



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

CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES IN SITU POR DIFRACCIÓN Y
FLUORESCENCIA DE RAYOS X

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
VALENTINA AGUILAR MELO

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

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

DR. ERIC MAURICIO RIVERA MUÑOZ
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA, UNAM
COMITÉ TUTOR

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO 2019



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

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo otorgado por medio del programa de becas a estudiantes de posgrado y por los programas LANCIC LN271614, LN 279740, LN 293904 y CB 239609, así como el programa del Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal (ICyTDF) ICyTDF PICCO 10-57 para el desarrollo del prototipo que es parte principal del proyecto de investigación del doctorado. A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por los apoyos por medio de los programas PAPIIT UNAM IN112018. Al programa PAPIIT IN402007 por el apoyo en el estudio de materiales de referencia de pigmentos novohispanos en los siglos XVI y XVII.

Al Dr. Leonardo López Luján y al Museo del Templo Mayor por facilitarnos el acceso a las piezas de oro de la ofrenda 167 y su colaboración en el estudio.

Al Dr. Alejandro Tovalín Ahumada, al Centro INAH de Chiapas y al Museo Regional de Chiapas por el acceso y colaboración a las piezas de piedra verde provenientes de la acrópolis de Bonampak.

A los doctores José Luis Ruvalcaba Sil, Lauro Bucio Galindo y Eric M. Rivera Muñoz que conforman el comité tutor del doctorado.

Al ingeniero Guillermo Picco Ruiz por la capacitación en la operación y el mantenimiento del sistema de análisis. A los ingenieros Hesiquio Vargas y Francisco Jaimes por el diseño y elaboración de elementos del prototipo y al M. en C. Juan Gabriel Morales por la preparación de muestras. A la M. en C. Jaqueline Cañetas (IF-UNAM) y la Dra. Beatriz Millán Malo del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) de la UNAM por el apoyo técnico. Al Dr. Alejandro Mitrani Viggiano del Instituto de Física de la UNAM por el apoyo técnico, colaboración revisión en la redacción de los artículos de investigación del doctorado. Al Dr. Edgar Casanova González por la colaboración y revisión en la redacción de los artículos de investigación.

*En un espejo miro
un jarrón y una blanca crisantema
La luz cambia de giro
y la flor de sistema
Y en esta lira, cambio yo de tema*

Los cambios -Guadalupe "Pita" Amor

ÍNDICE

Resumen.....	1
Introducción	3
Planteamiento del problema	5
Hipótesis	6
Objetivo general.....	7
Objetivos específicos	7
1. Fundamentos Teóricos.....	1
1.1 Fluorescencia de Rayos X.....	2
1.2 Difracción de rayos X	6
1.2.1 Radiación de Fondo	9
1.2.2 Posición de las reflexiones en el patrón de difracción.....	10
1.2.3 Intensidad de las reflexiones	10
1.2.4 Perfil o ancho de pico	12
1.3 Método Rietveld	13
1.4 Aspectos instrumentales.....	16
1.4.1 Fuentes de Rayos X.....	16
1.4.2 Filtros de rayos X y monocromadores.....	17
1.4.3 Detectores de rayos X	19
2. Otros sistemas XRD/XRF portátiles	25
2.1 Sistemas con Detectores de Posición	26
2.2 Sistemas con Configuración Bragg-Brentano	29
2.2.1 LANDIS (2007).....	29
2.2.2 Instituto de Cristalografía. CNR, Italia (2009)	30

2.2.3 Techno-X (2012)	30
2.3 Sistemas de Dispersión en Energía ED-XRD	31
3. Metodología y Desarrollo instrumental.....	37
3.1 Características del equipo	39
3.2 Óptica y geometría	39
3.3 Alineación y calibración	42
4. Caracterización del prototipo portátil.....	45
4.1 Caracterización del Sistema de Difracción de Rayos X (XRD)	45
4.1.1 Posición de las reflexiones 2θ	45
4.1.2 Intensidad de las reflexiones	47
4.1.3 Perfil y ancho de las reflexiones	50
4.2 Caracterización del Sistema de Fluorescencia de Rayos X (XRF).....	51
4.3 Análisis Rietveld.....	54
4.4 Preparación de materiales de referencia para calibración.....	56
4.5 Seguridad radiológica	60
5. Aplicaciones al estudio no invasivo de materiales	63
5.1 Ajuar de piedras verdes en el cuarto 2 del Edificio de las Pinturas en Bonampak, Chiapas	63
5.1.1. Contexto arqueológico.....	64
5.1.2. Metodología.....	65
5.1.3. Resultados y discusión	68
5.2 Artefactos de Oro de Templo Mayor.....	77
5.2.1. Contexto arqueológico.....	77
5.2.2. Metodología.....	78
5.2.3. Resultados y discusión	79
5.3 Análisis de pigmentos en capa pictórica	90

5.3.1. Contexto y objeto de estudio	90
5.3.2. Metodología.....	92
5.3.3. Resultados y discusión	92
Discusiones Generales.....	102
Conclusiones.....	106
Referencias	108

RESUMEN

Se desarrolló un sistema de análisis de Difracción y Fluorescencia de Rayos X (XRD/XRF) transportable y no invasivo a partir de un difractómetro de mesa Equinox 100 de INEL®. Se realizaron pruebas de calibración y precisión del difractómetro en su configuración original que se compararon con las pruebas realizadas después de las modificaciones correspondientes a la adaptación del equipo para los análisis *in situ*. También se comparó el desempeño del difractómetro elegido con otros dispositivos instalados en otros laboratorios, utilizando una misma muestra de referencia estándar. Estas pruebas se realizaron con el fin de probar la fiabilidad del equipo, la alineación del haz de rayos X y el posicionamiento de las muestras por analizar. También se midió la curva de eficiencia del detector de rayos X para XRF. Algunos aspectos como la orientación preferencial presente en las mediciones y la complementariedad de XRF y XRD, así como sus alcances y limitaciones son discutidos en detalle en la tesis. Asimismo, se realizaron pruebas de la factibilidad del prototipo para realizar trabajos de campo. Este trabajo de campo fue realizado en el Museo Regional de Chiapas en Tuxtla Gutiérrez con una colección de piezas provenientes de Bonampak, encontradas en un entierro debajo del cuarto 2 del Edificio 1 o Edificio de las Pinturas. Los resultados obtenidos se compararon con otras espectroscopias Infrarroja (FTIR) y Raman implementadas dentro del grupo de investigación para la caracterización no invasiva *in situ* de piedras verdes mesoamericanas. Otras aplicaciones incluyen el análisis de piezas de oro Mexicas del Templo Mayor para determinar la composición y estructura de las aleaciones, y la identificación de referencias pictóricas de pigmentos novohispanos preparados sobre tabla.

INTRODUCCIÓN

Es notable la cantidad de avances que existen en el desarrollo de instrumentación aplicada a la caracterización de los materiales; ya que es posible analizarlos con menores cantidades de muestra, los dispositivos han reducido su tamaño y la potencia necesaria y han logrado adaptarse a las distintas necesidades que surgen en diferentes actividades humanas y campos de conocimiento. Con nuevos retos se exige que existan cambios en el funcionamiento de los instrumentos, de tal manera que puedan responder a las nuevas preguntas planteadas para la caracterización material en diversos ámbitos. En el caso de objetos y materiales históricos y de arte, por cuestiones de conservación y su valor cultural inherente y unicidad, algunos de éstos no pueden ser extraídos de su acervo ni pueden ser sometidos a un análisis que necesiten toma de muestra; por estas limitaciones se necesitan dispositivos no convencionales, que sean portátiles y que apliquen técnicas no destructivas o, en dado caso, que requieran un mínimo de muestra para su estudio y caracterización. En esta clase de estudios se le denomina análisis *in situ* a aquellos que se realicen en el lugar de acervo o resguardo de los objetos de interés.

Las técnicas espectroscópicas son las más utilizadas para un análisis no destructivo, debido al tipo de interacción que tienen entre distintas regiones del espectro electromagnético con los materiales. Entre estas técnicas se encuentran la Fluorescencia de Rayos X (XRF, por sus siglas en inglés), las espectroscopias Raman, Infrarroja (FTIR, del inglés Fourier Transform Infrared spectroscopy), y de reflectancia (FORS, Fiber Optic Reflectance Spectroscopy). Estas técnicas espectroscópicas se pueden clasificar según la información que nos aporta: atómica y molecular. La fluorescencia de rayos X es atómica, ya que obtenemos información de los elementos presentes y su concentración. Las espectroscopias Raman e Infrarroja nos dan información molecular.

Otro tipo de técnicas que involucran la interacción de la materia con la radiación son las de imagen y las de difracción. Con las técnicas de imagen se registran en fotografía la

interacción de la luz con el objeto, entre éstas están la fluorescencia UV y la imagen en infrarrojo y falso color, y la radiografía, si se usan fuentes de rayos X.

Por otra parte, las técnicas de difracción suponen un ordenamiento periódico en los átomos y moléculas de los sólidos (cristales), los cuales funcionan como fuentes de dispersión y los llamados planos cristalinos como rejillas de difracción. En el caso de las técnicas de difracción, la fuente no sólo es radiación electromagnética, también se usan electrones y neutrones.

Las técnicas de difracción no sólo nos dan información sobre la composición química, también la estructura cristalina de los sólidos, deformaciones y micro deformaciones sufridas en el material y tamaño de los cristales y su orientación. Las muestras de análisis pueden ser polvos, láminas delgadas, capilares o monocristales.

En particular, aprovechando el uso de los rayos X podemos obtener información elemental de la muestra con XRF de manera simultánea y tener una búsqueda más rápida de las fases cristalinas.

En los últimos años se han desarrollado dispositivos de Difracción de Rayos X (XRD, en inglés) que pueden colocarse en una mesa, sin ocupar gran espacio de un cuarto, y de hecho en las dos últimas décadas ha habido un notable desarrollo en la implementación de esta técnica para el estudio de patrimonio cultural *in situ* y con análisis no destructivo, considerando las restricciones ya mencionadas (Sarrazin et al., 2009). Los dispositivos desarrollados utilizan las técnicas de difracción y fluorescencia de manera simultánea, que permite una identificación más certera de las fases cristalinas con el apoyo del análisis elemental. ADIS (Análisis por Difracción *in Situ*) es un prototipo desarrollado en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México, uno de los equipos más recientes en el mundo y de los primeros en América Latina.

En este trabajo se presenta el desarrollo, adaptación y aplicación de un sistema de análisis XRD/XRF para análisis *in situ* de materiales propios del patrimonio cultural. En el capítulo 1, se tratan los fundamentos teóricos en los cuales se basa la técnica de Difracción de rayos X y Fluorescencia de rayos X, el método de refinamiento de estructuras cristalinas Rietveld, así como la instrumentación necesaria para llevarla a cabo y las geometrías de los distintos sistemas de difracción. Después, en el capítulo 2, se presentan los antecedentes y otros dispositivos sobre los que actualmente se está aplicando y haciendo

investigación en este ámbito. En el capítulo 3 se muestran las diferentes características del prototipo y su adaptación, tales como su óptica, geometría y método de alineación del haz de rayos X. En el capítulo 4 se muestra la viabilidad de este prototipo para la realización de análisis *in situ* y una comparación con dos dispositivos de módulo con alta distribución en el mercado (Ultima IV de Rigaku y D8 Discover de Bruker) que trabajan con una mucho mayor potencia. En este capítulo se muestra la sensibilidad y los límites de detección considerando la fuente de rayos X de cobre y se compara con el espectrómetro XRF SANDRA, también desarrollado en el Instituto de Física. Después, en el capítulo 5, se exponen 3 ejemplos en donde se aplicó el análisis no invasivo y, en uno de ellos, la posibilidad de trabajar en campo, en un acervo, en este caso de Chiapas. Por último, se encuentran las conclusiones del trabajo realizado en este proyecto y se discute el potencial de su uso para la ciencia de materiales y los análisis no invasivos *in situ*.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Gran parte de los materiales que conforman el patrimonio cultural están compuestos por minerales y otros materiales cristalinos. Las técnicas espectroscópicas Raman y FTIR pueden identificar los distintos minerales y sus mezclas, basados en los distintos grupos funcionales, pero en el caso de FTIR es capaz de identificar sólo los compuestos principales, dependiendo de su resolución. En los dispositivos portátiles de Raman la fluorescencia está presente en gran parte de los análisis, lo cual limita notoriamente su aplicación. XRD es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización de materiales, debido a las bases de datos tan extensas que posee y la capacidad de análisis cuantitativo que tiene sobre los materiales. En general, los análisis cuantitativos y la caracterización de materiales son más certeros cuando se realizan en condiciones y ambientes controlados. Sin embargo, al tratar con materiales extraídos directamente de la naturaleza, o materiales generados sin los controles y condiciones estandarizadas que se encuentran en los laboratorios, se pueden afrontar mayores dificultades en la medición debido a la heterogeneidad y a la complejidad del material, y en algunos casos, sólo serán posibles algunos análisis semi-cuantitativos. Como ejemplo de materiales generados en ambientes no controlados, podemos encontrar aquéllos que de manera natural se forman por crecimiento de cristales en un cierto entorno, estos crecimientos de cristales dan lugar a orientaciones preferenciales, lo cual modifica la intensidad de los picos de difracción con respecto al patrón de difracción de polvos.

Cuando se lleva a cabo un análisis *in situ* es necesario transportar y montar el equipo, el cual tras la realización de las mediciones debe ser desmontado para regresarlo al laboratorio o para ser transportado a otro lugar para realizar otro estudio. Debido a constantes montajes y desmontajes en los equipos portátiles, es importante procurar que su instalación disminuya, dentro de lo posible, los errores de medición generados por este proceso que afectan la calibración y la repetibilidad, para ello es necesario establecer un protocolo de evaluación que permita definir la calidad de los datos adquiridos.

Por otra parte, la mayoría de los dispositivos desarrollados para XRD *in situ* tienen limitaciones como un intervalo 2θ corto, y el 2θ inicial no es lo suficientemente bajo para la detección de materiales como las arcillas, la relación pico-fondo es relativamente baja, o las partes móviles complican su transporte y calibración. Los dispositivos de mesa tienen una resolución y razón pico-fondo altas, considerando la baja potencia con la que operan, suficientes para identificar compuestos menores, pero la movilidad se complica y no están adaptados para el análisis no invasivo de materiales sólidos. Por ello, contar con un dispositivo adecuado para la caracterización no invasiva *in situ* mediante XRD representa una aportación para el estudio de los materiales llenando una necesidad existente en diversos ámbitos de investigación, como lo es el caso del estudio del patrimonio cultural.

HIPÓTESIS

Es posible desarrollar un dispositivo de XRD/XRF transportable para un análisis no invasivo *in situ*, a partir de los componentes de un difractor de mesa, con la capacidad de obtener mediciones con una calidad razonablemente cercana a los equipos convencionales estacionarios.

OBJETIVO GENERAL

Implementar la técnica de Difracción de rayos X con un análisis simultáneo con Fluorescencia de rayos X para realizar un estudio *in situ* no invasivo y con la capacidad de ser transportable.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. A partir de los componentes de un difractómetro Inel Equinox 100, implementar un sistema móvil de análisis de rayos X e incorporar un detector de rayos X de dispersión de energía para realizar Fluorescencia de Rayos X de manera simultánea
2. Evaluar la calidad de los datos obtenidos por el prototipo diseñado por medio de materiales de referencia estandarizados para las técnicas XRD y XRF.
3. Llevar a cabo la caracterización de materiales sólidos sin pulverizar pese a las orientaciones preferenciales presentes en el patrón de difracción.
4. Aplicar el dispositivo desarrollado para el análisis no invasivo de objetos históricos y de arte. Tal es el caso de lítica, pintura y metales.
5. En particular, aplicar el método Rietveld para el refinamiento de estructuras cristalinas en piezas metálicas para la caracterización e interpretación de su manufactura.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética ionizante, con longitudes de onda que se encuentran en un intervalo de 10^{-8}m a 10^{11}m en el espectro electromagnético. La naturaleza de los rayos X no fue determinada con certeza sino hasta después del año de 1912 (Sands, 1969), a pesar de haber sido descubiertos en 1895 por Wilhelm C. Röntgen. Este tipo de radiación sigue siendo utilizada ampliamente en los análisis de materiales, su aplicación más conocida es en radiografías para su uso médico. Durante la época de su descubrimiento hubo un auge en métodos experimentales que permitieron un mayor entendimiento de la materia, entre ellos, la disección del átomo y el descubrimiento de más elementos químicos.

Los rayos X fueron descubiertos en un experimento de rayos catódicos, en el cual, unas partículas de platinocianuro de bario mostraron luminiscencia cuando ocurrió una descarga en el tubo de rayos catódicos, a pesar de haber estado cubierto. Cabe señalar que los electrones tuvieron su nombre como partículas hasta el año de 1897 por J. J. Thompson (Van Grieken & Markowicz, 2001). Debido a las limitaciones instrumentales de esa época, comprobar el carácter ondulatorio de estos rayos no fue posible por métodos convencionales hasta años después, razón por la cual fueron nombrados rayos X. Los experimentos de difracción de von Laue en 1912 permitieron establecer la relación entre las dimensiones interatómicas en los sólidos con las longitudes de onda de los rayos X, lo cual dio pie a la relación de Bragg que permite conocer el ordenamiento estructural de los sólidos. Experimentos de dispersión de Barkla permitieron observar efectos de polarización en los rayos X en 1906, y en 1908 se observaron rayos característicos de los materiales, lo que dio lugar al descubrimiento del fenómeno de la Fluorescencia de Rayos X. Debido al rango de longitud de onda en el que se encuentran y, por lo tanto, su energía, su interacción con la materia permite el conocimiento estructural de objetos a nivel macroscópico (radiografía) y nivel micro y nanométrico (difracción), así como su composición elemental (fluorescencia).

