK_{max} = eV \quad (2)$$

donde, e es la carga del electrón y V es el voltaje aplicado. Se puede observar que la intensidad de la luz incidente no corresponde con la energía de los electrones expulsados y que más bien tiene que ver con la frecuencia de la radiación electromagnética. Con una revisión a los experimentos respecto a los fotoelectrones, Einstein, en su artículo publicado en 1905, le otorgó un carácter corpuscular a la radiación electromagnética, dándole una relación a la frecuencia con la energía

cinética del electrón. La energía cinética de un fotón, la partícula de la radiación, está dada por $h\nu$. La ecuación que describe el efecto fotoeléctrico es:

$$eV = h\nu - \Phi \quad (3)$$

Φ es la función de trabajo, depende de la composición del material irradiado.

4.2.2 Generación de Rayos-X

Basados en la teoría de electrodinámica sabemos que una partícula cargada eléctricamente va irradiar cuando sufre una aceleración [9]. Tomando en cuenta lo anterior, los electrones que inciden sobre un material y serán desacelerados bajo la influencia de un campo electrostático, irradiarán energía electromagnética. Este tipo de radiación se da de manera continua y es denominada también Bremsstrahlung. Los electrones altamente energéticos emiten un espectro de radiación continua en la región de los rayos X y el funcionamiento de la mayoría de las fuentes de rayos X se basan en este principio.

Los tubos de rayos X son los instrumentos más empleados para la emisión de rayos X, que consisten esencialmente en un tubo al alto vacío y dos filamentos, uno de tungsteno que es determinado como el cátodo y otro metálico que es el ánodo y fuente de los rayos X (ver Fig. 1). Los rayos X son producidos por la interacción entre los electrones expulsados del filamento que es calentado por efecto Joule. Los electrones liberados son acelerados por una diferencia de potencial que está en el orden de kilovolts dentro del tubo entre el filamento y el ánodo (la fuente de rayos X). Los electrones que son frenados completamente por la interacción con el ánodo emiten una radiación de mayor energía que los que frenan de manera paulatina, de esta manera se genera el espectro de radiación continua. Existe relación entre la diferencia de potencial y la longitud de onda mínima emitida:

$$\lambda_{min} = hc/eV \quad (4)$$

donde, V es el voltaje aplicado al tubo de rayos X. Este es conocido como el límite de Duane-Hunt [12, 14].

Si la energía cinética de los electrones es suficientemente alta, serán capaces de expulsar a los electrones del ánodo y de esta manera se obtienen los rayos característicos del ánodo.

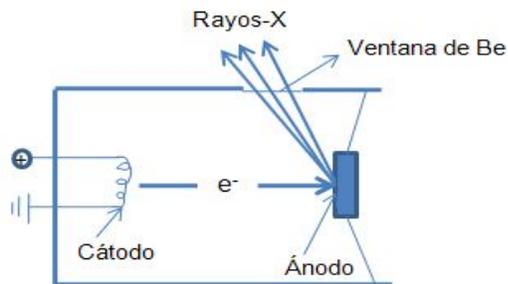


Figura 1. Esquema general de un tubo de rayos X termoiónico.

4.2.3 Estructura Atómica

La concepción atomista de la materia permitió grandes avances en el conocimiento de su comportamiento. A partir de un experimento con radiación alfa (núcleos de helio) Rutherford pudo identificar una posible configuración de los átomos, donde los electrones, portadores de carga negativa orbitaban alrededor de un núcleo, donde se concentraba toda la carga positiva. Estas órbitas se definieron como órbitas circulares. Frente a un problema de la electrodinámica clásica, donde se establece que toda partícula cargada acelerada debe radiar constantemente, el modelo no sería posible, ya que el átomo colapsaría, con el núcleo terminando por atraer a los electrones. Basándose en las líneas de emisión de Rydberg, Bohr había encontrado los mecanismos de estabilidad de las órbitas de los electrones, y los postuló de la siguiente manera [15]:

1. Las órbitas son circulares, y se deben a la interacción coulombiana del núcleo con los electrones.

2. Las únicas órbitas permitidas son aquellas en que el momento angular del electrón orbitante es un múltiplo entero de $h/2\pi$.

3. Cuando un electrón está en una órbita permitida, no irradia energía.

4. Los electrones pueden saltar de una órbita a otra, emitiendo un fotón con energía igual a la diferencia de energías correspondientes a las órbitas.

Con la realización de estudios basados en los espectros de emisión que describen las órbitas de los electrones, se llegó a descubrir que la configuración de sólo órbitas circulares no era suficiente, por lo tanto, existirían más estados energéticos para los electrones. Estos estados están determinados por los números cuánticos, que son los siguientes:

- Número cuántico principal (n). Está asociado a la distancia del electrón respecto al núcleo, designa las diferentes capas atómicas como un número entero positivo: 1, 2, 3, 4; o por letras mayúsculas: K, L, M, N.
- Momento angular (l). Introducido por Sommerfeld para introducir órbitas elípticas. Toma valores del 0 a $n-1$.
- Momento angular magnético (m_l). Fue introducido al dar cuenta de los efectos que se tenían en los espectros en los campos magnéticos. Toma valores de $-l$ a l .
- Espín del electrón (s). Con una mejor observación de los espectros de emisión, se encontró lo que se denomina como estructura fina, con dos líneas muy cercanas en el espectro. Este número cuántico está asociado a este fenómeno. Es el giro intrínseco del electrón, donde tiene asociado un momento dipolar magnético propio. En el caso del electrón, puede tener dos posibles números $1/2$ y $-1/2$.
- Momento angular total (j). Es la suma del momento angular l y la suma de los espines de los electrones en el último orbital.

Sólo algunas transiciones energéticas son permitidas, y están dadas por las reglas de selección:

$$\Delta n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta j = \pm 1, 0$$

4.2.4 Rayos X característicos

Dados los niveles de energía, se puede observar que los átomos tienen niveles electrónicos característicos, cuyas capas tienen un radio particular. De esta forma las transiciones energéticas son características para cada uno de los elementos y al decaer un electrón de capas externas a internas emitirá fotones que son los denominados rayos característicos. Las transiciones permitidas definen cuáles serán las líneas de emisión de los átomos y estarán clasificadas por las capas a las cuales los electrones decaen: K, L, M (ver Fig. 2). En la espectroscopia por fluorescencia, las líneas se clasifican también por su forma y posición en el espectro. Las líneas K, L y M vienen en grupos, las líneas alfa están a la izquierda y son más intensas, las líneas β de mayor energía se encuentran a la derecha y sus intensidades son menores.

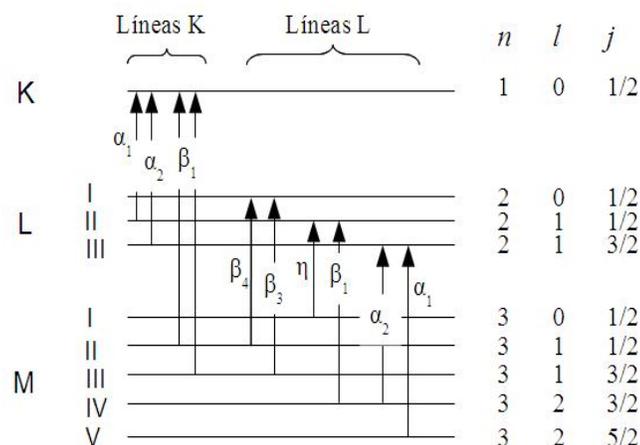


Figura 2. Esquema de las líneas características K y L que corresponden a las distintas transiciones electrónicas permitidas.

Las intensidades de las líneas se deben a la probabilidad de que ocurran estas transiciones y que los fotones no sean absorbidos por las capas externas o por el material que lo contiene. Producción de fluorescencia.

En total, el espectro de emisión de rayos X de un material consiste en el espectro de radiación continua y los rayos característicos del material. La intensidad de radiación total está dada por la siguiente relación:

$$I = KiZV^2 \quad (5)$$

I tiene unidades de W/m^2 i es la corriente, V es el voltaje aplicado, Z es el número atómico y K es una constante de proporcionalidad igual a $1.4 \times 10^{-9} V^{-1} \cdot m^{-2}$ [14].

La radiación continua es policromática, para determinar la distribución de intensidades en función de la longitud de onda, se encontró una relación empírica [14]. La ecuación (6) es la forma reducida de esa relación:

$$I_{\lambda} = CZ \frac{1}{\lambda^2} \left(\frac{1}{\lambda_{min}} - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (6)$$

donde, C es una constante de proporcionalidad, Z es el número atómico, λ_{min} es la longitud de onda mínima anteriormente definida.

4.2.5 Atenuación de rayos X

La intensidad de los rayos X es atenuada por su interacción con la materia. Existe una reducción de la intensidad con relación al espesor del medio por el que se propaga [13]:

$$dI = -\mu I dx \quad (7)$$

De esta manera podemos encontrar la relación entre los rayos incidentes y la intensidad de los rayos absorbidos:

$$I/I_0 = e^{(-\mu \rho x)}, \quad (8)$$

donde μ es el coeficiente de atenuación de masas, ρ es la densidad del material y x el espesor.

Cada elemento tiene un coeficiente de atenuación que es función de la longitud de onda de la radiación incidente. En el caso de que se trate de un compuesto o una aleación, el coeficiente de atenuación de masas total está dado por:

$$\mu_s = C_i \mu_i + C_j \mu_j + \dots = \sum C_i \mu_i \quad (9)$$

donde, C_i es la concentración del elemento en porcentajes, y μ_i es el coeficiente de atenuación de masas del elemento.

Parte de esa atenuación se debe a la dispersión de los rayos X debido a la presencia de electrones libres. Este tipo de dispersión se denomina **efecto Compton** (ver Fig. 3), donde la relación entre la radiación primaria y la dispersada está dada por:

$$\Delta\lambda = h/m_0c (1 - \cos\theta) \quad (10)$$

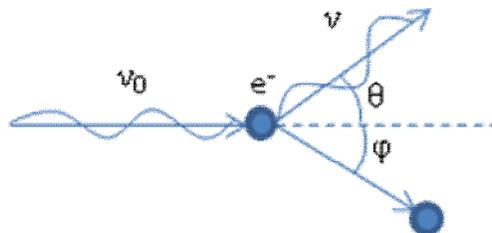


Figura 3. Esquema de dispersión de los rayos X por efecto Compton.

4.2.6 Rayos X primarios

Considerando que tenemos un haz incidente de rayos X sobre un material, la capacidad de producir fluorescencia en el material depende de la intensidad de haz, la profundidad a la que es absorbido y la probabilidad propia del material de producir fluorescencia.

Si consideramos que el haz incidente es monocromático

La fracción de rayos X incidentes que son absorbidos debido a la interacción con la materia está dada por:

$$I_v = I_\lambda \exp(-\mu_s \lambda \rho t \csc \psi') \quad (11)$$

La intensidad emitida por una línea característica es igual al producto de la fracción de I_v absorbida por el material en el espesor dt por la probabilidad de emitir una línea característica o factor de excitación.

$$\text{Fracción absorbida} = C_i \mu_{i\lambda} \rho dt \csc \psi' \quad (12)$$

La probabilidad de excitación es:

$$p_{\lambda i} = p_{\text{nivel}} \times p_{\text{línea}} \times \omega \quad (13)$$

donde, p_{nivel} es la probabilidad de que el fotón absorbido sea capaz de expulsar un electrón de un nivel dado, $p_{\text{línea}}$ es la probabilidad de que la línea característica sea emitida y ω es la probabilidad de que se produzca una fluorescencia en lugar de otro electrón expulsado.

De esta manera obtenemos la expresión para la fracción de radiación que es emitida:

$$I_c = I_v C_i p_{\lambda i} \mu_{i\lambda} \rho \csc \psi' dt \quad (14)$$

Tomando en cuenta la absorción de los rayos característicos por el camino óptico $t \csc \psi''$ hacia el detector:

$$I_e = I_c \exp(-\mu_{s\lambda i} \rho t \csc \psi'') \quad (15)$$

donde $\mu_{s\lambda i}$ es el coeficiente de atenuación del material con su línea característica y ψ'' es el ángulo de los rayos X dirigidos hacia el detector.

Definimos los coeficientes de atenuación como:

$$\mu_s' = \mu_{s\lambda} \csc \psi' \quad (16)$$

$$\mu_s'' = \mu_{s\lambda i} \csc \psi'' \quad (17)$$

$$\mu_s^* = \mu_s' + \mu_s'' \quad (18)$$

Combinando los factores obtenemos una expresión para la fluorescencia primaria $dP_{i\lambda}$ para una línea dada por un rayo incidente de longitud de onda dada en el espesor dt :

$$dP_{i\lambda} = I_\lambda C_i \rho_{\lambda i} \mu_{i\lambda} \rho \csc \psi' \Omega / 4\pi \exp(-\mu_s^* \rho t) dt \quad (19)$$

Integrando obtenemos la expresión para la intensidad de la fluorescencia primaria de una línea característica dada por acción de un rayo monocromático [13]:

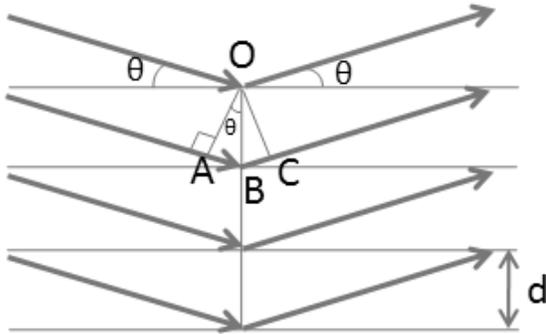
$$P_{(i)\lambda} = \rho_{\lambda i} \Omega / 4\pi \csc \psi' \times I_\lambda \mu_{i\lambda} / \mu_s^* \quad (20)$$

4.2.7 Difracción de Rayos X

Tomando en cuenta la naturaleza ondulatoria de los rayos X podemos obtener información acerca de los sólidos por medio del fenómeno de difracción e interferencia. En 1912, von Laue sugirió que la estructura periódica de un cristal podría ser usada como una rejilla de difracción.

En 1913, Lawrence y W. H. Bragg emplearon la idea de los cristales como rejillas para analizar los patrones de difracción de los rayos X. Basados en una geometría simétrica con reflexión, se obtuvo una relación que es la llamada ley de Bragg.

Basándose en la relación de los máximos de Fraunhofer para un patrón de interferencia, donde la diferencia del camino óptico es proporcional a la longitud de onda, se obtiene la ecuación (21), que es la ley de Bragg (Fig. 4).



La diferencia de camino óptico δ es:

$$\delta = AB + BC$$

donde,

$$AB = BC = d \sin \theta$$

$$\delta = 2AB$$

$$\delta = n\lambda$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (21)$$

Figura 4. Representación de la geometría de la difracción de rayos-X que da lugar a la relación de Bragg.

Cuando un haz de rayos X monocromático incide sobre un material policristalino, las líneas de difracción forman conos, que son denominados **conos de Debye** (fig. 5). La apertura de cada uno de estos conos es igual a 4θ . Con la intersección del plano de difracción se obtiene el patrón de difracción.

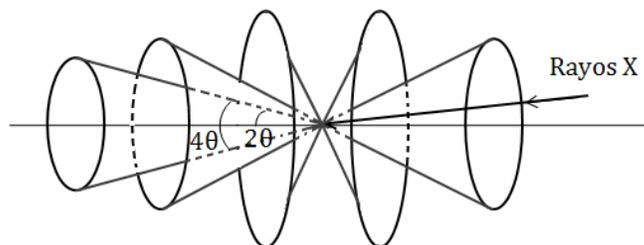


Figura 5. Representación de los conos de Debye.

La información contenida en un patrón de difracción está relacionada con la estructura cristalina del material, su composición química y el tamaño de los cristales.

La resolución de un patrón de difracción depende del tamaño de los cristales que lo constituyen:

$$T = K\lambda / (B(2\theta)\cos(\theta)) \quad (22)$$

donde, T es el tamaño de grano, K una constante, λ longitud de onda de la fuente y B (2θ) es el ancho a la altura media (FWHM) del pico en 2θ . Así como podemos observar, también influye la fuente y el ángulo de incidencia de los rayos.

La intensidad en los picos de difracción depende de diversos factores:

- La absorción de los materiales sigue influyendo en los rayos X difractados, por lo tanto el coeficiente de atenuación de masas está presente en el factor de absorción.
- El factor de estructura F, que depende de los átomos involucrados y las orientaciones de los planos definidos por la estructura cristalina.

$$F = \sum f_N \exp(hx_N + ky_N + lz_N) \quad (23)$$

El subíndice N se refiere a los átomos, cuando se trata de un compuesto.

- Factor de polarización P. Suponiendo que la radiación incidente no está polarizada, después de ser difractada se polariza y su intensidad es atenuada por el factor de:

$$P = (1/2)(1 + \cos^2 2\theta) \quad (24)$$

- Factor de Lorentz. Depende del ángulo de Bragg, la cantidad de cristales orientados a ese ángulo y el ángulo del rayo difractado:

$$L = 1 / (4 \sin^2 \theta \cos \theta) \quad (25)$$

Combinados, tenemos el factor de Polarización-Lorentz LP :

$$LP = (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta) \quad (26)$$

- Factor de temperatura e^{-2M} . Las distancias interatómicas pueden ser afectadas por la temperatura, $2M$ está relacionado con el desplazamiento de los átomos.
- Factor de multiplicidad m . Es el número de planos de una misma familia que se encuentran en una celda unitaria.

La intensidad de los rayos difractados queda de la siguiente manera:

$$I = I_0 m e^{-2M} L P F^2 V / \mu \quad (27)$$

Donde, V es el volumen de la celda unitaria y μ es el coeficiente de atenuación lineal.

Para una configuración asimétrica de difracción, el factor de absorción está dado por:

$$I_c = I_c \frac{2}{1 + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}} \quad (28)$$

donde, α es el ángulo entre los rayos incidentes y la muestra, y β es el ángulo entre la muestra y los rayos difractados [21].

4.2.8 Distintos diseños experimentales para el análisis de difracción de rayos X

Cuatro años después de que von Laue descubrió que un cristal se puede tomar como una rejilla para los rayos X, se empezaron a desarrollar métodos para leer los patrones de interferencia para objetos policristalinos. Según la configuración de los distintos sistemas de difracción de polvos se puede clasificar en tres tipos de geometrías: Debye-Scherrer-Hull, Seeman-Bohlin y Bragg-Brentano [26]. Por la óptica

de los rayos X se puede clasificar en dos: geometría de enfoque (focusing) o geometría de desenfoque (nonfocusing o defocusing) y de rayos paralelos.

Debye-Scherrer-Hull (DSH). La configuración original de este tipo de geometría se desarrolló en 1916 por Debye y Scherrer en Suiza, y Hull en Estados Unidos para el estudio de una muestra policristalina. Consiste en una pantalla cilíndrica, en donde la muestra es colocada en el centro del cilindro y las reflexiones son detectadas en las paredes del cilindro (ver Fig. 6). Fue el primer tipo de difractómetro en crearse y el último en desarrollar un avance, con la aplicación de detectores de posición (de gas y de estado sólido) en la década de 1980.

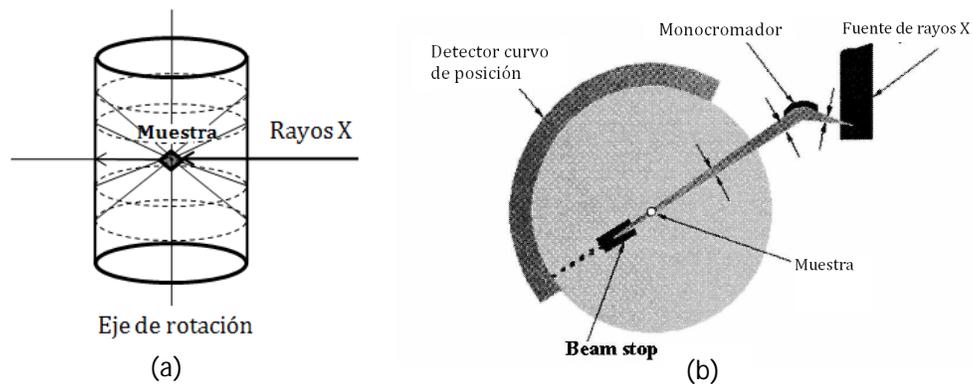


Figura 6. (a) Configuración original del difractómetro con geometría DSH, (b) Esquema de un difractómetro DSH actual [26].

Seeman-Bohlin (SB). Es la segunda configuración en desarrollarse, y consiste en cámaras de enfoque (focusing cameras). La óptica es de enfoque y tiene una mejor resolución que los difractómetros DSH. Se maneja con un círculo focal fijo, sobre el cual estará colocado el detector, ya siendo una pantalla de rayos X o un detector puntual que se mueva en la circunferencia (Fig. 7).

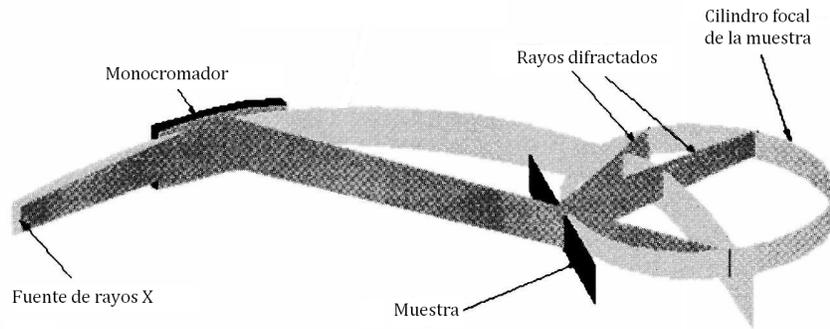


Figura 7. Esquema general de un difractor con geometría SB [26].

Actualmente, podemos ver este tipo de difractómetros en los equipos desarrollados por InXitu y el Instituto Getty [37, 40] y en el museo de Louvre [38, 39].

Bragg-Brentano (BB). Es el tipo de difractómetros más común. El detector, la muestra y la fuente se encuentran en un mismo círculo (Fig. 8). La muestra se ubica en el centro y el detector y la fuente se trasladan sobre la circunferencia del goniómetro. El detector y la fuente se colocan de manera simétrica, con un mapeo theta-theta. El tamaño del círculo focal es distinto para cada orientación del detector y la fuente.

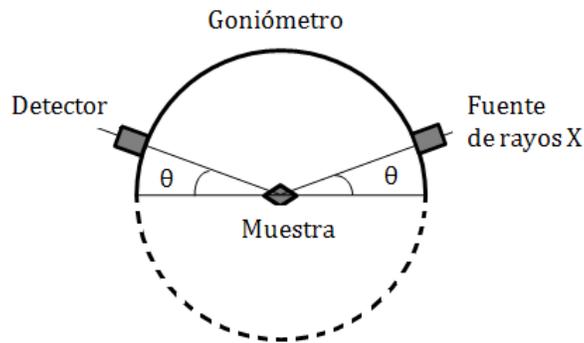


Figura 8. Esquema general de un difractor con geometría Bragg-Brentano.

4.3 Espectroscopia Molecular

4.3.1 Estructura Molecular

La energía total en una molécula aislada está dada por:

$$E_T = E_e + E_v + E_r \quad (29)$$

donde E_e es la energía electrónica, E_v la energía vibracional y E_r , la energía rotacional. Cabe notar que en esta parte obviamos la energía correspondiente a la traslación, para términos prácticos estamos considerando una molécula estacionaria. Las transiciones energéticas en las moléculas se medirían entonces como:

$$\Delta E = (E_{ef} - E_{ei}) + (E_{vf} - E_{vi}) + (E_{rf} - E_{ri}) \quad (30)$$

Al igual que en las transiciones atómicas, se absorben o emiten fotones, dependiendo si para a un estado de mayor energía o a uno de menor y la energía de transición ΔE es igual a $h\nu$.

4.3.2 Estados vibracionales

La distancia entre los átomos no están fijas, considerando que los núcleos no están en reposo se puede asociar el movimiento de éstos a un oscilador armónico, de esta forma, sus niveles de energía están dados por $h\nu(n+1/2)$, donde la frecuencia ν se encuentra en la región infrarroja del espectro electromagnético. Para los movimientos vibracionales, las moléculas tienen $3n-5$ grados de libertad, si son lineales y $3n-6$, si son no lineales, n es el número de átomos de la molécula [30].

Existen distintos modos vibracionales y están clasificados de la siguiente manera: estiramiento o elongación (ν_s , simétrica y ν_{as} , asimétrica), torsión (τ), balanceo (ρ), flexión (ω) y de tijeras (δ) (fig. 9).

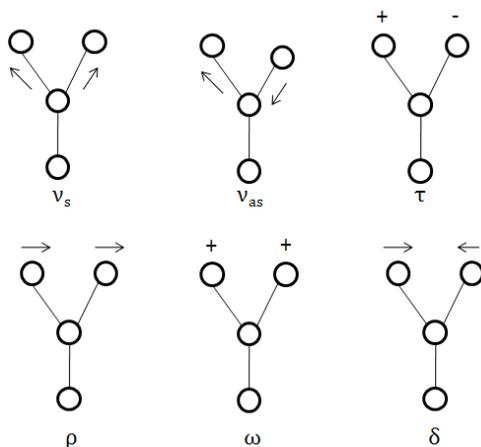


Figura 9. Los distintos modos normales de vibración.

4.3.3 Espectroscopia Infrarroja. FTIR

Existen tres distintas regiones de la radiación infrarroja: infrarrojo cercano (14000 -4000 cm^{-1}), infrarrojo medio (4000-400 cm^{-1}) y infrarrojo lejano (400-10 cm^{-1}). Un espectro del infrarrojo se obtiene al graficar las intensidades con respecto al número de onda, que son proporcionales a la diferencia entre los estados excitados y los estados base [29].

La distribución electrónica en las moléculas heteronucleares es modificada por las vibraciones. Debido a que los modos de vibración se encuentran en las regiones del infrarrojo, al interactuar un fotón de esas frecuencias tiende a llevarlas a otros estados vibracionales y de esa manera modificar su momento dipolar. Una molécula absorbe un fotón cuando éste tiene la misma frecuencia que sus modos normales. El momento dipolar es la suma vectorial de las cargas distribuidas en una posición dada:

$$\boldsymbol{\mu} = \sum q_i \mathbf{r}_i \quad (31)$$

donde q_i es la magnitud de la carga y \mathbf{r}_i es su posición.

La técnica de FTIR se basa en la interferencia entre dos rayos, dados por su diferencia de caminos ópticos. El interferómetro más empleado para FTIR es el de Michelson [29, 30].

El interferómetro de Michelson [33] consiste en un divisor de haz y dos espejos colocados perpendicularmente, de los cuales uno está fijo y el otro no (Fig. 10). El espejo móvil determina la diferencia de camino óptico, basándose en el cambio de su distancia con respecto al divisor (Δa), la diferencia del camino óptico tendrá una relación de $2\Delta a$, dependiendo del retardo se dará lugar a una interferencia constructiva o una destructiva. Si se trata de una radiación monocromática tendremos un interferograma de forma sinusoidal, si es policromática, será una combinación de cosenos. El espectro se obtiene de una transformada de Fourier del interferograma.

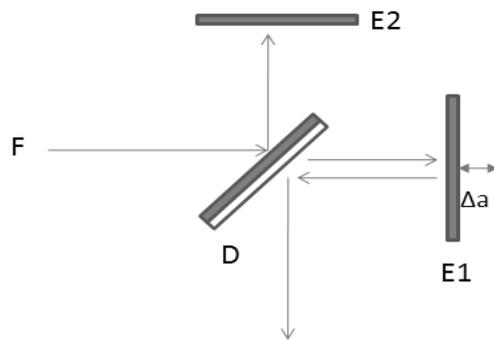


Figura 10. Interferómetro de Michelson. La luz de la fuente se divide, parte de ella se refleja en la superficie D y se dirige al espejo E2 y otra parte se transmite hacia el espejo E1.

El interferómetro es colocado entre la muestra y la fuente de radiación. Primero se obtiene un espectro de la fuente sin la muestra y después se realiza una comparación con el espectro de la muestra, en la cual hay absorción de algunas longitudes de onda.

4.3.4 Espectroscopia Raman

La luz es dispersada al tener contacto con la superficie de un material debido a su interacción con la nube electrónica de las moléculas. Esta nube tiene una tendencia a ser deformada, la cual es denominada polarizabilidad, que permite que se generen dipolos eléctricos inducidos [32]. La luz dispersada puede modificar su dirección, polarización o la longitud de onda.

La mayor parte de la luz incidente es esparcida hacia todas direcciones con la misma frecuencia (esparcimiento Rayleigh), pero una fracción de ésta es dispersada con una frecuencia menor (esparcimiento Stokes) y aún en menor proporción, puede dispersarse con una frecuencia mayor (esparcimiento anti-Stokes). Este fenómeno es el denominado efecto Raman, debido a uno de sus descubridores, Chandasekhara Venkata Raman.

Desde el punto de vista de transiciones energéticas, una molécula absorbe el fotón incidente y pasa a un estado energético virtual [31, 32], posteriormente la molécula decae emitiendo un fotón, de la misma frecuencia si vuelve a su estado original, a una frecuencia menor si decae a un estado mayor al original, o mayor si decae a un estado de menor energía si la molécula se encontraba en un estado excitado (Fig. 11).