1.1 FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Las partículas con carga eléctrica emiten radiación electromagnética cuando se encuentran en un movimiento acelerado (Purcell, 1985), y en el caso de los rayos X la fuente son electrones que, a muy altas velocidades, son desacelerados drásticamente al interactuar con los átomos de un material. La probabilidad de irradiar de una partícula en movimiento es proporcional a $q^2 Z^2 T/M_0$, donde q es la carga de la partícula, Z es el número atómico, T es la energía cinética de la partícula y M_0 es la masa en reposo de la partícula. Considerando que la masa de los protones y los neutrones son mucho mayores que las de los electrones, la probabilidad de irradiar es mucho menor en el caso de protones y neutrones.

La radiación generada al interactuar con un material no es monocromática, ya que la distribución de velocidades no es uniforme, así como el ángulo de impacto contra los átomos de éste, no es el mismo para todas las partículas. La radiación generada por la pérdida de energía cinética de los electrones es una radiación continua que se denomina *Bremsstrahlung*. Esta radiación tiene una distribución en relación con la longitud de onda, cuyo mínimo está determinado por la ecuación 1.

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eV} \quad (1)$$

donde, h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz en el vacío, eV es la energía cinética de los electrones, con e como la carga de un electrón y V el voltaje del entorno al que están sometidos. La distribución de la radiación de fondo está relacionada con el voltaje del entorno y la intensidad con el número atómico del material objetivo. La intensidad de la radiación de fondo está dada por la ecuación 2 (Cullity, 1992).

$$I = AiZV^m \quad (2)$$

donde, i es la corriente de tubo, A es una constante arbitraria, Z es el número atómico del objetivo, V es el voltaje del tubo y m es un número cercano a 2.

La interacción entre los rayos X y la materia puede dar lugar a la emisión de rayos característicos de los elementos que componen los materiales. La Fluorescencia de Rayos X (XRF) es resultado de transiciones electrónicas de una capa externa a una interna, cuando un electrón de las capas internas de un átomo es impactado por una partícula o un

fotón con energía suficiente para expulsarlo, otro electrón con mayor energía o de un orbital mayor ocupará el lugar vacante. Al realizar esta transición se emitirá una radiación con la energía correspondiente a la diferencia de energía entre los orbitales ($h\nu = E_1 - E_2$), la cual se encuentra en la región de los rayos X. Los orbitales de los átomos están clasificados en K, L, M, N..., partiendo desde la capa más interna hasta la externa, y las líneas características que son observadas en el espectro de fluorescencia están asociadas a la capa de donde surgió la vacante. Entre mayor sea el átomo, más complejas y numerosas son las líneas de transición, tal y como se puede observar en la Figura 1, según el número de estados energéticos existan en un solo orbital, será el número de líneas existentes asociadas a un elemento.

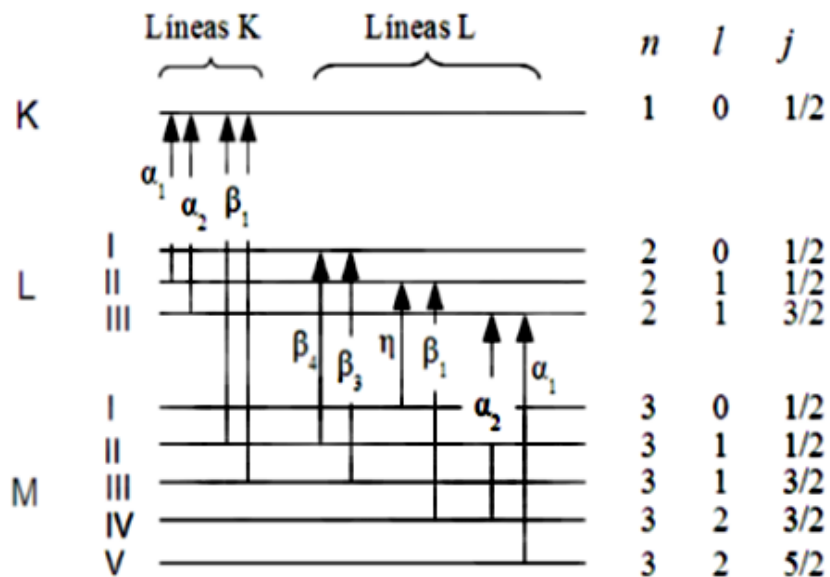


Figura 1. Esquema de las distintas transiciones dadas en el proceso de fluorescencia de rayos X. Estas transiciones dan lugar a las líneas características de los elementos. (Aguilar, 2011)

Las líneas son muy específicas y sólo existen algunas transiciones permitidas: $1 \leq \Delta n, \Delta l = \pm 1, \Delta j = 0 \text{ o } \pm 1$.

Una expresión general que relaciona la longitud de onda de los rayos X característicos con el número atómico de los elementos fue dada por Moseley en 1914, y se denomina la ley de Moseley:

$$\frac{1}{\lambda} = k(Z - \sigma)^2 \quad (3)$$

donde k es una constante para una serie espectral particular y σ es una constante de apantallamiento debido a la presencia de otros electrones en el átomo. (Grieken & Markowicz, 2001)

La intensidad de las líneas K está determinada por el voltaje V del tubo y la corriente i que pasa por el filamento y se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$I_K = B_i (V - V_K)^n \quad (4)$$

donde B es una constante de proporcionalidad, V_K es el voltaje de excitación y n es una constante cuyo valor se encuentra alrededor de 1.5 (sin unidades) (Cullity, 1956).

Las vacantes en las capas internas pueden deberse a interacciones con distintos tipos de fuentes, entre las más comunes están los electrones, protones y rayos X. Las intensidades de los rayos y el rango de energía con mayor probabilidad de inducción de los fotones liberados son diferentes para cada tipo de fuente, tal y como se puede ver en la Figura 2 donde se comparan espectros de rayos X producidos por electrones, rayos X y protones.

Existe una relación directa entre la intensidad de picos característicos en un espectro de rayos X y la cantidad de fotones liberados en un material. Sin embargo, hay que considerar que existen otros aspectos que afectan en la intensidad y forma del espectro obtenido, aparte de la probabilidad de inducción de rayos X característicos, la intensidad de los picos dependerá del material con el que se interactúa, la absorción de rayos X de los mismos componentes y la dispersión de rayos X debido a la presencia de electrones libres (efecto Compton) o por una interacción de tipo elástica (dispersión Rayleigh).

La absorción de los fotones por la interacción con la materia está determinada por el coeficiente lineal de atenuación de masas, que dependerá de los elementos que componen el material y de la profundidad de éste (ver ecuación 5):

$$I = I_0 \exp(-\mu^* x) \quad (5)$$

donde μ^* es el coeficiente de atenuación lineal y x es la profundidad del material. La ecuación 5 permite estimar la posibilidad de detectar elementos de capas subyacentes, considerando el grosor de la capa posterior y la densidad del material en ésta.

El coeficiente de atenuación lineal está dado por el producto del coeficiente de atenuación de masas (μ) característico del elemento o compuesto por la densidad del material.

$$\mu^* = \mu\rho \quad (6)$$

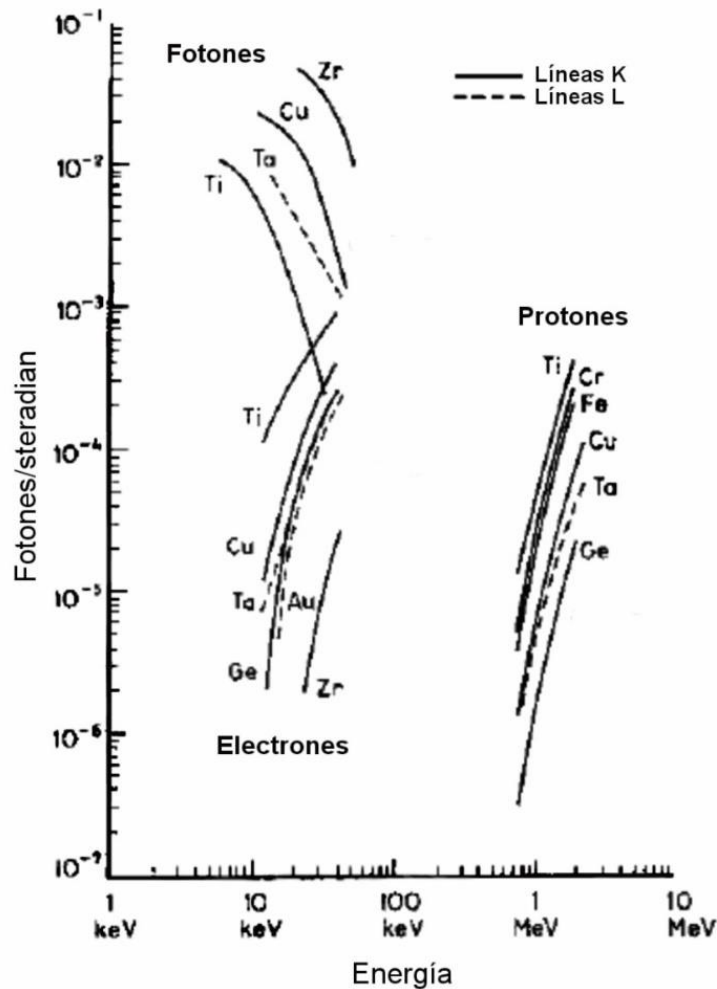


Figura 2. Comparación de espectros de fluorescencia producidos por electrones, fotones de rayos X, o protones. Imagen modificada de (R. Van Grieken & Markowicz, 2001).

Si se trata de un compuesto, el coeficiente será la suma de los coeficientes de atenuación de los elementos por la fracción en peso de esos elementos en el compuesto o en la mezcla:

$$\mu = \sum_{i=1}^n W_i \mu_i \quad (7)$$

donde W_i es la fracción porcentual en peso del elemento i , y μ_i es el coeficiente de absorción del elemento i .

Sin embargo, la concentración de un elemento también está directamente relacionado con la intensidad y, por lo tanto, el conteo de fotones.

$$C_i = KIM \quad (8)$$

donde M es el efecto de matriz, I la intensidad del pico y K una constante (Beckhoff, Kanngießer, Langhoff, Wedell, & Wolff, 2006).

La capacidad de un sistema de fluorescencia para detectar un elemento en particular, con una concentración mínima, está dado por el límite de detección. El límite de detección es la cantidad mínima de un elemento que puede ser detectada en un intervalo de tiempo establecido. La principal limitante en el cálculo del límite de detección es la radiación de fondo que puede producir grandes señales en el fondo del espectro de fluorescencia. El límite de detección está dado por:

$$DL = \frac{3\sqrt{(I_n - I_i)}}{I_i} c_i \quad (9)$$

donde I_n es el área total bajo el pico correspondiente a la línea característica de emisión del elemento i , considerando el área del pico + el fondo, I_i es el área del pico sin el fondo, c_i es la concentración del elemento i .

Como se puede observar, la intensidad de un pico característico de un elemento no determina la concentración de ese elemento en el material de análisis por sí solo, necesitan considerarse la fuente de rayos X, los efectos de matriz y la geometría del sistema.

1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El principio de Difracción de Rayos X parte de la interacción de los rayos X como onda con los materiales sólidos. En los sólidos, las distancias interatómicas se encuentran en el orden de angstroms (10^{-10} m) y estas dimensiones son comparables a la región de los rayos X en longitudes de onda de espectro electromagnético. La mayoría de los sólidos tienden a ordenarse periódicamente, considerándose como la configuración de menor energía. Los

átomos (las nubes electrónicas de éstos) son fuentes de dispersión de las ondas electromagnéticas y las redes cristalinas actúan como una rejilla de difracción. Por medio del patrón de difracción e interferencia de los rayos X, se puede conocer la estructura cristalina de un sólido.

En 1912, von Laue sugirió que la estructura periódica de un cristal podría ser usada como una rejilla de difracción.

Los máximos de un patrón de interferencia debido a la luz difractada por una rejilla (Figura 3) fueron identificados por Fraunhofer en 1820, donde existe una relación entre la longitud de onda, las dimensiones de la rejilla y el ángulo de incidencia. El análisis geométrico de esta relación es el siguiente:

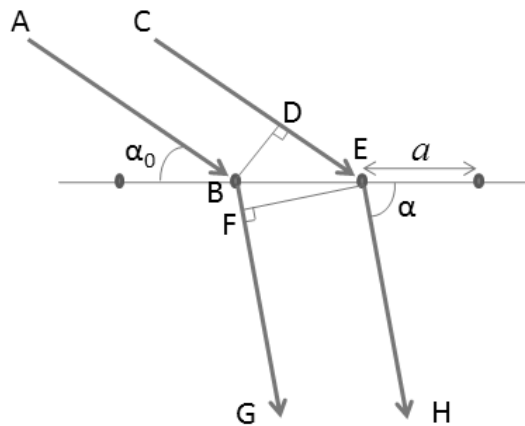


Figura 3. Camino óptico de una luz difractada por una rejilla.

Partiendo de una fuente, la diferencia de camino óptico entre los haces AB y CE, es igual a $DE - BF$.

donde,

$$DE = a \cos \alpha_0$$

$$BF = a \cos \alpha$$

Para obtener un patrón de interferencia debe cumplirse con la relación:

$$DE - BF \propto \lambda \quad (10)$$

En términos de los ángulos de incidencia y de difracción:

$$a(\cos \alpha_0 - \cos \alpha) = n\lambda \quad (11)$$

Considerando que los cristales funcionan como rendijas en tres dimensiones, las denominadas ecuaciones de Laue se extienden a 3.

En 1913, Lawrence y W. H. Bragg (Sands, 1969) dedujeron la relación para identificar los máximos de interferencia con una geometría análoga a la reflexión con un espejo plano:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (12)$$

donde λ es la longitud de onda del haz incidente, d es la distancia entre los planos cristalinos, n es el orden del máximo y θ es la dirección con la cual podemos encontrar los máximos (Figura 4).

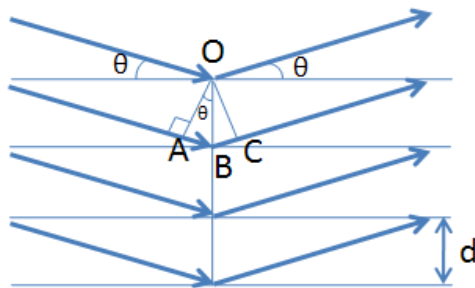


Figura 4. Representación de la geometría de la difracción de rayos-X que da lugar a la relación de Bragg.

Los patrones de difracción e interferencia dependen de la estructura cristalina de los sólidos, y son representaciones de esta estructura en el espacio recíproco. Visto en tres dimensiones, los rayos difractados forman los denominados conos de Debye, que proyectados en dos dimensiones forman anillos concéntricos, cuyos radios corresponden al ángulo 2θ y proyectados a una dimensión se obtiene el difractograma, gráfica que relaciona la intensidad de los rayos difractados con la dispersión 2θ , en esta gráfica se encuentra la información de la estructura cristalina, de la instrumentación e información

microestructural como tamaño de cristal, deformación de las redes por esfuerzos y, en algunos casos defectos de red. Los conos y anillos son continuos cuando se trabaja con un material policristalino, principalmente una muestra en polvos; cuando se trata con un monocristal, se obtiene un patrón de puntos que está asociado a la simetría del cristal.

La distancia entre los diferentes anillos o la posición de los picos en un difractograma están determinados por el ordenamiento de los átomos o moléculas dentro de la red. En cristalografía existen 7 sistemas cristalinos, entre los cuales se tienen 14 redes de Bravais y, según las simetrías de rotación y traslación, existen 32 grupos puntuales y 230 grupos espaciales (Sands, 1969). Los planos cristalinos característicos de una red se caracterizan por la distancia entre ellos y los índices de Miller. Las redes de Bravais tienen su representación en el espacio recíproco.

Como se había mencionado anteriormente, un difractograma es una gráfica que contiene información estructural y física de un material cristalino: parámetros de red, composición, simetría puntual y espacial, tamaño de cristal, deformaciones por esfuerzos o por calor, orientación de los cristales, entre otros. También se encuentra información instrumental en la intensidad, ancho de pico y la forma del fondo. Por lo tanto, las características de un difractograma dependen de los siguientes factores (Dinnebier, Robert E.; Billinge, 2008):

1.2.1 RADIACIÓN DE FONDO

- **Dispersión de Compton.** Dispersión inelástica generada por la interacción con los electrones libres.
- **Fracción de fases amorfas.** Dentro de los materiales analizados se puede encontrar una fracción de fases amorfas, tales como material orgánico o vítreo. La presencia de un material amorfo se caracteriza por la forma de una curva en el fondo.
- **Dinámicas de red.** La posición de los átomos o las moléculas oscilan respecto a los puntos de la red cristalina a una temperatura distinta a los 0° K. Estas variaciones ocasionan una dispersión de la radiación incidente.
- **Estructura local.** Efectos de dispersión de la radiación debido a deformaciones y defectos de red.

- **Fluorescencia.** Según la radiación incidente, existe un elemento que tiene mayor probabilidad de ser excitado. Cuando un material contiene ese elemento se reflejará en el aumento de la intensidad del fondo de manera constante en 2θ .
- **Monocromatización y colimación.** La calidad de monocromatización de la fuente determinará el paso de radiación policroma que afectará en la intensidad del fondo.

1.2.2 POSICIÓN DE LAS REFLEXIONES EN EL PATRÓN DE DIFRACCIÓN

- **Parámetros de red.** La distancia interplanar d está asociada a los parámetros de red, que corresponden a las dimensiones y geometría de las celdas unitarias: **a**, **b**, **c** son las longitudes de los lados y α , β y γ son los ángulos de inclinación entre los lados.
- **Deformaciones por esfuerzo uniforme.** Cuando un cristal se somete a un esfuerzo sobre una dirección particular, es posible comprimir de tal manera que pueden modificarse los parámetros de red, de esta manera se modifican las posiciones de los picos.
- **Deformaciones por cambios en temperatura.** Los cambios de volumen debido a los cambios de temperatura afectan en el orden de distancias interatómicas, por lo tanto, las magnitudes de los parámetros son modificados.

1.2.3 INTENSIDAD DE LAS REFLEXIONES

La ecuación para medir la intensidad de los picos de reflexión está expresada de la siguiente manera:

$$I = I_0 m e^{-2M} L_o P F^2 V / \mu \quad (13)$$

donde L_o es el factor de Lorentz, M es el factor de temperatura, m es el factor de multiplicidad, P , el factor de polarización, F , el factor de estructura, y V es el volumen de la celda unitaria. (Dyson, 2004)

- **Factor de estructura (F).** Los átomos, como una fuente de dispersión de los rayos X, intervienen en la intensidad de los picos de reflexión. El factor de estructura es

una función compleja que determina la intensidad y la extinción de los rayos difractados y está definido por la siguiente ecuación:

$$F(\vec{h}) = \sum_{j=1}^n g^j t^j(s) \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x}^j) \quad (14)$$

donde n es el número total de átomos en la celda unitaria, s es $\sin\theta_{hkl}/\lambda$, g^j es el factor de ocupación del j -ésimo átomo ($g^j = 1$ para un sitio ocupado completamente), $t^j(s)$ es el factor de temperatura, que describe el movimiento térmico del átomo j -ésimo, y $f^j(s)$ es el factor de dispersión del átomo que describe la interacción entre el átomo y la onda de radiación incidente. Los vectores h y x son de tres dimensiones: $h = (h, k, l)$ se refiere a los índices de Miller y $x = (x, y, z)$ a la posición de los n átomos en la celda unitaria. El valor obtenido por el módulo cuadrado del factor de escala es el usado para calcular la intensidad de los picos de reflexión.

- **Coefficiente de atenuación lineal (μ).** El coeficiente de absorción de rayos X es el mismo para XRF.
- **Factor de Lorentz (L_0).** Se toman en cuenta aspectos geométricos en un sistema de difracción de polvos. Un componente del factor de Lorentz toma en cuenta las diferencias en los radios de los anillos de Debye, y el otro componente considera las rotaciones en la red recíproca. Está dado por la siguiente relación:

$$L = \frac{1}{\cos\theta \sin^2\theta} \quad (15)$$

- **Temperatura (M).** Este factor considera el desplazamiento de los átomos debido al constante movimiento oscilatorio de los átomos y moléculas que se expresa en la temperatura de los materiales. Debido a la complejidad de este movimiento oscilatorio, existen distintas aproximaciones a este factor, una expresión simple del factor de temperatura para el j -ésimo átomo es el siguiente:

$$t^j = \exp\left(-B^j \frac{(\sin\theta)^2}{\lambda^2}\right) \quad (16)$$

donde B^j es el parámetro de desplazamiento atómico (del j -ésimo átomo), θ es el ángulo de Bragg y λ es la longitud de onda de los rayos X. El desplazamiento en esta aproximación está considerado como un movimiento isotrópico, B^j está dado por:

$$B^j = 8\pi^2(\bar{u}^2)^j \quad (17)$$

donde $(\bar{u}^2)^j$ es el módulo al cuadrado de la desviación del j -ésimo átomo en angstroms desde la posición de equilibrio (x, y, z) . (Pecharsky, Zavalij, Votano, Parham, & Hall, 2009)

- **Multiplicidad (m)**. Considera la presencia de múltiples puntos simétricamente equivalentes en la red recíproca, esto es, en el espacio de las reflexiones.
- **Textura u orientación preferencial**. Así como un monocristal perfecto es un cristal sin defectos puntuales o de frontera, un policristal perfecto sería un objeto en donde los cristales que lo contienen están en todas las orientaciones posibles. En la naturaleza se podrán encontrar objetos con cristales macroscópicos y orientaciones preferenciales. La orientación preferencial en un difractograma se puede determinar según el criterio Mach-Dollase o la distribución de estas orientaciones por medio de esféricos armónicos.
- **Polarización (P)**. Al interactuar con la red y sufrir una dispersión, los rayos X son polarizados parcialmente. Esos rayos parcialmente polarizados pueden estar representados por dos componentes: un componente con amplitud paralelo al eje del goniómetro y otro componente con amplitud perpendicular a ese eje. El factor de polarización parcial está dado por la siguiente relación:

$$P \propto \frac{1 + (\cos 2\theta)^2}{2} \quad (18)$$

- **Geometría del sistema**. Para una configuración geométrica en modo asimétrico se agrega el siguiente factor (Toraya, Huang, & Wu, 1993):

$$I_{C'} = I \frac{2}{1 + \frac{\sin(\alpha)}{\sin(\beta)}} \quad (19)$$

donde α es el ángulo entre la muestra y los rayos incidentes y β es el ángulo entre la muestra y los rayos difractados.

1.2.4 PERFIL O ANCHO DE PICO

- **Tamaño de cristal (t)**. Ecuación de Scherrer:

$$t = 0.9 \lambda / B \cos(\theta_B) \quad (20)$$

- **Microdeformaciones:**

$$B = k\epsilon \tan(\theta) \quad (21)$$

- **Información instrumental:** fuente, divergencia axial, monocromador, rendija, transparencia de la muestra, geometría.

A pesar de ser el resultado de la interacción de la materia con los rayos X, XRF y XRD se refieren a distintos fenómenos con diferentes probabilidades, y tienen diferentes condiciones óptimas para su aplicación en el análisis y caracterización de materiales. La Tabla 1 muestra las diferencias más importantes considerando una misma fuente de rayos X y un análisis simultáneo con estas técnicas.

Tabla 1. Tabla comparativa entre XRD y XRF. Diferencias para considerar para un análisis simultáneo.

XRF	XRD
En un análisis de dispersión por energías conviene una fuente policromática, ya que permite un mayor alcance en el espectro de fluorescencia debido a la presencia de radiación de fondo.	En un análisis por dispersión angular conviene más una fuente monocromática para la identificación de reflexiones de fases cristalinas.
Interacción de naturaleza corpuscular.	Interacción de carácter ondulatorio.
Análisis elemental.	Análisis estructural.
Límites de detección en el orden de partes por millón.	Límites de detección alrededor de entre 1 y 5%, dependiendo de la complejidad de la muestra (Pecharsky et al., 2009).
Requiere unos minutos para la medición.	Requiere decenas de minutos para la medición.

1.3 MÉTODO RIETVELD

Como se había mencionado anteriormente, el difractograma es una gráfica que contiene la información cristalográfica y microestructural del material analizado. Un recurso matemático

que permite la caracterización de materiales por XRD de manera cuantitativa y es la técnica más difundida y aceptada es el método de refinamiento de estructuras cristalinas Rietveld. Este método consiste en un ajuste al difractómetro por una aproximación de mínimos cuadrados, con una serie de funciones que se asemeje a la forma del perfil cristalográfico. Para realizar el ajuste por mínimos cuadrados, se toman en cuenta los datos obtenidos del difractograma y la intensidad asociada a cada canal o paso, dependiendo del sistema de recolección de datos, y se compara con la intensidad teórica de la fase cristalina en el punto i . El residuo que se obtiene con esta comparación se da de la siguiente manera: (Young, 1993)

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (22)$$

donde

$$w_i = 1/y_i,$$

y_i = la intensidad del difractograma en el punto i ,

y_{ci} = es la intensidad teórica en el punto i

La intensidad teórica se calcula con la ecuación 13, que está afectada principalmente por el factor de estructura F , el factor de Lorentz y la textura del material. Sin embargo, se deben tomar en cuenta los efectos que contribuyan al fondo y al ensanchamiento de los picos de reflexión. La intensidad teórica y_{ci} puede expresarse de la siguiente manera:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (23)$$

donde

s = es el factor de escala,

K = se refiere a los índices de Miller para una reflexión de Bragg,

L_K = contiene el factor de Lorentz, de multiplicidad y polarización,

F_K = es el factor de estructura,

φ = es la función del perfil de las reflexiones,

A = es el factor de absorción,

y_{bi} = es la intensidad del fondo en el punto i

La función de perfil de las reflexiones corresponde a una convolución de funciones gaussianas y lorentzianas. Existen distintas aproximaciones para estas funciones, una de las más usadas es la pseudo-voigt de Thompson-Cox-Hastings (Young, 1993):

$$TCH = \eta L + (1 - \eta)G \quad (24)$$

donde

$$\eta = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.11116q^3 \quad (25)$$

$$q = \frac{\Gamma_L}{\Gamma}$$

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{0.2} \quad (26)$$

$$A = 2.69269 \quad B = 2.42843$$

$$C = 4.4716 \quad D = 0.07842$$

$$\Gamma_G = \left(U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W + \frac{Z}{\cos^2(\theta)} \right)^{1/2} \quad (27)$$

$$\Gamma_L = X \tan(\theta) + \frac{Y}{\cos(\theta)} \quad (28)$$

Los parámetros U, V, W, Z, X y Y son calculados para el refinamiento, y programas como GSAS, TOPAZ, FullProf, MAUD, usan este tipo de funciones. Existen algunos trabajos que determinan los valores de estos parámetros de dependiendo de la geometría y tipo de muestra (Young, 1993). Los parámetros X y Y que corresponden al ancho de la altura media de la curva (FWHM, por sus siglas en inglés) de la función lorentziana están asociados a los microesfuerzos y el tamaño de cristal del espécimen analizado, es decir, tienen que ver con características físicas del material estudiado.

El método de Rietveld es ampliamente utilizado, ya que describe con gran precisión los materiales cristalinos analizados, dando a conocer los parámetros de red, composición de fases cristalinas, textura, tamaño de cristal y efectos de temperatura en algunos casos.

1.4 ASPECTOS INSTRUMENTALES

1.4.1 FUENTES DE RAYOS X

Existen distintos tipos de fuentes de rayos X que son comunes en su aplicación en la investigación: los tubos, los aceleradores de sincrotrón y los radioisótopos. Los tubos de rayos X consisten en tres elementos básicos: a) una fuente de electrones o cátodo, b) un voltaje alto de aceleración y c) un objetivo metálico o ánodo (Cullity, 1992). Los electrodos se colocan a los extremos del tubo, el ánodo se mantiene a potencial 0 y el cátodo es el que se mantiene a un potencial negativo muy alto. Los tubos de rayos X pueden dividirse en dos grupos principales: los tubos de gas, y los tubos de filamento.

Los tubos de gas funcionan a partir de la ionización de una pequeña cantidad de gas. Los tubos de gas son los primeros en usarse y fueron diseñados por Röntgen.

Por lo general, la fuente de electrones es un filamento de tungsteno, el cual es calentado cuando pasa por él una corriente de muy alta intensidad. Los tubos de filamento fueron inventados por Coolidge en 1913. Los filamentos usualmente están dispuestos de manera helicoidal para producir un rectángulo fino denominado "línea de foco". Sobre el filamento hay una cúpula metálica que tiene un voltaje negativo alto, que repele a los electrones que fueron expulsados del filamento y los enfoca a una pequeña zona del ánodo llamada punto focal (Figura 5 muestra el esquema de un tubo de rayos X). Los rayos X son emitidos desde la zona focal A a todas direcciones, y escapan del tubo a través de ventanas que por lo general tienen una película de berilio. El ángulo α óptimo de salida del tubo, para una mayor intensidad de los rayos X es de 6° .

En cuanto a maneras de disipar el calor debido al impacto de los electrones en el blanco metálico, los tubos de filamentos se pueden clasificar en tres tipos: Tubos con ánodo giratorio, Tubos de microfoco y Tubos de pulso. Los primeros son más empleados en el área de radiografías. En los segundos la cúpula metálica que se encuentra alrededor del filamento se somete a un voltaje con unos cientos de voltios más negativos que en el filamento, de esta manera los electrones se concentran en un punto más chico. El tamaño usual de la línea de foco es de alrededor de $0.1 \times 1 \text{ mm}^2$, mientras que el microfoco es de alrededor de $50 \text{ }\mu\text{m}$ de diámetro. Los tubos de pulso funcionan con una muy alta potencia dentro de una pequeña fracción de segundo. Esto puede funcionar cargando lentamente

una serie de capacitores y, posteriormente, descargarlos abruptamente a través de un tubo especial de rayos X.

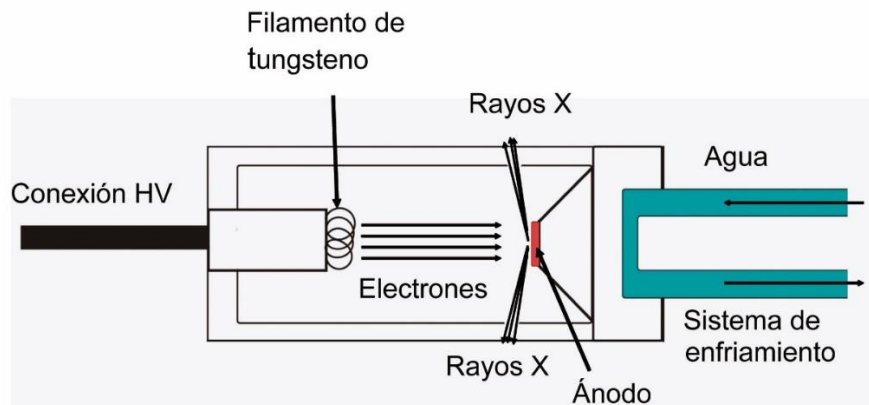


Figura 5. Esquema general de tubo de rayos X con sistema de enfriamiento por agua.

Los aceleradores de sincrotrón consisten en un aro donde son acelerados electrones o positrones. Las órbitas de estas partículas, cuyos movimientos se dan a velocidades relativistas, son controladas por un campo magnético.

1.4.2 FILTROS DE RAYOS X Y MONOCROMADORES

Los análisis de difracción requieren de una radiación monocromática para obtener difractogramas con mejor resolución y definición. La radiación emitida por los tubos es policromática, por lo tanto, es necesario un proceso de monocromatización. Existen distintos métodos para filtrar la radiación de las fuentes de radiación, entre los más comunes están el filtro K_{β} para absorber las líneas K_{β} del ánodo y los cristales monocromadores.

Para los filtros K_{β} se utiliza un material que contenga, mayoritariamente, el elemento con una Z menor al correspondiente a la fuente, de esta manera se absorbe la parte del espectro donde están localizadas las líneas K_{β} . Sin embargo, esta forma de monocromatización viene con algunas desventajas: la absorción de las líneas K_{β} no es

completa, no se elimina por completo la radiación blanca después de la filtración, y también son afectados los picos K_{α} en la absorción, su intensidad disminuye considerablemente.

Para el otro método de monocromatización se utiliza un monocristal a una orientación dada, en una posición o inclinación apropiada, los rayos se difractan de tal manera que tanto las líneas K_{α} y K_{β} se dividen y es posible seleccionar la radiación requerida con un colimador. Dependiendo del material utilizado como monocromador es posible, incluso, dividir las líneas K_{α} en $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$. Los materiales más comunes son grafito, silicio, germanio y cloruro de litio.

Para determinar el ángulo para una apropiada monocromatización nos basamos en la ley de Bragg. Dado el ángulo de difracción θ^M para una línea particular λ_t , y asumiendo $n=1$, corresponde una distancia interplanar d_{hkl}^M . Cada longitud de onda, λ_i , es difractada a determinado ángulo $\theta_1 \leq \theta_i \leq \theta_2$, lo cual da lugar a una distribución espacial desigual de las longitudes de onda en el rayo reflejado por el cristal (ver Figura 6).

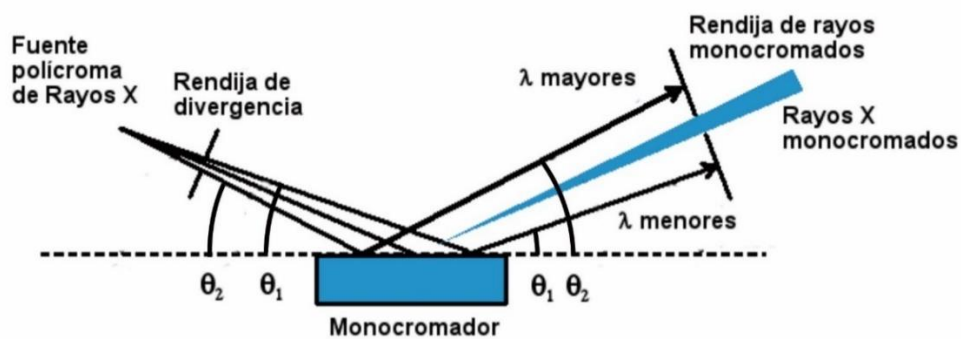


Figura 6. Esquema de la óptica de los rayos X en un monocromador.

La presencia de un cristal monocromador puede afectar en la polarización de los rayos X, agregando el factor 0.5 en el factor de Polarización (Pecharsky et al., 2009).

1.4.3 DETECTORES DE RAYOS X

El funcionamiento de los detectores utilizados para estas técnicas se basa en la interacción entre la radiación y la materia. La radiación incidente genera cargas eléctricas en la parte receptora de los detectores, por lo general, esta parte receptora es el cátodo y, por lo tanto, las cargas generadas son electrones libres. Dentro del detector se genera un campo eléctrico para facilitar la movilidad de carga, y llevar las cargas generadas a los electrodos de carga opuesta. El tiempo de recolección de carga depende de la carga generada, del tipo de detector y el mecanismo de captura de la carga. 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: (Knoll, 2010)

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.

Entre los dispositivos más utilizados para la detección de rayos X, en particular para las técnicas XRD y XRF están los siguientes: Detectores de gas (CPS), detectores semiconductores (Si-PIN, SDD, cámaras CCD). En las siguientes secciones se describen las características de éstos.

1.4.3.1 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 (Figura 7).