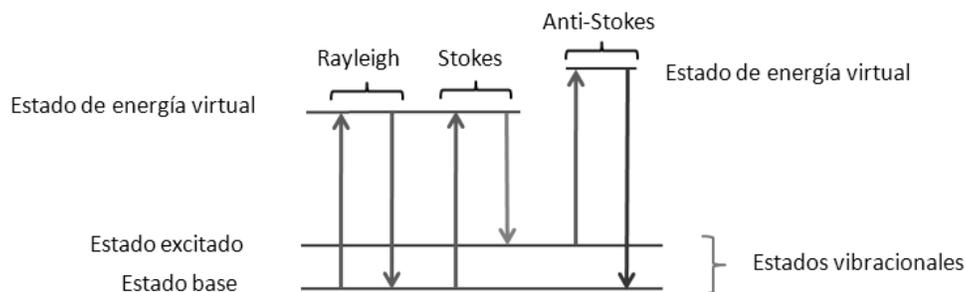


Figura 11. Representación de las transiciones energéticas que corresponden a las dispersiones tipo Rayleigh, Stokes y anti- Stokes.

Para la lectura de un espectro Raman se toma en cuenta el desplazamiento, es decir la diferencia de frecuencias entre la luz incidente y la luz esparcida

$$\nu_s = \nu_i - \nu_n \quad (32)$$

donde, ν_n es la frecuencia asociada a los estados vibracionales de la molécula, ν_s es la frecuencia de la luz dispersada y ν_i la de la luz incidente. El desplazamiento Raman se mide normalmente en las unidades del número de onda cm^{-1} .

4.4 Detectores

La interacción entre radiación y materia puede generar cargas eléctricas por ionización. Los detectores de radiación se basan en este hecho, y con el fin de darle movilidad a la carga, dentro del detector se genera un campo eléctrico. Las cargas generadas serán colectadas en uno de los electrodos. El tiempo de recolección de carga depende del tipo de detector y el mecanismo de captura de la carga y la carga generada. La movilidad de la carga se refleja en una corriente dentro del detector que fluye en un tiempo igual al tiempo de captura. Existen dos modos de operación de los detectores: modo de corriente y modo de pulso [25] (Fig. 12).

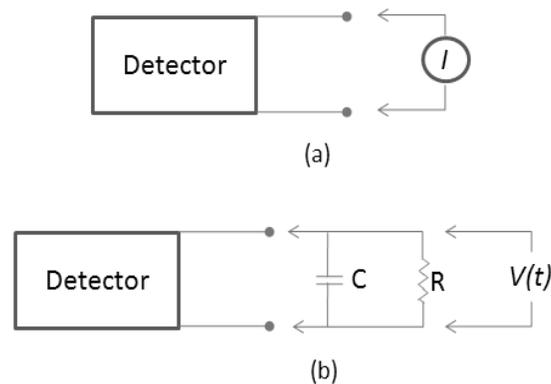


Figura 12. (a) Detector modo corriente, (b) detector de pulso.

Modo de operación por corriente. Se conecta un amperímetro externo con el cual se mide la corriente promedio con respecto al tiempo.

Por pulso. Se basa en las señales de voltaje que varían con respecto al tiempo de recolección. El detector está conectado a un circuito RC que funciona como preamplificador y se mide el voltaje del resistor. La capacitancia total es la suma de la capacitancia del detector, la del cable que conecta al detector con el preamplificador y la capacitancia del preamplificador mismo. El tiempo de recolección de carga está dado por el tiempo que tarda el pulso del voltaje en alcanzar su máximo. Una ventaja sobre el modo de corriente es que cada pulso está asociado a una interacción fotón-

materia y la amplitud del pulso es directamente proporcional a la carga generada, dada la relación de voltaje con carga del capacitor:

$$V_{max} = Q/C \quad (33)$$

4.5.1 Detectores de gas

La radiación incidente provoca una ionización en el gas contenido. Con la ionización primaria generada se puede coleccionar la carga generada (cámara de ionización).

Si dentro del detector se tiene una diferencia de potencial suficientemente grande para otorgarle a los electrones liberados una energía cinética con la cual pueda generar una segunda ionización, se puede obtener el efecto avalancha, con la cual se multiplica la carga generada. Con este principio funciona el contador proporcional.

Una representación general de los contadores proporcionales es de una geometría cilíndrica, donde el ánodo está en el eje y la superficie del cilindro es el cátodo (Fig. 13).

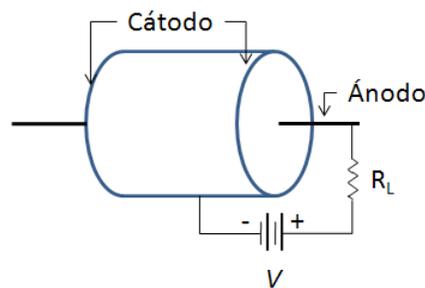


Figura 13. Geometría general de un contador proporcional.

Detector CPS. Se trata de un detector de posición de gas. Tiene el funcionamiento de un contador proporcional, y la carga colectada pasa por un divisor de carga, en el cual hay una asociación de la fracción de carga con la posición en el ánodo donde se dio la colecta. En el detector CPS el ánodo es una cuchilla de acero en vez de un alambre, con el fin de incrementar la intensidad del campo eléctrico por el efecto punta y de esta manera favorecer la multiplicación de cargas. Tiene dos

cátodos, una lámina de cobre enfrente del ánodo y el otro consiste en un conjunto de bandas de cobre. Las bandas de cobre están conectadas a una línea de retraso curva, la cual funciona como un divisor de carga. La línea de retraso constituye varias celdas en las que cada una cuenta con una espira de inductancia (L) y dos capacitores C_1 y C_2 (Fig. 14). Las señales captadas en cada uno de los extremos de las líneas de retraso son procesadas por preamplificadores.

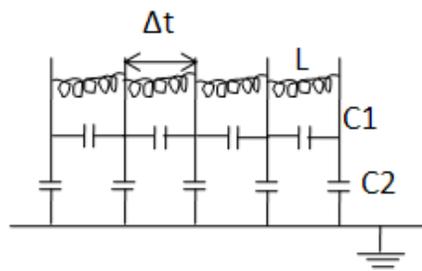


Figura 14. Esquema de los circuitos correspondientes a la línea de retardo.

4.5.2 Detectores semiconductores

Tomando como característica la conductividad eléctrica en los materiales, se pueden clasificar en tres tipos: conductores, semiconductores y aislantes.

Según la teoría de bandas, se pueden identificar por el tamaño de la banda prohibida o brecha. En los conductores, la brecha es inexistente o muy pequeña, menor a 1 eV; en los semiconductores, el tamaño de la brecha está entre los 1 y 5 eV y los aislantes tienen la banda prohibida mayor a 5 eV.

Los semiconductores se pueden dividir en intrínsecos y extrínsecos, en los cuales los extrínsecos son sustancias que necesitaron ser "dopadas", es decir, le fueron colocadas impurezas en su estructura cristalina con una concentración determinada. Al agregarse esa impureza, la cantidad de electrones en las bandas de valencia varían, y dependiendo del elemento que se implementó habrá más electrones o vacancias en la banda de valencia. De esta manera, los semiconductores se clasifican en tipo n, que contiene más electrones, y tipo p, que contiene más vacancias o cargas positivas.

Los detectores de semiconductores se basan en la ionización generada por la interacción con rayos-X. Esta ionización se convierte en un pulso de voltaje cuya amplitud es proporcional a la energía del fotón incidente.

4.5.2.1 Detector Si-PIN

Este tipo de detectores están compuestos de diodos que consisten en uniones PIN, en los cuales se tiene un semiconductor tipo p, uno tipo n, y entre ellos un semiconductor intrínseco. En este caso, el semiconductor intrínseco es el cuerpo de silicio (Fig. 15).



Figura 15. Estructura de un detector semiconductor de unión PIN.

5. Antecedentes. Otros dispositivos de análisis XRD/XRF

Alrededor del mundo se han hecho esfuerzos por desarrollar equipos de análisis XRD/XRF. La gran variedad de detectores de rayos-X permite que existan diversos sistemas y estrategias para la elaboración de sistemas de análisis de difracción. En su mayoría la geometría del sistema es Bragg-Brentano, debido a la simetría y certeza de la ubicación de las reflexiones. Cabe señalar que sólo uno de ellos es comercial (Duetto de InXitu).

5.1 Prototipos y Dispositivos

5.1.1 Osaka Electro-Communication University. Maeo et al. (2001) [35]

Por la necesidad de reducir el peso y tamaño de los equipos para los estudios de campo, se creó este dispositivo, que consiste en: un tubo de rayos-X de tres fuentes (contiene 3 ánodos de distintos metales), un detector SDD (silicon drifted detector) para el análisis XRF, un detector Si-PIN para XRD. El equipo tiene una geometría de Bragg-Brentano, en el cual el tubo de rayos-X y el detector de XRD están colocados en el goniómetro y pueden desplazarse a lo largo de éste para detectar las distintas posiciones de los rayos difractados (Fig. 16). Los ánodos del tubo de rayos-X de tres fuentes son: de plata, tungsteno y cromo; es operado a 50 kV y 1 mA, las medidas de 2θ en el goniómetro varía desde los 35° a los 85° . El Analizador de rayos-X consiste en un controlador y la sonda de medición, el controlador es manejado por medio de una

laptop. No se especifica el peso o las dimensiones del equipo, tampoco el tiempo de adquisición de datos.

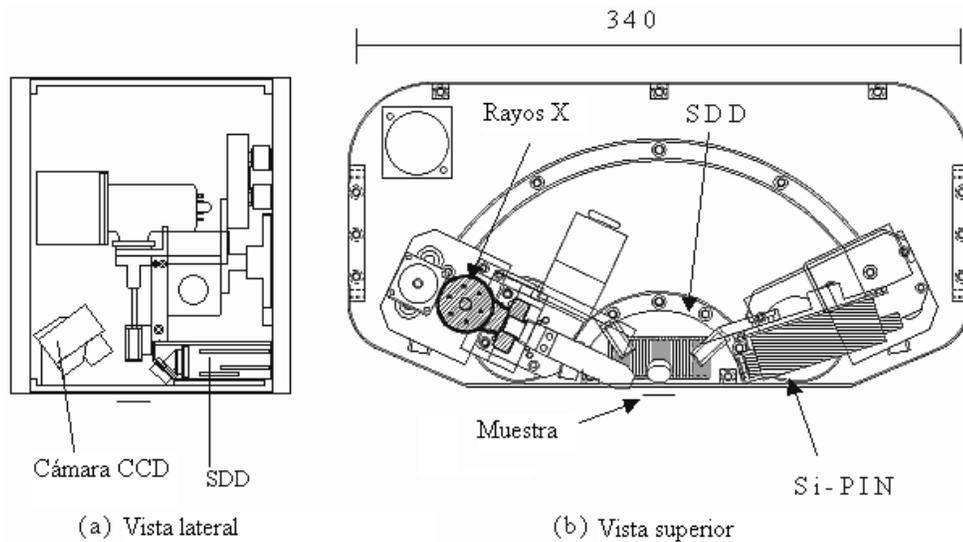


Figura 16. Esquema del analizador de rayos X portátil de Maeo et al [25].

5.1.2 Universidad de Waseda. M. Uda et al.(2004-2005) [36,37]

Realizaron estudios con la aplicación de dos modalidades para la difracción: una con la distribución 2θ en el difractograma, donde el tubo y el detector están en disposición theta-theta; otra con la distribución en energía, donde el tubo y el detector están a un ángulo fijo (Fig. 17). Un caso de estudio para la aplicación de ED-XRDF (del inglés, Energy dispersive X-ray diffraction and fluorescence) fueron las pinturas en las paredes de las tumbas en Egipto [30].

Basándonos en la condición de Bragg para la difracción (ecuación (21)): $2dsen\theta = n\lambda$. Tomando en cuenta la relación de energía de un fotón con su longitud de onda:

$$E = hc/\lambda, \quad (35)$$

encontramos que:

$$2dsen\theta = nhc/E \quad (36)$$

La fuente de rayos X es un tubo de ánodo de cobre o uno de tungsteno, que operan a 35 kV y a 1 mA. Consta sólo de un detector Si-PIN para XRF como para XRD. El tubo y el detector están colocados a los ángulos fijos de 10° para las mediciones, aunque también pueden cambiar a 12.5° , 15° , 17.5° y 20° , dependiendo de las características del material. Si es necesaria una segunda medición de FRX sobre el mismo punto, se cambia la fuente (el tubo de Cu por el de W), y el tubo y el detector se colocan a 60° respecto a la superficie del material, para evitar la detección de los picos correspondientes a la difracción y la dispersión elástica de las líneas de Cu o de W. El tiempo de adquisición por punto es de 100 s.

Posteriormente se desarrolló un equipo más cercano a un equipo convencional Bragg-Brentano, el detector sigue siendo Si-PIN y el peso total del dispositivo es de 27 kg aproximadamente [37].

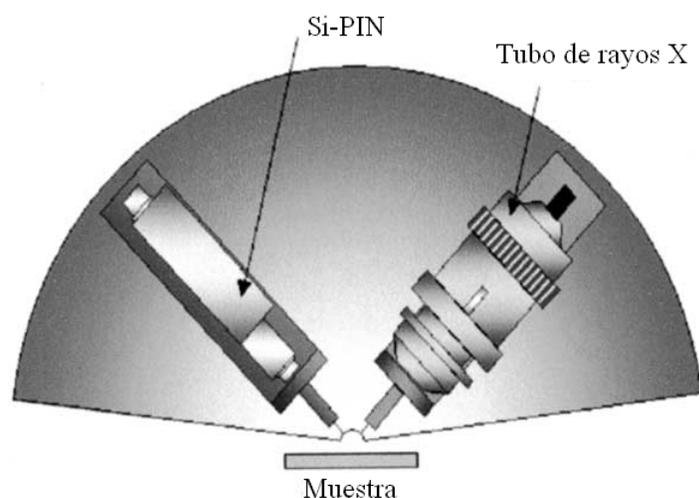


Figura 17. Esquema del espectrómetro de XRF y XRD de dispersión de energía (ED-XRDF).

5.1.3 CNRS. A. Gianoncelli et al (2007-2008) [39, 40]

Este equipo es empleado con fines de estudio de patrimonio cultural, los análisis con los que se realiza son no destructivos. Este dispositivo no tiene brazos móviles, con la finalidad de reducir su peso en implementos. La fuente de rayos-X es colocada en una inclinación de 10° respecto a la superficie del objeto de estudio, y el

detector de difracción de rayos X está colocado a 100° de inclinación sobre la superficie (Fig. 18). El detector de XRD consiste en una placa fotográfica, cuyas dimensiones son 30 x 15 cm, que colecta los rayos X y produce las imágenes de difracción. El intervalo de detección 2θ es de 10° a 50° . La resolución es de 0.2 - 0.3° . El tiempo de exposición de la placa es de 15 minutos o más, dependiendo de las condiciones de trabajo). El detector de fluorescencia es un Silicon Drift Detector (SDD) y está colocado perpendicularmente a la superficie del objeto.

La fuente de rayos-X es un ánodo de cobre y opera a una máxima potencia de 30 W. Para evitar picos secundarios de difracción, el tubo de rayos-X tiene un filtro de níquel de $15\ \mu\text{m}$ de grosor para absorber las líneas Kb del cobre. Sin embargo, para los objetos que contienen cobre traería dificultades para la lectura de este elemento en la fluorescencia; para evitar ambigüedades, se coloca un filtro de aluminio de $750\ \mu\text{m}$ de espesor, que absorbería la radiación de fondo que se encuentra por encima de las líneas de emisión del cobre.

Los tiempos de exposición variaron entre 30 minutos a 2 horas por punto en el estudio de pinturas. El peso total del equipo es de 24 kg.

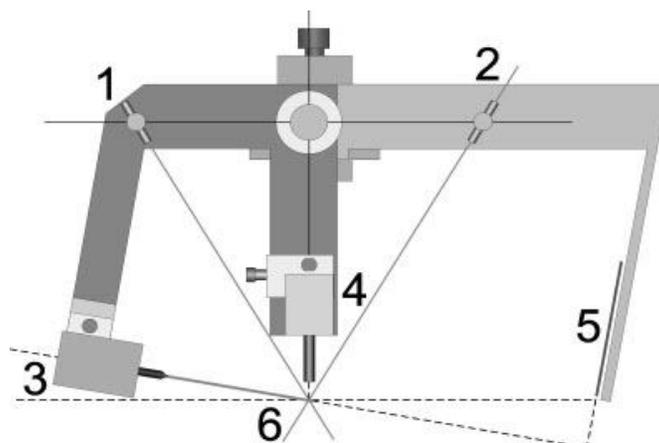


Figura 18. Esquema de la cabeza de medición del sistema desarrollado en el CNRS: 1 y 2: láseres que señalan el punto de análisis, 3: tubo de rayos X, 4: detector de XRF; 5: placa de detección; 6: posición de análisis [39].

5.1.4 Duetto. Sarrazin, Chiari, Gailhanou (2009) [41, 42]

Este equipo portátil se desarrolló con la colaboración del Instituto de Conservación de Getty y de inXitu Inc., basado en un proyecto desarrollado para un laboratorio in situ en Marte de la NASA (CheMin), y es el único que se puede conseguir de manera comercial, de un costo aproximado de 80 mil euros.

La fuente de rayos X es de cobre, con un filtro de níquel para remover las líneas Kb del cobre. Los rayos X inciden sobre la muestra a 10° . Una cámara CCD (Charge Coupled Device) funciona como un detector para las señales de rayos X, tanto para difracción como la fluorescencia. Las señales que corresponden al cobre son colectadas para la difracción y el resto de las señales, para la fluorescencia (Fig. 19).

Tiene un rango de detección XRD: $20^\circ - 50^\circ$, con una resolución XRD: 0.3° . El rango de detección de fluorescencia: 3 – 15 keV y su resolución XRF: 250 -300 eV. El equipo pesa en total 20 kg, con la cabeza de detección (8 kg) y el soporte y unidad de control (12 kg). Tiempo de adquisición: 5 -10 min.

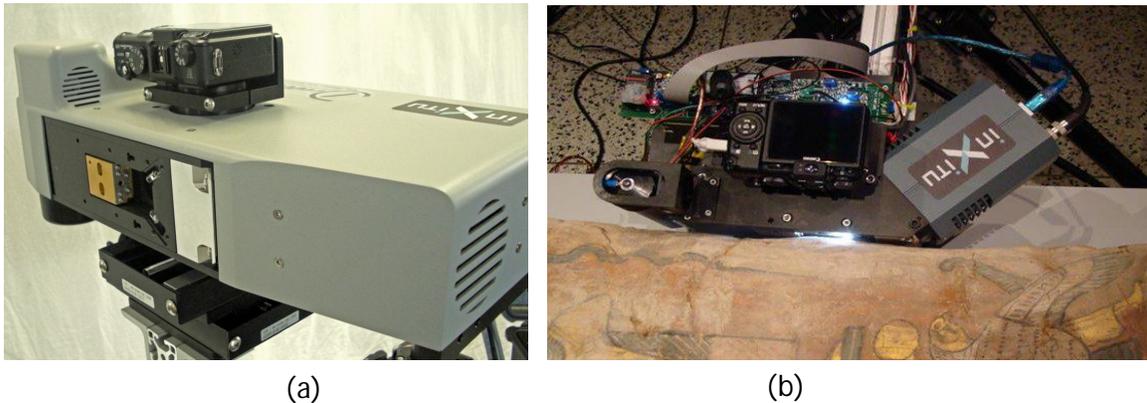


Figura 19. (a) Vista de la cara frontal del equipo Duetto, (b) Prototipo del equipo realizando un análisis sobre el manto de una momia, museo de Getty [43].

5.1.5 ASX-DUXT. Pappalardo et al (2007) [44, 45]

Se desarrolló un sistema denominado LANDIS, basado en la geometría Bragg-Brentano $\theta-\theta$, con una fuente de Fe de baja potencia y un detector Si-PIN (Fig. 20). El equipo permite realizar un microanálisis de las piezas, acoplado al tubo un sistema

óptico de policapilaridad de rayos X paralelos por semilentes. El tamaño del haz es de $600\ \mu\text{m}$ de diámetro. El rango de operación del equipo es de los 12° a los 67° 2θ , con un avance de 0.05° y una velocidad de $5\ \text{s/paso}$ y una resolución de 0.12° . El tiempo de adquisición es de alrededor de 2 horas. Pesa alrededor de 30 kg.

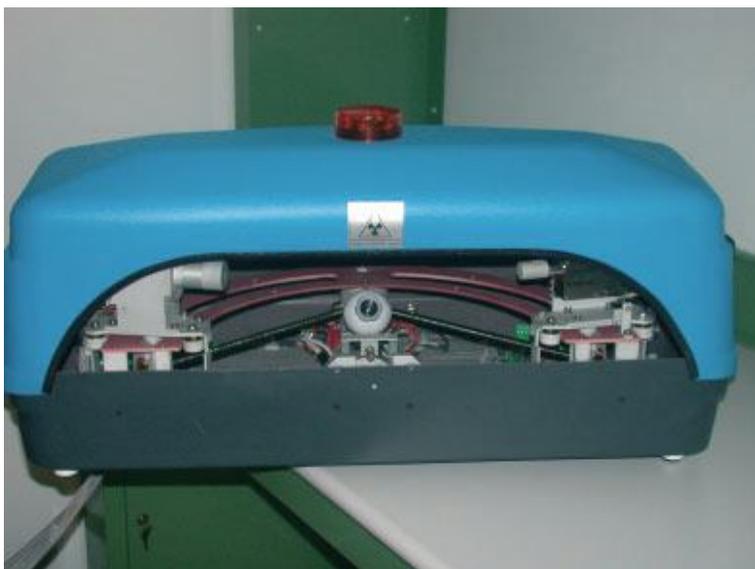


Figura 20. Vista frontal del sistema LANDIS.

5.1.6 Instituto di Cristallografia, CNR. A. Pifferi et al (2008-2009) [46]

La geometría de este equipo consiste en un goniómetro dispuesto horizontalmente, con $252\ \text{mm}$ de radio, ligero ($1\ \text{kg}$) y que permite la movilidad tanto de la fuente de rayos X como el detector a lo largo de éste (Fig. 21). La fuente de rayos X es un ánodo de cobre, que funciona con un potencial máximo de $50\ \text{kV}$. El modo de detección es por dispersión de energía, con un detector Si-PIN, cuya área es de $7\ \text{mm}^2$ y su espesor de $300\ \mu\text{m}$. El sistema de movimiento del tubo y del detector consiste en motores piezo-cerámicos que están colocados en ambos extremos del goniómetro para asegurar una mayor estabilidad en el sistema y evitar que el sistema se incline a uno de los lados (figura 21). Para las mediciones de angulares, el equipo opera desde los 10° hasta los 140° 2θ de manera simétrica sobre la muestra. El tiempo de adquisición es de $25\ \text{s}$ por paso angular. El equipo puede operar de tres maneras: con

sólo mediciones de XRF, XRD o XRF/XRD, en el software se especifica qué tipo de mediciones se desea hacer.

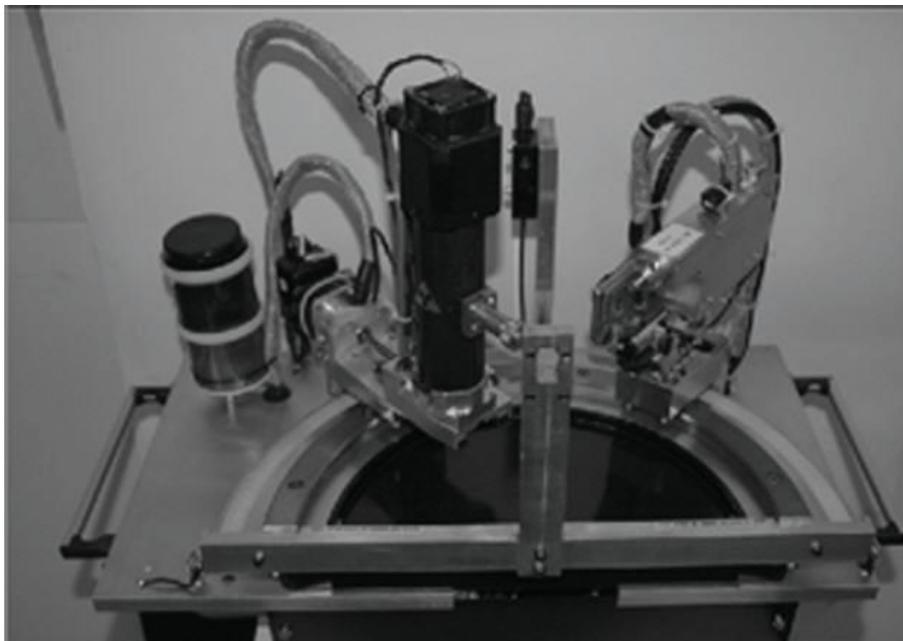


Figura 21. Imagen del equipo, con un goniómetro con rieles para el transporte del tubo y el detector.

5.1.7 PT-XRD. Nakai y Abe (2012) [47, 48, 49]

Este sistema de difracción portátil se basa en un instrumento desarrollado para realizar estudios en Egipto entre los años 1999 y 2000. Consistía en un difractómetro tipo Bragg-Brentano con un tubo de cromo de 50 W de potencia y un centellador como detector, su rango de medición fue de 35 a 90° 2 θ , geometría θ - θ (Fig. 22). Con el apoyo de X-ray Technologies Co., desarrollaron un equipo que logró pesar 11.5 kg [41]. Consiste en un tubo de cobre como la fuente de rayos-X y un detector Si-PIN, tiene un rango de medición de 0 a 90° y las mediciones avanzan cada 0.1° 2 θ . La mayoría de los análisis se realizó en 30 minutos. Tiene una resolución de 0.2-0.3°.

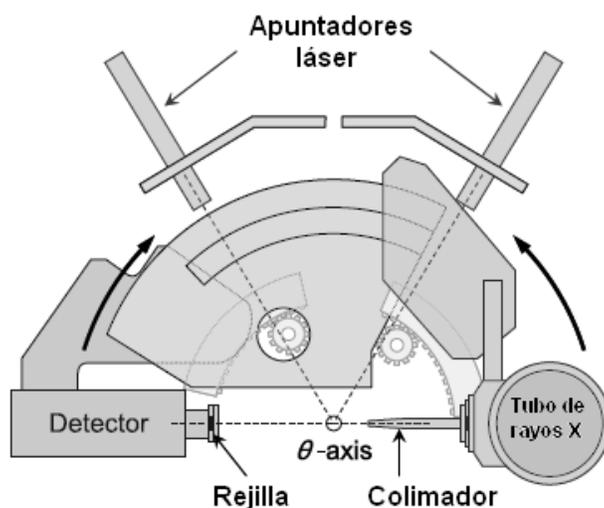


Figura 22. Esquema del equipo PT-APXRD [47].

5.2 Comparación de Prototipos de XRD/XRF

Los equipos Duetto y LANDIS son los únicos equipos comerciales que se expusieron en esta sección, con la misma potencia, LANDIS tiene una mejor resolución, aunque Duetto es más ligero y tiene un menor tiempo de adquisición. El equipo de Nakai y Abe opera con una menor potencia y es más ligero, pero tiene un mayor tiempo de adquisición (ver tabla 1). La resolución del equipo PT-APXRD en los patrones de difracción es similar al equipo Duetto, mientras que en los análisis de fluorescencia es un poco mejor.

Una ventaja que tiene Duetto es que puede trabajar con batería y los datos pueden enviarse de manera inalámbrica [42].

Debido a que uno puede quedar sujeto al calendario de los lugares donde se guardan los objetos históricos y de arte, el tiempo de adquisición puede ser un factor importante para considerar el uso de un dispositivo de difracción de rayos X *in situ*.

Tabla 1. Comparación de los distintos equipos desarrollados en el mundo.

Nombre	-	XRDF	-	ASX-DUXT	Duetto	XRD/XRF	PT-APXRD
Desarrollador	Maeo, Nomura, Taniguchi	Riken y Universidad de Waseda	CNRS, museo de Louvre	LANDIS, INFN- CNR	Getty Institute, inXitu	Assing	Techno-X
Geometría	Bragg-Brentano	Bragg- Brentano	Seeman-Bohlin	Bragg-Brentano	Seeman-Bohlin	Bragg-Brentano	Bragg-Brentano
Paso angular		0.004°		0.1°		0.01°	0.1°
Tubo de rayos-X	Triple blanco Ag, W, Cr	Cr, Cu, W, intercambiables	Cu	Fe	Co, Cu	Cu	Cu
Potencia de operación	50 W	35 W	30 W	10 W	10 W	30 W	9 W
Detector XRF	SDD	Si-PIN	SDD	Si-PIN	CCD	Si-PIN	Si-PIN
FWHM XRF		150 eV	150 eV	190 eV	250-300 eV	190 eV	200 eV
Detector XRD	SDD	Si-PIN	Placa fotográfica	Si-PIN	CCD	Si-PIN	Si-PIN
FWHM XRD			0.2-0.3°	0.12°	0.25°	0.12°	0.2 -0.3°
Tamaño del haz	80µm Φ	1 o 2mm Φ	4mm Φ o 200µm Φ	600 µm Φ	0.5 x 0.8 mm	50 µm x 50 µm	2mm Φ
Rango 2theta	35-85	0 -120°	10 – 60°	24-134°	20 -55°	10-140°	0-90°
Peso		27 kg	34 kg	30 kg	20 kg	25 kg	11.5 kg
Tiempo de adquisición		200 s	40 min	3 horas	300 s	3s por paso	30 min

6. Desarrollo Experimental

En general, un análisis por difracción toma tiempos de adquisición altos, más de 20 minutos o incluso horas. La mayoría de los dispositivos tienen una geometría Bragg-Brentano, en las cuales necesitan que el detector y la fuente se muevan y avancen cierta cantidad de ángulos por unidad de tiempo. Un detector de posición curvo, permite que exista una adquisición simultánea, de tal manera que reduciría el tiempo de análisis, y son más sencillos su mantenimiento, operación y calibración.