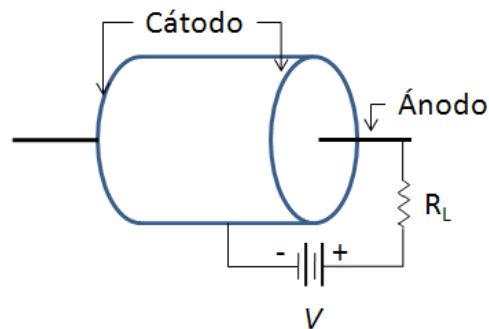


Figura 7. Geometría general de un contador proporcional. (Aguilar, 2014)

Detector CPS (Curve Position Scan Detector)

Tiene el funcionamiento de un contador proporcional, y la carga coleccionada 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 (Ballon, Comparat, & Pouxé, 1983). La línea de retardo constituye varias celdas en las que cada una cuenta con una espira de inductancia (L) y dos capacitores C_1

y C_2 (Figura 8). Las señales captadas en cada uno de los extremos de las líneas de retraso son procesadas por preamplificadores.

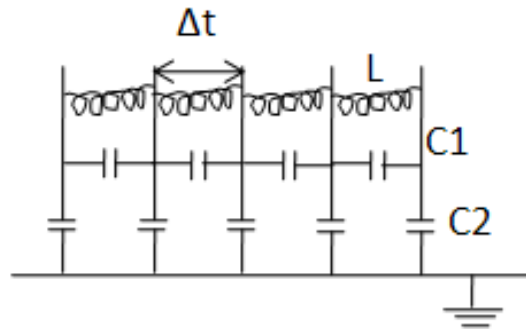


Figura 8. Esquema de los circuitos correspondientes a la línea de retraso. (Aguilar, 2014)

1.4.3.2 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; mientras que los intrínsecos no requieren de dopaje para tener la propiedad de semiconducción. 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 en la banda de conducción, y tipo p, que contiene más vacancias en la banda de valencia.

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.

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 (Figura 9).

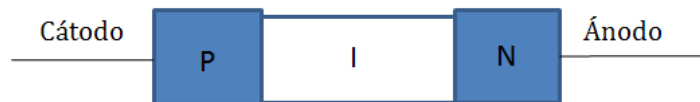


Figura 9. Estructura de un detector semiconductor de unión PIN. (Aguilar, 2014)

Detector SDD (Silicon Drift Detector)

El detector consiste en un disco compuesto principalmente de silicio puro. El cátodo, que es la cara de entrada, consiste en una lámina muy delgada de silicio tipo p+, en la otra cara del disco contiene una serie de anillos concéntricos de silicio tipo p+, alternados con espacios de silicio tipo n-, y en el centro se encuentra el ánodo de silicio tipo n+, a donde van dirigidos los electrones. Entre las dos caras, el detector está conformado por silicio tipo n-. En la parte externa de los anillos de silicio tipo p+ están cubiertos de metal y están inducidos por un campo eléctrico en dirección radial y paralela a la superficie de la cara (ver Figura 10). La conformación de anillos y el campo eléctrico permite que el transporte de carga sea más rápido y la eficiencia del detector es mayor con una potencia menor requerida.

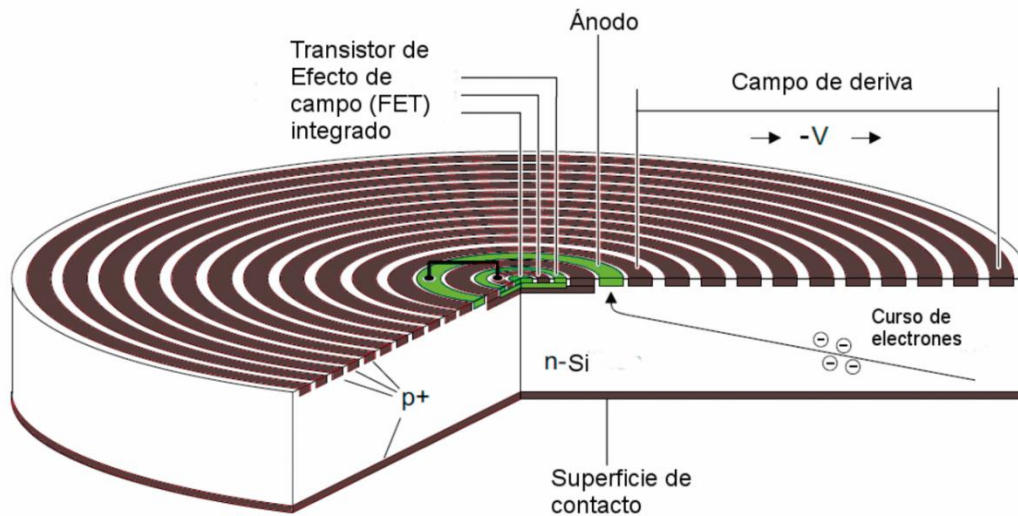


Figura 10. Esquema de un detector SDD con transistor integrado. Imagen modificada de ficha técnica. (Thompson, 2012)

Cámaras CCD (Charge Couple Device)

Entre los métodos de detección más recientes, con mayor capacidad de compactación y menor tiempo de adquisición, tenemos el uso de la cámara CCD. Consiste en conectar una pantalla fluorescente con una cámara CCD por medio de unas fibras ópticas (ver Figura 11). Algunos dispositivos de detección XRD utilizan directamente la cámara CCD. Los dispositivos de carga acoplada (Charge Couple Device, en inglés) funcionan con un arreglo de capacitores acoplados para almacenar y transportar carga, que generalmente son electrones. Originalmente este dispositivo fue concebido para el uso de almacenamiento de memoria, pero sus desarrolladores se dieron cuenta que podría tener otras aplicaciones como la reproducción de imágenes (Janesick, Elliott, Collins, Blouke, & Freeman, 1987). Un paquete de electrones funciona como el equivalente a un bit de información. Estos electrones son almacenados en la capa de unión P-N de los condensadores tipo MOS (metal-oxide-semiconductor) que forman parte de los circuitos CCD. Los condensadores MOS están colocados en serie al lado de otro a muy corta distancia, de tal manera que a un cambio de voltaje la carga pueda transportarse de un elemento a otro, de ahí la razón de por qué son nombrados Dispositivos de Carga Acoplada. Las primeras aplicaciones

fueron para reproducir imágenes de cuerpos celestes. Actualmente, las cámaras CCD forman parte de dispositivos de análisis XRD/XRF portátiles para aplicaciones en análisis de suelos extraterrestres, geología o para patrimonio cultural.

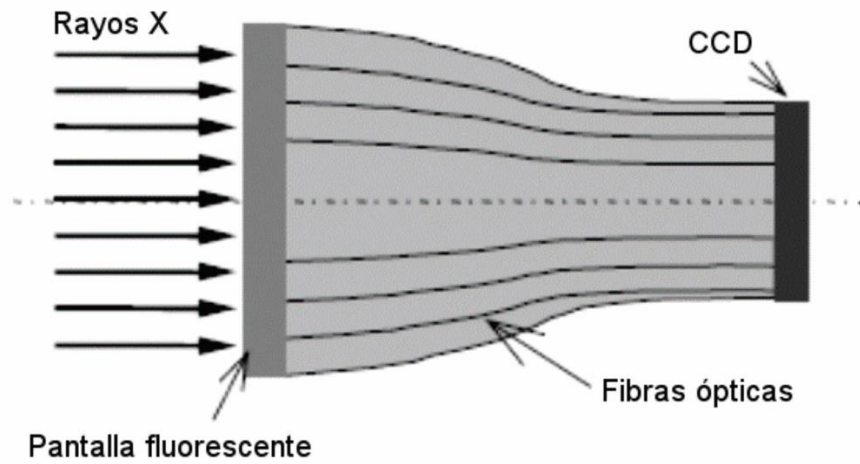


Figura 11. Imagen del funcionamiento de una cámara CCD (R. Guinebretiere, 2007).

1. OTROS SISTEMAS XRD/XRF PORTÁTILES

Dado que la técnica de Difracción de Rayos X (XRD) es muy útil para la identificación y caracterización de fases cristalinas, se ha usado ampliamente desde su descubrimiento. Como se ha expuesto en el capítulo interior, hay distintas configuraciones geométricas para los equipos de XRD, con las cuales da lugar a distintas características en los difractogramas, tales como resolución, intensidad relativa e intervalo 2θ . Aprovechando la misma fuente, se pueden realizar análisis de Fluorescencia de rayos X (XRF) de manera simultánea. Si bien, cada una de las técnicas tienen una fuente óptima para el análisis de los materiales, la identificación elemental por XRF facilita en la identificación de fases cristalinas y ofrece información de procedencia y técnica de manufactura de los materiales. Con los avances tecnológicos se ha logrado miniaturizar los dispositivos, de tal manera que es posible desarrollar dispositivos con análisis XRD/XRF y portátiles, en algunos casos es posible la detección con un mismo detector para ambas técnicas.

Entre los primeros intentos de desarrollar un dispositivo XRD/XRF portátil fue con el objetivo de estudiar materiales fuera de la Tierra. Varios proyectos de la NASA se han llevado a cabo a partir de la década de 1960 para el estudio de suelo lunar (Blake, 2000). Posteriormente se planteó desarrollar un dispositivo que pudiera realizar análisis por medio de estas dos técnicas en suelo marciano. De esta manera, el desarrollo de tecnología para llevar a cabo un análisis *in situ* de manera remota, uno de estos dispositivos es el denominado CheMin. (Vaniman et al., 1998)

En la literatura podemos encontrar actualmente varios dispositivos desarrollados para análisis XRD/XRF *in situ*, basados en los métodos de detección y análisis de los difractogramas, podríamos dividir los dispositivos en tres tipos: Bragg-Brentano, XRD con detectores de posición y Difracción por Difusión de Energía (ED-XRD Energy Dispersive XRD, en inglés).

2.1 SISTEMAS CON DETECTORES DE POSICIÓN

Los dispositivos con detectores de posición son más variados, ya que ofrecen la practicidad en empaquetamiento e instalación de los equipos. Las cámaras CCD son los detectores más empleados para este tipo de configuraciones, debido a su sensibilidad y la rapidez que ofrece en sus análisis. CheMin y Moxtek son dispositivos desarrollados para un análisis remoto en cuerpos celestes tales como la Luna y Marte. Basados en CheMin están XTERRA y Duetto, ambos desarrollados para su uso comercial. El primero es diseñado para estudios geológicos, y el segundo para estudios sobre patrimonio cultural, de tal manera que no es necesario tomar muestras para su análisis.

Con el fin de explorar la composición mineralógica de suelo marciano de manera remota se desarrolló el prototipo denominado CheMin. La idea comenzó a desarrollarse a partir de 1991 y forma parte del proyecto de la NASA para la exploración de Marte en 2009. En 2014 se registran la primera caracterización de muestras de suelo marciano.

El dispositivo consiste en una cámara Debye-Scherrer, con un tubo de cobalto de baja potencia (10 W) y una cámara CCD como detector de difracción y fluorescencia. La muestra se coloca entre la fuente y el detector de tal manera que la adquisición de datos se da por transmisión (Figura 12). Por un sistema robotizado se prepara la muestra, se pulveriza y por un sistema piezo-eléctrico se agita la muestra para asegurar la mayor cantidad de orientaciones cristalinas y de esta manera obtener un patrón de polvos.

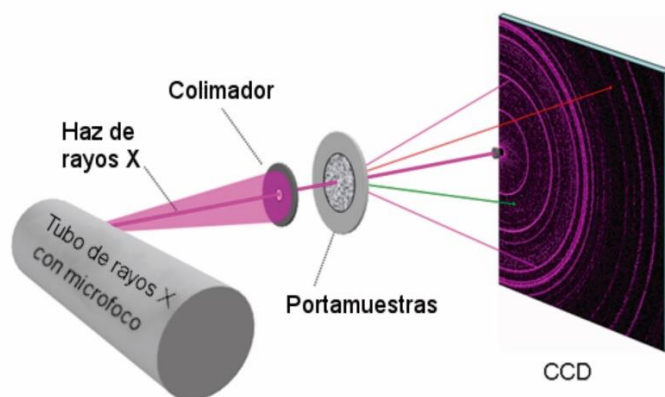


Figura 12. Esquema del dispositivo CheMin, que muestra la geometría con que trabaja (Blake et al., 2012).

En 2012 se publica el desarrollo de otro dispositivo diseñado para la exploración extraplanetaria inspirado en el CheMin. Este dispositivo se denomina XTRA y la geometría es por reflexión. Se contempla que sea posible realizar análisis sobre suelo lunar, en Mercurio o algunos asteroides (Bish et al., 2014).

El dispositivo comercial denominado DUETTO se desarrolló basado en el prototipo CheMin, diseñado para la exploración en Marte. A diferencia de este último, DUETTO funciona con un análisis de difracción por reflexión. El detector tanto para XRD como XRF es una cámara CCD, la fuente de rayos X es un ánodo de cobre, el tubo tiene una inclinación fija de 10° y su rango de detección es de 20° a 50° 2θ , con una resolución de 0.3° 2θ en XRD y de 250 -300 eV para XRF. El peso total del equipo es de 20k, la cabeza de detección pesa 8 kg. En la Figura 13 a) se muestra una vista frontal del dispositivo, y en la Figura 13 b) se muestra el equipo analizando el manto de una momia.

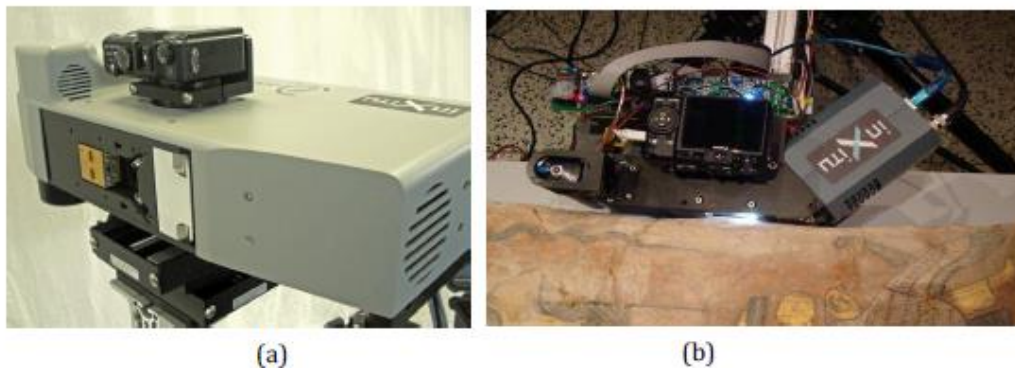


Figura 13. (a) Vista de la cara frontal del equipo Duetto, (b) Prototipo del equipo realizando un análisis sobre el manto de una momia, museo de Getty (DUETTO brochure).

Todos estos dispositivos emplean una cámara CCD como detector de rayos X, funciona tanto para XRD como para XRF.

El método de adquisición de información cristalográfica es distinto a la mayoría de los dispositivos usados actualmente, consiste en una placa fotográfica, sensible a los rayos X, la fuente de rayos X está inclinada a un ángulo fijo (10°) y el detector de XRF es un detector SDD (Figura 14 a)). El rango 2θ está entre 10° y 50° . La fuente de rayos-X es un ánodo de cobre y opera a una máxima potencia de 30 W. La resolución en los análisis de difracción se encuentra entre los 0.2° y 0.3° 2θ . Los tiempos de exposición variaron entre

30 minutos a 2 horas por punto en el estudio de pinturas (Gianoncelli et al., 2008). El peso total del equipo es de 24 kg.

Este dispositivo se ha aplicado sobre obras importantes de pintores reconocidos en la historia (Eveno, Duran, & Castaing, 2010) y sobre pinturas rupestres (Beck et al., 2014), y se ha logrado adaptarlo para realizar análisis *in situ* (Eveno et al., 2010). En la Figura 14 b se muestra un esquema del dispositivo y a la derecha se puede ver el dispositivo realizando análisis en pintura rupestre.

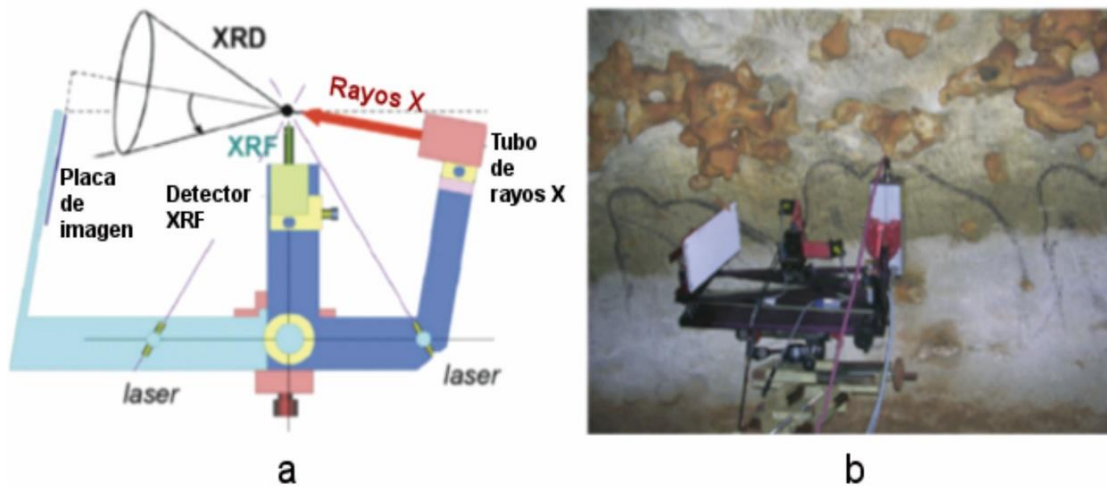


Figura 14. a) Esquema del sistema XRD/XRF desarrollado por Gianoncelli et al. b) El sistema trabajando en un análisis *in situ* (Beck et al., 2014).

En Italia se ha desarrollado un dispositivo para el proyecto europeo EXO-Mars que consiste también en un conjunto de detectores CCD que están dispuestos en forma de arco. La fuente de rayos X es un radioisótopo, sin embargo, en los análisis en la Tierra se puede sustituir por un tubo de rayos X. Se está considerando implementar este prototipo para los análisis en patrimonio cultural (Marinangeli et al., 2015). En la Figura 15 a) se muestra el esquema del prototipo y en la Figura 15 b) se ve una fotografía de éste. El intervalo de análisis XRD es de $6 - 68^\circ 2\theta$ y 20 eV de FWHM para los análisis XRF. El tamaño de mancha de haz es de $20 \times 15 \text{ mm}^2$.