La configuración de la platina que se diseñó para nuestro prototipo, basándonos en un difractómetro INEL Equinox 100, permite trabajar con dos distintas geometrías, de tal manera que se puede trabajar con piezas pequeñas y muestras en polvo y otra geometría para trabajar con superficies de grandes dimensiones.

6.1 El Sistema de Difracción de Rayos X: INEL Equinox 100

Las características generales del sistema son:

- Tubo de rayos-X de cobre, potencia de operación máxima 50 W, con sistema de enfriamiento por líquido. Flujo de funcionamiento del líquido: entre 3.5 y 6 //min; presión del flujo: mínimo 3 Bar, máximo 6 Bar; temperatura: mínima 18°C, máxima 25 °C; acidez: mínima 7.5, máxima 9.5.
- Fuente de alto voltaje, generador: 208 -230 V, frecuencia 50-60 Hz, potencia 50 a 65 W.
- Detector de posición curvo CPS 180. Posee 180 mm de radio, amplitud angular de 110° y un peso aproximado de 7 kg.

- Gas de operación del detector: 10% xenón, 13% CO₂ y balance de argón; la presión óptima con la que trabaja el gas está en el rango entre 5.5 y 6 bars. Voltaje de operación 9.5 kV.
- 2 preamplificadores en los extremos del detector.
- 2 discriminadores que eliminan el ruido y determinan la tasa de flujo de las cargas eléctricas.
- 1 módulo para la línea de retraso.
- 1 módulo que transforma la diferencia de tiempo de llegada de las señales al final de la línea de retardo en pulso.
- Un medidor de tasa de conteo que controla la presión del gas.
- Dimensiones: 750mm x 500mm x 500mm.
- Peso aproximado con cubierta y base: 80 kg.

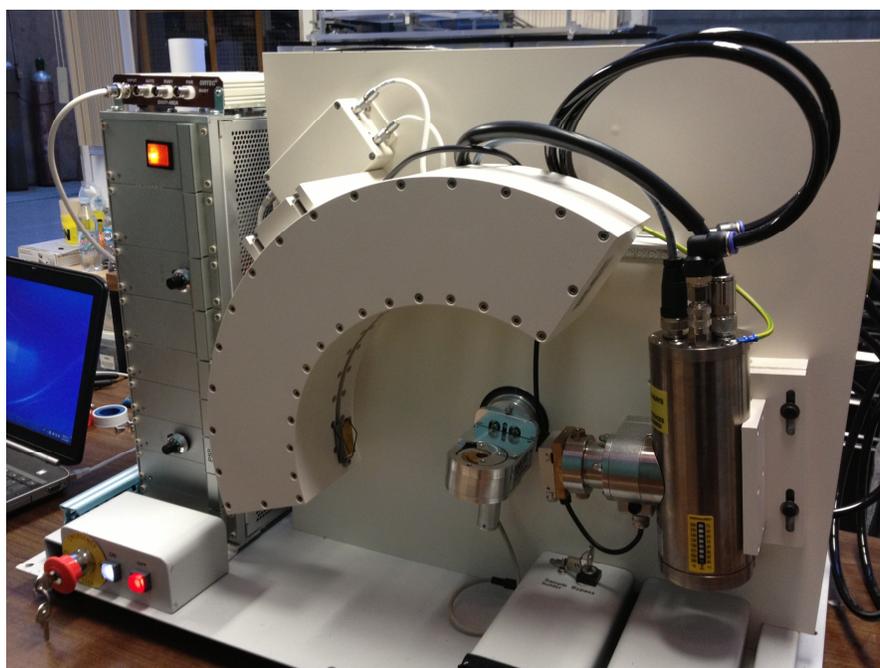


Figura 23. Difractómetro Inel sin la cubierta.

Se implementó un detector para realizar el análisis por XRF:

Detector Si- PIN Amptek.

- Resolución medida: 250 eV.

Software:

- Sistema de software Simphonix para el control del generador y operación del tubo de rayos X, así como la interpretación de las señales en reflexiones 2θ .
- Programa Match! 2.0 para la identificación de fases en difracción de rayos X de polvos.
- Programa AMPTEK para el análisis de señales de fluorescencia.

Geometría:

Modo asimétrico, con un ángulo de incidencia del haz a 6° . El patrón de difracción va desde los 5° , con la presencia del “beamstop”, a $110^\circ 2\theta$. La salida del haz se encuentra a 6 cm de la muestra. El radio del goniómetro es de 18 cm.

Características del detector CPS

Configuración DSH (Debye-Scherrer-Hull).

- Radio de curvatura de 180 mm.
- Hoja o cuchilla metálica como ánodo.
- Rango de medición: $110^\circ 2\theta$.
- Resolución teórica: 0.095 FWHH (full width at the half height) [50].
- Resolución medida con una referencia estándar de silicio, NIST640c: 0.2968 FWHM.

Características del tubo

- Máxima potencia 50 W.
- Ánodo de cobre.
- Microfoco. Tamaño del punto $< 50 \mu\text{m}$.
- El sistema de enfriamiento es a base de agua (ver Fig. 31).

Los rayos-X no se refractan como los rayos ópticos, de tal manera que no es posible enfocarlos por unas lentes convencionales. La concentración del haz se debe a espejos elípticos en capas múltiples, denominados espejos Göbel.

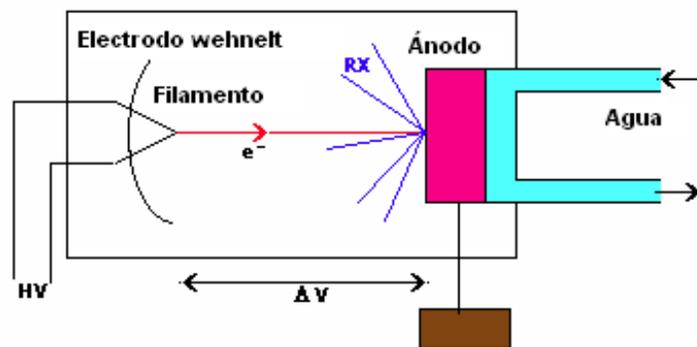


Figura 24. Esquema de enfriamiento del tubo de rayos-X [26].

6.2 Operación del equipo Equinox 100

El proceso de instalación y calibración del equipo se realizó con la asistencia de personal de Spectromex, representantes de INEL en México y fue de un periodo de dos semanas, en el cual estuvimos presentes para conocer los componentes y la operación del equipo. Se realizaron ejercicios de calibración con una referencia en polvo (silicio NIST 640c) y posteriormente se caracterizó con polvos de otras referencias.

Se realizaron caracterizaciones de muestras en polvo: estucos y sascab (piedra blanca) del sitio maya de Ek Balam y referencias de pigmentos de los siglos XVI y XVII y XVIII y XIX.

Las mediciones en estas muestras se realizaron con una calibración de la referencia inclinada a 8° , y, por tanto, todas las muestras se analizaron con esa inclinación. El proceso de calibración se encuentra en la sección de los apéndices.

Las condiciones usuales de operación del equipo son 36 kV y 0.8 mA.

6.3 Diseño del nuevo sistema móvil

Con el fin de poder adaptar el equipo de difracción a los trabajos de campo se diseñó una platina que permita colocar el detector y el tubo en dos distintas configuraciones: una para objetos pequeños y otra para superficies amplias y planas tales como pinturas y murales. La platina también funciona como guía para que el haz y la cuchilla del detector estén alineados. El tubo se coloca de manera horizontal para que permita los análisis de las grandes superficies. Cabe señalar que el análisis de polvos además se conserva con el diseño propuesto.

En la geometría original el tubo de rayos-X estaba dispuesto de manera vertical, inclinado a 6° y la salida del haz estaba a unos 6 cm de la muestra (Fig. 25).

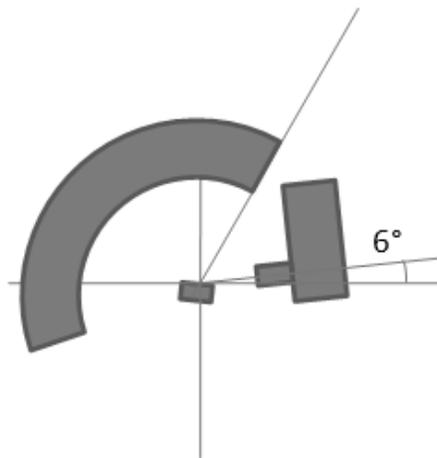


Figura 25. Geometría original del equipo de difracción.

Si se desea trabajar con una superficie plana y más amplia, se puede rotar el detector 3° sobre la superficie y el haz del tubo se colocaría a una inclinación de 12.5° , con el centro del tubo ubicado a 23.5 cm del centro del detector, con la salida del haz a 11.4 cm de la muestra (Fig. 26). La lectura será a partir de 25° .

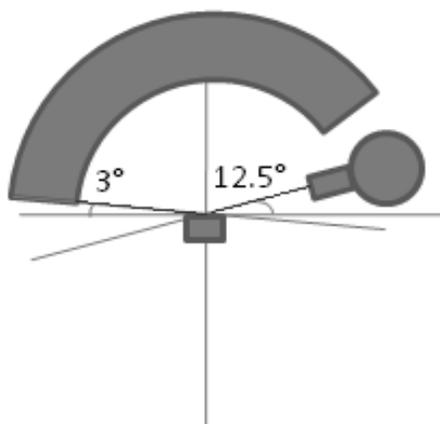


Figura 26. Nueva configuración del equipo.

Sobre la misma platina se pueden modificar la geometría del sistema: con el detector a -10° y el tubo a 6° pero a una distancia de 11.4 de la salida del haz, y con el detector a 3° y el tubo a 12.5° . El soporte del tubo (B en Fig. 27) nos permite modificar su posición, teniendo un eje de rotación para colocar el tubo a la misma distancia pero a distinto ángulo de inclinación (Figs. 28 y 29).

Para la configuración de la Fig. 26, se giró la ventana de salida del haz de rayos X, el sistema de colimación y las rejillas de colimación para producir un haz paralelo al eje del portamuestras de polvos.

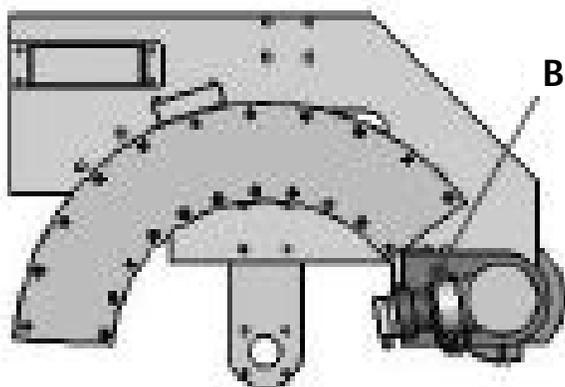


Figura 27. Imagen de la nueva geometría.

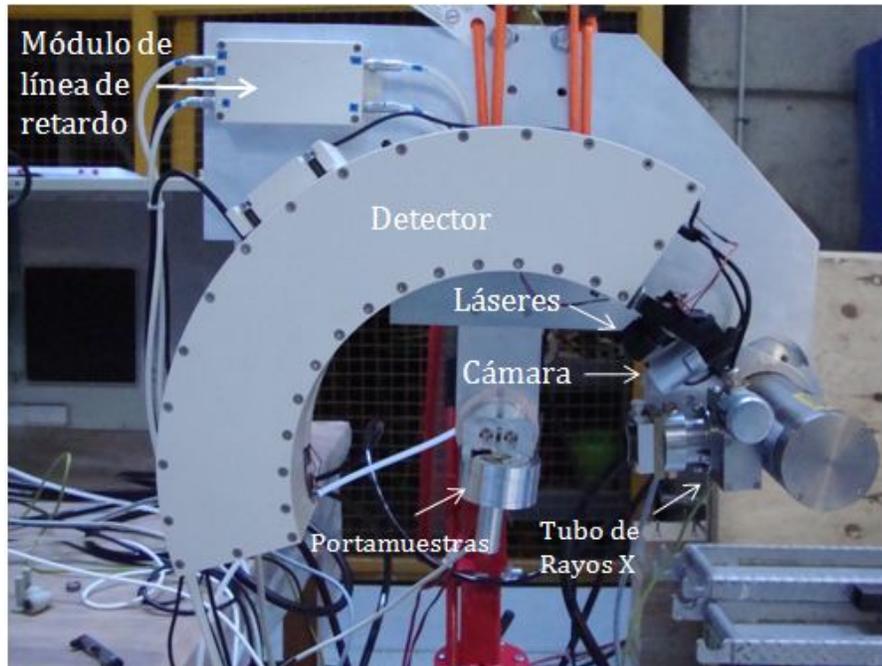


Figura 28. Nueva configuración del equipo para objetos pequeños, con el tubo a 6° de inclinación sobre el plano de análisis.

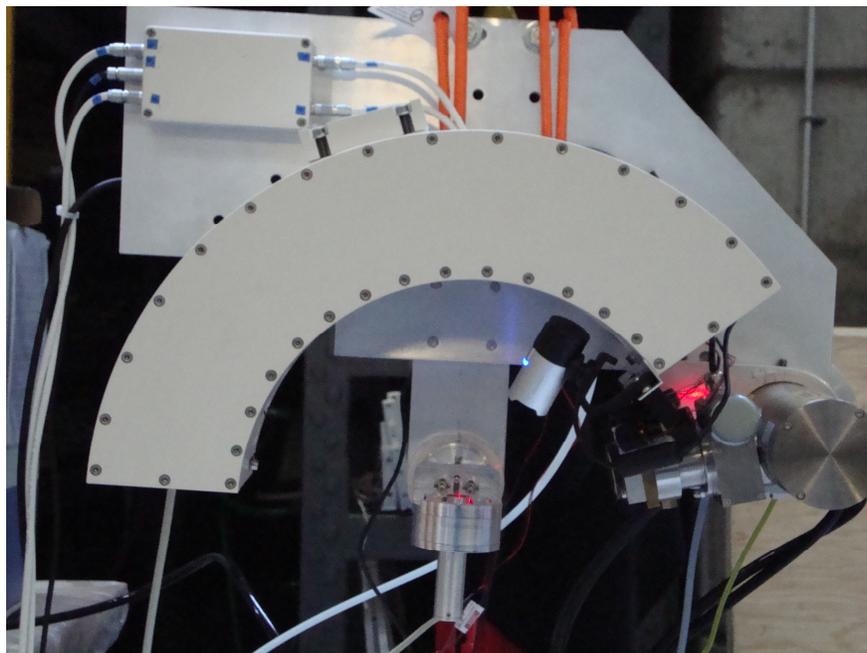


Figura 29. Configuración del difractómetro para grandes superficies, con el tubo de rayos X a una inclinación de 12.5°.

Como soporte provisional para la platina se tiene provisionalmente un brazo de una grúa que soporta 500 kg y tiene un peso se aproximadamente 48 kg. El peso aproximado de la platina de análisis con el detector y el tubo de rayos X es de 15 kg.

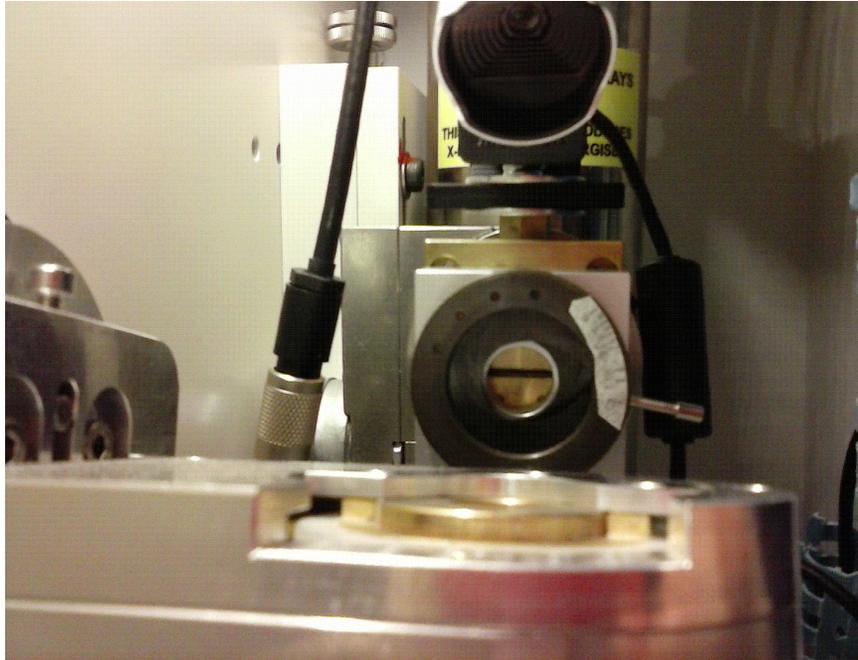
6.4 Adaptación del sistema para el análisis de muestras no preparadas

El equipo de difracción de rayos X contiene un portamuestras para los análisis de polvos, por lo tanto, las zonas de análisis están establecidas y las muestras se pueden colocar en el plano adecuado. En el momento de aplicar esta técnica en objetos de mayores dimensiones se necesitará una forma de identificar el plano de análisis y poder controlar la posición de la muestra. Para este fin se agregó un par de láseres que nos permita identificar la posición de la muestra y el plano de trabajo.

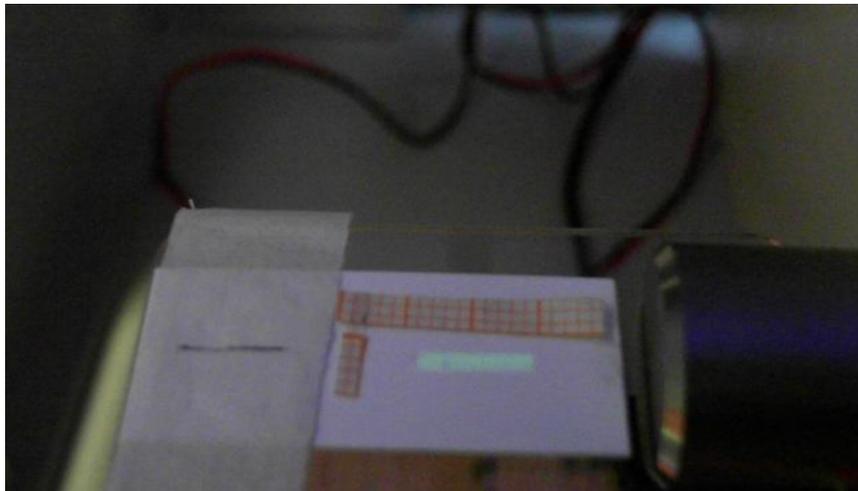
El análisis puntual es muy importante para el estudio de piezas históricas y de arte, por esta razón se implementó otro colimador con el cual se pueda modificar la longitud del haz. El haz de rayos X tiene un ancho de aproximadamente 2 mm, la longitud es de 9 mm, aproximadamente. Las condiciones con las que trabajó el tubo para obtener un haz como el de la figura 31 (b) son de: 36 kV y 1 mA.

Para el análisis de las piezas se implementó una cámara digital que capta las imágenes de las zonas particulares del objeto, y permite un registro más adecuado.

Con el fin de determinar el punto de análisis se coloca el porta muestras para el modo de transmisión del difractómetro con una pantalla de fluorescencia, de esta manera se puede ver el haz en la pantalla. Con el láser de punto se identifica el centro y se hace coincidir el láser de cruz posteriormente. Se verifica la alineación con el portamuestras para polvos.



(a)

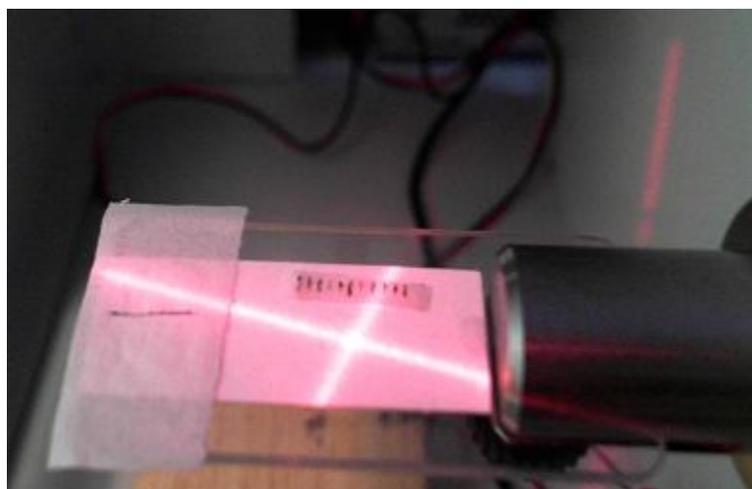


(b)

Figura 30. (a) Vista frontal del colimador implementado para regular el tamaño del haz. (b) Haz de rayos X con la apertura máxima.



(a)



(b)

Figura 31. (a) Imagen del haz de rayos X con el láser puntual apuntando en su centro. (b) Láser de cruz coincidiendo con el centro de la zona de análisis.

6.5 Montaje del nuevo dispositivo

Se debe seguir el procedimiento siguiente:

1. Se cierra la válvula del tanque de gas. Se desconecta la manguera de entrada al equipo y la manguera para purgar el gas. Se deja conectada y sellada la manguera que va al detector para evitar que se introduzca aire al detector, ya que es importante para su funcionamiento que contenga un poco de gas.

2. Se desconecta el tubo de rayos-X. Debido a que se enfría por agua se debe tener cuidado en el momento de desconectar las mangueras para que el agua no se derrame.
3. Se coloca el detector en la nueva platina. Se conecta el detector de nuevo (se marcaron las conexiones para conectarlas de manera adecuada) y el sistema de gas.
4. Se modifica la posición del shutter y del colimador para tener la misma salida del haz. Shutter: 180°, colimador 90°.
5. Se coloca el tubo en la nueva platina y se conecta adecuadamente. Se verifica que la salida del haz esté en dirección del plano del detector.
6. Se coloca la cámara y los láseres.
7. Se comprueba que las conexiones estén correctas (ver figura 31).
8. Se abre la válvula de gas.
9. Se coloca el detector Si-PIN (ver figura 33).
10. Se enciende el equipo con el procedimiento habitual. (Ver apéndice)

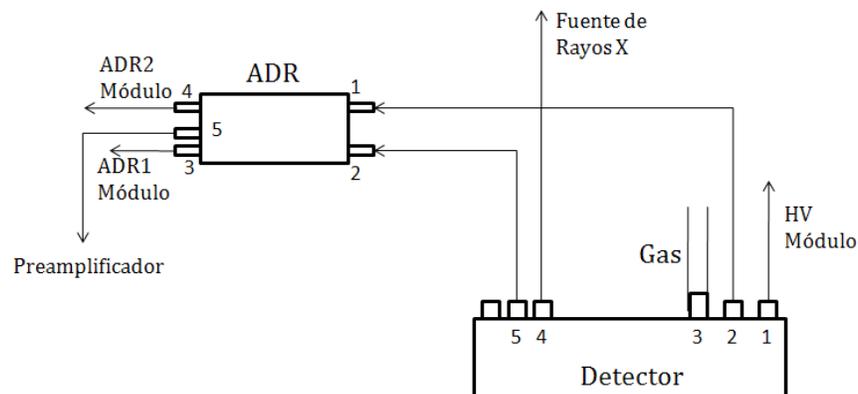
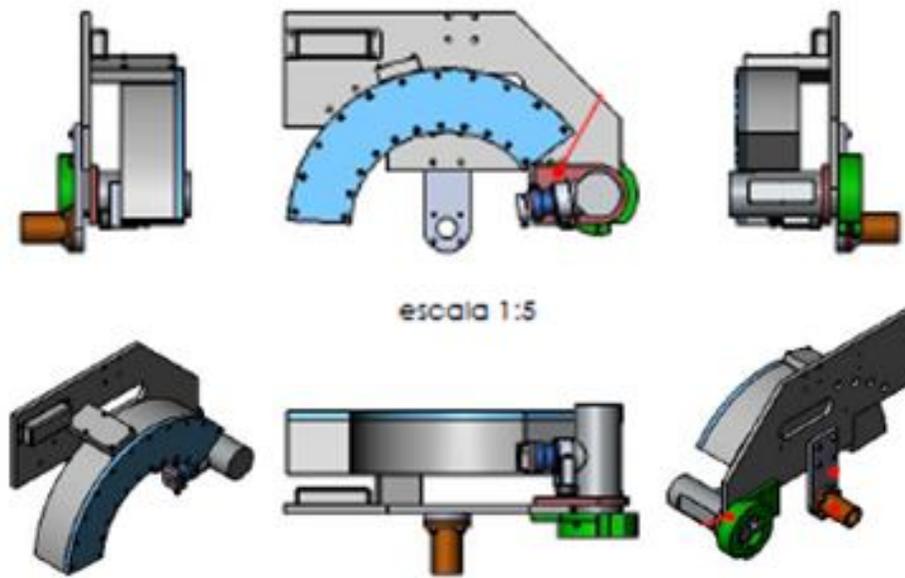
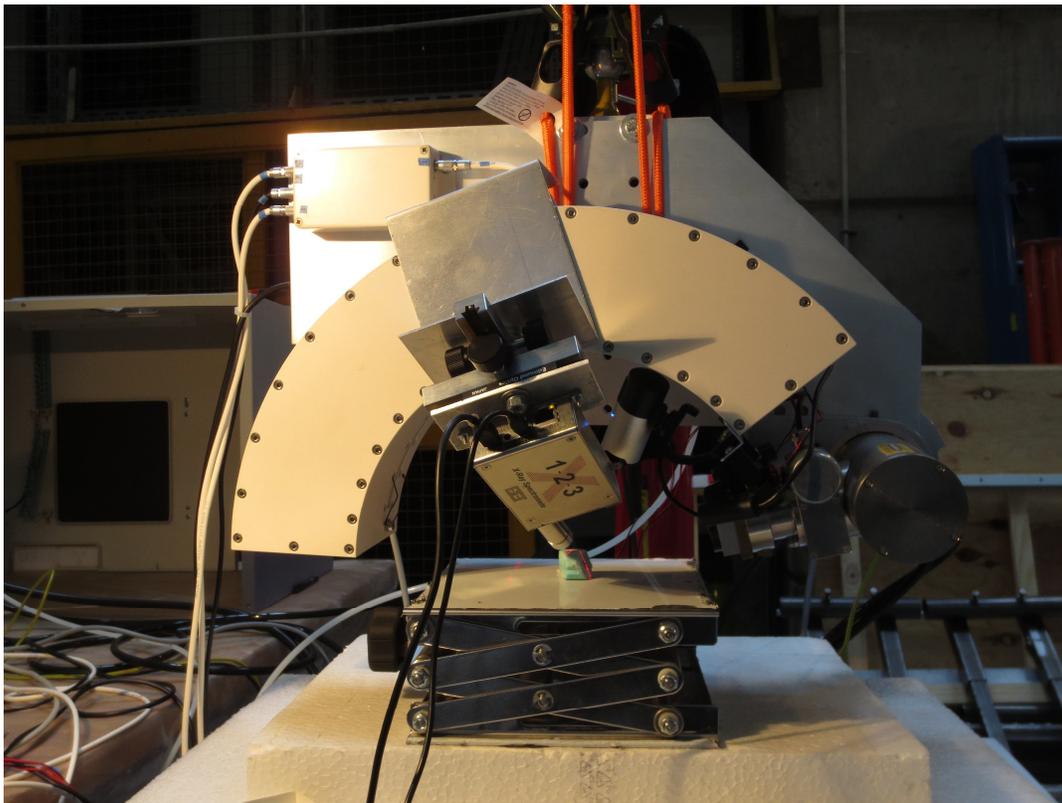


Figura 32. Esquema de las conexiones del detector.

El dispositivo original tiene un mecanismo de seguridad que no permite que el tubo se encienda cuando el equipo se encuentra sin su cubierta o con la puerta abierta. Colocamos un circuito que simula a la puerta cerrada para trabajar con el detector y el tubo al aire libre.



(a)



(b)

Figura 33. (a) Esquema del dispositivo visto a distintos ángulos. (b) Sistema de Análisis de Difracción y Fluorescencia de rayos X, con el detector Si-PIN implementado.

Para modificar la posición del detector se sigue el procedimiento:

1. Se desconectan los cables del detector.
2. Se desatornilla el soporte del detector en la platina, mientras se sostiene cuidadosamente el detector.
3. Se coloca el soporte en las otras ranuras para la nueva geometría.
4. Se conectan de nuevo los cables del detector.
5. Cuidadosamente, sin remover el tubo de rayos X se coloca en la inclinación de 12.5° y se ajusta el soporte.

6.6 Calibración del equipo

Para la calibración del sistema se procede como sigue:

1. Se encienden los láseres y la cámara.
2. Para definir el punto de análisis se coloca primero el portamuestras de polvos y la muestra de referencia, de esta manera se identifica el plano, y sobre el centro del portamuestras se colocan los láseres.
3. Se remueve el portamuestras y se coloca la pantalla fluorescente para la alineación del haz con la ubicación de los láseres.
4. Se cambia de portamuestras para el proceso de calibración del difractograma con la referencia (ver apéndice). En el caso de la configuración para superficies planas, se omite el paso para definir el cero, ya que las medidas inician a partir de los $25^\circ 2\theta$.