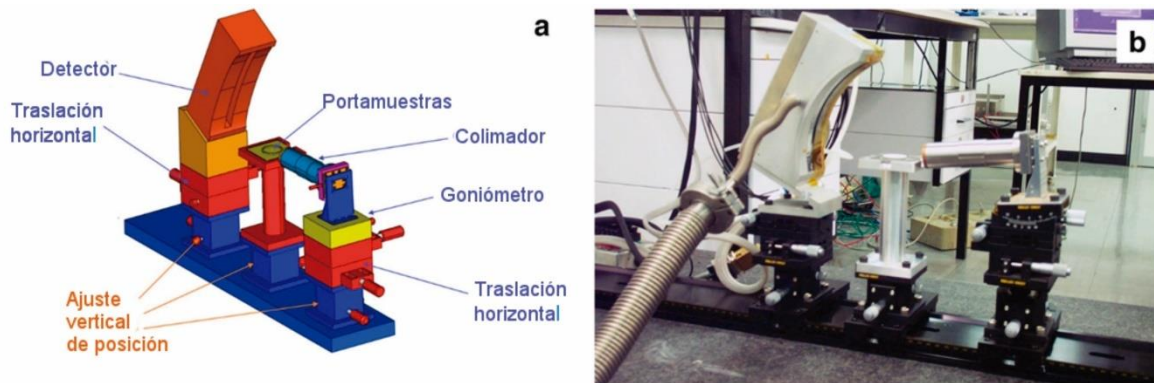


Figura 15. a) Esquema del prototipo desarrollado en la Universidad de Padua, Italia. b) Fotografía del montaje de dispositivo. (Marinangeli et al., 2015)

2.2 SISTEMAS CON CONFIGURACIÓN BRAGG-BRENTANO

2.2.1 LANDIS (2007)

Fue basado en el dispositivo comercial: ASSING, Surface Monitor, con el cual se amplió el rango de medición a cambio de ganar peso del dispositivo. La geometría es la convencional Bragg-Brentano y tiene una fuente de baja potencia, generalmente trabajan con un ánodo de hierro a diferencia de la mayoría de los dispositivos que trabajan con cobre y el diámetro de la fuente sobre la superficie de análisis es pequeña, de aproximadamente 600 μm . Utilizan un detector Si-PIN tanto para la técnica de fluorescencia como la de difracción. Su peso es de aproximadamente 30 kg. En la Figura 16 se muestra la vista frontal del dispositivo.

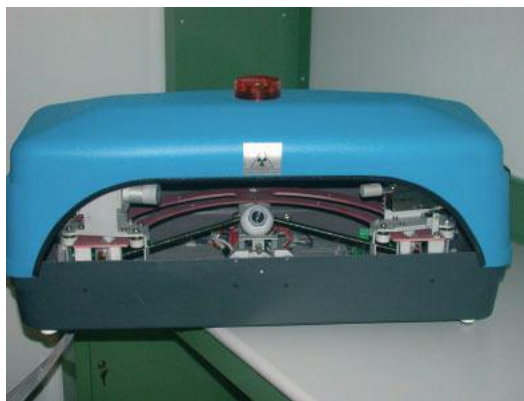


Figura 16. Vista frontal del sistema ASX-DUXT. (Gatto Rotondo, Romano, Pappalardo, Pappalardo, & Rizzo, 2010)

2.2.2 INSTITUTO DE CRISTALOGRAFÍA. CNR, ITALIA (2009)

Este equipo se desarrolló basado también en el prototipo comercial ASSING. Consiste en un goniómetro de 252 mm de radio, dispuesto horizontalmente, ligero (1 kg) que permite la adquisición simétrica θ - θ . La fuente de rayos X es de cobre, con una potencia máxima de operación de 50 kV, las adquisiciones se obtienen con un detector Si-PIN. El sistema de movimiento del tubo y del detector consiste en unos motores piezocerámicos colocados en ambos extremos del goniómetro para asegurar una mayor estabilidad en el sistema (Pifferi, Campi, Giacobazzo, & Gobbi, 2009) y evitar que el sistema se incline a uno de los lados (Figura 17). 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 s por paso angular.

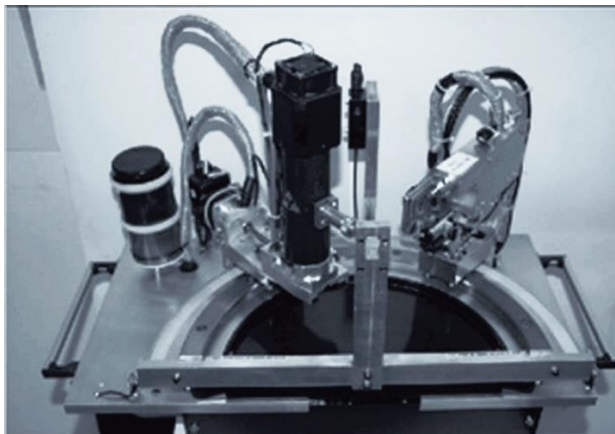


Figura 17. Imagen del equipo, con un goniómetro con rieles para el transporte del tubo y el detector. (Pifferi et al., 2009)

2.2.3 TECHNO-X (2012)

Uno de los dispositivos más recientes, con una geometría Bragg-Brentano y basado en los mismos estudios que el dispositivo desarrollado en la Universidad de Waseda (Nakai & Abe, 2012). Denominado PT-XRD, consiste en un tubo de cobre de baja potencia (9 W), un detector Si-PIN, con un intervalo de operación entre 0° y 90° 2θ y resolución de 0.2° a 0.3° 2θ . Lo notable de este equipo es que es de los más ligeros (11 kg) y tiene un amplio rango 2θ de análisis. En la Figura 18 se muestra un esquema de la cabeza de detección del equipo.

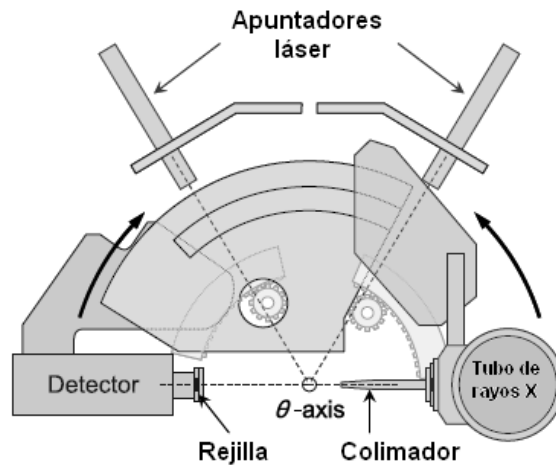


Figura 18. Esquema del equipo PT-APXRD (Nakai & Abe, 2012).

2.3 SISTEMAS DE DISPERSIÓN EN ENERGÍA ED-XRD

Si nos basamos en la relación de Bragg: $\lambda = 2d \sin \theta$, y fijamos a θ como una constante. Considerando la relación entre longitud de onda y energía:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (29)$$

encontramos que:

$$2d \sin \theta = n \frac{hc}{E} \quad (30)$$

la cual es la relación de Bragg para la modalidad ED-XRD.

Esta técnica permite que se pueda trabajar con la radiación “blanca” generada por el tubo, de tal manera que no disminuye la intensidad de los rayos X incidentes y los tiempos de adquisición son más cortos.

En la literatura se ha encontrado dos dispositivos que trabajan con esta modalidad para análisis *in situ*, uno de ellos fue desarrollado en la Universidad de Waseda, en Japón. Este dispositivo está configurado con una geometría simétrica Bragg-Brentano, las

adquisiciones de difractogramas se pueden obtener de dos maneras: la convencional, con un mapeo θ - θ , la fuente y el detector moviéndose de manera simétrica y con una configuración a ángulo fijo donde se presentan tanto el espectro de fluorescencia como picos de difracción del material. Un caso de estudio para la aplicación de esta modalidad fue el conjunto de pinturas ubicadas en las paredes de las tumbas en Egipto (Uda, 2004).

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 (Figura 19). El tubo y el detector están colocados en 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, el peso total del dispositivo es de 27 kg aproximadamente (Uda, 2005).

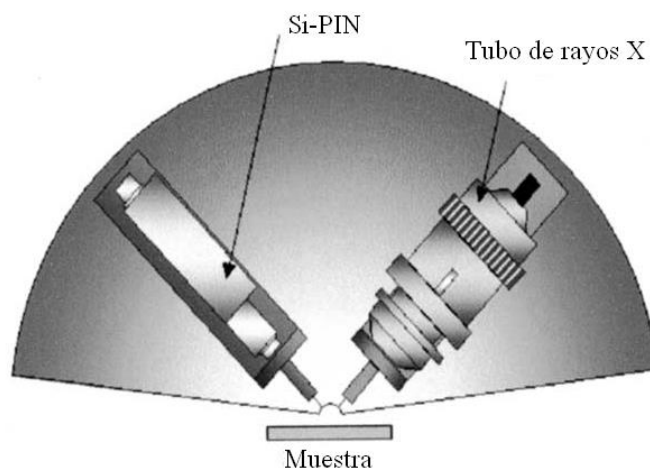


Figura 19. Esquema del espectrómetro de XRF y XRD de dispersión de energía (ED-XRDF). (Uda, 2005)

El segundo, en colaboración con la Universidad de la Habana y el ICTP-Elettra (Laboratorio de aceleradores en Italia) (Mendoza Cuevas, Bernardini, Gianoncelli, & Tuniz, 2015) emplea un tubo de rayos X de plata de baja potencia y un detector Si-PIN. Se

desarrollaron dos prototipos, en los cuales se permite la modificación del ángulo entre detector y tubo para encontrar una geometría óptima para la detección de XRF y otra para XRD, de tal manera que tanto los picos de difracción, como los de fluorescencia no se superpongan. Uno de ellos está mejor adaptado para los análisis en laboratorio, mientras que el otro, con un movimiento motorizado de los elementos (ver Figura 20 a)), está más adaptado para los análisis in situ. El prototipo es muy ligero, 7 kg la cabeza de detección, y sumándole la computadora y el control electrónico, 14 kg. Los tiempos de adquisición son cortos, entre 200 y 500 s. Se han realizado pruebas con una referencia de pintura al fresco para analizar su desempeño en el análisis de objetos complejos tales como son las pinturas, las cuales están conformadas por distintas capas. Además de los elementos que contienen el material, se pudieron identificar la calcita y la hematita presentes en la muestra de referencia.

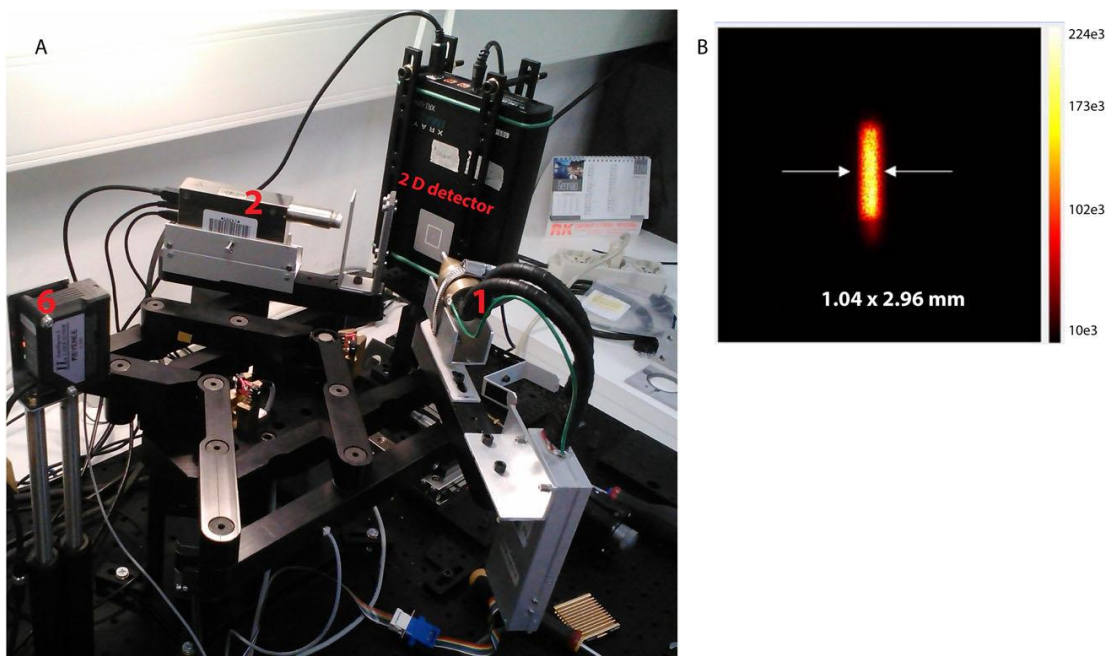


Figura 20. a) Fotografía del prototipo: 1) Tubo de rayos X, 2) Detector. b) Imagen de la mancha de haz. (Mendoza Cuevas et al., 2015).

Un sistema más reciente de ED-XRD que se está desarrollando es mucho más ligero que los otros. A partir de un espectrómetro de mano HHXRF S1 Turbo de Bruker se diseñó el prototipo HHXRD (Hansford, 2018) que opera con un tubo de baja potencia (2.7 W) con ánodo de rodio, la corriente máxima de trabajo es de 0.06 mA.

La ventaja que tienen los equipos Bragg-Brentano sobre los equipos con detector de posición es el intervalo 2θ con los que trabajan. El tiempo de adquisición varía según la fuente y el método de colimación. La ventaja de los equipos con detector de posición es su practicidad en la instalación y son más compactos, sin embargo, se encuentran algunos sistemas como el desarrollado por ASSING y el desarrollado por TECHNO-X que son muy ligeros. En la Tabla 2 se muestra la comparación técnica entre estos dispositivos y el desarrollado en este proyecto.

Tabla 2. Tabla comparativa de los distintos dispositivos XRD/XRF portátiles.

Nombre	Fuente rayos X	Potencia [W]	Detector XRD (FWHM) [° 2θ]	Detector XRF (FWHM) [eV]	Intervalo XRF [keV]	Intervalo 2θ [°]	Tiempo de adquisición [s]	Peso [kg]	Referencia
CheMin	Co	10	CCD (0.35°)	CCD (250 - 300)	1 - 15	5 - 55°	1800 - 9000	-	(Blake et al., 2012)
XRDF	Cr, Cu, W	35	Si-PIN	Si-PIN (150)	2 - 20	0 - 120°	200	27	(Uda, 2005)
ASX-DUXT	Fe	10	Si-PIN (0.12°)	Si-PIN (190)	1 - 12	24 - 134°	10800	30	(Gatto Rotondo et al., 2010)
-	Cu	30	Imaging plate	SDD (150)	2 - 28	10 - 60°	900	34	(Gianoncelli et al., 2008)
DUETTO	Co, Cu	10	CCD (0.3°)	CCD (250 - 300)	3 - 15	20 - 55°	300	20	(Sarrazin, P; Chiari, G.; Gailhanou, 2009)
XRD/XRF	Cu	30	Si-PIN (0.12°)	Si-PIN (165)	2 - 12	10 - 140°	3 s/° step	25	(Pifferi et al., 2009)
PT-XRD	Cu	9	Si-PIN (0.2 - 0.3°)	Si-PIN (200)	2 - 10	0 - 90°	1800	11.5	(Nakai & Abe, 2012)
Prototype 2	Ag	10	SDD (141 - 170 eV)	SDD (136)	0 - 50	0 - 73°	300 - 600	7**	(Mendoza Cuevas et al., 2015)
ADIS	Cu	50	CPS 180 (0.3°)	SDD (130)	1 - 20	5 - 110° or 25 - 140°	600 - 3600	12**	(Aguilar-Melo et al., 2019)

3. METODOLOGÍA Y DESARROLLO INSTRUMENTAL

Tal como se ha propuesto en este trabajo, el análisis de materiales mediante la combinación de XRD y XRF presenta notables ventajas, ya que es factible la detección simultánea de los elementos químicos que integran las estructuras cristalinas, y los componentes amorfos. La Figura 21 describe las cualidades de cada técnica y sus aportaciones para llevar a cabo una caracterización simultánea. El sistema ADIS (Análisis por Difracción *in Situ*) integra ambas técnicas. En este capítulo se describe la integración de los componentes de este instrumento y su calibración. La caracterización del equipo se describe en el siguiente capítulo.

El sistema de análisis de Difracción y Fluorescencia de rayos X (ADIS) se desarrolló a partir de un difractómetro de mesa Equinox 100, de la marca INEL que consiste principalmente en un sistema de configuración asimétrica, con un tubo de rayos X a una inclinación fija y un detector de posición curvo Curve Position Sensitive (CPS). El nuevo sistema fue diseñado con el fin de realizar análisis *in situ* y de manera no invasiva con una platina que permite ajustar el detector de difracción y el tubo con el cual es posible hacer análisis desde objetos con dimensiones poco menores a un centímetro hasta tablas, caballetes o murales, pasando por esculturas. Dado que cuenta con un detector de posición sin partes móviles es factible su transporte sin ajustes mayores en su calibración y se facilita el ensamblaje del sistema (Figura 22).

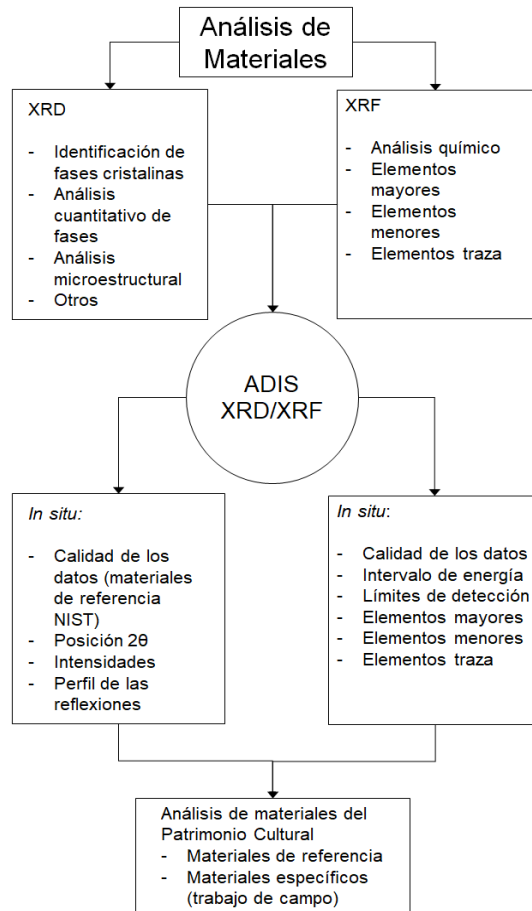


Figura 21. Esquema de elementos a considerar en un análisis simultáneo de Fluorescencia de Rayos X (XRF) y Difracción de Rayos X (XRD) para un estudio *in situ* no invasivo.

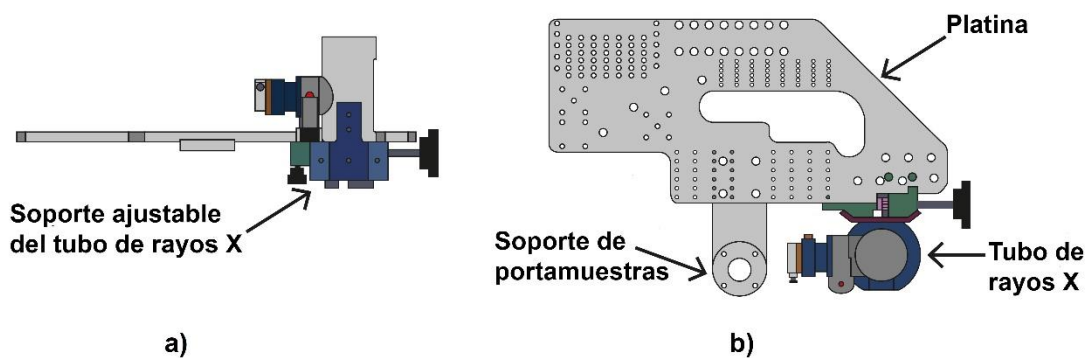


Figura 22. a) Vista superior del soporte del detector de posición CPS con el tubo de rayos X; b) vista frontal del soporte con el tubo incluido.

3.1 CARACTERÍSTICAS DEL EQUIPO

El sistema ADIS tiene una configuración tipo Debye-Scherrer de reflexión en modo asimétrico para superficies planas. (Masson, Guinebretière, & Dauger, 1996) El detector para los análisis de difracción es un CPS 180, detector curvo de posición con un radio de 180 mm. Funciona con un gas en constante circulación, que es una mezcla de xenón 10%, CO₂ 13% y balance de argón; opera con una presión entre 5.5 y 6 bars, la presión óptima de operación es de aproximadamente 5.7 bars. La resolución del arco es de 0.095° 2 θ y tiene una capacidad de 4096 canales.

Para los análisis de XRF se incluyó un detector SDD Amptek, con resolución de 130 eV en los 5.89 keV de la línea K α de Mn.

Tubo de rayos X de cobre con microfoco de área menor de 50 μ m. Tiene una potencia máxima de operación de 50 W. Es alimentado por una fuente de poder Matsusada de la serie XR-605-60-02, capaz de aportar un máximo de 60 kV y 1 mA.

El sistema de filtrado de las líneas K β de los rayos X es por medio de un monocromador de grafito, un monocristal orientado en [002], que permite la separación de las líneas K α y K β del cobre.

3.2 ÓPTICA Y GEOMETRÍA

El sistema óptico del difractómetro es simple, primero el haz es colimado por una rendija rectangular, ubicada en la región del shutter con una apertura de 5 mm, aproximadamente. Después, pasa por el monocromador de grafito para separar las líneas K α y K β y la salida de la línea K β es obstruida por medio de la rendija de divergencia, con una apertura de 0.48 mm. Los rayos X filtrados inciden sobre la muestra y son difractados, los rayos difractados no son colimados por medio de una rendija de recepción, por lo tanto, el ancho de los picos de reflexión cambiará de acuerdo con la ecuación de Scherrer (Ecuación 18) y a la geometría correspondiente al sistema. El camino óptico de los rayos X se muestra en la Figura 23.

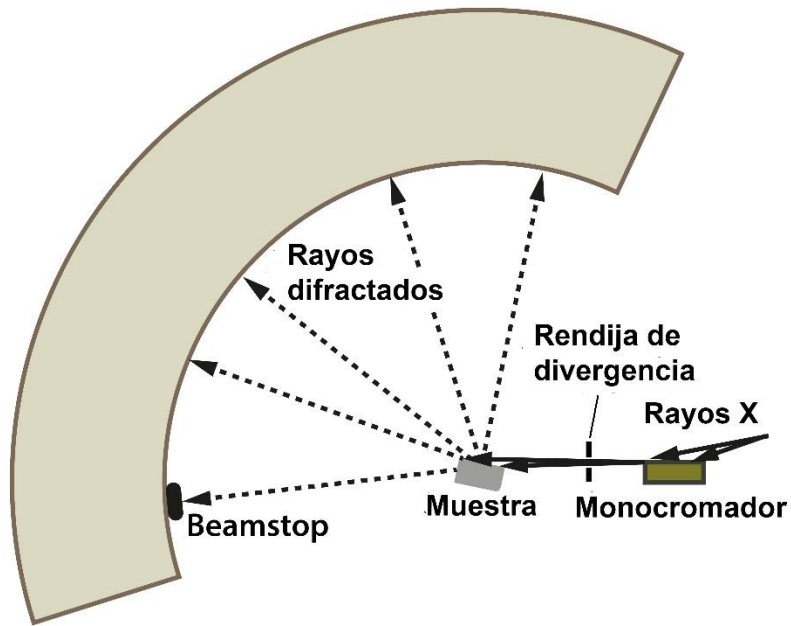


Figura 23. Esquema de la óptica del sistema.

La geometría del sistema ADIS corresponde a una configuración Debye-Scherrer asimétrica sobre muestras planas en modo de reflexión. (Masson et al., 1996) La fuente de rayos X se encuentra a una inclinación fija y un detector de posición recibe las reflexiones de Bragg, que forman parte de los conos de Debye. Si suponemos que el haz de rayos X es paralelo o pseudoparalelo, con una apertura de la rendija (b) de 0.48 mm, la mancha del haz tendría un ancho (S) de:

$$S = \frac{b}{\sin \alpha} \quad (31)$$

$$S = (0.48) / \sin (12^\circ) = 2.3 \text{ mm}$$

α es el ángulo entre la superficie de la muestra y el haz incidente. En este caso el tubo de rayos X está a 6° sobre la horizontal, pero la muestra está inclinada a unos -6° , de tal manera que $\omega = 12^\circ$.

En un trabajo anterior (Aguilar, 2014) se reportó que la mancha del haz es de aproximadamente $\sim 2 \times 9 \text{ mm}^2$. (Figura 24)

Generalmente cuando se trabaja con una pieza completa, el ángulo entre la muestra y el tubo es de 6° , ya que se coloca la muestra de tal manera que la superficie de análisis es horizontal. De esta manera, el ancho de la mancha del haz sería de:

$$S = b \sin \alpha = (0.48) / \sin(6^\circ) = 4.6 \text{ mm}$$

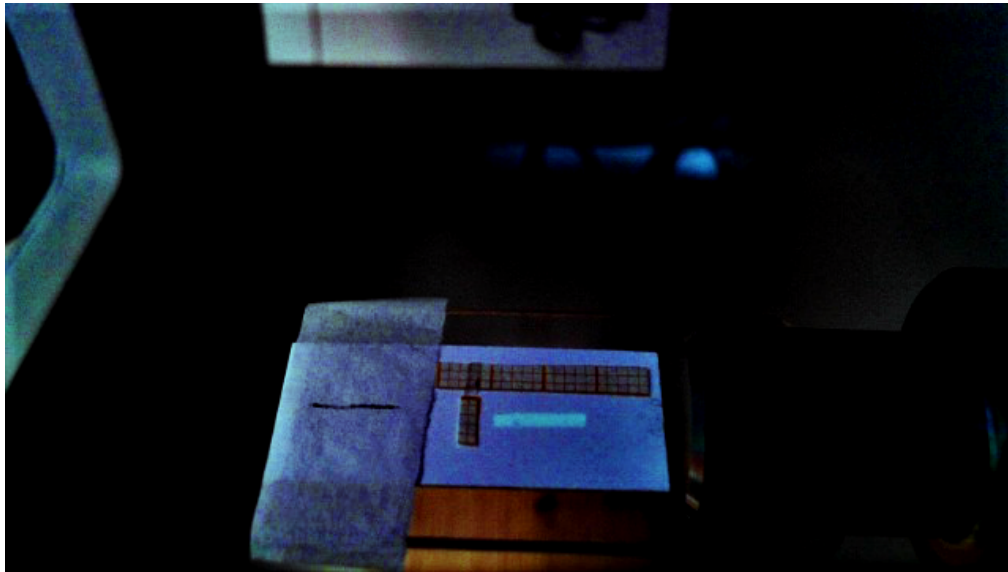


Figura 24. Mancha del haz de rayos X de aproximadamente 9 x 2 mm, con el portamuestras con 6° de inclinación.

El ancho medio de los picos para este tipo de geometría está determinado por la siguiente ecuación, la cual depende de la mancha del haz y del ángulo de difracción 2θ (ver Figura 25):

$$w = \frac{b}{\sin \alpha} \sin(2\theta - \alpha) = L \sin(2\theta - \alpha) \quad (32)$$

Tomando en cuenta el trabajo de Rowles y Madsen (Rowles & Madsen, 2010), que se puede incluir la ecuación empleada para determinar el ancho de un haz de rayos X difractado, según la configuración Debye-Scherrer en reflexión y para superficies planas, en la ecuación de Caglioti para el ancho medio de la función de Gauss (ver ecuación 33).

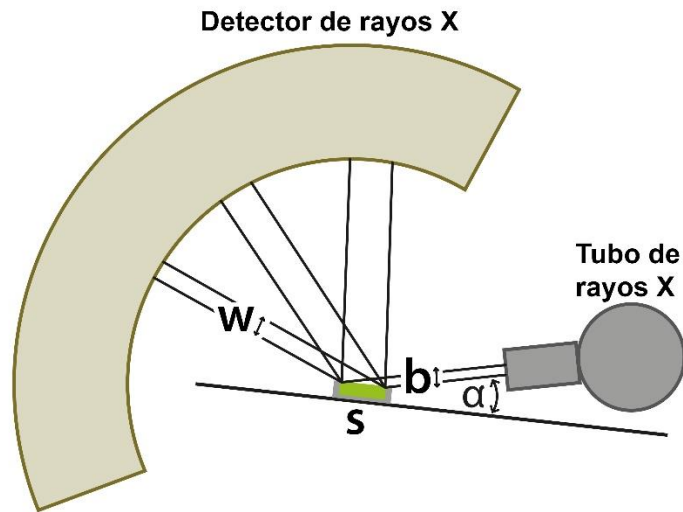


Figura 25. Ensanchamiento de los haces reflejados por la geometría del sistema.

Esta ecuación es agregada a la aproximación TCHZ para el FWHM de la función Gaussiana usada para el perfil de pico del patrón de difracción:

$$\Gamma_G = \left(U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W + \frac{z}{\cos^2(\theta)} \right)^{1/2} + \frac{b}{\sin(\alpha)} * \text{sen}(2\theta - \alpha) \frac{180}{R\pi} \quad (33)$$

3.3 ALINEACIÓN Y CALIBRACIÓN

Para la adaptación del prototipo en análisis no destructivo e *in situ* se diseñó una platina (ver Figura 22 al inicio de la sección 3) en la cual se colocan el tubo de rayos X y el detector, así como el detector SDD, una cámara digital para registrar las zonas de análisis y un par de láseres de cruz para definir la posición y el plano de análisis. Las medidas de la platina están basadas en las medidas de la platina original para respetar distancias y mantener definido el centro del arco del detector.

La zona de análisis está en el centro del arco del detector, y la posición del portamuestras está alineada con ese centro. La superficie de una muestra en polvo corresponde con el plano de análisis y el centro del portamuestras coincide con el centro

del detector. Con una pantalla fluorescente se ajusta la posición del haz de rayos X, haciendo que coincida con la línea láser perpendicular a la platina (Figura 26).

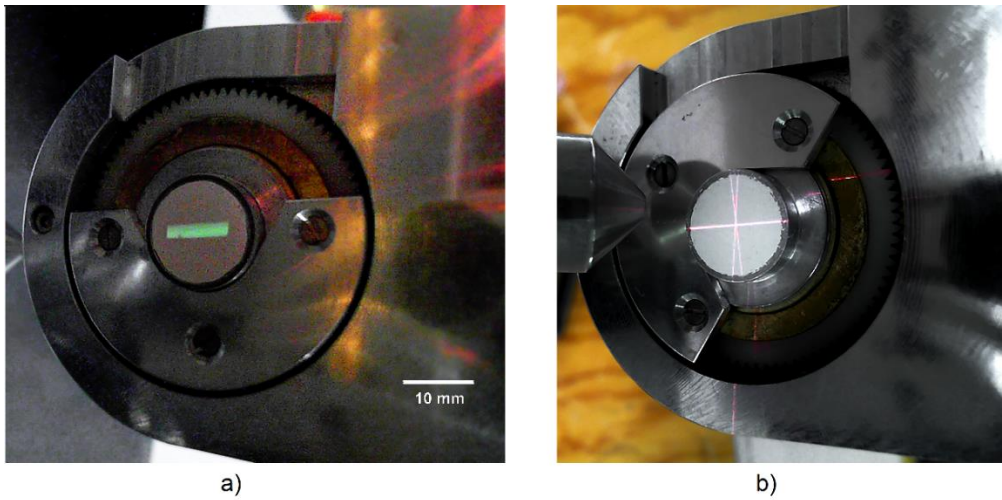


Figura 26. Ajuste de láseres sobre la superficie de análisis con un portamuestras.

La platina fue diseñada para que el prototipo tuviera dos configuraciones y geometrías distintas: una para objetos pequeños con una inclinación del tubo a 6° y un intervalo 2θ de 5 a 110° , y otra para objetos grandes y planos, con una inclinación de 12.5° y un intervalo 2θ de 25 a 135° (Figura 27). En la figura 28 se muestra la última versión del prototipo ADIS con las modificaciones más recientes.

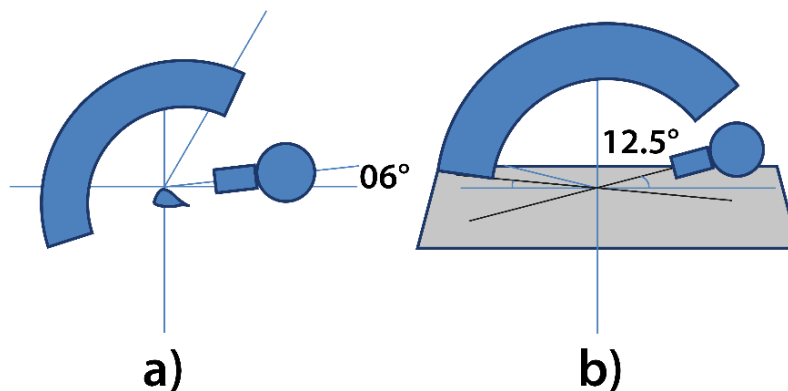


Figura 27. a) Configuración para objetos pequeños, b) configuración para objetos grandes y planos.

Ya que la mancha del haz de rayos X está en la posición de análisis, se procede a calibrar el detector de difracción con el material de referencia estándar de silicio NIST SRM 640 para calibración de posiciones 2θ . Para comprobar la calidad de la calibración se compara con una tarjeta cristalográfica por medio del programa Match!® 2.0.



Figura 28. Última versión del sistema de detección.

4. CARACTERIZACIÓN DEL PROTOTIPO PORTÁTIL

Se debe considerar que un sistema portátil XRD/XRF está sujeto a constantes movimientos, en los que implica el montaje y desmontaje del sistema y sus componentes. Con estos movimientos, se deben tomar en cuenta los posibles cambios que pueden existir en la calibración y alineación del sistema. Para asegurar que la medición de un difractograma es certera es necesario realizar una evaluación sobre ciertos aspectos principales: posición 2θ de las reflexiones, intensidad de los difractogramas y forma y ancho de pico. En este trabajo se propone también un protocolo para la evaluación de un dispositivo portátil.

Con el fin de evaluar la confiabilidad del prototipo en análisis de difracción, se comparó con dos equipos de difracción de módulo fijo para laboratorio. El proceso de caracterización y evaluación se encuentra también expuesto en el artículo de investigación que presenta al prototipo ADIS como un sistema XRD-XRF portátil más reciente. (Aguilar-Melo, Ruvalcaba-Sil, et al., 2019)

Cabe señalar que, como se trata de un sistema de análisis simultáneo XRD/XRF, es necesario realizar una evaluación sobre la capacidad de detección de fluorescencia de rayos X, en este capítulo se evalúa también la capacidad del detector SDD para identificar elementos ligeros.

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

4.1.1 POSICIÓN DE LAS REFLEXIONES 2θ

La resolución de los difractogramas nos permite evaluar si una posible superposición de reflexiones podría afectar la identificación de fases. Esta resolución está determinada por la geometría y la eficiencia de los detectores. Basándonos en la derivada de la relación de

Bragg (ecuación 34), podemos ver la relación entre el avance $\Delta\theta$ y el cambio Δd , de esta manera se puede determinar la precisión de los dispositivos. (Guinebretière, R. et al., 2005)

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot(\theta) \cdot \Delta\theta \quad (34)$$

En la Figura 29 se puede observar la comparación de precisión del prototipo ADIS con los sistemas modulares Ultima IV de Rigaku y D8 Discover de Bruker.