7. Aplicación

7.1 Metodología

En general, con el fin de tener una caracterización completa de las muestras se requiere del apoyo de otras técnicas. Para la identificación de fases minerales la espectroscopia infrarroja y la espectroscopia Raman son herramientas muy útiles, sin embargo, cada una de ellas tienen sus limitaciones, sobre todo en su aplicación *in situ*. El dispositivo portátil de FTIR que se emplea para la caracterización de las piedras verdes proporciona un buen espectro, pero debido a la superposición de las señales no es siempre posible identificar todas las fases presentes, y las bases de espectros de referencia no siempre están completas, por lo que usando XRD sí es posible diferenciar algunos minerales. En el caso de Raman, una gran cantidad de minerales y pigmentos son fluorescentes con esta técnica. Aún así, en ocasiones dan un buen indicio sobre su composición.

Una ventaja que tiene la espectroscopia infrarroja sobre la difracción es el tiempo de adquisición de un espectro, de esta manera se puede obtener una información en menor tiempo.

Cuando se usan de manera complementarias, con la información obtenida por estas técnicas, la identificación de fases por medio de difracción es más sencilla. Para la identificación de fases por XRD se empleó los programas Match! 2.0, que se encuentra en el paquete de software del difractómetro y PDF-4 del ICDD.

7.1.1 Equipo de Espectroscopia Infrarroja:

Se cuenta con un espectrómetro Alpha FT-IR Bruker portátil – módulo de reflexión– módulo ATR. Tiene un rango del espectro= $375 - 7500 \text{ cm}^{-1}$ con 4 cm^{-1} de resolución y con el programa OPUS para el análisis de los espectros (Fig. 34).



Figura 34. Dispositivo Bruker FTIR.

7.1.2 Equipo de Raman:

Se cuenta con un equipo Raman Inspector Delta Nu. Láser: 785 nm , intensidades: máxima de 100 mW , mínima de 20 mW . Resolución: 15 cm^{-1} . (Fig. 35).



Figura 35. Espectrómetro Delta Un para Raman.

7.1.3. Colocación de las muestras para análisis por XRD

Se adaptó una mesa de nivel con la inclinación de calibración de la muestra. Con la mesa de nivel se puede controlar y ajustar la altura y posición de la muestra con respecto a los rayos X incidentes y colocarla en el plano de trabajo (Fig. 36). Los láseres nos permiten ubicar la zona de trabajo cuando el láser puntual y el de cruz coinciden. Cuando tratamos con piezas arqueológicas *in situ* se emplean piezas de espuma de poliuretano para colocar las muestras. De manera análoga, para las piezas analizadas, éstas se colocaron las piezas sobre trozos de la espuma de poliuretano, que se puede moldear para que la muestra pueda estar en una posición apta para el análisis (Fig. 37).

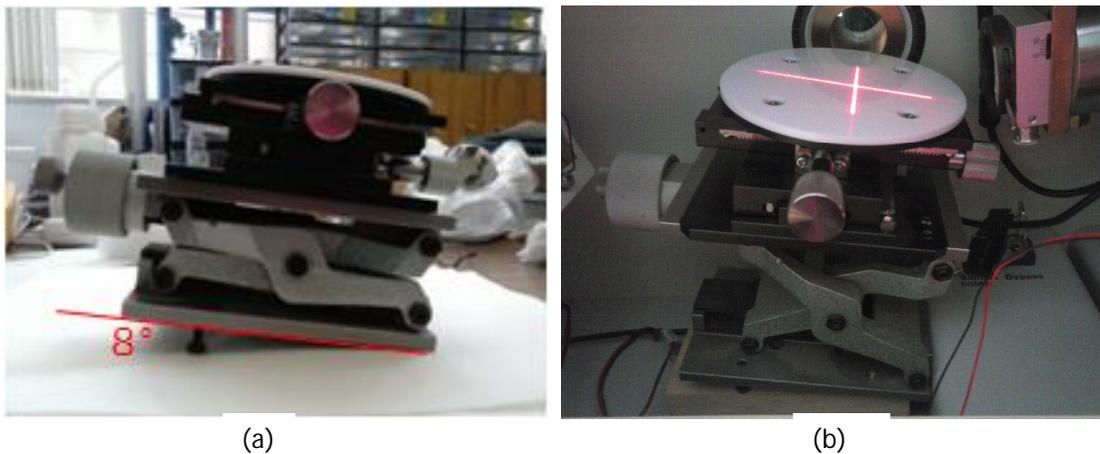


Figura 36. (a) Inclinación de la mesa niveladora. (b) Con los láseres se muestra el plano de trabajo sobre la mesa niveladora.

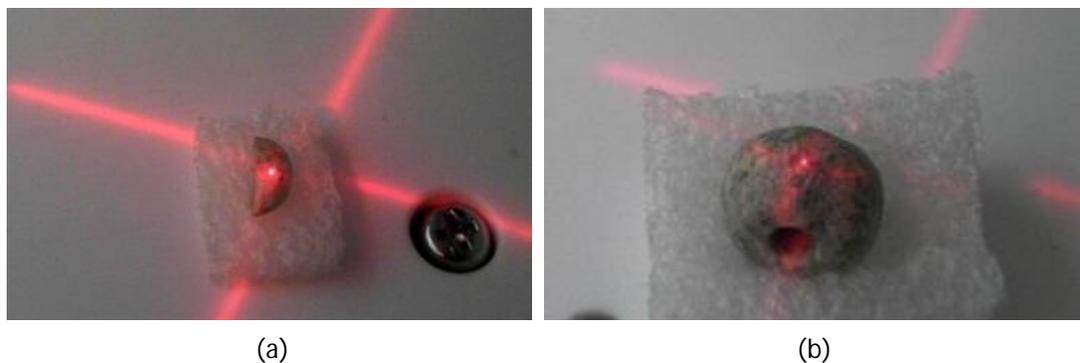


Figura 37. (a) Pieza 13 de La Joya colocada sobre espuma de poliuretano. (b) Cuenta de entierro 46-1 de Tamtoc, colocada de manera vertical para su análisis.

7.2. Estudios de Lítica

Los objetos hechos de piedra tienen una gran importancia en las culturas prehispánicas, en particular las piedras verdes, que están relacionadas con símbolos de la naturaleza y la fertilidad y se encuentran en gran número en las ofrendas de monumentos dedicados a los dioses y en los ajuares de grandes señores de las distintas civilizaciones que se desarrollaron en Mesoamérica. La caracterización de la composición de estas piedras nos ayuda a conocer la relación de estas culturas con su entorno y con otras civilizaciones de otras regiones.

Entre las piedras verdes, el jade fue considerado como uno de los materiales más valiosos en las civilizaciones de Mesoamérica. Se define como jade a aquellas mezclas sólidas en las que incluye en su mayoría nefrita o jadeíta. Las fuentes de jades con nefrita se encuentran en Asia, mientras que las de jades con jadeíta ($\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2$), en la región de Centroamérica, en particular en Guatemala. Una de las fuentes de la jadeíta más estudiada se encuentra en la cuenca del río Motagua, Guatemala. Entre los minerales asociados a éste se encuentran el diópsido, cosmoclor, omfacita, egrina, hedenbergita, entre otros piroxenos [6].

Entre las piedras verdes, menos apreciadas que el jade, se encuentran los cuarzos verdes y las serpentinas, que pueden confundirse a simple vista con el jade. Las serpentinitas son piedras que están compuestas de minerales que conforman el grupo mineralógico de las serpentinas, los más comunes son la lizardita, antigorita y el crisotilo. Este grupo tiene la composición de la forma $X_{2-3} \text{Si}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4$, donde X puede ser: Fe, Mg, Ni, Al, Zn o Mn [54].

Debido al valor que se le daba a las piedras verdes, los hallazgos de éstas en túmulos funerarios y en zonas habitacionales de élite dan indicios de la importancia de las personas que las poseían, la estructura política de las ciudades, y con la composición de los materiales, la capacidad de estas ciudades de comunicarse y comerciar con otras regiones.

Este es el caso de la presencia de otros minerales como la amazonita y la turquesa las cuales tienen sus yacimientos en el norte de México y en el sudoeste de los Estados Unidos. Estos minerales fueron usados ampliamente en Mesoamérica.

En este trabajo se realizaron estudios de caracterización de piezas de lítica correspondientes a los sitios de La Joya, Veracruz y Tamtoc, San Luis Potosí con el fin de ayudar a entender su importancia en la zona en los tiempos en que se erigieron estas dos ciudades, así como poder entender su complejidad política y económica al conocer los materiales como también su procedencia. Las mediciones se realizaron con el difractómetro en su configuración original, sin ser desmontado y con la cubierta puesta, para mostrar además el alcance y factibilidad del uso del equipo y de estas aplicaciones.

7.2.1. La Joya, Veracruz

Este sitio está ubicado en la zona central del estado de Veracruz, en la confluencia de los ríos Jamapa y Cotaxtla, y la mayor parte de los vestigios corresponden al periodo Clásico de la cultura que se desarrolló en esta región, que se estima, tiene antecedentes Olmecas. Fue la capital de un pequeño estado costero del centro de Veracruz, cuya importancia radica en sus cultivos de algodón, centro de su actividad comercial y objeto principal del intercambio con otras regiones. Se estima que el auge de esta producción se dio entre los años 350 y 550 d. C. Se considera que en el centro monumental se ubica una pirámide elaborada de adobe de mayores dimensiones que la pirámide de El Tajín [56].

En una porción de un edificio encontrado en la *Plataforma Este* del sitio, donde se encontró una serie de objetos de lapidaria y cerámica en distintos contextos o etapas constructivas durante las excavaciones arqueológicas. De estos artefactos se analizaron las 14 piezas de piedra verde encontradas, las cuales corresponden a las etapas IIIA, IIIB y IV.

En estas construcciones se puede observar una influencia de la cultura teotihuacana, o algún tipo de relación con ésta, ya que desde la primera etapa constructiva (aproximadamente 350 d. C.) se encuentran elementos alusivos a Teotihuacán.

En la etapa IIIA la construcción tiene elementos que señalan haber tenido un uso como conjunto habitacional para sacerdotes. Se encontraron 5 piezas dispersadas

en la habitación (Fig. 38). Según los análisis de fechamiento por ^{14}C se estima que las piezas pudieron haber sido hechas entre los años 300-400 d. C. [55].



Figura 38. Piezas halladas en la etapa constructiva IIIA, que corresponde a una zona habitacional.

En la etapa IIIB (600 d. C.) [56] el lugar dejó de tener un uso residencial para ser uno de ofrenda. Se encuentra una plataforma escalonada de tres cuerpos y en el relleno, justo por debajo del último piso de cumbre se colocó un entierro primario de un adulto mayor, con las piernas cruzadas en una cazuela grande. Cuatro piezas corresponden a esta etapa, que forman parte de un conjunto de piezas que adornaron al hombre: dos conjuntos de orejeras, un pendiente circular y una cuenta (Fig. 39).



Figura 39. Adornos que acompañaban al hombre enterrado en el relleno de la etapa IIIB.

Las piezas referentes a la etapa IV se encontraron en el relleno que contenía la ofrenda de terminación (Fig. 40). Estaban dispersas en el suelo que conforma el relleno y no como parte de los adornos de los difuntos hallados en los entierros. Se trata de cinco piezas que no se hallan completas, a comparación de las piezas encontradas en los otros contextos.



Figura 40. Fragmentos de piezas que fueron halladas en el relleno de la etapa IV.

Para caracterizar la composición de estas piezas se realizó un análisis por difracción de rayos X, y como técnicas complementarias se aplicaron las técnicas espectroscópicas Raman y FT-IR. En la tabla 2 se muestra los compuestos que pudieron ser identificados por estas técnicas.

Anteriormente se había realizado un estudio para caracterizar esta colección de piezas [45, 46], con el apoyo de técnicas como PIXE, FTIR, ionoluminiscencia, Raman y difracción de rayos X. Los análisis de PIXE e ionoluminiscencia se realizaron en el acelerador Pelletron del Instituto de Física de la UNAM; las medidas de FTIR se realizaron con un espectrómetro Remspec de fibra óptica con lecturas del infrarrojo medio de los 900 a los 1500 cm^{-1} . Las lecturas de Raman se realizaron con el espectrómetro Raman Inspector, de un rango de 200 a 2000 cm^{-1} . Los análisis de difracción se realizaron con un difractómetro Bruker AXS, modelo D8 [55].

Con el fin de ampliar y revisar la información obtenida se aplicó de nuevo la caracterización por XRD con nuestro prototipo y FTIR con el equipo Alpha, además se realizó análisis por espectroscopia Raman. En la tabla 2 podemos ver los minerales identificados por las técnicas de difracción, FTIR y Raman en este estudio.

En la tabla 2 se puede observar que en la pieza 10 hay inconsistencias entre los resultados obtenidos por difracción y espectroscopia Raman y los resultados obtenidos por FTIR.

Tabla 2. Resultados de análisis de difracción, espectroscopia infrarroja y Raman.

No. Pieza	Etapa	Descripción	Identificación XRD	FTIR	Raman
1	IIIA	Cuenta esférica	Jadeíta, Cosmoclор, diópsido	Jadeíta, compuesto desconocido	Fluorescencia
2	IIIA	Cuenta tubular	Jadeíta	Jadeíta	Onfacita
3	IIIA	Pendiente discoidal	Microclina	Amazonita	Fluorescencia
4	IIIA	Cuenta tubular	Jadeíta, diópsido, mordenita	Jadeíta	Fluorescencia
5	IIIA	Cuenta asimétrica	Jadeíta, cinabrio, aegirina	Jadeíta	Cinabrio
6	IIIB	Cuenta asimétrica	Jadeíta, cosmoclор, albita, cuarzo	Jadeíta	Fluorescencia
7a	IIIB	Placa orejera	Diópsido, analcima, cuarzo, cinabrio	Jadeíta	Fluorescencia
7b	IIIB	Orejera	Jadeíta, cancrinita, diópsido, cosmoclор	Jadeíta	Fluorescencia
8a	IIIB	Placa orejera	Diópsido, jadeíta, albita	Jadeíta	Fluorescencia
8b	IIIB	Orejera	Albita, jadeíta	Jadeíta	Jadeíta
9	IIIB	Pendiente circular	Jadeíta	Jadeíta	Cinabrio
10	IV	Orejera	Jadeíta, ortoclase, analbita, mineral desconocido	Jadeíta	Jadeíta + compuesto desconocido
11	IV	Pieza plano-convexa	Cuarzo, albita	Cuarzo, calcedonia, desconocido	Fluorescencia
12	IV	Pieza plano-convexa	Serpentina (lizardita), forsterita	Serpentina	Fluorescencia
13	IV	Pendiente circular	Microclina, gotardita	Amazonita	Fluorescencia
14	IV	Cuenta cuadrada	Tridimita, cinabrio, fase amorfa	Serpentina	Fluorescencia

Las orientaciones preferenciales presentes en las piezas dan lugar a un cambio en las intensidades relativas en el patrón de difracción de los minerales que las componen. Como caso particular se presenta la pieza No. 09, con la cual se identificó jadeíta. En la figura 41 se muestra una comparación entre los patrones de una referencia de jade en polvo y un punto de análisis de la pieza No. 09.

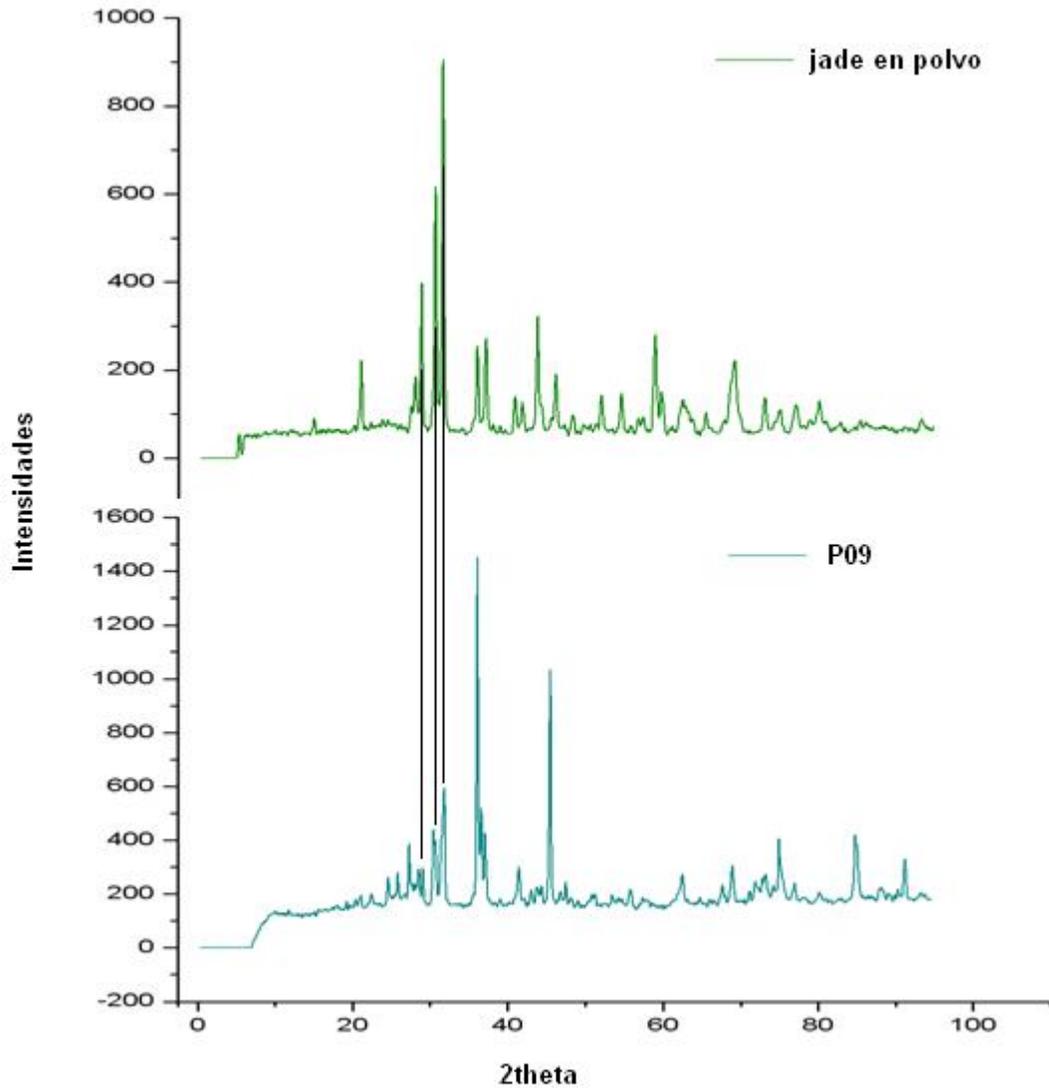


Figura 41. Comparación entre una muestra de referencia de jade en polvo y la pieza 09.

Los análisis de difracción que se realizaron anteriormente [55] sólo pudieron identificar cuatro piezas debido a su forma y tamaño: 2, 3, 9 12. En cambio, con el

análisis realizado con difractómetro Equinox 100 modificaco, se pudo identificar casi la totalidad de las piezas, con excepción de la pieza 14, debido a su irregularidad y sus muy pequeñas dimensiones. La identificación de las piezas se dificulta cuando se tiene sólo una reflexión muy intensa debido a la orientación preferencial, ya que para los programas de identificación de fases para polvos deben tomar en cuenta todas las posibles reflexiones de un material. En la tabla 3 se muestra la comparación entre los dos estudios.

Tabla 3. Comparación de compuestos identificados por XRD y las técnicas complementarias en el estudio anterior y en el actual.

No. Pieza	Análisis anterior [55, 56]	Análisis actual
1	Jadeíta	Jadeíta, cosmoclor
2	Diópsido*	Jadeíta, onfacita
3	Amazonita	Amazonita
4	Serpentina	Jadeíta
5	Jadeíta, albita	Jadeíta
6	Jadeíta, albita	Jadeíta
7a	Jadeíta, albita	Jadeíta, diópsido
7b	Jadeíta, albita	Jadeíta
8a	Jadeíta, albita	Jadeíta, diópsido
8b	Jadeíta, albita	Jadeíta
9	Jadeíta, albita	Jadeíta
10	Serpentina	Jadeíta
11	Serpentina	Cuarzo
12	Antigorita*	Lizardita*
13	Jadeíta	Amazonita
14	Jadeíta	Serpentina

* Diópsido, piroxeno ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$)

Antigorita, serpentina, filosilicato ($(\text{Mg, Fe}^{2+})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), estructura monoclinica

Lizardita, serpentina, filosilicato ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), estructura triclinica

7.2.2. Tamtoc, San Luis Potosí

Se trata de uno de los asentamientos más importantes del noreste mexicano. Ubicado en la región de la huasteca potosina, se desarrolló en las orillas del río Tamuín, aproximadamente a 48 km de la actual Ciudad Valles. El río, además de ser una fuente importante de recursos como alimentos y agua permanente, constituyó el eje que facilitó la interacción e intercambio de mercancías con otras regiones de Mesoamérica [57]. El entorno geográfico de la zona corresponde con un ecosistema de selva baja, y la abundancia de recursos como flora, fauna y agua que favoreció el desarrollo de una civilización, así mismo constituyó como una parte esencial de su cosmogonía. Esto se puede observar en las ofrendas que se encuentran frente a algunas estelas y monumentos relacionados con la fertilidad, y las piedras verdes son una parte importante de estas ofrendas.

La procedencia de la materia prima para los objetos de lapidaria es un punto de estudio importante. La sierra de Tanchipa se considera como el lugar de procedencia de las lajas de arenisca de las que están hechas las estelas y se considera que algunas piedras verdes podrían proceder del Cerro de Murciélagos [58]. Los cuarzos verdes tienen su afloramiento en la Sierra Madre del Sur, que abarca los estados de Puebla, Guerrero, Oaxaca y Chiapas.

Entre 1978 y 1982 se llevó a cabo una investigación y se identificaron 525 asentamientos humanos prehispánicos. Con estos descubrimientos se destacó la importancia de las relaciones entre las sociedades asentadas en la cuenta baja del río Pánuco y gran parte de Mesoamérica desde etapas muy tempranas [57].

En el área de La Noria y Laguna de los Patos se encontró indicios de construcción de un sistema hidráulico que consiste en canales y cajas de agua que permitieron el aprovechamiento, control y distribución adecuada del agua.

El agua forma un punto importante para el desarrollo de esta ciudad, el hecho de que existan construcciones que les permita abastecerse y transportar agua a distintas zonas de la ciudad determina el estado de desarrollo de Tamtoc. Es tanta la importancia que se le da a este recurso que se han encontrado monumentos dedicados al agua, tal es el caso del Monumento 32 o La Sacerdotisa. Al pie de este monumento, en el fondo del depósito de agua se encontró una compleja ofrenda, que

comprende una gran variedad de vasijas de cerámica, figurillas de cerámica, lascas de obsidiana y restos óseos de animales y de cráneos humanos, y cuentas de calcitas de distintos colores. La gran cantidad de calcitas que existe en este lugar da la impresión de representar corrientes de agua [59]. Los materiales de esta ofrenda se identifica cronológicamente de manera relativa en el periodo Formativo tardío (400 a. C.).

También se encontraron cuentas de calcita, piezas de cuarzo y otras piedras verdes como parte del ajuar de personas enterradas en túmulos funerarios [49]. La presencia de piedras verdes en los entierros da cuenta de la complejidad social de estas ciudades y que a partir de cierto momento no sólo fueron objetos para ofrendar a los dioses, también como señales de estatus entre los pobladores.

Se observó que las piezas de calcita corresponden al periodo preclásico (600 a. C.), mientras que las cuentas de piedra verde, identificadas como piedras de cuarzo verde corresponden a los periodos Clásico (100 a 850 d. C) y Posclásico (850 a 1600 d. C) [59].

Los artefactos están clasificados por cuentas: cilíndricas, tubulares y circulares; y por pendientes: circulares, ovalados e irregulares (ver figs. 42, 43 y 44).

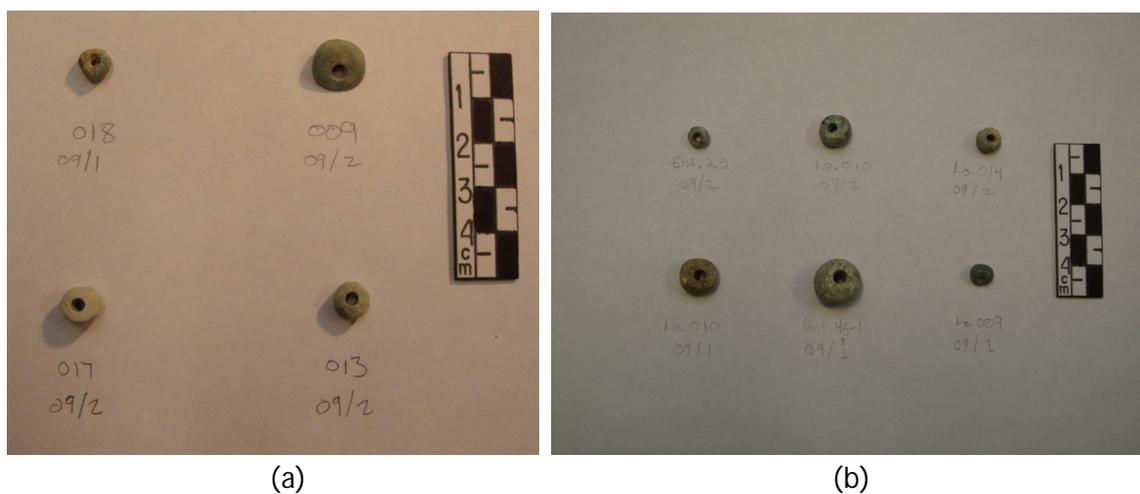


Figura 42. (a) Conjunto de cuentas cilíndricas, (b) conjunto de cuentas de rueda.

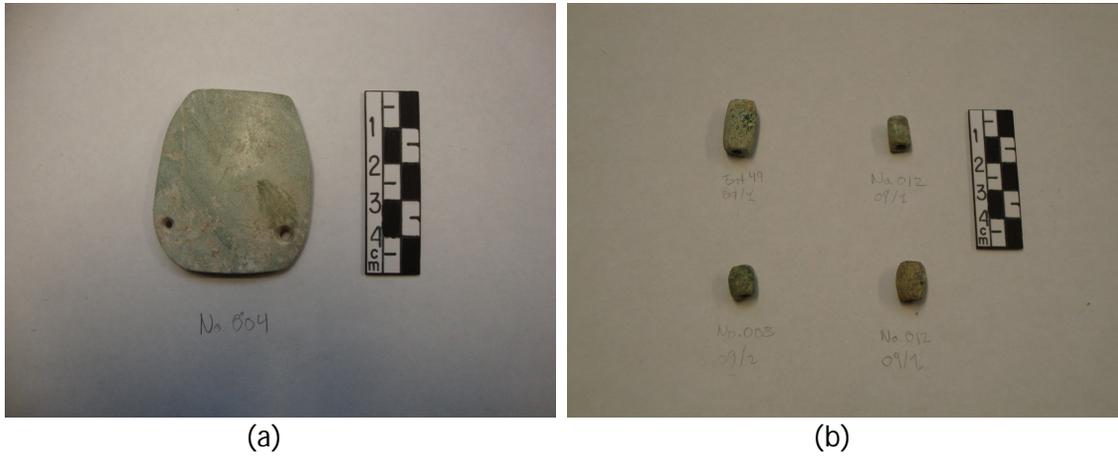


Figura 43. (a) Pendiente rectangular con dos orificios, (b) conjunto de cuentas tubulares y tabulares.

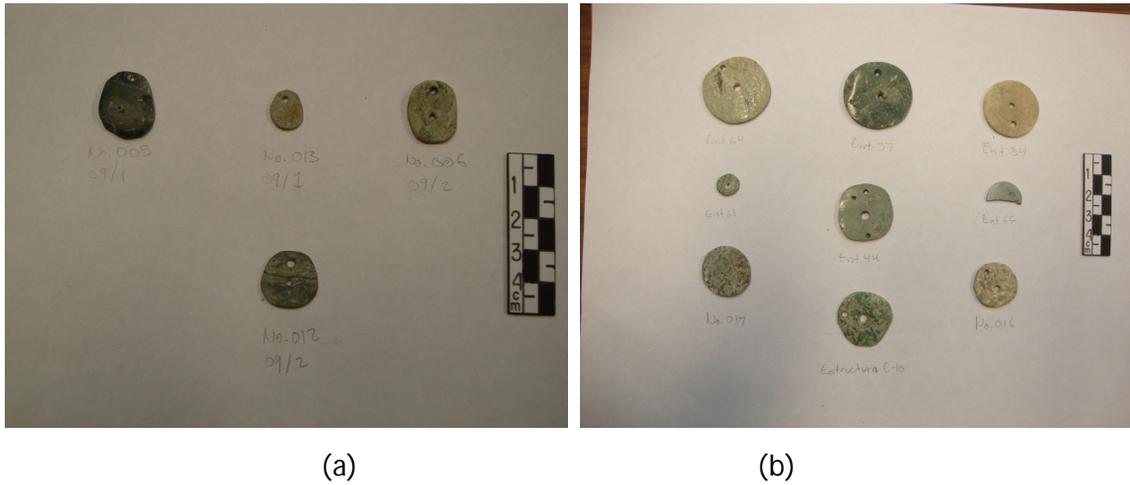


Figura 44. (a) Pendientes ovalados e irregulares, (b) pendientes circulares.