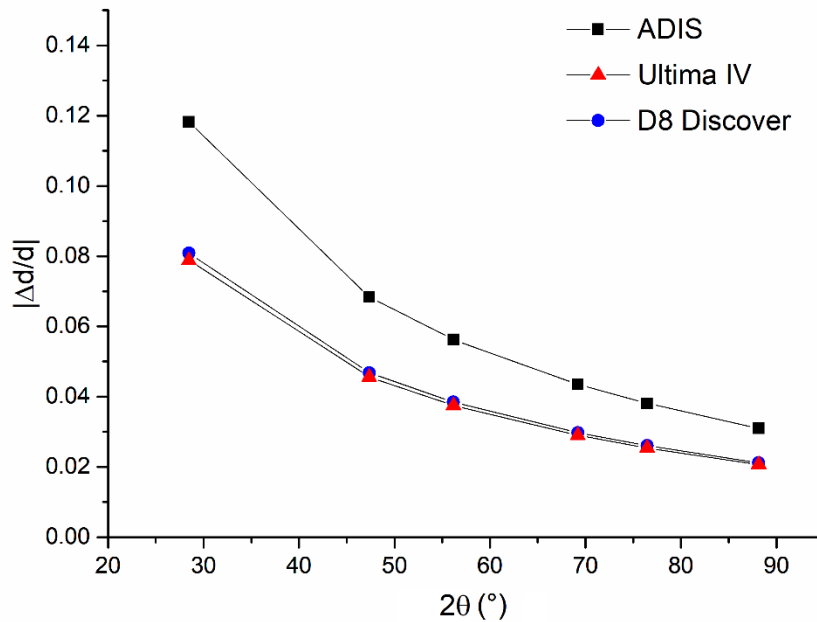


Figura 29. Relación $\Delta d/d$ para determinar la precisión de los dispositivos.

Con una misma muestra (NIST 640) se hizo la comparación en cuanto a su capacidad de calibración de la posición de las reflexiones. Se compara la posición de las reflexiones 2θ con respecto a una ficha de silicio correspondiente a la base de datos PDF-4 (ver Figura 30).

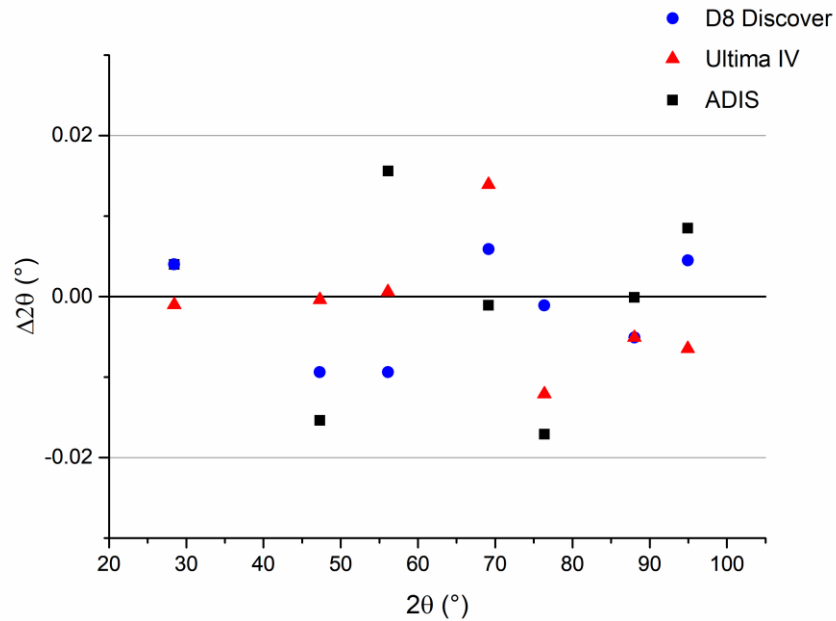


Figura 30. Comparación entre las calibraciones de los distintos dispositivos, tomando las diferencias en posición 2θ con respecto a la ficha de silicio PDF 04-003-3353.

4.1.2 INTENSIDAD DE LAS REFLEXIONES

Debido a la diferencia de potencias con las que operan los dispositivos modulares con respecto al prototipo ADIS, la diferencia entre las intensidades de los difractogramas será considerable. Si tomamos en cuenta la intensidad de la radiación de fondo generada por un voltaje y potencia dados (ecuación 35) vemos que las diferencias entre las intensidades en los difractogramas no corresponden con esos cálculos.

$$I = kZVP \quad (35)$$

donde k es una constante, Z es el número atómico, V es el voltaje, y P , la potencia.

Considerando una k similar para los distintos dispositivos, y con una misma fuente de rayos X (cobre), la relación entre las intensidades generadas en un dispositivo D8 Discover (condiciones de trabajo: 35 kV y 35 mA) y la generada en ADIS (36 kV, 0.8 mA) es alrededor de 54 veces.

Para la comparación de intensidades entre los diferentes dispositivos se realizaron adquisiciones con una muestra de referencia estándar de óxido de zinc, NIST 674b. Como

se puede ver en la Figura 31, la diferencia entre el difractograma generado por ADIS y por los otros dispositivos es alrededor de un orden de magnitud.

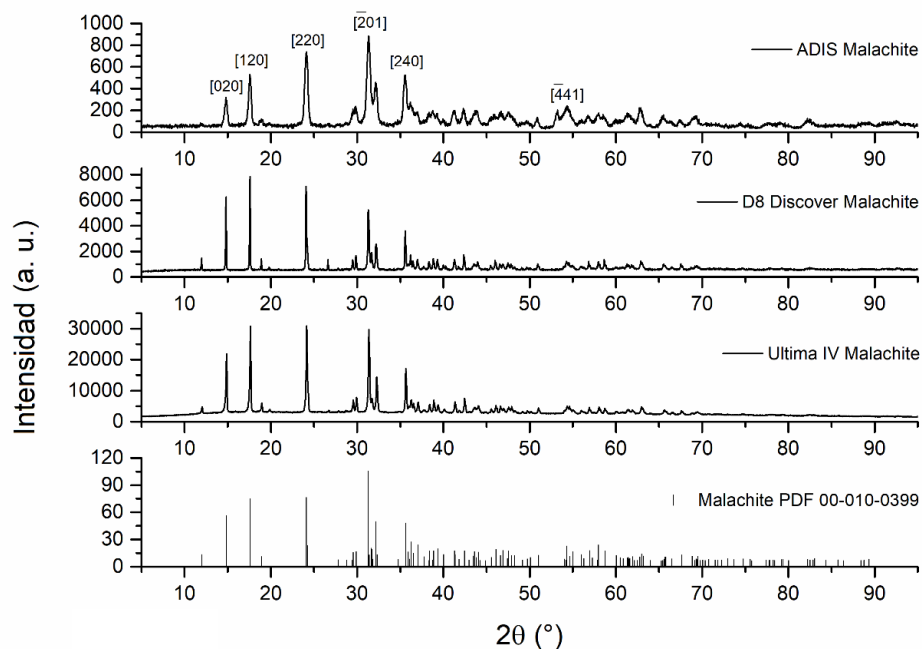


Figura 31. Comparación de intensidades entre los distintos difractogramas generados por el dispositivo ADIS y los difractómetros D8 Discover y Ultima IV.

La referencia estándar NIST 674b está diseñada para establecer intensidades relativas, y de esta manera realizar un refinamiento Rietveld para calcular las concentraciones de fases contenidas en una muestra, así como las orientaciones preferenciales que puedan hallarse en la muestra. En la Tabla 3 se muestra una relación entre las intensidades relativas obtenidas por los distintos dispositivos.

La reducción en la intensidad de los difractogramas en el proceso de modificación del sistema es considerablemente alta, existe una proporción de 1:6. Las razones de ese cambio no corresponden con el cambio en la distancia entre el tubo y la zona de análisis, ya que la absorción del aire es de un 5% respecto a la distancia anterior y la difusión de los rayos X (considerando que no son rayos completamente paralelos) permite una reducción del 10% de intensidad en la misma área de análisis.

La calidad del gas de ionización y la presión con que es enviado al detector es determinante para la intensidad de los difractogramas, si la presión de la válvula es mayor a 5.7 bars, el conteo

del detector disminuye considerablemente. La pureza del gas, posiblemente de la porción de CO₂ en la mezcla, puede ser un factor en el bajo conteo del detector. En los nuevos dispositivos Equinox 100, el gas contiene etano en lugar de dióxido de carbono. La Tabla 4 muestra una comparación general entre el prototipo ADIS y los dos equipos de módulo.

Tabla 3. Intensidades relativas para el material de referencia estándar ZnO (NIST SRM 674b) adquiridas por los tres diferentes dispositivos XRD, normalizadas con la reflexión en 36.252° 2θ, comparadas con la tarjeta cristalográfica PDF: 00-036-1451.

2θ [°]	Intensidad de la tarjeta	Intensidad de ADIS	Diferencia % ADIS	Intensidad D8 Discover	Diferencia % D8 Discover	Intensidad de Ultima IV	Diferencia % Ultima IV
31.769	57	63	9.5	62	8	59	3.4
34.421	44	43	2.3	50	12	46	4.3
36.252	100	100	0	100	0	100	0
47.538	23	25	8	24	4.2	21	9.5
56.602	32	32	0	32	0	30	6.7
62.862	29	30	3.3	27	7.4	27	7.4
66.378	4	7	42.8	8	50	4	0
67.961	23	28	17.8	23	0	22	4.5
69.098	11	15	26.7	14	21.4	11	0
72.560	2	3	33.3	5	60	2	0
76.953	4	6	33.3	7	42.8	4	0
81.368	1	4	75	5	80	2	50
89.605	7	12	41.7	9	22.2	7	0
92.781	3	6	50	6	50	3	0

Tabla 4. Comparación de condiciones y desempeño entre el prototipo ADIS y dos equipos de módulo (Ultima IV y D8 Discover).

	ADIS	Ultima IV	D8 Discover
Radio del goniómetro [mm]	180	285	305
Voltaje [kV]	36	40	40
Corriente [mA]	0.8	30	35
Tiempo de adquisición (s)	600	645	690
FWHM (at 36.252°) [°]	0.52	0.06	0.05
Intensidad (en 36.252° 2θ)	2458	30453	19380

4.1.3 PERFIL Y ANCHO DE LAS REFLEXIONES

La precisión de los equipos afecta en el ancho de pico de los difractogramas, así como el sistema de filtrado de rayos X para obtener un haz monocromático, el método de detección y la geometría. Las dimensiones del goniómetro también afectan el ancho de pico, debido a que el radio del goniómetro de ADIS es menor, la resolución también se ve afectada. El ancho medio calculado para los tres difractómetros se muestra en la Figura 32.

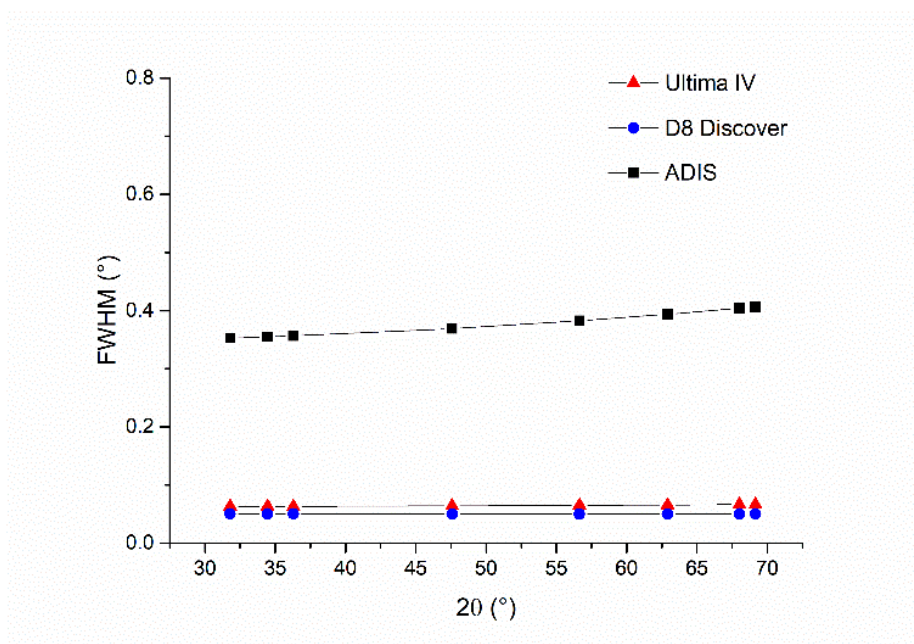


Figura 32. Comparación de las curvas obtenidas en el cálculo de los FWHM para los 3 dispositivos: ADIS, D8 Discover de Bruker y Ultima IV de Rigaku.

4.2 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X (XRF)

Debido a que este es un proyecto de análisis simultáneo XRD/XRF, es importante poner énfasis en la técnica de XRF. El detector es el mismo que se utiliza para el Sistema de Análisis de Rayos X (SANDRA), sin embargo, la fuente es distinta, así como la radiación incidente sobre las muestras. El tubo utilizado en el ADIS permite sólo la salida de los rayos $K\alpha$ del cobre, de tal manera que el espectro de radiación será muy distinto a que si no tuviera un filtro (ver Figura 33). En el caso de la fuente empleada para SANDRA, la fuente es de molibdeno y la radiación es policromática y con una radiación de fondo que permite una mayor probabilidad de tener señales de elementos más pesados que el molibdeno.

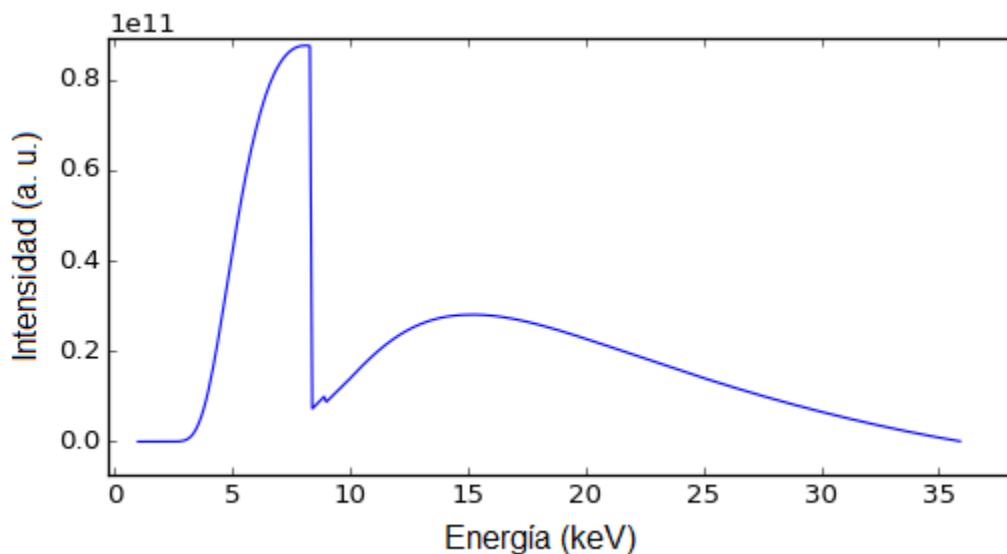


Figura 33. Forma aproximada del espectro del haz incidente proveniente del tubo de rayos X de cobre del prototipo ADIS. Obtenida en el programa Pymca.

A pesar de ser el mismo detector, la sensibilidad y los límites de detección cambiarán según sea la fuente. Anteriormente se ha hecho una caracterización del sistema SANDRA en cuanto a estas mediciones. (Ruvalcaba Sil et al., 2010) En las Figuras 34 y 35 se muestran la sensibilidad y los límites de detección, respectivamente, para el detector SDD con una fuente monocromática de cobre. En la figura 36 se muestra la curva de sensibilidad para un tubo de molibdeno, que es el utilizado más frecuentemente por el sistema SANDRA.

Los análisis de sensibilidad y límites de detección fueron realizados materiales estándar de referencia de Micromatter Company, los cuales son los siguientes: Mg 14686, Al 14687, SiO₂ 14688, GaP 14689, CuS_x 14690, NaCl 24691, KCl 14692, CaF₂ 14693, Ti 14694, V 14695, Cr 14696, Mn 14697, Fe 14698, Co 14699, Ni 14700, Cu 14701, ZnTe 14702, GaAs 14703, CsBr 14704, RbI 14705, SrF₂ 14706, MoO₃ 14707, Rh 14708, Ag 14709, Sn 14710, BaF₂ 14711, Au 14712, Pb 14713. Estos materiales consisten en metales y compuestos depositados en películas de Kapton y Milar con un grosor de 2 µm en concentraciones de microgramos por cm².

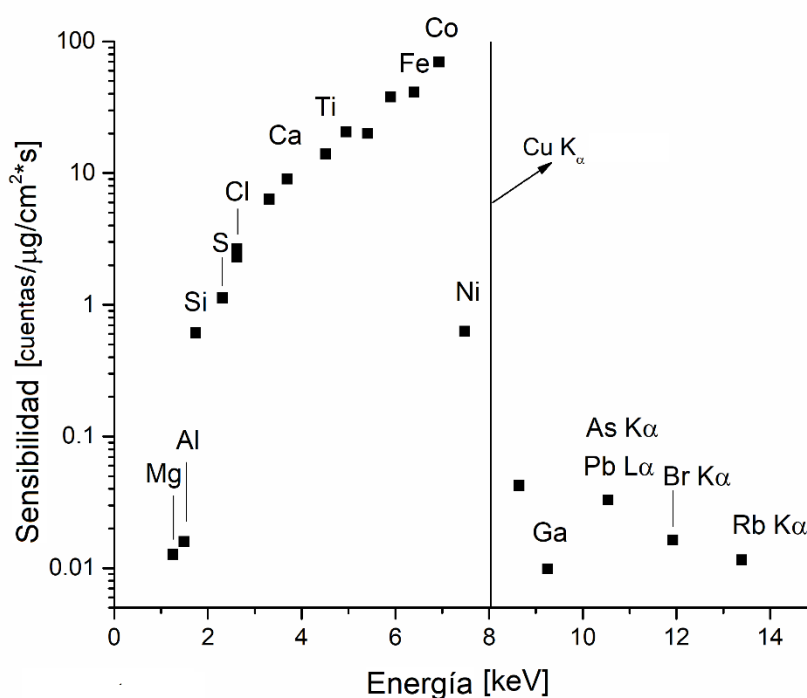


Figura 34. Sensibilidad del detector SDD con fuente de cobre.