Se analizaron 12 piezas de calcita y 27 cuentas y pendientes de piedra verde, a los cuales la mayoría fueron identificados como cuarzo. Se encontraron algunas cuentas y pendientes que tienen contienen minerales que forman parte de la mezcla del jade proveniente de la región maya.

Tabla 4. Resultados de análisis de difracción, espectroscopia infrarroja y Raman de piedras verdes de Tamtoc. Lote de excavación 2009-1.

2009-1	No. Pieza	Descripción	XRD	FTIR	Raman
	5	Pendiente con orificio	Cuarzo, albita, diópsido	Cuarzo, albita	Cuarzo
	8	Cuenta tubular	Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo
	9	Cuenta rueda	-----	Jadeíta	Jadeíta
	10	Cuenta tabular	Cuarzo, magnesita	Cuarzo	Fluorescencia
	11	Cuenta tubular	Albita, cuarzo	Cuarzo	Calcita, fluorescencia
	12	Cuenta tubular	Jadeíta, anortita	Jadeíta	Jadeíta
	13	Pendiente oval	Cuarzo, anortita, calcita	Serpentina	Fluorescencia
	16	Pendiente jaspeado	Cuarzo, cosmoclor, diópsido	Jadeíta	Jadeíta
	17	Pendiente circular jaspeado	Cuarzo, calcita	Cuarzo	Calcita, fluorescencia
	18	Cuenta rueda	Cuarzo, calcita	Cuarzo	Cuarzo
Ent 34		Pendiente circular	Calcita	Cuarzo, calcita	Calcita
Ent 37		Pendiente circular verde oscuro	Cuarzo, calcita, jadeíta	Cuarzo, calcita	Cuarzo, jadeíta
Ent 44		Pendiente circular	Cuarzo, nefelina, mineral desconocido	Cuarzo, serpentina	Cuarzo
Ent 46-1		Cuenta rueda	Cuarzo, forsterita	Cuarzo	Cuarzo
Ent 49		Cuenta tabular	Cuarzo, albita, ilimanita	Cuarzo	Cuarzo + desconocido
Ent 61		Placa circular	Cuarzo, vesuvianita	—	—
Ent 64		Placa circular	Magnesita, cuarzo	Cuarzo, calcita	Cuarzo
Ent 65		Placa circular fragmentada	Jadeíta, cosmoclor, cuarzo	Jadeíta	Fluorescencia

Nota: Composición mineral para cada pieza

Tabla 5. Resultados de análisis de difracción, espectroscopia infrarroja y Raman de piedras verdes de Tamtoc del lote de excavación 2009-2.

2009-2	No. Pieza	Descripción	XRD	FTIR	Raman
	C-10		Cuarzo	-----	Cuarzo
	4	Pendiente rectangular	Cuarzo, albita	Cuarzo	Fluorescencia
	6	Pendiente oval	Cuarzo, dolomita, jadeíta	Cuarzo, calcita	Smithsonita
	9	Cuenta rueda	Cuarzo, augita, albita	Desconocido	Fluorescencia
	10	Cuenta rueda	Serpentina	Serpentina	Fluorescencia
	12	Pendiente placa oval	Diópsido, cuarzo, dolomita	Serpentina	Fluorescencia
	13	Cuenta cilíndrica	Cloritoide	Serpentina	Fluorescencia
	14	Cuenta rueda	Serpentina	Cuarzo, serpentina	Cuarzo
	17	Cuenta cilíndrica	Serpentina	Serpentina	Fluorescencia
	Ent 25	Cuenta rueda	Serpentina	Serpentina	Fluorescencia

Nota: Composición mineral para cada pieza.

Debido a sus dimensiones y la curvatura de su superficie, no fue posible hacer una identificación por difracción a la pieza No. 009 del lote 2009-I, sin embargo, por medio de las técnicas de FTIR y Raman fue posible detectar jadeíta. En general, las tres técnicas son complementarias en los análisis, ya que en algunos casos una técnica puede identificar algún compuesto que las otras no. La XRD fue capaz de identificar más compuestos minerales que las otras en la mayoría de los casos, aunque hubo casos concretos en los que el FTIR pudo identificar algún compuesto que con XRD no se logró. Algunos de los resultados no coincidieron entre las tres técnicas, tales fueron los casos de las piezas No. 013 de 2009-I y No. 12 y 13 de 2009-II. Llama la atención que con espectroscopia Raman se encontró smithsonita (composición) en la pieza No. 006 de 2009-II.

Anteriormente se había considerado que los artefactos de piedra verde en Tamtoc podría encontrarse en su mayoría cuarzos, sin embargo, la presencia de jadeíta y serpentinas no se había tomado en cuenta, quizás por su ubicación geográfica y porque aparentemente la civilización instalada en esa zona no tuvo tanta influencia

en otras regiones como en el caso de los mayas, mexicas y teotihuacanos. Comparando con los estudios que se realizaron anteriormente, se puede observar que algunas piezas que se consideraron de cuarzo verde, resultaron tener jadeíta o serpentina (ver tabla 6).

Tabla 6. Comparación de los análisis hechos en este proyecto con los anteriores.

Descripción	Número	Entierro	Análisis anterior [49]	Análisis actual
Cuenta rueda	009- 09/2	35		Cuarzo
Cuenta tubular	008- 09/1	8	Cuarzo	Cuarzo
Pendiente rectangular	004-09/2	8	Cuarzo	Cuarzo
Cuenta rueda	Ent. 25	25	Cuarzo	Serpentina
Pendiente circular	Ent. 34	34	Piedra verde olivo	Calcita
Cuenta cilíndrica	017-09/2	38	Cuarzo	Serpentina
Cuenta rueda	010-09/2	33	Piedra verde mate	Serpentina
Cuenta oval	006-09/2	9-1	Cuarzo	Cuarzo, calcita, jadeíta, dolomita, smithsonita
Placa oval	012-09/2	Sección 9	Cuarzo	Cuarzo, diópsido, dolomita, serpentina
Cuenta cilíndrica	013-09/2	28	Cuarzo	Serpentina
Pendiente	005-09/1	8	Cuarzo	Cuarzo
Pendiente circular	017-09/1	13	Cuarzo	Cuarzo, albita, calcita
Pendiente jaspeado	016-09/1	9-21	Cuarzo	Jade
Cuenta tubular	011-09/1	12	Cuarzo	Cuarzo
Cuenta rueda	018-09/1	24	Cuarzo	Cuarzo
Cuenta rueda	009-09/1	15	Cuarzo	Jadeíta
Cuenta tubular	Ent. 14	14	Cuarzo	Jadeíta
Pendiente	Ent. 37	37	Cuarzo	Jadeíta
Placa	Ent. 65	65	Piedra verde mate	Jadeíta, cosmochlor

7.2.2.1 Calcitas

Para el análisis de difracción se analizaron 11 cuentas de calcita (Figs. 45 y 46).



Figura 45. Cuentas de calcita correspondientes a la bolsa 1, clave 2814.



Figura 46. Cuentas de calcita correspondientes a la bolsa 3.

Anteriormente se había realizado análisis de XRF y Raman sobre estas piezas. Los análisis de fluorescencia fueron con el dispositivo SANDRA (Sistema de Análisis de Rayos X). En algunos puntos no sólo se identificaron el calcio y el estroncio, elementos que se detectan en la calcita, también se encontró hierro. Tomando en cuenta lo anterior, se debe considerar que en los análisis de difracción se pueden encontrar otros compuestos. Los compuestos que pudieron identificarse por análisis de difracción son los siguientes (tabla 7):

Tabla 7. Resultados de análisis de Difracción de Rayos-X de las calcitas encontradas en Tamtoc.

Catálogo	No. cuenta	Compuestos	Orientación Preferencial
2814	2	Nefelina, calcita, dolomita, labradorita, fluorita	[202], [104], [104], [-2 0 2], [220]
2814	3	Calcita	[202], [104]
Bolsa 2	1	Calcita	[116], [104]
Bolsa 3	1	Calcita	[110], [122], [120]
Bolsa 3	2	Dolomita	[104], [021], [202]
Bolsa 3	3	Calcita	[104]
Bolsa 3	4	Nefelina	
Bolsa 3	5	Calcita	[104] [202]
Bolsa 3	6	Calcita, dolomita, dióxido	

7.3. Pigmentos

A través del conocimiento de la composición de los pigmentos se puede responder distintas preguntas que se abordan en el estudio de una pintura: paleta empleada por el pintor, época en que se realizó y procedencia de los pigmentos, así como su estado de intervención y conservación.

La estructura general de una pintura del periodo Colonial consiste en: soporte, base de preparación, imprimatura y capa o capas pictóricas. En el caso de una tabla, el soporte es el módulo de madera. La base de preparación sirve para eliminar las rugosidades del soporte y la imprimatura sirve de fondo para las capas pictóricas.

Los pigmentos hallados en la cerámica y en los murales prehispánicos también nos pueden dar información sobre los contactos que existe entre las culturas, las técnicas de manufactura y pictóricas empleadas. El azul maya es uno de los pigmentos más importantes en las culturas mesoamericanas. Por medio de la espectroscopía Raman es posible identificar el índigo, pero no la arcilla empleada para su fijación y conservación: la atapulgita o paligorskita. Otros pigmentos importantes en el estudio de los objetos arqueológicos son el cinabrio y la hematita, ambos de color rojo y con un valor distinto en las culturas mesoamericanas.

7.3.1 Tabla de referencias de pigmentos del siglo XVI

Antes de realizar un estudio sobre la tabla se analizaron muestras en polvo de las referencias de los pigmentos para tener un patrón de difracción de sus componentes sin incluir el aglutinante o señales de la imprimatura.

Después se realizan los análisis sobre la tabla con el sistema adaptado a superficies grandes. Para regular la posición de la tabla se coloca sobre una mesa niveladora (Fig. 47). Se fija la zona de análisis por la convergencia de los láseres.

TABLA DE REFERENCIAS:

La elaboración de esta tabla forma parte de un proyecto interdisciplinario UNAM PAPIIT IN402007, llevado a cabo por el Laboratorio de Diagnóstico de Obras de Arte y el Instituto de Física con el nombre de: "Estudio científico de patrones de referencia de materiales y técnicas de ejecución de la pintura Novohispana". Las técnicas y la elaboración de estas tablas están basadas en documentos como tratados de arte europeo, contratos, ordenanzas, entre otros [60].

La tabla tiene una base de preparación de yeso y una imprimatura rosa de blanco de plomo con alizarina. Sobre la imprimatura están pintados 25 cuadros con distintos pigmentos (ver Fig. 48 y tabla 8).

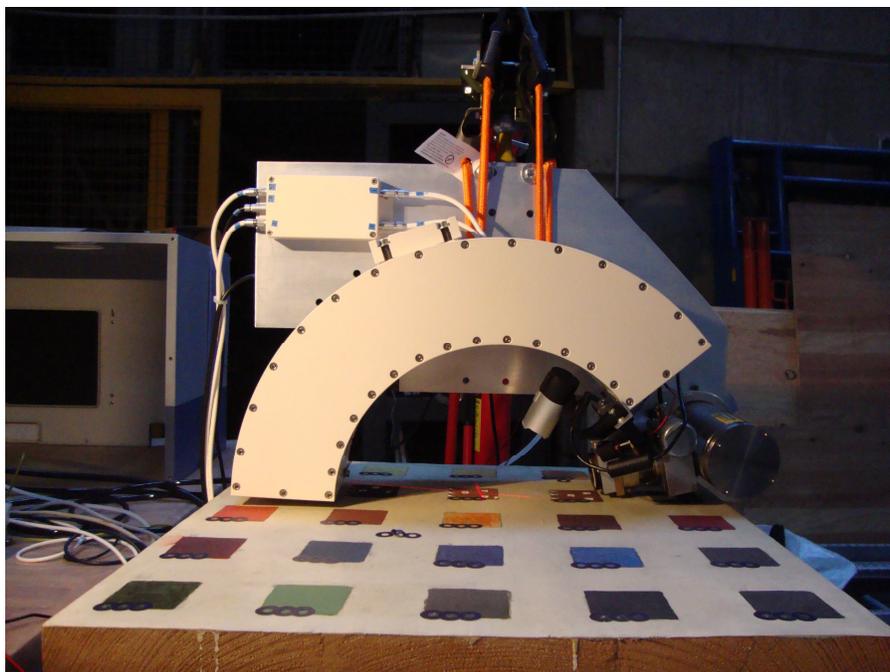


Figura 47. Montaje del sistema para el análisis de la tabla con referencias de pigmentos usados en los siglos XVI-XVII en la Nueva España.

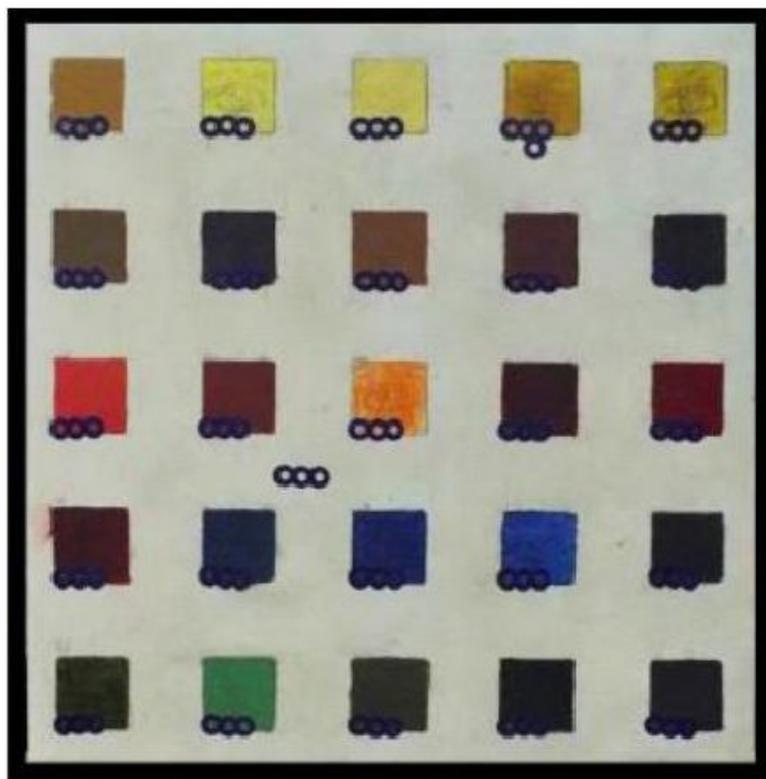


Figura 48. Vista superior de la tabla.

Tabla 8. Tabla de pigmentos del siglo XVI usados en la Nueva España.

Ocre Kremer Fawn Ochre 40241	Oropimente Molido en el LDOA	Amarillo de plomo estaño tipo II Kremer 10120	Ancorca Senelier Reseda luteola, sp.	Ancorca Zecchi Reseda luteola, sp.
Tierra de sombra natural Kremer 40241	Sombra tostada De Chipre Kremer 40720	Siena Dark Ochre Kremer 40310	Siena tostada Kremer 40430	Espalto o chapopote Sennelier
Cinabrio Molido LDOA de piedra mexicana	Almagre Molido en LDOA de piedra mexicana	Azarcón o minio De Kremer	Cochinilla de Tlapanochetzli	Alizarina Zecchi
Laca rubia Zecchi	Azurita Zecchi	Esmalte Kremer 10010	Lapislazulli Molido en LDOA de piedra de Mineralia	Índigo Santiago Kremer
Resinato de cobre Preparado en LDOA con un poco de blanco de plomo y negro de Vid de kremer	Malaquita molido en LDOA de piedra africana Mineralia	Tierra verde Kremer 40810	Negro de huesos Negro de huesos de Kremer 47150	Negro de humo Negro de vid de Kremer 47010

Los pigmentos basados en tierras produjeron señales de fluorescencia en los patrones de difracción debido a la presencia de hierro. La comparación entre los pigmentos sobre tabla y los pigmentos en polvo se pueden observar en las siguientes imágenes (ver Figs. 49(a), 49(b), 49(c), 49(d), 49(e)). El esmalte también generó fluorescencia debido al cobalto en su composición. Cabe destacar que no se tiene una referencia en polvo del resinato de cobre, razón por la cual no se colocó imagen de su patrón de difracción.

El blanco de plomo, el cinabrio, la azurita y la malaquita fueron identificables con el dispositivo desarrollado. El lapislázuli es una mezcla de lazurita, wollastonita, calcita y piritita, entre otros compuestos. La wollastonita fue la fase principal y la lazurita es difícil de identificar.

Los pigmentos orgánicos tienen fases amorfas, las cuales se identifican por el ancho de los picos, cuyos máximos se encuentran entre los 15 y los 21° 2theta, por lo tanto, no podrán identificarse en el patrón de difracción de la configuración para grandes superficies. La alizarina, definida como orgánico tiene bario en su composición.

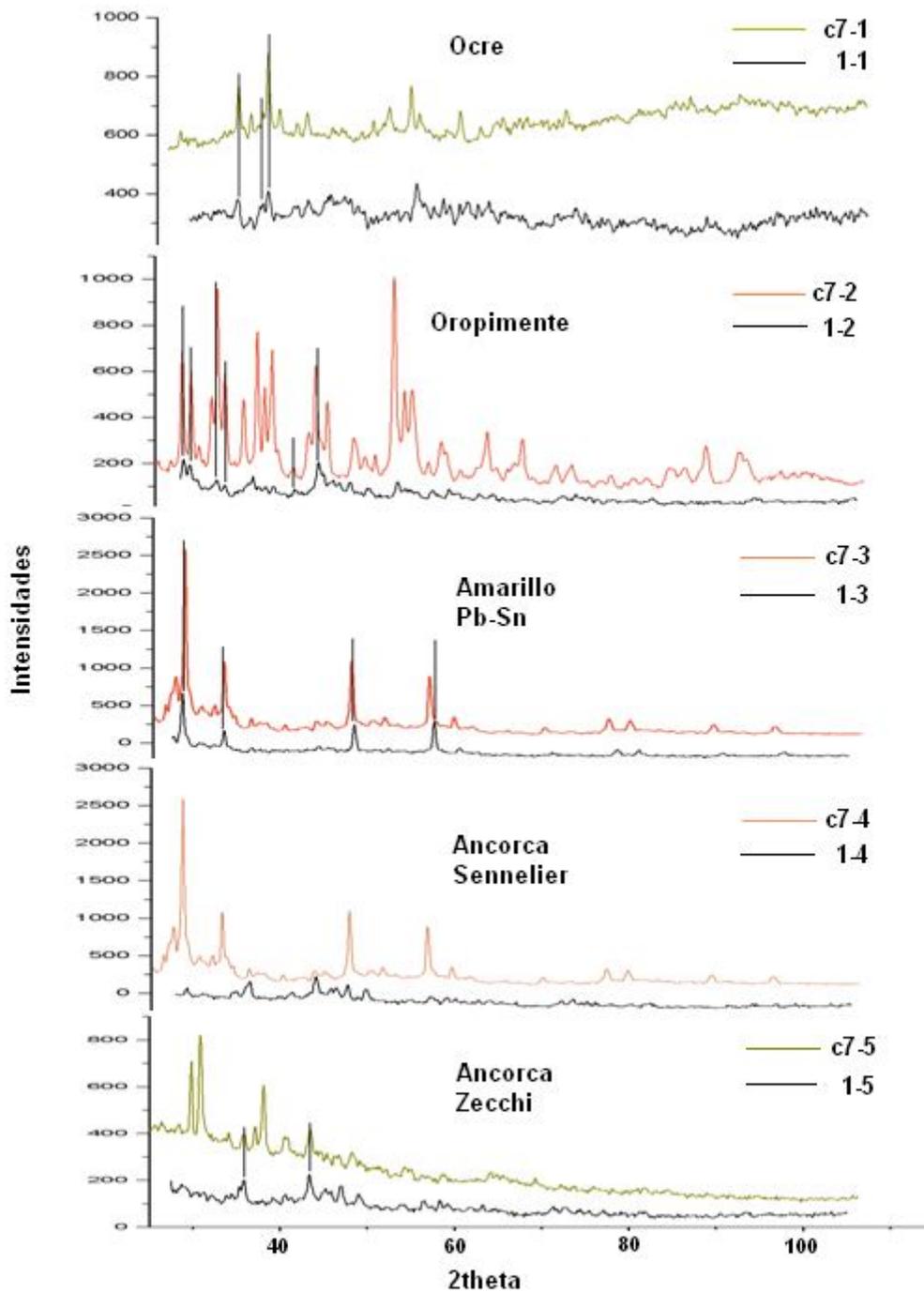


Figura 49 (a). Comparación entre pigmentos amarillos en polvo y sobre tabla.

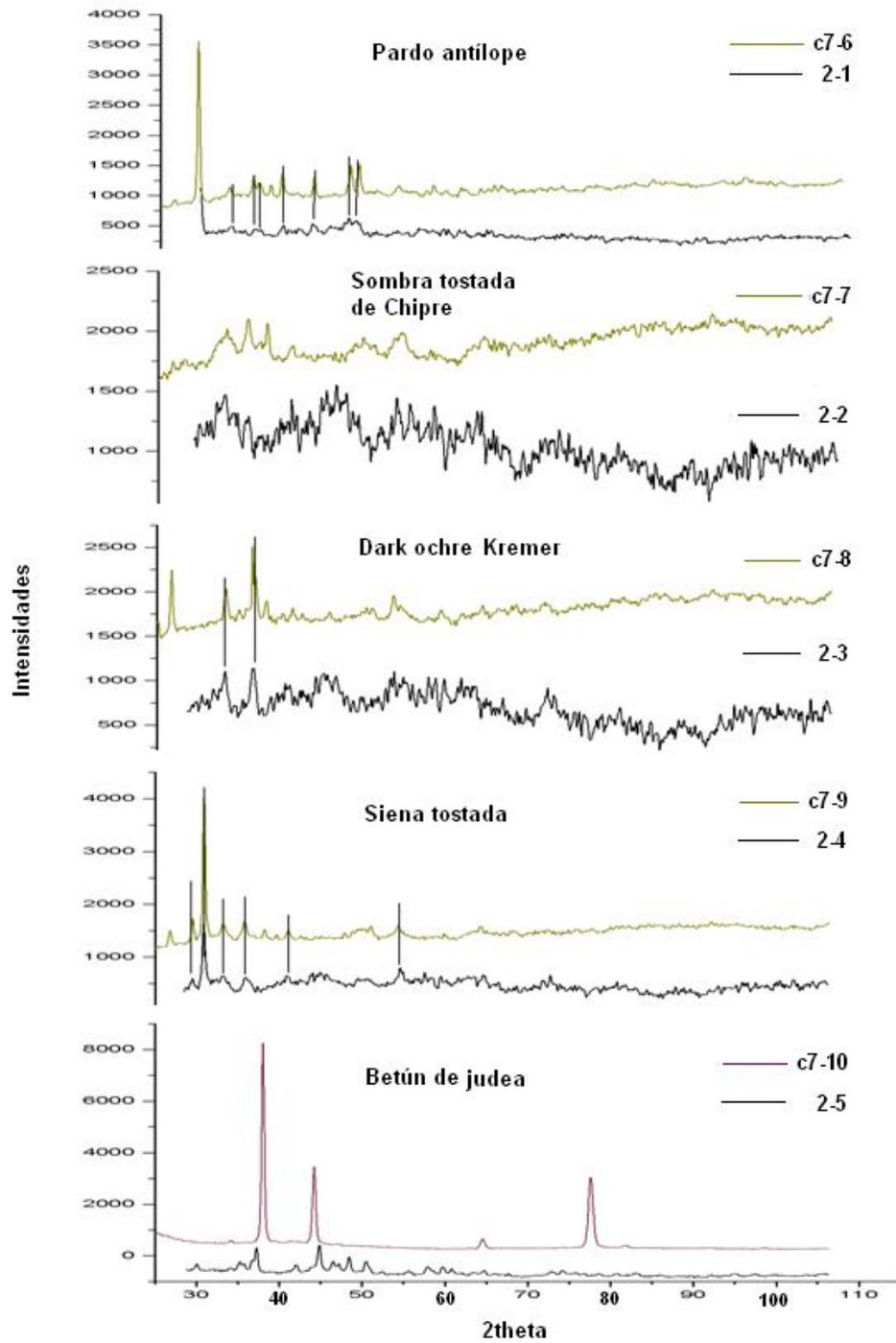


Figura 49 (b). Comparación de pigmentos ocres y marrones, en polvo y sobre tabla.

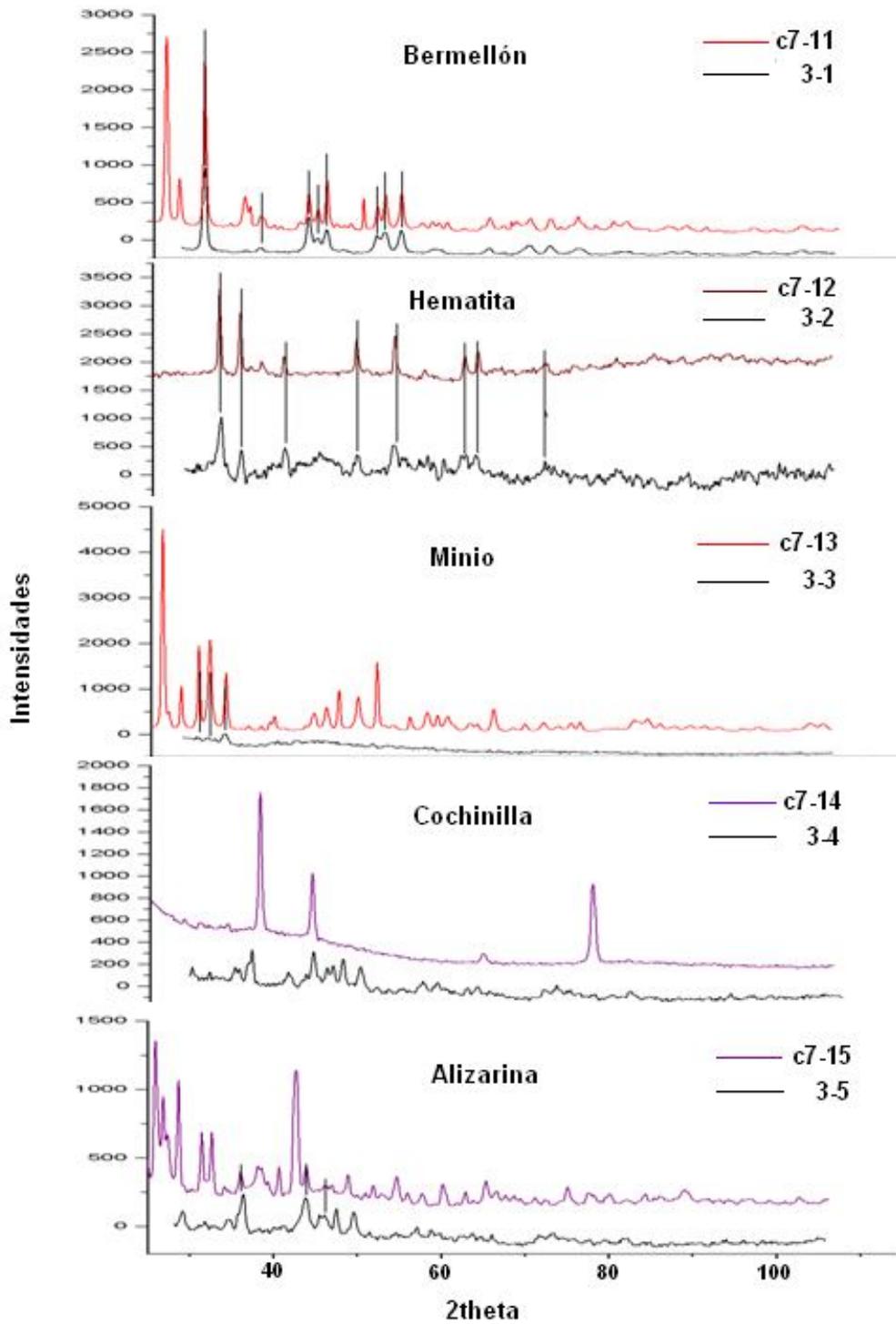


Figura 49 (c). Comparación entre pigmentos rojos en polvo y sobre tabla.

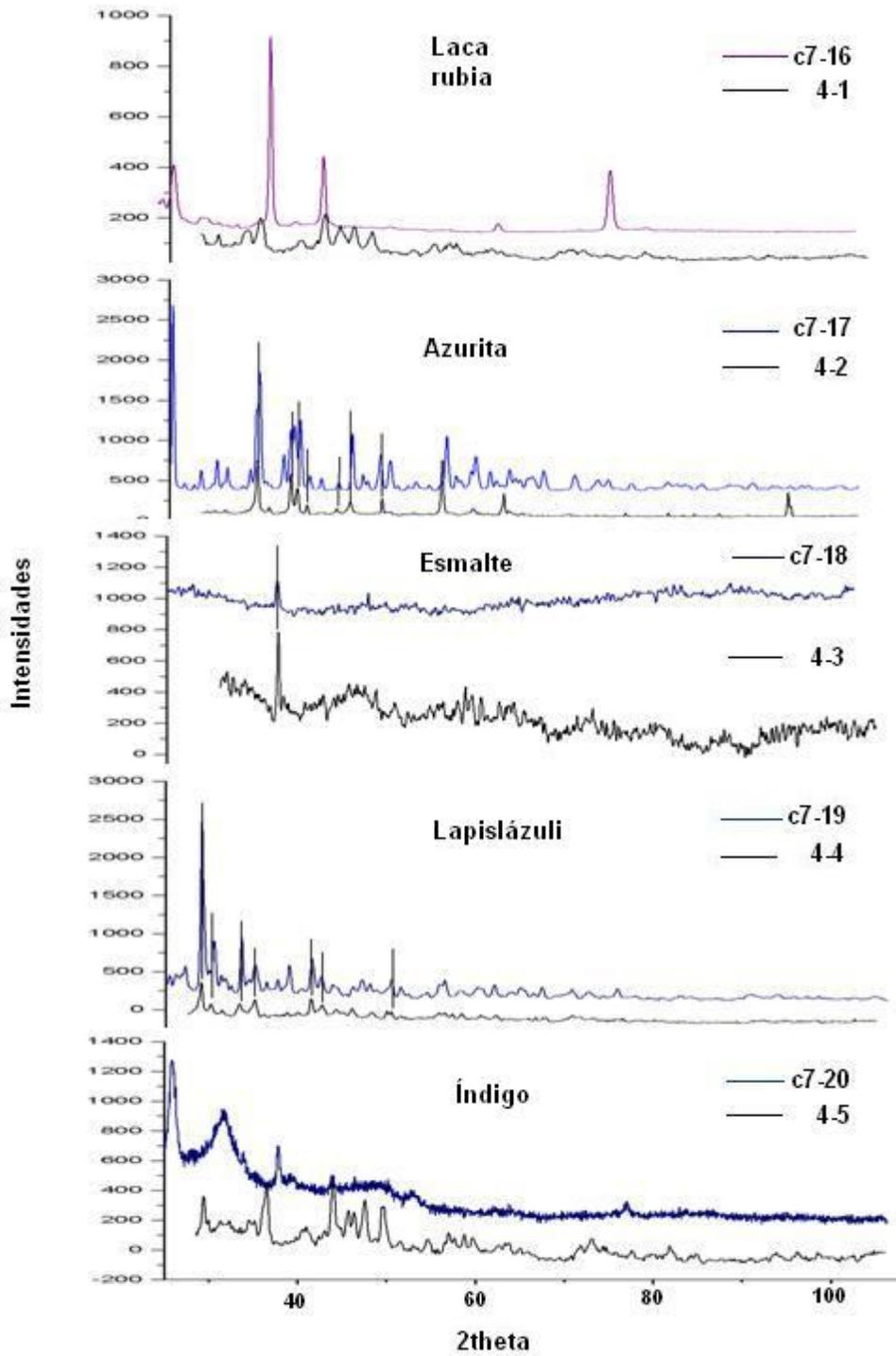


Figura 49 (d). Comparación entre pigmentos azules en polvo y sobre tabla.

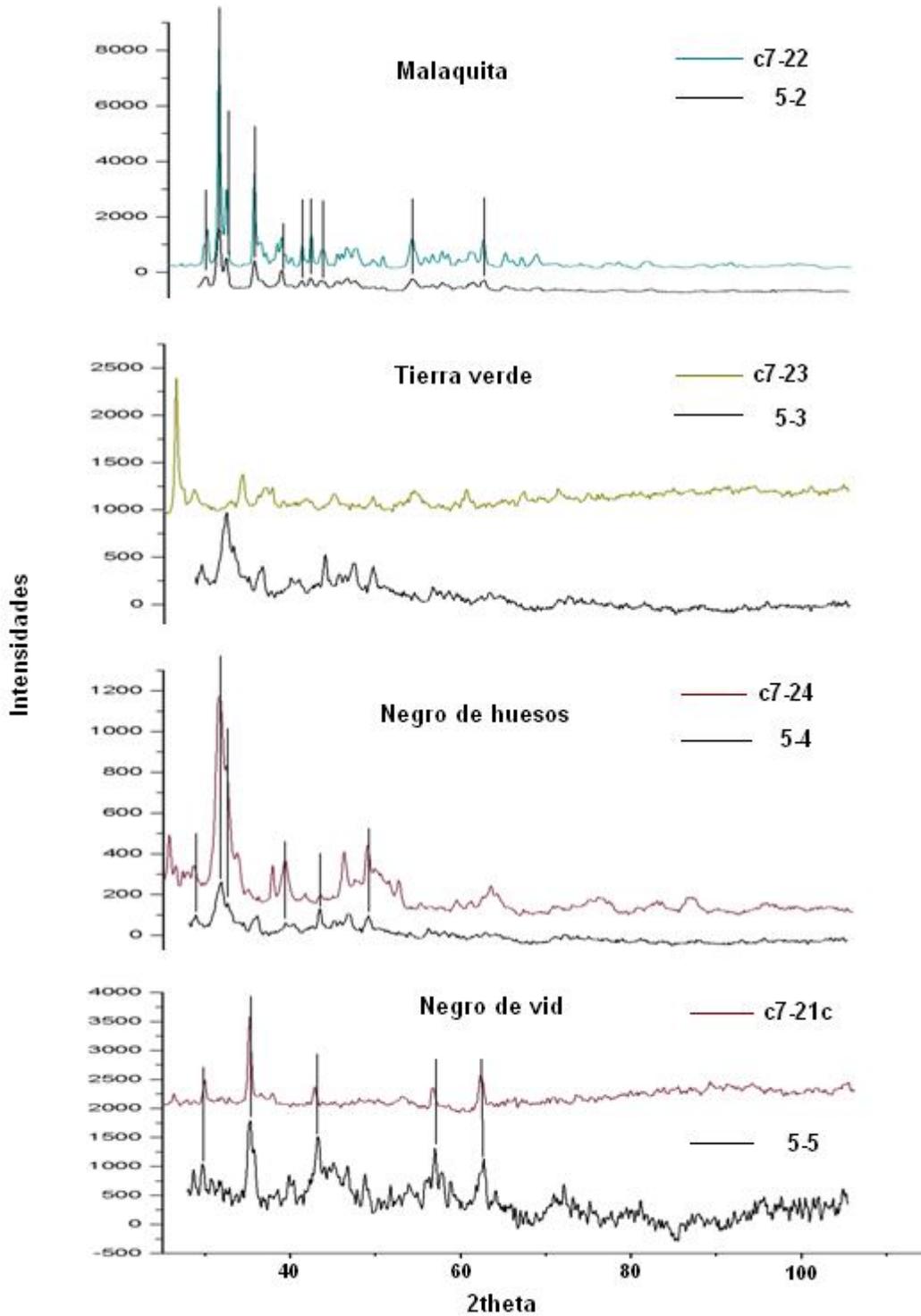


Figura 49 (e). Comparación de pigmentos verdes y negros en polvo con pigmentos sobre tabla.

8. Discusión

8.1 Consideraciones sobre la calibración del equipo

El área de análisis varía dependiendo de la inclinación de la muestra, esto también afecta el ancho de los picos y su intensidad. La resolución de los picos dependen de la inclinación de la muestra: $L = t \sin(2\theta - \Omega) / \sin(\Omega)$, L es el ancho del pico y t es el ancho del haz incidente [21].

Para observar los cambios de intensidad y resolución con relación al ángulo se realizaron análisis con la referencia NIST 640c a distintos ángulos (ver tabla 9). Se trabajó con las condiciones de 36 kV, 0.8 mA y 600 segundos.

Tabla 9. Relación de intensidades y resolución con la inclinación de la muestra respecto a la horizontal.

Inclinación de la muestra	FWHM	Intensidad del pico principal
0°	0.4749	2774.4
5°	0.2968	3167.5
6°	0.2968	3435.8
8°	0.2968	2891.8
10°	0.2374	2305.1

La inclinación para tener una mejor relación entre intensidad y resolución es de 6°. Cabe destacar que la inclinación de esta muestra es para la geometría con la cual el tubo tiene una inclinación de 6° y parte del detector se encuentra por debajo del plano de análisis.

La calibración permite colocar el cero y las señales de una referencia en una recta, dando lugar a una transformación lineal de la posición de los rayos captados en el detector con los ángulos. Tratándose de polvos, a la hora de calibrar, no hay cambios considerables en la posición de los picos a los distintos ángulos. Ésta depende de la posición de la muestra respecto al centro del goniómetro: si se coloca por debajo del plano la desviación se dará a la izquierda del difractograma; si se coloca por encima, se desviará a la derecha. La excentricidad es la desviación de las reflexiones en la difracción de rayos X y está dada por: $\Delta 2\theta = -180 \cdot s \cdot \sin(2\theta) / (\pi R \sin(\Omega))$. R es el radio del goniómetro, Ω es el ángulo entre la muestra y el haz incidente, y s es la altura de la excentricidad.

Las intensidades también varían conforme el voltaje y la corriente aplicados al tubo de rayos X. En cuestión de intensidad de picos las condiciones óptimas son de 40 kV y 0.8 mA, aunque no hay una diferencia considerable en las intensidades entre 40 kV y 36 kV (ver tabla 10).

Tabla 10. Relación de los diferentes voltajes, con una corriente de 0.4 mA y tiempo de adquisición de 120s.

Voltaje [kV]	Corriente [mA]	Intensidad	FWHM [2θ]
20	0.4	665.9	0.1808
25	0.4	1226.8	0.2411
30	0.4	1677.2	0.2411
35	0.4	2079.4	0.2411
40	0.4	2756.2	0.2411
40	0.6	3715.7	0.2411
40	0.8	4678.7	0.2411

En el caso de la variación del tamaño del haz, las intensidades de las señales cambian, entre los 2 mm y los 5 mm hay un cambio considerable, un incremento de un poco más del doble (tabla 11).

Tabla 11. Relación de longitud del haz con la intensidad de la reflexión principal.

Longitud [mm]	Intensidad	FWHM [2θ]
1	273	0.2374
2	1097,1	0.2374
5	2508,8	0.2374
7	2900,6	0.2968
9	3112,1	0.2968

36 kV y 0.8 mA, tiempo de adquisición 300s, 6° de inclinación.

Es importante señalar que no se encontraron reflexiones secundarias u otras reflexiones en el difractograma de la referencia y que al cerrar completamente el colimador no hay señales en el detector, por lo tanto el colimador no afecta en la caracterización de los materiales más que en la intensidad de los picos. Cabe destacar que con la variación de la longitud del haz, las intensidades varían de manera logarítmica, como se puede observar en la gráfica que se muestra en la figura 50.

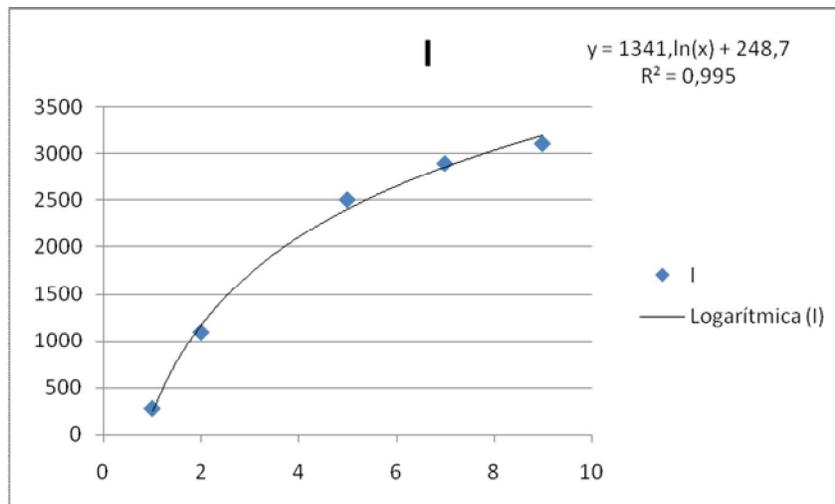


Figura 50. Relación de intensidades con la longitud del haz.

En el caso de que uno desee realizar un análisis con un haz de 2 mm tendrá que incrementar el tiempo de adquisición aproximadamente 3 veces al estimado con el haz completo.

8.2. Seguridad

Para poder colocar las muestras y mantener encendido el tubo de rayos X, los rayos producidos están confinados al interior de éste y dispone de un obturador el cual puede ser controlado desde la computadora y se abre cuando se realizan los análisis sobre la muestra. En la configuración original del equipo de difracción se tiene una cubierta de acero con un grosor de 3 mm aproximadamente y una puerta con un mecanismo que controla el funcionamiento del tubo como protocolo de seguridad.

Se realizaron mediciones de niveles de radiación para la nueva configuración, de las cuales se concluye que a partir de 30 cm de distancia disminuye la radiación rápidamente y a un metro los niveles de radiación ambiental de fondo son suficientemente bajos para la seguridad de las personas que se encuentren en el lugar donde se realicen los estudios. En la figura 51 se muestra las zonas de mayor riesgo mientras el tubo está irradiando.

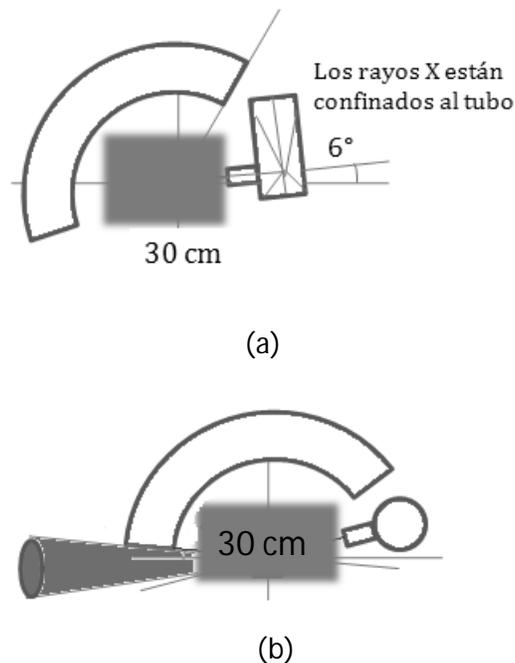


Figura 51. (a) Configuración original: la zona sombreada es la zona de mayor peligro cuando el obturador del tubo está abierto; (b) Configuración para superficies grandes: las zonas sombreadas son las de mayor riesgo.

Para la configuración de grandes superficies lo recomendable es estar fuera del plano en el cual están colocados el haz y el detector de rayos X, en la dirección del detector.

8.3. Comparación con los otros equipos existentes

Los equipos que actualmente realizan estudios sobre patrimonio cultural operan con una potencia igual o menor a 30 W. Los dispositivos LANDIS y Duetto trabajan con una potencia de 10 W y PT-APXRD, con una potencia de 9 W. El difractómetro que usamos para desarrollar el sistema de análisis de Difracción y Fluorescencia tiene una potencia máxima de 50 W y operamos con una potencia de 28.8 W en la mayoría de los casos (ver tabla 12).

Los equipos Duetto y PT-APXRD son los más ligeros, el primero pesa aproximadamente 19 kg y el segundo 11.5 kg. El peso de la cabeza de detección de nuestro equipo es de aproximadamente 15 kg: el detector curvo tiene un peso de 7 kg aproximadamente, mientras que el tubo tiene un peso de aproximadamente 2 kg. La platina, el detector de silicio y otros elementos del equipo aportarían otros 3 kg aproximadamente.

Debido al peso de la cabeza de detección, como soporte provisional se tiene una pluma hidráulica para camionetas (peso máximo 500 kg), la cual pesa alrededor de 48 kg. Este soporte agrega un peso mucho mayor al sistema. El equipo original pesa aproximadamente 80 kg, con el tubo del gas, la fuente de voltaje, el control de la electrónica y la cubierta de acero.

La resolución es similar a los equipos Duetto y PT-APXRD (0.2° - 0.3° FWHM en DRX y 250 eV en FRX).

Cabe señalar que con el equipo desarrollado se puede seguir analizando muestras en polvo con ambas configuraciones.

Tabla 12. Comparación de algunos dispositivos desarrollados en el mundo con el desarrollado en este trabajo.

Nombre	Duetto	PT-APXRD	Prototipo
Desarrollador	InXitu	Techno-X	Instituto de Física, UNAM
Tubo de rayos X	Co, Cu	Cu	Cu
Potencia máxima	10 W	9 W	50 W
Detector XRF	CCD	Si-PIN	Si-PIN
FWHM XRF [eV]	250-300	200	250
Detector XRD	CCD	Si-PIN	CPS 180
FWHM XRD [2θ]	0.25°	0.2° -0.3°	0.2968°
Intervalo 2θ	20° -55°	0° -90°	0 -110° y 25 -140°
Tamaño del haz	0.5 x 0.8 mm	2 mm Φ	0.1 x 0.9 mm
Peso	Cabeza de detección : 7 kg	11.5 kg	Cabeza de detección: ~15 kg

8.4. Sobre la nueva geometría

Considerando que el equipo se está desarrollando principalmente para la caracterización de minerales, en particular piedras verdes, en las cuales se encuentran muchos aluminosilicatos, la fuente de cobre resulta útil. En el caso de los pigmentos, los elementos pesados más característicos son arsénico, plomo, estaño, el equipo de difracción es capaz de identificar claramente los pigmentos que involucran a estos elementos.

El detector curvo posee una extensión de 120°. Con la nueva disposición puede dar una lectura desde 25° 2theta a 140° 2theta. Habrá dificultades para los materiales cuyas primeras reflexiones se encuentren a ángulos menores a 25° 2theta, como es en el caso de algunos pigmentos. La mitad de las referencias de pigmentos empleados en

la época colonial, obtenidas del Laboratorio de Diagnóstico de Obras de Arte (LDOA) del Instituto de Investigaciones Estéticas, tienen sus picos principales en 2θ menores a 25° (ver tabla 20, Apéndices), por lo que se tendrán que detectar las reflexiones de menor intensidad. Estas muestras están divididas por épocas: de los siglos XVI y XVII, y de los siglos XVIII y XIX.

En los siglos XVI-XVII abundan los pigmentos de origen orgánico y las tierras. Los compuestos orgánicos se identifican a bajos ángulos, y las fases amorfas tienen sus máximos alrededor de los 20° 2θ , por lo tanto, estas señales no podrán observarse. Cabe señalar que la concentración de los materiales orgánicos ya es tan pequeña, que aún con otros equipos es difícil su análisis sin la toma de muestras. En el caso de las tierras, debido a la presencia del hierro en su composición provocará un aumento en el fondo del difractograma debido a la fluorescencia, esto llega a dificultar la identificación de las fases.

Aparte de los compuestos orgánicos y fases amorfas, existen algunos pigmentos con reflexiones principales menores a 25° 2θ , tales como el blanco de plomo, rejalgam y oropimente, debido a que sus reflexiones principales se encuentran por debajo de los 25° y los rayos característicos son más energéticos que la $K\alpha$ del cobre. En este caso se tendrán que buscar las reflexiones a mayor ángulo y menor intensidad.

Los minerales que forman parte del grupo de filosilicatos también tendrán una cierta dificultad para su lectura, ya que sus reflexiones principales se encuentran alrededor de los 10° 2θ .

Para el análisis con esta geometría sería conveniente contar con tubos de rayos X de mayor longitud de onda que la del cobre (1.54 \AA), por ejemplo tubos con ánodos de cromo (2.2897 \AA) o de titanio (2.7522 \AA); con el fin de generar reflexiones a mayores ángulos 2θ .

8.4.1 Calibración en la nueva geometría

Debido al cambio en la inclinación del tubo y del detector, con esta geometría no es posible asignar el cero en el nuevo difractograma, así que es necesario tomar la referencia y calibrar sobre los picos de ésta.

La intensidad del haz cambia con la nueva orientación del tubo. Tomando en cuenta el espectro de la referencia que empleamos para la calibración, en la primera reflexión ubicada en el 28.47 2theta existe una disminución considerable. La razón que existe entre la intensidad de la nueva configuración y de la anterior es de aproximadamente: 0.045.

Tabla 13. Condiciones de trabajo: 36 kV, 0.8 mA y 300s.

2theta	Inclinación	Distancia (cm)	I	FWHM
28.56	6°	6	3435.8	0.2668
28.39	6°	11.4	153.4	0.1791
28.45	12.5°	11.4	387.9	0.2985

La proporción en las intensidades es mucho menor a la estimada por la atenuación del aire. A los 6 cm hay una absorción del 6.89 % y a los 11.4, de 12.69%. Mientras que esperamos que se reduzca en un 93.77%, las intensidades se redujeron en un 4.46% para la inclinación de 6° y en un 11.29% para 12.5°. Debido a esto, quizás la atenuación se deba a la óptica de los rayos X, la orientación de los rayos o su enfoque. La información del fabricante indica que la distancia focal óptima del tubo es de 6 cm, correspondiente a la configuración original. Inclinar más el tubo incrementaría la intensidad y podría acercarse más a la muestra, pero las lecturas iniciarían a ángulos mayores a 25°, lo cual dificultaría en la identificación de más fases.

8.5 Fluorescencia de Rayos-X

La fuente de rayos-X es un filamento de cobre, por lo tanto la probabilidad de producir señales de elementos más pesados que el cobre es baja, mientras que para elementos como el hierro o el cobalto, así como el cobre, es muy alta, de tal manera que compuestos que contienen estos elementos darán lugar a un fondo alto en el patrón de difracción. Para la fluorescencia, los picos con mayor intensidad serán los de los elementos inmediatamente inferiores al cobre y la intensidad será mucho menor para los elementos más pesados (Fig. 52). La fluorescencia también disminuye conforme su energía es menor a la energía de excitación [7].

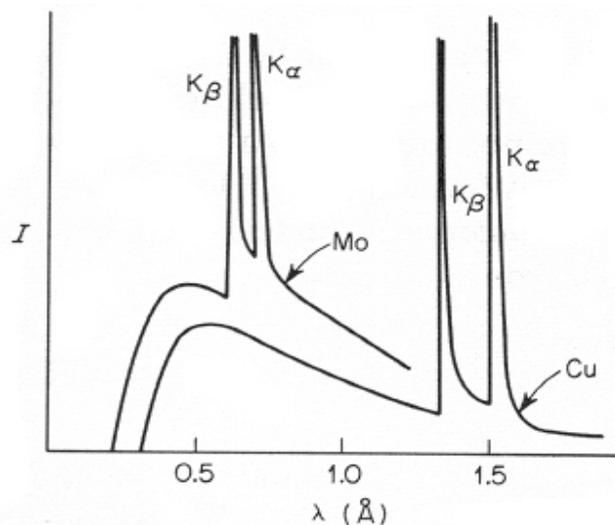


Figura 52. Distribución de las longitudes de onda en la radiación continua emitida de los tubos de molibdeno y de cobre [62].

Tomando como ejemplo el elemento del plomo, si colocamos un voltaje de operación de 35 kV a un tubo de cobre y uno de molibdeno y calculamos la intensidad de la línea Alfa de fluorescencia del plomo:

$$\lambda_{\min} = 0.3546 \text{ angstroms}$$

$$\lambda_{\text{Cu}} = 1.5418 \text{ angstroms}$$

$$\lambda_{\text{Mo}} = 0.7107 \text{ angstroms}$$

Dado que para los análisis de difracción es necesario que la fuente sea monocromática, tomamos en cuenta solamente la longitud de onda correspondiente a las líneas $K_{\alpha 1}$ de los ánodos. Recordando que:

$$P_{(i)\lambda} = \rho_{\lambda i} \Omega / 4\pi \csc \psi' \times I_{\lambda} \mu_{i\lambda} / \mu_s^*$$

$$\rho_{\lambda Pb} = 0.1697$$

$$\mu_{i\lambda} = 10.57 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$\mu_s^* = 12.4 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$\Omega / 4\pi = 0.000608 \text{ cm}$$

$$P_{(Pb)\lambda Cu} / C = 0.0107$$

$$P_{(Pb)\lambda Mo} / C = 0.4774$$

C es la constante de proporcionalidad presente en la ecuación para obtener la intensidad en una longitud de onda dada. Sin conocer el valor de C , se puede calcular la razón de intensidades de la fluorescencia de plomo inducida por una fuente de cobre y una de molibdeno:

$$P_{(Pb)\lambda Cu} / P_{(Pb)\lambda Mo} = 0.02241$$

La intensidad generada por la línea K_{α} del cobre será el 2.24% de la intensidad generada por la K_{α} del molibdeno.

Para calibrar el espectro generado por la fluorescencia en el programa AMPTEK, usamos una moneda de plata como referencia, de esta manera ubicamos los picos K_{α} y L_{α} de la plata y el pico K_{α} del cobre y la abscisa del espectro queda expresada en keV en lugar de canales. Debido a que las líneas K del cobre son menos energéticas que las líneas K de la plata, es muy probable que no obtengamos señales de las K de la plata, sin embargo, con un tiempo de adquisición suficientemente largo (20 minutos) se puede obtener señales K_{α} de la plata (ver Fig. 53). También se observan las impurezas de hierro.

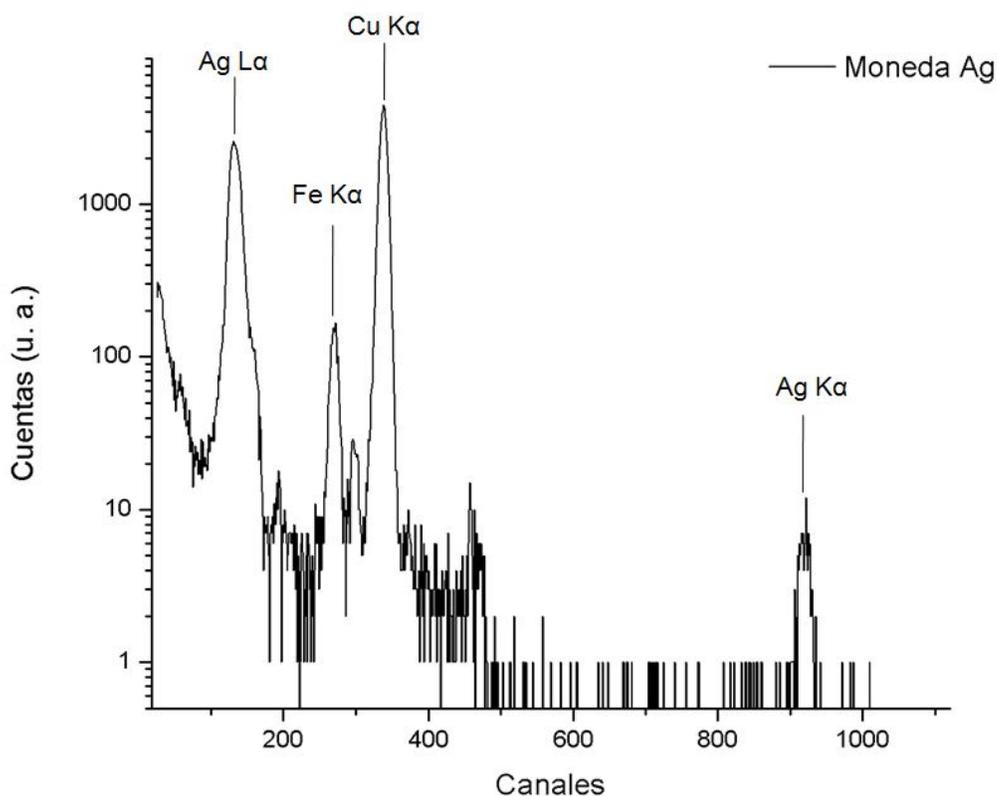


Figura 53. Espectro de fluorescencia de una moneda de plata ley 925.

Para el estudio de otros objetos, por ejemplo piezas de lítica, cerámicas o pigmentos de origen mineral, es posible obtener señales K de elementos como rubidio o estroncio; aunque son tan bajas que tal vez sean difíciles de identificar y cuantificar.

8.5.1 Patrones de difracción en un espectro de fluorescencia

Así como en los patrones de difracción se pueden encontrar señales de fluorescencia, que se identifica por el incremento en el fondo, en un espectro de fluorescencia tenemos señales de difracción, como picos que no corresponden a ninguna línea de emisión de los átomos, ni a señales que están relacionadas con la instrumentación.

Considerando la ecuación que expresa la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

y la relación de la energía con la longitud de onda:

$$E = h\nu,$$

$$\text{Como } \nu = c/\lambda,$$

$$\text{Entonces, } E = hc/\lambda$$

De esta manera, podemos construir un patrón de difracción con una distribución energética:

$$E = nhc/2d\sin\theta$$

El dispositivo SANDRA (Sistema de Análisis de Rayos-X), con el que se han realizado numerosos estudios para la caracterización del patrimonio cultural [3, 7], consiste en un tubo de molibdeno y un detector Si-PIN. La geometría del sistema es asimétrica, donde el tubo está inclinado a 45° sobre la superficie de la muestra y el detector, a 90° (Fig. 54).

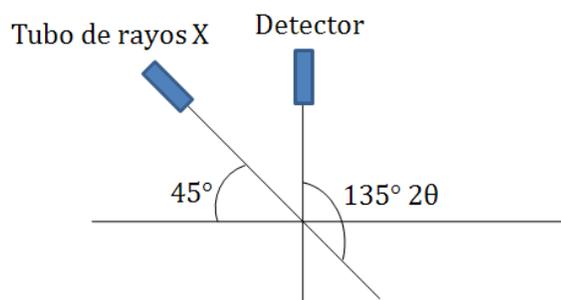


Figura 54. Geometría del equipo SANDRA.

Como se puede observar en la imagen de la figura 45, para un análisis de difracción, el detector se encontraría en $135^\circ 2\theta$, de tal manera que θ en la relación de Bragg sería igual a 67.5° .

Ahora bien, si consideramos otros tipos de geometrías, en este caso simétricas,

donde θ es igual a 22.5° (el complementario de 67.5°), 45° y 67.5° (Fig. 55) , podemos estimar los picos de difracción en energías para algunos compuestos, conociendo parte de su cristalografía. Tomando como ejemplos minerales con los que nos encontramos en zonas arqueológicas: calcita, jadeita, cuarzo, lizardita, antigorita y turquesa, se calcularon las reflexiones principales para cada geometría. En la tabla 14 se puede observar a qué energías se encontrarían esas reflexiones.

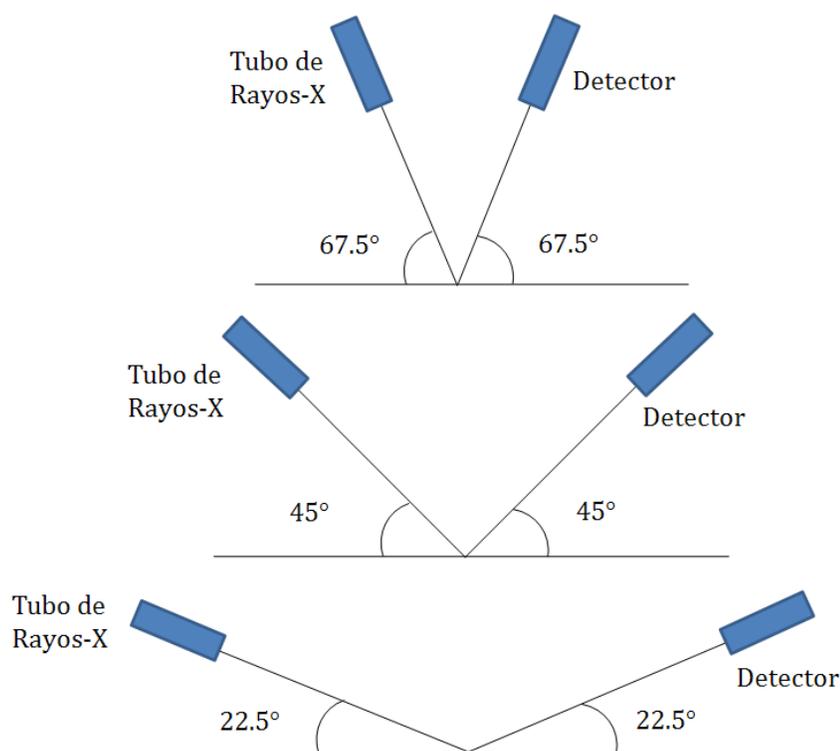


Figura 55. Esquema de distintas configuraciones para el análisis de difracción por distribución de energías o Energy Dispersive X-ray Diffraction (EDXRD).

Los datos de las distancias interplanares se obtuvieron en la página rruff.info. En esta página se puede consultar una base de datos de minerales en donde viene información sobre su composición, cristalografía y espectros de Raman, infrarrojo y patrones de difracción de rayos-X [61].

Tabla 14. Cálculo de las reflexiones principales en un espectro de fluorescencia de rayos-X para algunos minerales.

Mineral	Calcita	Jadeíta	Cuarzo	Antigorita	Lizardita	Turquesa
D1 [Å]	3.04	2.83	3.34	2.53	7.12	3.68
D2 [Å]	2.10	2.42	4.57	7.29	2.38	2.91
D3 [Å]	2.28	2.92	1.82	3.61	3.56	6.17
E1 (22.5°) [keV]	5.32	5.71	4.84	6.39	2.27	4.39
E2 (22.5°) [keV]	7.72	6.68	3.54	2.21	6.80	5.56
E3 (22.5°) [keV]	7.08	5.54	8.89	4.48	4.54	2.62
E1 (45°) [keV]	2.88	3.09	2.62	3.46	1.23	2.38
E2 (45°) [keV]	4.18	3.62	1.91	1.20	3.68	3.01
E3 (45°) [keV]	3.83	3.00	4.81	2.42	2.46	1.42
E1 (67.5°) [keV]	2.21	2.37	2.00	2.65	0.94	1.82
E2 (67.5°) [keV]	3.20	2.77	1.47	0.92	2.82	2.30
E3 (67.5°) [keV]	2.93	2.29	3.68	1.86	1.88	1.09

Como caso particular, la calcita se presenta en la naturaleza de una forma muy cristalina, de tal manera que es fácil obtener señales de difracción en los espectros de fluorescencia. Tomando en cuenta la geometría de modo asimétrico y con $\theta = 67.5^\circ$ podemos identificar los picos que corresponden al espectro de difracción de la calcita. Para conocer cuáles son las condiciones propicias para coleccionar las señales de difracción y cuáles son las condiciones para realizar un análisis de fluorescencia sin señales de difracción, se realizó una serie de pruebas donde se cambiaba el ángulo de inclinación de la muestra. Se tomaron dos muestras de calcita, una blanca y otra verde y con diferente clivaje. En cada una de las muestras se realizó análisis a distintas inclinaciones, variando desde 0° a 45° . Dado que la inclinación del tubo de rayos-X es de 45° , la inclinación relativa del tubo a la muestra es la suma del ángulo del tubo y el ángulo de inclinación de la muestra. Las posiciones donde se encontraron las señales más altas de difracción son las siguientes:

Tabla 15. Picos con mayor intensidad correspondientes a difracción en la calcita blanca.

Análisis	Inclinación	E [keV]	I [u. a.]	n	hkl	θ
1a	45°	5.37	1746	1	104	22.5
6a	70°	9.67	826	3	202	67.5
1b	40°	8.41	2200	1	202	45
6b	65°	6.64	2484	3	104	67.5
2c	45°	5.34	1671	1	104	22.5
4c	55°	9.43	2182	4	006	67.5
6c	65°	6.64	3563	3	104	67.5
10c	80°	9.64	444	3	202	67.5

La inclinación mostrada es la suma de 45° + inclinación de la muestra.

Tabla 16. Calcita de Zacatecas. Calcita verde.

Análisis	Inclinación	E [keV]	I [u. a.]	n	hkl	θ
2a	50°	9.19	1454	2	018	45
3a	55°	5.56	1085	2	110	67.5
8a	80°	9.63	2112	3	202	67.5
10a	90°	8.8	999	3	104	22.5
1b	45°	5.37	1937	1	104	22.5
3b	55°	9.58	2397	3	202	67.5
1c	45°	5.33	1551	1	104	22.5
3c	50°	9.46	1584	4	006	67.5

Condiciones de trabajo: Tubo de Mo, detector Si-PIN. 35 kV. 0.3 mA.

8.5.2 Análisis de Fluorescencia en las cuentas de calcita de Tamtoc

Como parte de la caracterización de las calcitas se realizaron análisis de fluorescencia con el equipo SANDRA. Tal y como se discutió en la sección anterior, entre los resultados se encontraron señales que no correspondían con las líneas características de los elementos, tampoco coincidieron con picos suma (saturación de señales de rayos-X que resultan en la suma de la energía de dos fotones incidentes) o picos de escape (absorción del silicio del detector Si-PIN) y además son más anchos

que los picos de rayos X característicos. Se trata de picos de difracción, en la tabla 17 se muestran los elementos y los picos de difracción detectados en los análisis de calcitas.

Tabla 17. Análisis de Fluorescencia de Rayos X de las calcitas de Tamtoc.

Pieza	Número	Elementos y Líneas de rayos-X [keV]
Bolsa 1	T01	Ca, 5.95, 8.04, 11.81, 14.83, 10.19
Bolsa 1	T02	Ca, Fe, 8.72, 12.06, Sr, 14.83
Bolsa 1	T03	Ca, 5.34, 10.51, 12.60, 14.83
Bolsa 1	T04	Ca, 2.29, 7.03, 10.41, 13.93, 14.86
Cuenta 6 bolsa 3	T05	Ca, Sr
Cuenta 6 bolsa 3	T06	Ca, 7.03, 9.37, 10.53
Cuenta 6 bolsa 3	T07	Ca, 8.14, 9.62, 12.23
Cuenta 6 bolsa 3	T08	Ca, 9.05, 10.64, 7.03
Cuenta 3 bolsa 3	T09	Ca, 7.93, 5.01
Cuenta 3 bolsa 3	T10	Ca, Fe, 9.55, 11.72
Cuenta 5 bolsa 3	T11	Ca, 10.96
Cuenta 5 bolsa 3	T12	Ca, Fe, 7.10, 8.79, 10.82, 11.11

De esta manera, si comparamos los resultados de Tamtoc con las líneas de difracción calculadas de la calcita (ver tabla 22 en apéndice), podemos ver que algunas de las señales corresponden a direcciones particulares (ver tabla 18). Debido a que el ángulo θ es muy alto en este montaje experimental y λ muy chica (el molibdeno es más energético que el cobre) se deben tomar en cuenta los órdenes de difracción mayores a 3, por esta razón es importante que en este caso se incluya la n en la relación de Bragg.

Algunos de los picos no pudieron ser analizados con los cálculos realizados para la calcita, como los picos en 10.19 y 14.83 keV, lo cual hace pensar que no corresponden con la calcita. Las calcitas verdes contienen otros componentes en cantidades minoritarias, los cuales podrían aportar señales en el patrón de difracción.

Tabla 18. Análisis de los resultados obtenidos de las calcitas de Tamtoc.

Orientaciones encontradas				
T06	E [keV]	hkl	n	θ
	7.03	104	2	45°
	9.37	116	2	45°
	10.53	018	3	67.5°
T07	E [keV]	hkl	n	θ
	8.14	110	3	67.5°
	9.62	202	3	67.5°
T08	E [keV]	hkl	n	θ
	9.05	012	4	45°
	10.64	104	2	22.5°
	7.03	113	1	22.5°
T09	E [keV]	hkl	n	θ
	7.93			
	5.01			
T10	E [keV]	hkl	n	θ
	9.55	202	3	67.5
	11.72	113	4	67.5
T11	E [keV]	hkl	n	θ
	10.96			
T12	E [keV]	hkl	n	θ
	7.10	113	1	22.5°
	8.79	104	4	67.5°
	10.82	110	1	67.5°
	11.11	104	5	67.5°

8.6. Identificación de las fases

8.6.1 Análisis de Lítica

Debido a que las muestras analizadas no son polvos, se da lugar a la presencia de orientaciones preferenciales, las cuales dificultan la identificación de fases debido a que en la búsqueda es importante tanto la ubicación de los picos como las intensidades relativas, y en algunos casos las orientaciones son tales que algunos picos de reflexión no están presentes en los patrones de difracción de las muestras.

El programa match! 2.0 es útil para una identificación preliminar, ya que sólo nos podemos basar en las posiciones de los picos. Si existen reflexiones a altos ángulos y muy intensas, no es posible realizar una identificación. Con el programa PDF-4 se puede realizar un análisis más exhaustivo, ya que es posible modificar las intensidades relativas en los difractogramas de las bases de datos con un análisis pseudo-Rietveld.

Por lo anterior, también es útil el apoyo de otras técnicas, ya que dan un indicio de los compuestos que podrían constituir las muestras. La fluorescencia de rayos X ayuda a descartar algunos compuestos por los elementos que se identifican.

Las técnicas de espectroscopia Raman y FTIR permiten cotejar la presencia de algún compuesto y son una guía para ubicar los grupos mineralógicos y de esta manera facilita la identificación de los compuestos minerales. En general se tuvo un buen acuerdo entre los resultados de estas técnicas, sin embargo, en los casos donde se encontraron inconsistencias habría realizar una segunda revisión de los espectros. Tal es el caso de las piezas No. 12 y 13 (2009-II) de Tamtoc, habría que realizar una segunda revisión en los análisis de difracción.

Cabe señalar que en estudios previos [6] se obtuvieron espectros de FTIR difíciles de identificar debido a que pueden ser piedras verdes con mezclas de varios minerales o bien que no existen espectros reportados para esos minerales, tal es el caso del cosmoclor. El uso del equipo de difracción permitirá esclarecer estos casos.

El cambio en la distancia del tubo dio lugar a que los rayos X redujeran considerablemente su intensidad debido al desenfoque del sistema de concentración de los rayos, más que por la atenuación debido al aire. La disminución en la intensidad de los rayos X da lugar a que se requiera de un mayor tiempo de adquisición.

Se realizaron pruebas sobre algunas piezas de Tamtoc con la nueva configuración para observar los cambios en la intensidad y la resolución de los patrones de difracción. Tomando como ejemplo la pieza No. 005 del lote 2009-I, con la nueva configuración se necesitó de un tiempo de adquisición de 30 minutos, mientras que en la configuración anterior, fueron 10. La cantidad de cuentas en el pico $26.98^\circ 2\theta$ fue de 1181.9 para la primera configuración y en la segunda fue de 510.3 cuentas en el pico $27.09^\circ 2\theta$.

En el caso de la pieza Ent-65 se hicieron pruebas tanto de difracción como fluorescencia, de esta manera se puede saber si contiene cosmoclor u otro mineral que forma parte de la mezcla del jade. El cosmoclor o ureyita está compuesto de cromo ($\text{NaCr}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$), por lo tanto, si está presente en la mezcla podría verse el pico correspondiente al cromo en el espectro de fluorescencia.

El espectro de FRX que se obtuvo tiene como principales elementos al hierro (la intensidad se debe a la capacidad de la línea de cobre de excitar y producir fluorescencia de la línea $K\alpha$ del hierro), potasio, calcio, titanio y silicio. Las señales de cromo, manganeso y aluminio apenas son perceptibles (ver figura 56).

Los patrones de difracción de la jadeíta y el cosmoclor son similares, pero hay una diferencia de alrededor de $0.4^\circ 2\theta$ en sus picos principales: cosmoclor $30.19^\circ 2\theta$, $I= 100$; jadeíta $30.63^\circ 2\theta$, $I= 100$. El patrón obtenido de la pieza Ent-65 tiene su pico más alto en $30.15^\circ 2\theta$ (ver figura 57). Algunos de los picos coinciden con picos del patrón de difracción del diópsido. Aún se requiere identificar por completo el patrón de difracción de la pieza Ent-65.

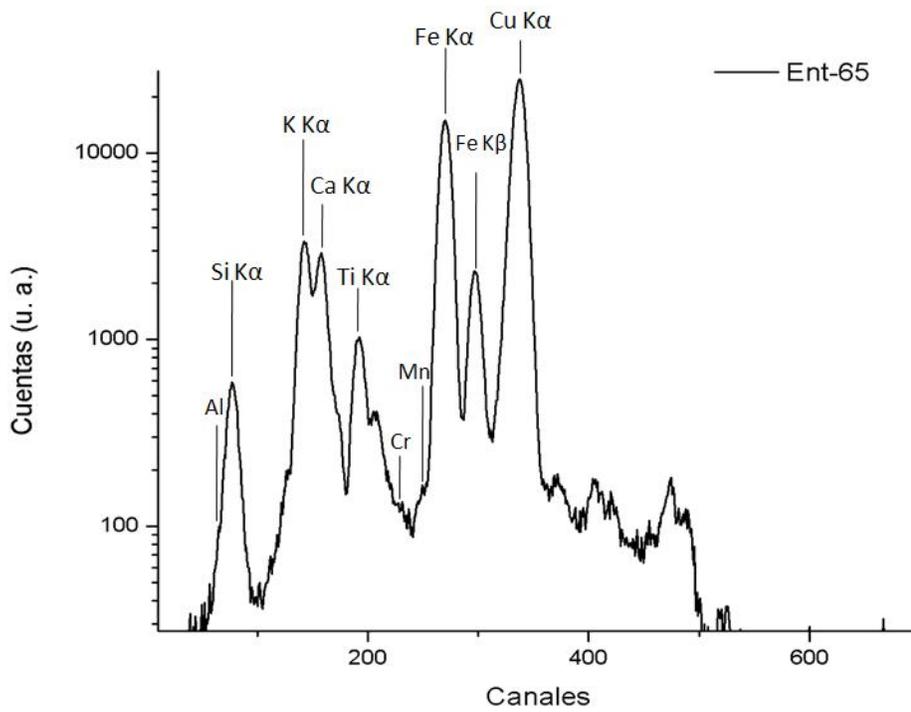


Figura 56. Patrón de FRX de la pieza Ent-65 de Tamtoc.

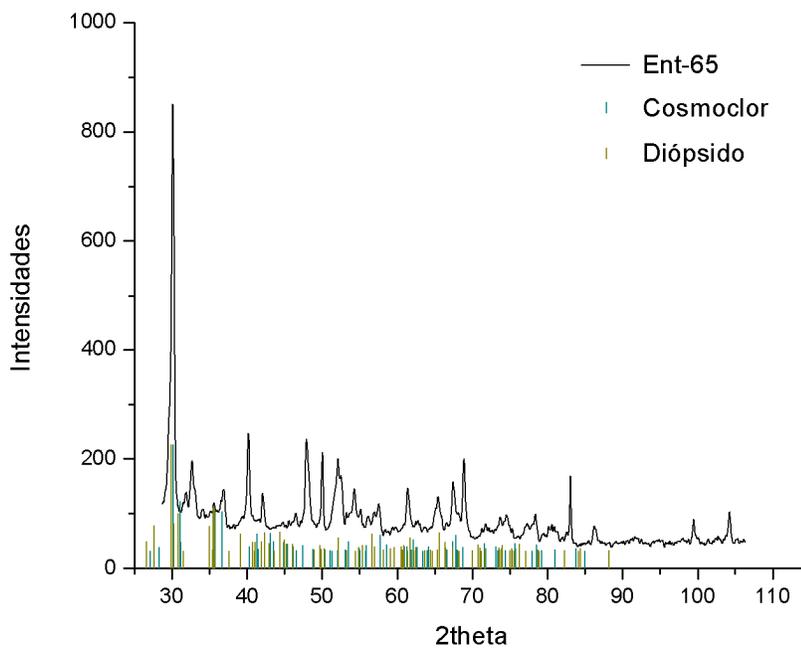


Figura 57. Difractograma de la pieza Ent-65, en el que se puede ver las coincidencias con los patrones de difracción del cosmoclор y del diópsido.

Cabe destacar que debido a las orientaciones preferenciales, la caracterización de esta pieza no es definitiva. Un refinamiento Rietveld en este patrón nos podría dar información más precisa.

8.6.2 Análisis de Pigmentos

Al realizar los análisis sobre la tabla de referencia de pigmentos del siglo XVI hubo dificultades en establecer la zona de análisis, lo cual generó un desplazamiento en los patrones de difracción. La superficie irregular de la tabla no permitió colocar algunas zonas de interés sobre el plano de análisis, lo cual da lugar a que los patrones de difracción estén ligeramente desplazados a la izquierda.

Cuando una muestra está fuera del plano de análisis, los patrones de difracción están desplazados. Depende de si la muestra está por debajo o encima del plano. Si está por debajo estará desplazado a la izquierda, si está por encima, estará desplazado a la derecha.

Debido a que la superficie de la tabla no es completamente plana y las ubicaciones del detector y del tubo tienen poca tolerancia para esas irregularidades, algunas de las zonas de análisis dieron lugar a un desplazamiento a la izquierda. Los desplazamientos a la derecha quizás se deban a que el haz del tubo no estuvo colocado en el centro de la región de análisis o los láseres no se calibraron correctamente.

En las capas más delgadas de pigmentos se encontraron señales del blanco de plomo de la imprimatura, como es el caso del cuadro 3,3 (minio). Debido a las dificultades que se presentaron en identificar los compuestos que conforman a los pigmentos, sobretodo en el caso de las tierras debido a la fluorescencia, se compararon los patrones de difracción de la tabla con los polvos. En la tabla 18 se muestra la comparación entre los pigmentos.

Cabe señalar que con este equipo XRD se detecta algunos pigmentos difíciles de detectar por FTIR y Raman, tal es el caso de la malaquita y el lapislázuli.

Tabla 19. Comparación de algunos cuadros de pintura con los pigmentos.

Coordenada en la tabla	Clave pigmento	Nombre	Coincidencias 2 θ	Notas
1,1	c7-1	Ocre de mina inglés	33.16, 36.11, 36.76	Desplazado 1° a la derecha
1,2	c7-2	Oropimente	28.28, 29.14, 32.22, 33.13, 41.06	
1,3	c7-3	Amarillo plomo estaño	28.86, 33.38, 47.78, 56.87	Desplazado 1.32° a la derecha
1,4	c7-4	Ancorca	—	Orgánico, marca Sennelier
1,5	c7-5	Ancorca	37.16, 44.96	Similar al 1,4; marca Zecchi
2,1	c7-6	Pardo antílope	28.60, 32.38, 42.22, 46.78, 47.53	Desplazado 0.7° a la izquierda
2,2	c7-7	Sombra tostada de Chipre	—	Demasiada fluorescencia no se puede identificar los picos
2,3	c7-8	Ocre alemán oscuro	33.59, 36.87	Sólo sobresale un pico en 36.75°
2,4	c7-9	Siena tostada	29.69, 31.02, 33.26, 35.87, 41.10, 54.46	Fluorescencia
2,5	c7-10	Betún de judea o chapopote	—	Al parecer está desplazado 0.7° a la izquierda
3,1	c7-11	Bermellón	30.85, 37.95, 43.46, 45.75, 51.56, 54.34	Desplazado a la derecha 0.3°
3,2	c7-12	Hematita	32.88, 35.41, 49.27, 53.84	Fluorescencia, desplazado a la izquierda 0.15°
3,3	c7-13	Minio	30.48, 31.76, 34.00	Se distingue el blanco de plomo.
3,4	c7-14	Cochinilla	—	Orgánico
3,5	c7-15	Alizarina	—	Orgánico
4,1	c7-16	Laca Rubia	—	Orgánico
4,2	c7-17	Azurita	35.66, 39.44, 40.19, 44.75, 46.24, 50.02	Desplazado 0.15° a la izquierda
4,3	c7-18	Esmalte	35.54	Desplazado 2.61° a la izquierda, mucha fluorescencia
4,4	c7-19	Lapislázuli	30.23, 31.68, 34.87, 36.41, 42.74, 43.92	Desplazado 0.29° a la derecha
4,5	c7-20	Índigo	—	Desplazado 1° a la derecha
5,1	c7-21a	Resinato de cobre	—	Orgánico
5,2	c7-22	Malaquita	29.85, 31.10, 32.14, 35.66, 41.97, 54.09	Desplazado 0.14° a la derecha
5,3	c7-23	Tierra verde	—	Fluorescencia
5,4	c7-24	Negro de huesos	28.61, 31.64, 32.63, 39.44, 43.71, 49.02	Desplazado 0.8° a la derecha, hay señales de blanco de plomo
5,5	c7-21c	Negro de vid	30.10, 35.16, 42.97, 56.62, 62.39	Desplazado 0.8° a la derecha

Por otra parte, los pigmentos ricos en hierro son difíciles de identificar debido a la fluorescencia de fondo. Asimismo los pigmentos orgánicos no se pueden identificar.

8.7. Interferencia de los portamuestras en los análisis

En general no hubo problemas con el análisis de las piezas arqueológicas y no se observan interferencias; salvo las de tamaño menor a 1 cm, como la pieza No. 14 de La Joya. Por lo que se recomienda no realizar análisis sobre objetos irregulares de dimensiones pequeñas.

8.8. Absorción de rayos X de algunos materiales

Ya que cada material tiene su propio coeficiente de atenuación, la profundidad a la cual la radiación es absorbida depende del caso de estudio. Considerando los materiales que más se encuentran en nuestras investigaciones, podemos estimar la profundidad a la cual es absorbido el 95% del haz, y por lo tanto la profundidad de análisis. En la tabla 20 se muestran dichos resultados.

Tabla 20. Comparación de compuestos, profundidad a la que se absorbe el 95%.

Compuesto	μ [cm²/g]	ρ [g/cm³]	x [μm]
Cuarzo	36.426	2.66	72
Jadeíta	40.813	3.35	51
Hidrocerusita (blanco de plomo)	185.346	6.8	05
Calcita	75.236	2.71	34
Latón	54.4	8.7	14.64
Plata ley	200	10.40	3.33
Oro 18k	177	15.58	2.51

Para los minerales como los de las piedras verdes se tiene una profundidad de entre 50 y 70 μm , mientras que para un material rico en calcita, como un estuco o una pintura mural, es de 35 μm aproximadamente. En contraste, en una pintura de caballete o sobre tabla rica en blanco de plomo se alcanza alrededor de 5 μm de profundidad. Para los metales que contienen cobre, plata y oro se tienen profundidades de análisis de 15 μm para el latón, 3 μm para la plata ley y 2.5 μm para el oro de 18k.

9. Conclusiones

Desarrollo Del Equipo

El sistema de análisis de difracción y fluorescencia de rayos X que se desarrolló tuvo como finalidad realizar estudios no destructivos en los sitios donde se guardan objetos de arte e historia, ya que algunos requieren de cuidados particulares y su movilidad puede ser complicada. La parte de la movilidad del sistema aún no concluye; sin embargo, se pudo comprobar la factibilidad de la aplicación de la técnica de difracción para un estudio no destructivo con un detector curvo de posición es posible.

Si bien, el difractómetro Equinox 100 está diseñado para los análisis de muestras en polvos, se pudieron obtener difractogramas con los cuales fuimos capaces de caracterizar artefactos de piedras verdes directamente sin tener que tomar muestras de éstos.

La reconfiguración del dispositivo fue posible y no se tuvo problemas con la estabilidad del equipo. El único cambio desfavorable fue la disminución en la intensidad de los rayos X incidentes debido al cambio en la posición del tubo, ya que el tubo posee un sistema de concentración de los rayos X a una distancia dada, fuera de esa distancia, los rayos se desenfocan.

Las modificaciones en el difractómetro nos permiten trabajar en dos modalidades, de tal manera que si se requiere trabajar con pequeñas muestras de minerales, piedras verdes o piezas de cerámica, es posible la caracterización de filosilicatos tales como las arcillas o serpentinas debido a las reflexiones a bajos ángulos 2θ que poseen en sus patrones de difracción. En caso de que se requiera trabajar sobre superficies grandes, se puede cambiar la posición del detector y el tubo

de rayos X. Otra opción es el uso de tubos de rayos X de cromo o titanio para obtener reflexiones a mayores ángulos 2θ .

Los análisis de fluorescencia de rayos X nos permiten discriminar a los compuestos que aparecen en las listas de coincidencias de los programas de análisis de difracción. A tiempos de adquisición altos es posible tener señales $K\alpha$ de elementos más pesados que el cobre.

En comparación con otros dispositivos desarrollados, el peso y el tamaño del sistema son aún aspectos que se deben mejorar. Su peso es comparable al dispositivo desarrollado en el museo de Louvre, el cual no es transportable, pero el nuestro sí lo es. Sin embargo, la resolución en los dos detectores es bastante fina, comparable a la resolución del equipo desarrollado por Nakai y Abe, PT-APXRD, y al dispositivo comercial Duetto, desarrollado por InXitu y el Instituto Getty.

Caracterización por Difracción de Rayos X

Fue posible realizar una caracterización en la mayoría de las cuentas y pendientes que se analizaron de los sitios arqueológicos La Joya, Veracruz y Tamtoc, San Luis Potosí por medio de esta técnica de manera no destructiva.

En el caso de La Joya, la única pieza que no pudo ser caracterizada por DRX fue la No. 14, debido a su tamaño y forma irregular. En la mayoría de las piezas se encontró jadeíta y otros compuestos que forman parte de la mezcla del jade, una pieza de amazonita (3), una de serpentina (12) y una de cuarzo (11). Con la ayuda de la técnica de espectroscopia FTIR se pudo caracterizar la pieza 14, que resultó ser una serpentina.

En el caso de Tamtoc, sólo una pieza, la No. 009 del lote 2009-I, no pudo ser caracterizada debido a sus pequeñas dimensiones y la curvatura de su superficie. Sin embargo, por medio de las técnicas espectroscópicas FTIR y Raman se identificó jadeíta. Contrario a lo que se esperaba, algunas de las piezas encontradas en este sitio arqueológico son jades o jadeítas, y cinco de ellas son serpentinas. Lo anterior indica contactos más cercanos de este sitio con otras áreas mesoamericanas.

Para trabajar con la tabla de materiales de referencia del siglo XVI se cambió a la configuración para superficies grandes y planas. Fue posible identificar pigmentos azules y verdes de origen mineral, ya que son claros los patrones de la azurita, malaquita, y la lazurita y wollastonita que forman parte del lapislázuli. El cinabrio, que es lo que constituye al pigmento del bermellón, es fácilmente identificable. También el amarillo de plomo estaño fue posible identificarlo.

Trabajo pendiente y propuestas

El panel de control y la parte electrónica del difractómetro se tienen contemplados para ser colocados en una mesa que puede ser transportada gracias a unas ruedas que ésta posee.

El soporte actual debe ser reemplazado por uno que esté diseñado para ser ligero, que pueda darle movilidad en tres dimensiones a la cabeza de detección y soporte aproximadamente 15 kg. Se ha pensado en un soporte similar a los de las cámaras de televisión.

Al implementar un tubo de cromo o titanio, será posible detectar las primeras reflexiones de los materiales que con el haz de cobre son menores a $25^\circ 2\theta$ cuando el sistema se encuentra en la configuración para superficies grandes.

10. Apéndices

Apéndice 1

Tabla 21. Referencias de pigmentos que se emplearon en los siglos XVI –XVII.

Clave	Nombre del pigmento	Pico principal 2theta	FWHM	Notas
C1-3	amarillo Pb-Sn Kremer 10110	26,63	0,3541	
C3-1	Cinabrio de Kremer 42000	26,37	0,4125	
C3-2	Almagre de laboratorio	32,96	0,4125	Fluorescencia
C4-1	Rejalgar de laboratorio	16.89, 28.19	0,4176	
C5-1	Verdigris de laboratorio	13,24	0,3419	
C5-3	Tierra Verde de Verona Kremer 42000	29,22	0,3419	Fluorescencia
C6-5	Bermellón Kremer 400008	31,03	0,3592	
C7-1	Ocre de Mina Inglés	21,46	0,3592	Fluorescencia
C7-10	Espalto o chapopote Sennelier betún de Judea	18.16 (max), 38.07	0,4246	Amorfo, orgánico
C7-11	Cinabrio molido LDOA piedra mexicana	22,09	0,4717	
C7-12	Almagre molido en laboratorio piedra mex	33,05	2,2829	Fluorescencia
C7-13	Azarcón o minio de Kremer	26,44	0,3537	
C7-14	cochinilla de Tlapanocheztli	24.84 (máx), 38.14	0,5459	Amorfo, orgánico
C7-14A	cochinilla insecto	21.78 (máx), 38.11	0,4246	Amorfo, orgánico
C7-15	Alizarina de Zecchi	18.95, 25.99	0,4708	
C7-16	Lacca Robbia Zecchi	14.55, 24.49, 38.11	0,3639	Orgánico
C7-17	Azurita de Zecchi 10210, Kremer, fina esmalte Kremer 10010 (smalt very fine grind)	17.51, 25.27	0,2936	
C7-18		26,44	0,2936	Fluorescencia
C7-19	Lapislázuli molido en LDOA de piedra	23,78	0,2924	
C7-2	Oropimente molido en LDOA	18,95	0,3463	
C7-20	Índigo (añil) Santiago o Kremer	14.95, 25.93	1,8275	Orgánico
C7-21B	blanco de plomo	24,76	0,4106	
C7-21C	Negro de Vid de Kremer	35,29	0,3592	Fluorescencia
C7-22	Malaquita molido en LDOA piedra africana	31,06	0,3591	
C7-23	tierra verde de Bohemia Kremer 40810	26,51	0,6484	
C7-24	Negro de huesos Kremer 47150	22.80 (máx), 31.66	1,1981	Amorfo, orgánico
C7-3	amarillo Pb-Sn tipo II Kremer	28,69	0,3564	
C7-4	Ancorca Sennelier Resenda Luteola	23.28 (máx), 38.26	0,4277	Amorfo, orgánico
C7-5	ancorca de Zecchi Reseda Luteola 50122	21.60 (máx), 29.60	0,5417	Amorfo, orgánico
C7-6	Fawn Ochre, Kremer, pardo antílope, 40241	29,59	0,3598	Fluorescencia
C7-7	Sombra tostada de Chipre Kremer 40720	33,73	1,5447	Fluorescencia
C7-8	Dark Ochre Kremer 40310	26,83	1,5477	Fluorescencia
C7-9	Siena Tostada Kremer 40430	30,92	0,4214	
Y3-4	Laca preparada en LDOA	20.68 (máx), 37.92	0,485	Amorfo, orgánico

Apéndice 2

Tabla 22. Referencias de pigmentos que se emplearon en los siglos XVIII –XIX.

Clave	Nombre del pigmento	Pico principal 2theta	FWHM	Notas
1	Negro Humo	35,68	0,2365	Fluorescencia
2	Blanco de Zinc	38,73	0,2956	
3	Azul cerúleo de zirconio	26,82	0,2365	
4	Amarillo Gambor (gumiguti)	38,34	0,2956	Fase amorfa, máx 18.46
5	Minio, rojo de Plomo	26,13	0,2956	
6	Rojo de Cadmio	24,69	0,2956	
7	Óxido de Cromo Opaco	33,26	0,4138	
8	Rojo Ultramarino (rosa)	23,68	0,3547	
9	Licopidium	37,57	0,3552	Amorfo, máx. 19,79
10	Amarillo de Cadmio	25,1	0,2956	
11	Amarillo Limón de Bismuto y Vanadio	28,55	0,3547	
12	Azul Ultramarino	23,74	0,2956	
14	Blanco de Titanio	27,27	0,2956	
15	Verde Viridian	16,07	0,473	Fluorescencia
16	Azul París	17,47	0,5321	Fluorescencia
17	Rojo de Alizarina, claro	26,14	0,3547	
18	Ocre amarillo burugndy, molido fino	26,82	0,3547	Fluorescencia Amorfo, máx. 18,84
19	Amarillo Indio	37,72	0,4138	
20	Amarillo Cobalto, Aureolin	16,38, 34,58	0,2956	Fluorescencia
21	Azul Han (azul fuerte)	16,36, 26,44	0,2956	Fluorescencia
22	Azul Milori, Azul de Prusia	16,32, 35,05	0,4138	Fluorescencia
23	Amarillo Nápoles, genuino, oscuro Naranja de Molibdato, Amarillo	29,45	0,1774	
24	Art 2200	27,33	0,4736	
26	Azul Ultramar	24,19	0,2956	
27	Óxido de Cromo	24,67	0,473	
28	Naranja de Molibdeno	27,65	0,4138	Fluorescencia
29	Estearato de Zinc	19,47	0,4138	
30	Blanco Cremnite	26,18	0,4144	
32	Rojo Sicofix 34 SOL 1991 Rojo de Bario Amarillento Art	27,77	0,4138	
33	1320	24,88	0,7094	
34	Blanco de Titanio	27,74	0,4138	

Apéndice 3

Tabla 23. Reflexiones de la calcita para la dispersión en energías, basada en la relación de Bragg:
 $E = nhc/2dsen\theta$.

	hkl	d [Å]	E [keV] (22,5°)	E [keV] (45°)	E [keV] (67.5°), n=1	n=2	n=3	n= 4	n= 5
1	104	3,03E-10	4,08E+03	3,03E-10	2,21E+03	4,42E+03	6,62E+03	8,83E+03	1,10E+04
2	202	2,09E-10	5,91E+03	2,09E-10	3,20E+03	6,40E+03	9,60E+03	1,28E+04	1,60E+04
3	113	2,284E-10	5,42E+03	2,28E-10	2,93E+03	5,86E+03	8,80E+03	1,17E+04	1,47E+04
4	[012]	3,85E-010	3,21E+03	3,85E-10	1,74E+03	3,48E+03	5,21E+03	6,95E+03	8,69E+03
5	110	2,49E-010	4,97E+03	2,49E-10	2,69E+03	5,38E+03	8,07E+03	1,08E+04	1,34E+04
6	[006]	2,84E-010	4,36E+03	2,84E-10	2,36E+03	4,72E+03	7,07E+03	9,43E+03	1,18E+04
7	[024]	1,93E-010	6,42E+03	1,93E-10	3,48E+03	6,95E+03	1,04E+04	1,39E+04	1,74E+04
8	[018]	1,91E-010	6,48E+03	1,91E-10	3,50E+03	7,01E+03	1,05E+04	1,40E+04	1,75E+04
9	116	1,87E-010	6,60E+03	1,87E-10	3,57E+03	7,15E+03	1,07E+04	1,43E+04	1,79E+04
10	211	1,62E-010	7,62E+03	1,62E-10	4,12E+03	8,24E+03	1,24E+04	1,65E+04	2,06E+04

Apéndice 4

Calibración

Condiciones de calibración: 40 kV, 0.8 mA

1. Retirar el "beamstop" del detector y el portamuestras. Tomar una adquisición de 1 ó 2 segundos para señalar el 0 en el difractograma.
2. Colocar de nuevo el beamstop y el portamuestras. Colocar un material de referencia a una inclinación de 6° . Encender el rotor y dar una adquisición de 10 minutos.
3. Guardar la adquisición con la información de las condiciones y el tiempo de trabajo en el nombre del archivo .dat.
4. Cerrar el programa acquisition y abrir el programa IMAD.
5. Ir a menú, File open, file DAT y buscar el archivo de adquisición.
6. Abrir
7. Ir a la pestaña de fitting, elegir Fit channel y hacer clic en Peak Search.
8. Quitar los picos innecesarios y hacer clic en Peak fit
9. Ir a menú Calibration y elegir cubik spline. Se abrirá una nueva ventana.
10. Ir a Cursor y escoger de la lista Si/CU-1D.
11. Aparecerá una lista donde se asocian los canales con la escala 2θ .
12. Escoger los canales que correspondan con los picos de la referencia. El programa hará un cálculo para la linealidad de la relación entre los canales y la recta 2θ .
13. Hacer clic en create CAL.
14. Abrir el programa de Acquisition y modificar la calibración. Escoger el archivo cal creado.
15. Realizar otra adquisición con la referencia para comprobar la calibración.

Apéndice 6. Difractogramas de Tamtoc

Piezas de cuarzo

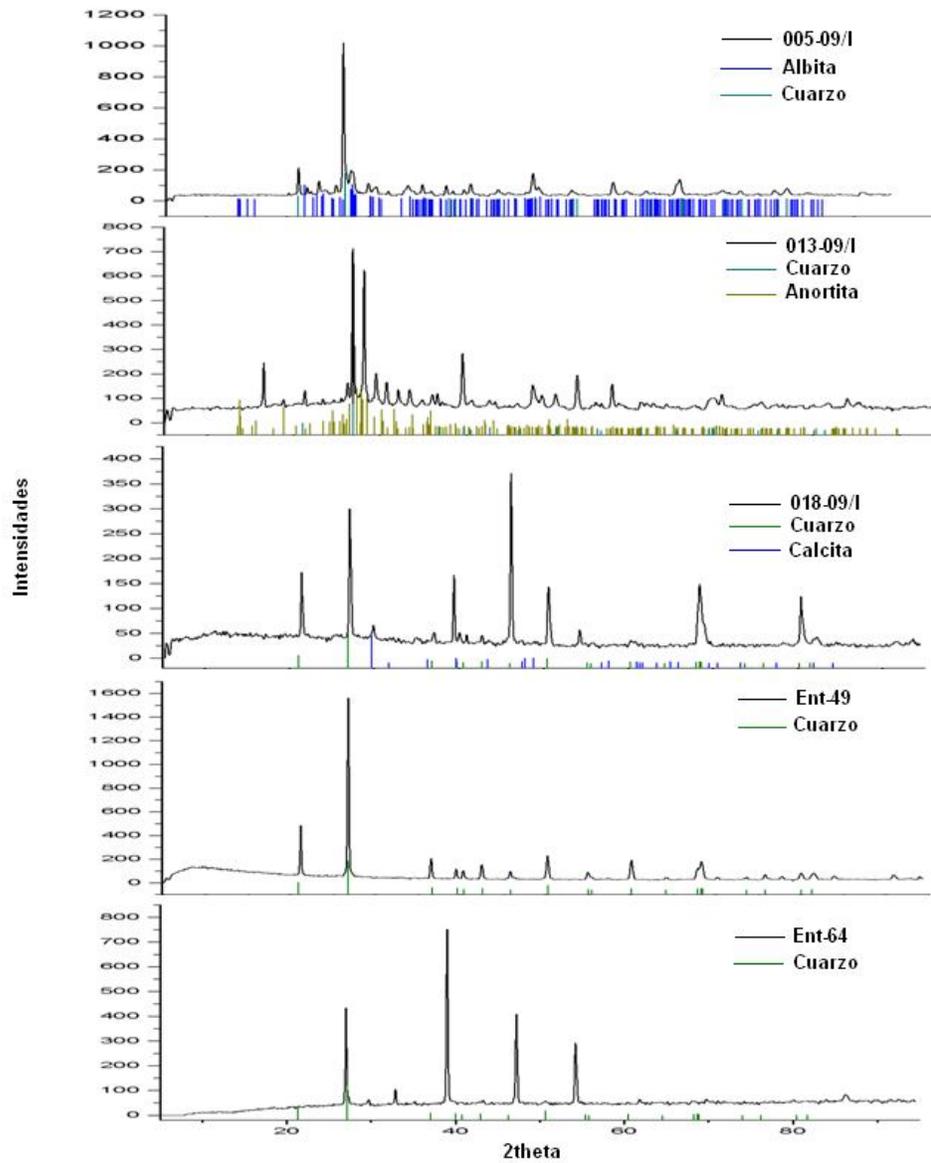


Figura 62. Difractogramas de pendientes y cuentas de Tamtoc, en las cuales se identificó cuarzo.

Piezas de jadeíta

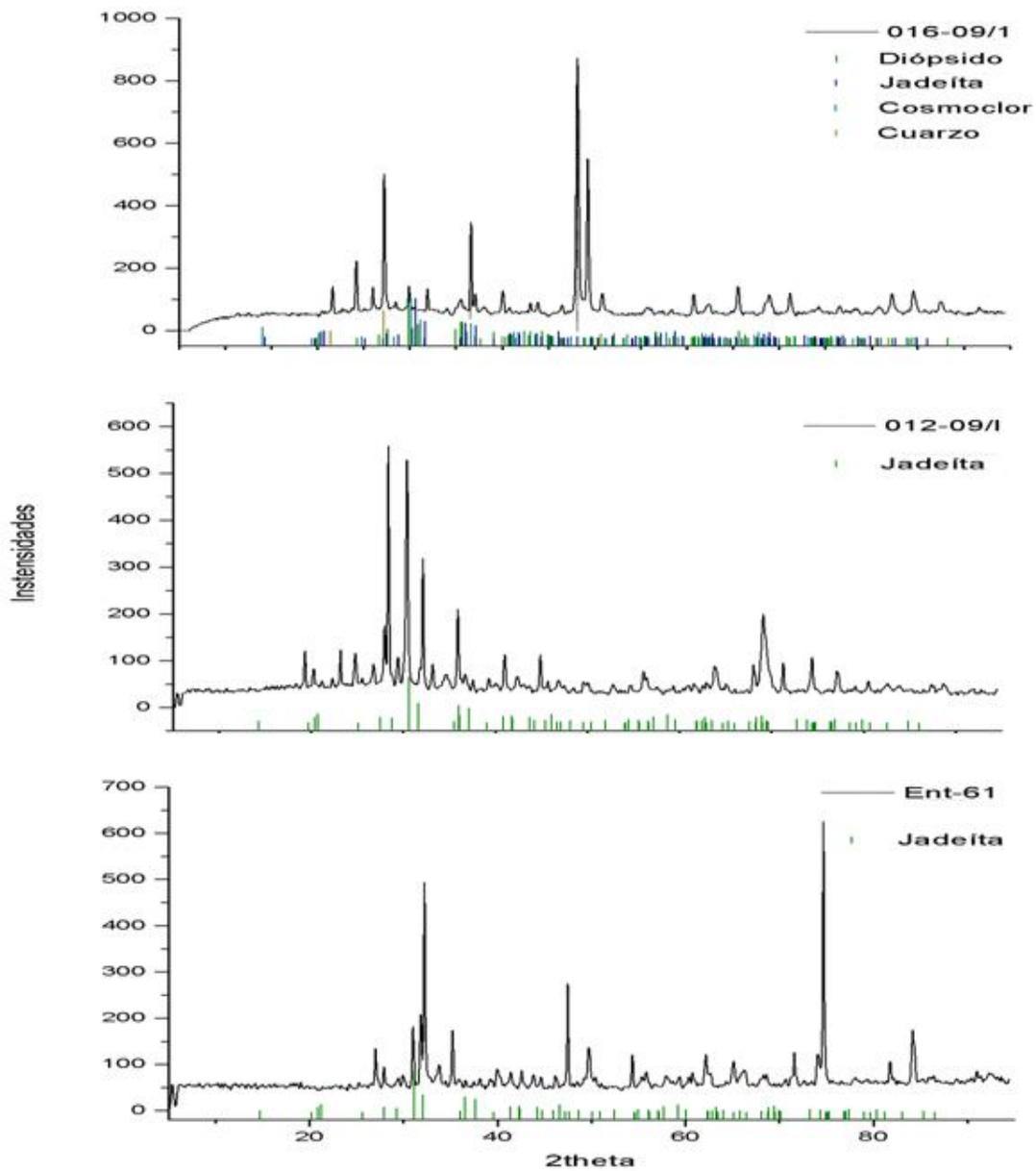


Figura 63. Difractogramas de pendientes y cuentas de Tamtoc, en las cuales se identificó jadeíta y minerales que forman parte de la mezcla del jade.

Piezas de serpentina

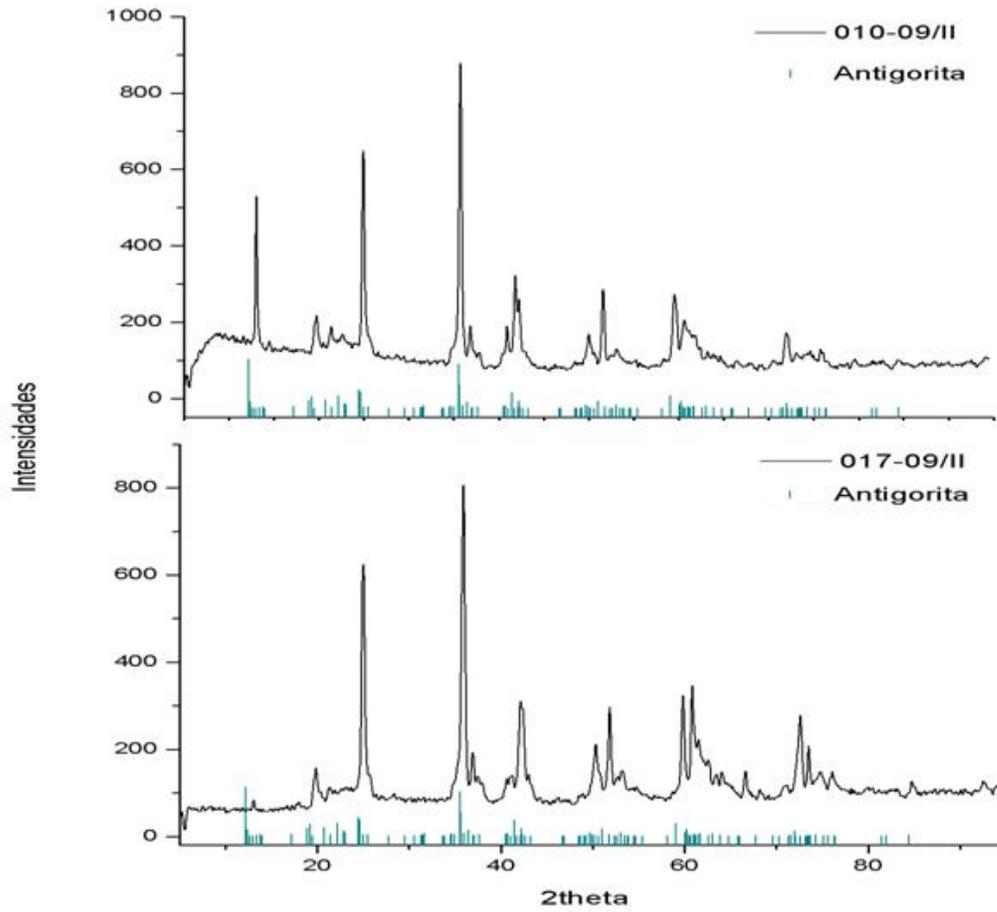


Figura 64. Difractogramas de pendientes y cuentas de Tamtoc, en las cuales se identificó serpentina.

11. Referencias

1. Creagh Dudley, Lee Alana, Otieno-Alego Vincent, Kubik Maria. Recent and future developments in the use of radiation for the study of objects of cultural heritage significance. *Radiation Physics and Chemistry*, 2009, 78, p 367-374.
2. www.eu-artech.org.
3. http://www.fisica.unam.mx/andrea/tecnicas_equipos/equipos.html.
4. Casanova González Edgar. Espectrocopias Raman y SERS en el estudio de patrimonio cultural mexicano. 2012. Tesis de doctorado, Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México.
5. Wong Rueda Malinalli. Análisis no Destructivo para la Caracterización in situ de Pintura Mural Colonial. 2013. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México.
6. Manrique Ortega Mayra Dafne. Análisis No Destructivo por Técnicas Espectroscópicas de las Piedras Verdes del Ajuar Funerario del Rey Maya Pakal. 2012. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México.
7. Ramírez Miranda H., Ruvalcaba Sil J. L., Aguilar Melo V. "SANDRA: A Portable XRF System for the Study of Mexican Cultural Heritage". *X-ray Spectrometry*, 69, (2010) 86-91.
8. Acosta Virgilio, Cowan Clyde L., Graham, B. J. *Curso de Física Moderna*. Oxford. pp 71-74, 100-103.
9. Griffiths David J. *Introduction to Electrodynamics*. 3rd edition. Prentice Hall. 1999, pp 443.
10. Acosta Virgilio, Cowan Clyde L., Graham, B. J. *Curso de Física Moderna*. Oxford. pp 77-83.
11. Beiser Arthur. *Concepts of Modern Physics*. 6th edition. McGraw-Hill. 2003. pp 62-66, 68-73.

12. Lachance Gerald R., Claisse Fernand. Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis. Theory and Application. Ed. John Wiley & Sons, 1995. pp 12- 31.
13. Lachance Gerald R., Claisse Fernand. Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis. Theory and Application. Ed. John Wiley & Sons, 1995. pp 34-45.
14. Markowicz Andrzej A. X-ray Physics. Handbook of X-Ray Spectrometry. 2nd edition. Edited by Van Grieken. Ed. Marcel Dekker Inc., New York, 2002, p 1-94.
15. Acosta Virgilio, Cowan Clyde L., Graham B. J. Curso de Física Moderna. Oxford. pp 128, 129.
16. Ashcroft Neil W. y Mermin N. David. Solid State Physics. Harcourt College Publishers. 1976, pp 96, 97.
17. Kittel Charles. Introduction to Solid State Physics. 7th edition. John Wiley & Sons. 1996. 29.
18. Sands Daniel. "Introduction to crystallography". Ed. Dover. 1969, p 88-94.
19. Dyson D. J. "X-Ray and electron diffraction studies in materials science". Ed. Maney. 2004, pp 41-43.
20. Dyson D. J. "X-Ray and electron diffraction studies in materials science". Ed. Maney. 2004, pp 77-80.
21. Manual de instrucciones Inel EQUINOX. Teoría.
22. http://www.upct.es/~minaeees/difraccion_rayosx.pdf
23. Dinnebier Robert E., Billinge Simon J. L. Powder Diffraction. Theory and Practice. Ed. Royal Society of Chemistry Publishing. 2008. Cambridge, U. K. pp vi, 65, 66.
24. Dinnebier Robert E., Billinge Simon J. L. Powder Diffraction. Theory and Practice. Ed. Royal Society of Chemistry Publishing. 2008. Cambridge, U. K. pp 29, 30.
25. Knoll Glenn F. Radiation Detection and Measurement. Ed. John Wiley & Sons. 1979.
26. Guinebretière R., Boulle A., Masson O. and Daugera. Instrumental aspects in X-ray diffraction on polycrystalline materials. Powder Diffraction, 20, December 2005, pp 294-305.
27. Ballon J., Comparat V. And Pouxé J. The Blade chamber: a solution for curved

- gaseous detectors. *Nuclear Instruments and Methods* 217 (1983) 213-216.
28. Kittel Charles. *Introduction to Solid State Physics*. 7th edition. John Wiley & Sons. 1996, pp 176-180, 193-194, 199-201.
29. Stuart Barbara H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons. 2004, pp 2, 5-10, 18, 19, 21, 22.
30. Larkin Peter J. *IR and Raman Spectroscopy. Principles and Spectra Interpretation*. Ed. Elsevier. 2011, pp 1, 2, 8, 28, 29, 30-32.
31. Agulló-Rueda, F. "Espectroscopia Raman". *La ciencia y el arte*. Instituto de Patrimonio Histórico Español, 2008, p 177-123.
32. Long D. A. "Introduction to Raman Spectroscopy". *Raman Spectroscopy in archaeology and art history*. The Royal Society of Chemistry, 2005, 17-40.
33. Hecht, Eugene. *Optics*.
34. <http://www.lancesimms.com/Thesis/ThesisChapters/Chapter2.pdf>.
35. Maeo S., S. Nomura, K. Taniguchi. "Development of Portable X-ray Analyzer (XRF/XRD) for Field Studies", www.ndt.net/article/apcndt01/papers/1175/1175.htm (23/05/2012).
36. Uda M. "In situ characterization of ancient plaster and pigments on tomb walls in Egypt using energy dispersive X-ray diffraction and fluorescence". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 226, 2004, p 75-82.
37. Uda M., Ishizaki A, Satoh R., Okada K., Nakajima Y., Yamashita D., Ohashi K., Sakuraba Y., Shimono A., Kojima D. "Portable X-ray diffractometer equipped with XRF for archaeometry". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 239, 2005, pp 77-84.
38. Sarrazin P., Blake D., Feldman S., Chipera S., Vaniman D., Bish D. "Field deployment of a portable XRD/XRF instrument on Mars analog terrain". *Advances in X-ray Analysis*, Vol. 48, International Centre for Diffraction Data 2005, p 194 -203.
39. Castaing J., Gianoncelli A. "JRA2-Development of a non-destructive method of in-situ diagnosis by XRD and XRF". Third annual report Deliverable n. 33, EU-ARTECH, June 2004 - May 2007, p 2 -20.
40. Giacomelli A., Castaig J., Ortega L., Dooryhée E., Salomon J., Walter P., Hodeau J.

- L., Bordet P. "A portable instrument for *in situ* determination of the chemical and phase compositions of cultural heritage objects". X-Ray Spectrometry, 2008, 37, p 418 -423.
41. Sarrazin P., Chiari G., Gailhanou M. "A portable non-invasive XRD-XRF instrument for the study of art objects". JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 2009, p 175 -186.
 42. http://www.getty.edu/conservation/about/science/portable_xrd_xrf.pdf
 43. Imagen: www.duetto.com
 44. Pappalardo L., Pappalardo G., Romano F. P., Rizzo F. The new version of the portable XRD system of the LANDIS laboratory and its application for the non-destructive characterisation of pigments in ancient Roman frescoes. Il Nuovo Cimento D. Vol. 121 B, Agosto 2006, p 881 -885.
 45. Pappalardo L., Pappalardo G., Amorini F., Branciforti M. G., Romano F. P., de Sanoit J., Rizzo F., Scafiri E., Taormina A., Gatto Rotondo G. The complementary use of PIXE- α and XRD non-destructive portable systems for the quantitative analysis of painted surfaces. X-Ray spectrometry. Vol. 37, 2008, 370-375.
 46. Pifferi A., Campi G., Giacobazzo C., Gobbi E. A new portable XRD/XRF instrument for non-destructive analysis. Croatica Chemica Acta 82, 2009, p 449 -454.
 47. Nakai I., Abe Y. Portable X-ray diffractometer for the analysis of art and archaeological materials. Applied Physics A, 106, 2012, p 279-293.
 48. Abe Y., Nakai I., Takahashi K., Kawai N., Yoshimura S. On-site analysis of archaeological artifacts excavated from the site on the autcrop at Northwest Saqqara, Egypt, using a newly developed portable fluorescence spectrometer and diffractometer. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 395, 2009, p 1987-1996.
 49. <http://www.crystallography.fr/mathcryst/pdf/istanbul/Nakai.pdf>. (18/IX/2013)
 50. Manual de usuarios del detector CPS.
 51. <http://public.hofstragroup.com/3524.pdf>
 52. http://www.inel.us/fichiers/fichiers/FichiersPDF/Equinox100_Flyer.pdf (15/12/2011).

53. <http://www.inel.us/accessories-xrd-inel-company/detector-curved-inel-company>. (12/06/2012).
54. <http://www.minerals.net/mineral/serpentine.aspx>.
55. Ruvalcaba J. L., Daneels A., Vaggi M., Aguilar Franco M. Non-Destructive Characterization of Green Stone Pieces. LASMAC & IMRC 2009 –Selected Papers. 49-55.
56. Daneels Annick; Ruvalcaba Sil José Luis. Cuentas de Piedra Verde en una residencia clásica del centro de Veracruz. El jade y otras piedras verdes: perspectivas interdisciplinarias e interculturales. INAH, 2012, p. 81-113.
57. Córdova Tello Guillermo, Martínez Mora Estela. La antigua ciudad de Tamtoc. Tamtoc: esbozo de una antigua sociedad urbana. INAH, 2012, p 17 -34.
58. Córdova Tello Guillermo, Martínez Mora Estela. La antigua ciudad de Tamtoc. Tamtoc: esbozo de una antigua sociedad urbana. INAH, 2012, p 22.
59. Melgar Tísoc Emiliano Ricardo, Solís Ciriaco Reyna Beatriz, Ruvalcaba Sil José Luis. Lapidaria de Tamtoc. Tamtoc: esbozo de una antigua sociedad urbana. INAH, 2012, 331 -353.
60. García Bucio Angélica María. Desarrollo y aplicación de la Espectroscopia Raman Amplificada en Superficie SERS para estudio no destructivo de Pintura Novohispana. 2013. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México. P. 46.
61. www.rruff.info
62. Imagen 52 (radiación continua de Mo y Cu)
http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_02.html (28/XI/2013).