Correspondiente con el espectro de la línea K_α del cobre, el elemento con mayor sensibilidad y menor límite de detección es el cobalto en el sistema ADIS, mientras que las líneas K de Ga y Rb son las que tienen menor sensibilidad con ADIS (ver Figura 34). El elemento con mayor límite de detección es el magnesio (ver Figura 35), que en algunos casos es posible identificarlo, si su concentración es suficientemente alta.

En cuanto al sistema SANDRA, los elementos con mayor sensibilidad son el arsénico y el plomo, si se toma en cuenta la energía (ver Figura 36). Debido al método de filtración de la radiación emitida por el tubo de cobre, la curva de sensibilidad se corta abruptamente en la energía correspondiente a la línea Ka del cobre y es muy similar a la curva de radiación del tubo de cobre; mientras que con el sistema SANDRA, la radiación blanca permite que se tenga una mayor continuidad en la curva de sensibilidad de los elementos.

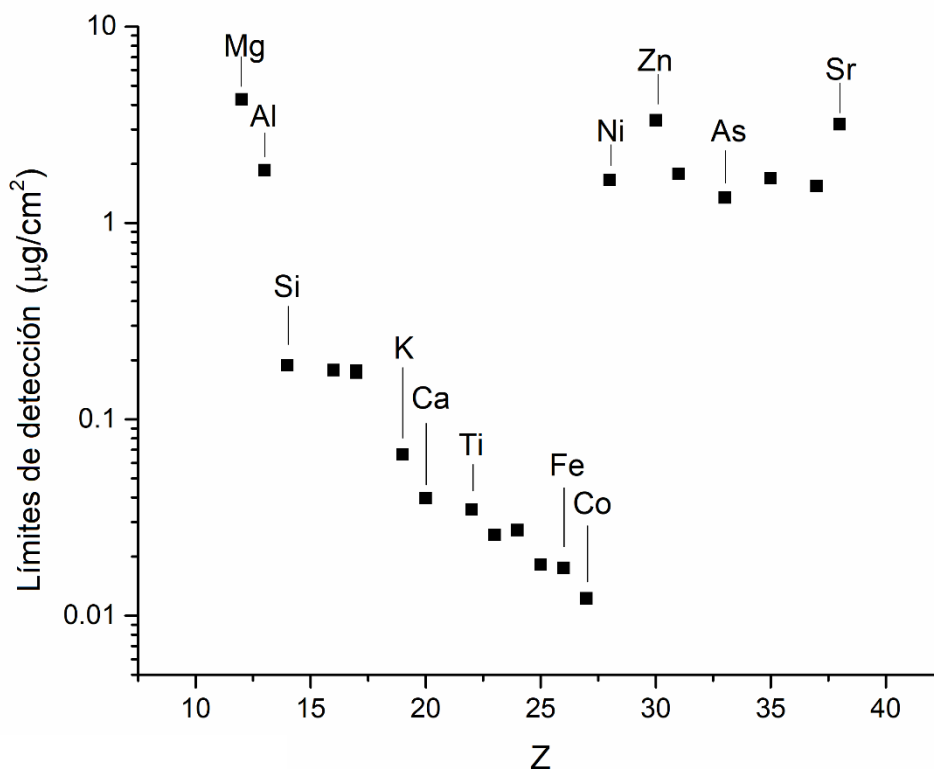


Figura 35. Límites de detección para el SDD con ánodo de cobre.

Si bien, el sistema con tubo de molibdeno permite una mejor identificación para materiales que contienen elementos pesados, se podrá observar en el capítulo de aplicaciones que, con las piedras verdes, y minerales en general, un análisis complementario con las dos fuentes ayuda a entender mejor la composición de los objetos. La fuente de molibdeno permite la detección de elementos traza como rubidio, estroncio, zirconio y galio que están presentes en piedras verdes como el jade y la amazonita. Con la fuente de cobre se puede identificar el magnesio, cuya presencia permite identificar ciertos

minerales que comúnmente están presentes en este tipo de materiales y que son difíciles de diferenciar o identificar sólo por Difracción de Rayos X.

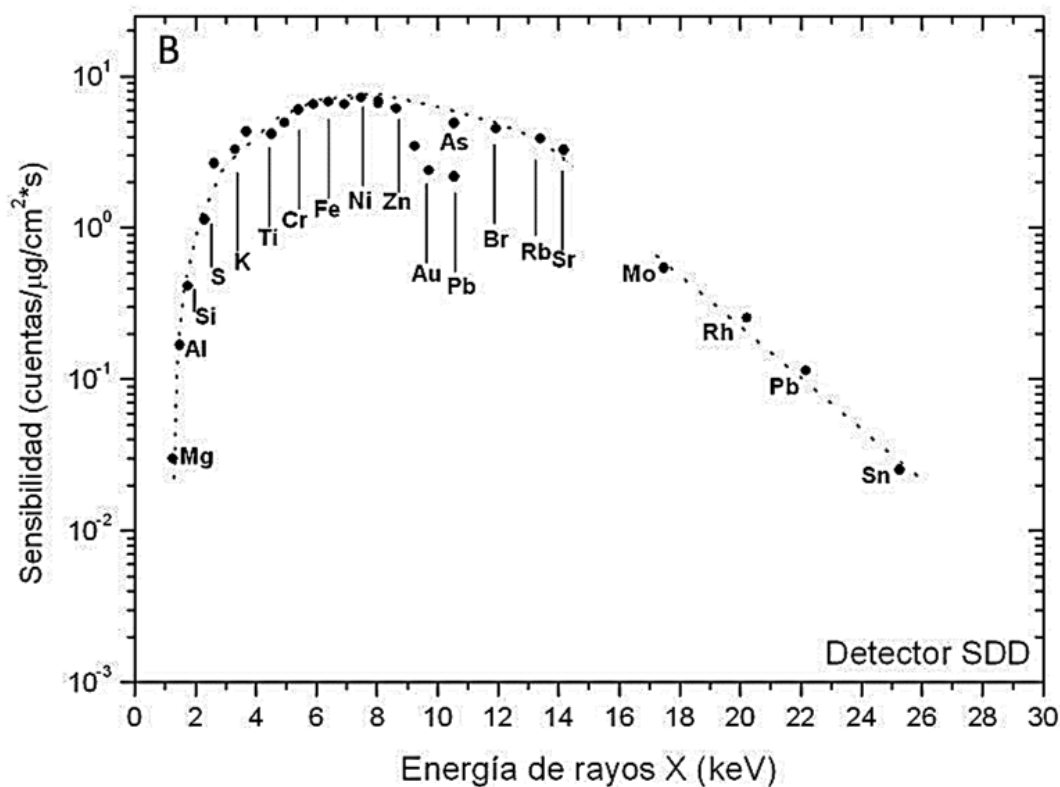


Figura 36. Curva de sensibilidad del detector SDD con fuente de molibdeno (Pérez-Ireta, 2016).

La configuración del equipo SANDRA es muy distinto al ADIS en cuanto a XRF: el ángulo de incidencia de los rayos X es de 45° y el detector está colocado a 90° sobre la superficie de la muestra.

4.3 ANÁLISIS RIETVELD

Para una caracterización del equipo se realizó un refinamiento Rietveld con el programa GSAS 2.0. La óptica y la geometría del dispositivo son factores que incrementan el ancho de pico en los difractogramas, por lo tanto, los parámetros obtenidos en la ecuación de Caglioti son muy distintos a los obtenidos con un equipo de laboratorio como en el caso del D8 Discover de Bruker o del Ultima IV de Rigaku.

Se realizó el análisis con un estándar de referencia del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, por sus siglas en inglés) de los E. U. A. El estándar que se usa para la determinación de alturas relativas es el NIST SRM 674b, de ZnO.

Los parámetros TCHZ obtenidos al realizar un refinamiento Rietveld, con residual $wR = 8.798\%$, son los siguientes: $U = 161.678$, $W = 177.558$, $V = -2.0$, $x = 4.886$, $y = 1.789$, y $z = 0.158$. El fondo fue modelado con una función polinomial de Chebychev de 30 coeficientes. En la Figura 37 se muestra la gráfica del refinamiento del material estándar.

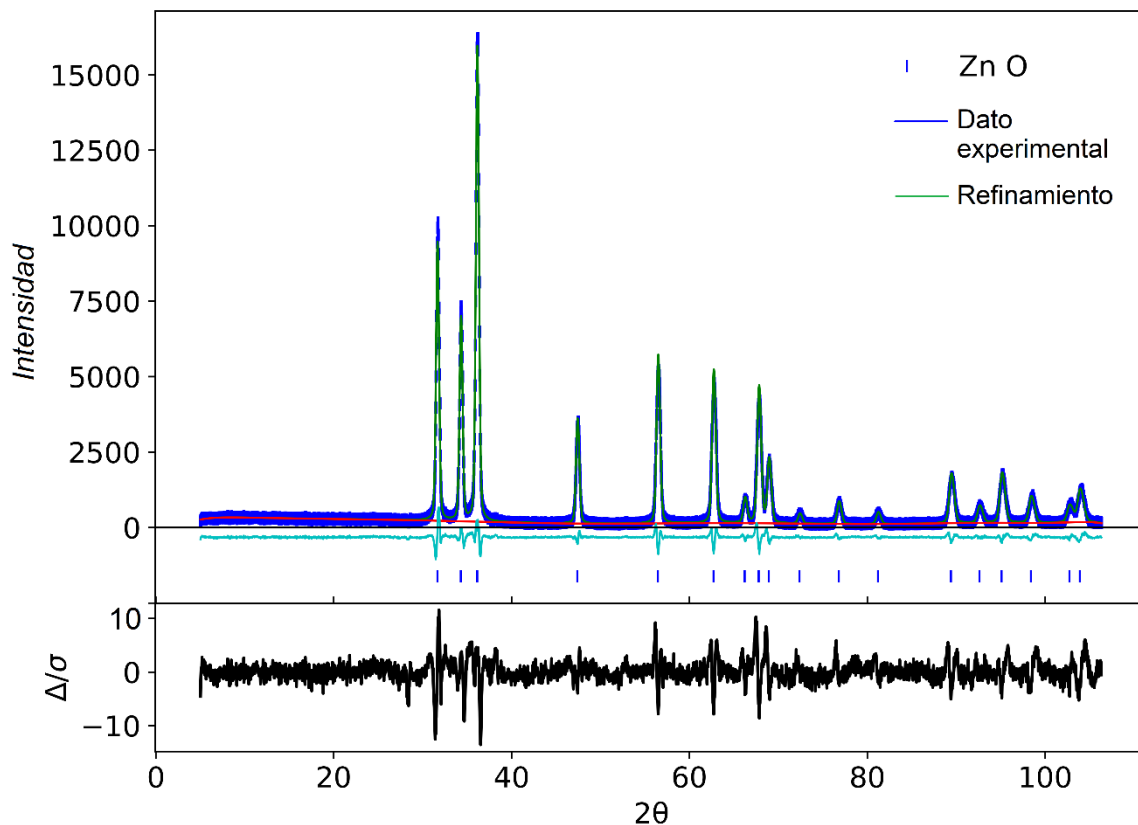


Figura 37. Gráfica de refinamiento Rietveld para la referencia estándar ZnO NIST SRM 674b.

Para comprobar el modelado del dispositivo ADIS se realizó el cálculo del tamaño de cristal con una muestra de cobre electrolítico, donde el tamaño de partícula está en el orden de nanómetros. Los datos obtenidos, con un residual $wR = 16.227\%$, son los siguientes: Una orientación preferencial en la dirección [111], tamaño de cristal = 47 nm, $w_{Cu} = 95.9\%$, $w_{Cu_2O} = 4.1\%$. Ver Figura 38.

Por la manufactura de la pieza, el difractograma presenta una orientación preferencial muy marcada, y por su exposición al ambiente, en la superficie se detectó una pequeña proporción de cuprita. El tratamiento del cobre electrolítico dio lugar a un tamaño nanométrico de las partículas, el cual fue posible detectarlo por análisis Rietveld.

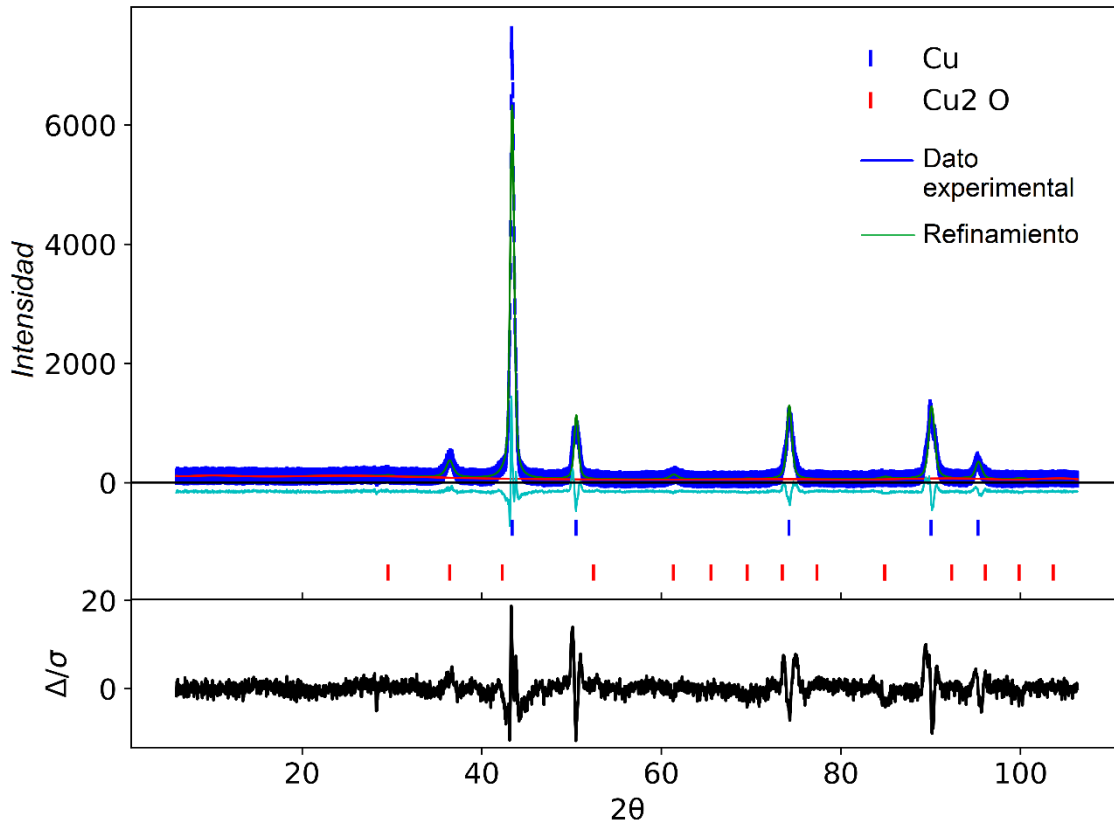


Figura 38. Gráfica de refinamiento Rietveld para una muestra de cobre electrolítico. Tamaño de cristal = 47 nm.

4.4 PREPARACIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA PARA CALIBRACIÓN

Debido a las complicaciones que están presentes en la aplicación de un dispositivo portátil: transporte, montaje y calibración; se considera que un material de referencia estandarizado apropiado para estas condiciones sería uno sólido, de esta manera no habría pérdidas considerables de la sustancia cada vez que se coloca en un portamuestras para polvos y

se remueve de éste, y no habría complicaciones cuando se trabajen con piezas en una posición vertical. Aparte del fácil manejo del material, otras características necesarias son su estabilidad química en el ambiente, cristalinidad y, preferentemente, con pocas reflexiones en su patrón de difracción (materiales con estructura cúbica son ideales). El oro es estable y de estructura cúbica, por estas características se consideró como prospecto para ser material de referencia. Se propuso evaluar este material, como una opción a otras referencias como la alúmina.

La placa de oro a evaluar es un material producido por Advent Ltd, oro de alta pureza (99.99%), con número de catálogo No. AU154801, de 25 mm x 25 mm y un espesor de 1 mm. Fue manufacturada por un proceso de laminado, lo que genera orientaciones preferenciales muy marcadas, tal y como se puede ver en la Figura 39, donde se tiene una región preferentemente orientada en el plano (311).

El posicionamiento de la placa es de la misma manera que se hace con otras piezas sólidas, se ajusta su altura con una mesa de nivel hasta que los láseres de cruz coincidan. Se realizaron adquisiciones de la placa a distintos ángulos de rotación de la placa para determinar las condiciones que minimicen las orientaciones preferenciales. A 90° de rotación respecto a la posición original, las intensidades relativas obtenidas en el patrón de difracción fueron las más cercanas a un patrón de referencia (ver Figura 39). En la Tabla 5 se muestran las intensidades relativas de los difractogramas, comparadas con una referencia de oro de la base de datos RRUFF.

Tabla 5. Comparación de intensidades relativas para cada posición de la placa con una referencia de oro de RRUFF.

Posición 2 θ	I _r Oro R070279	Au 0°	Au 45°	Au 90°	Au 135°
38.29	100	100	100	100	100
44.49	47.94	55.20	51.90	47.94	17.16
64.67	28.39	29.98	23.19	28.39	11.59
77.66	31.32	466.18	72.72	31.32	134.55
81.81	8.95	13.51	15.25	8.95	5.37

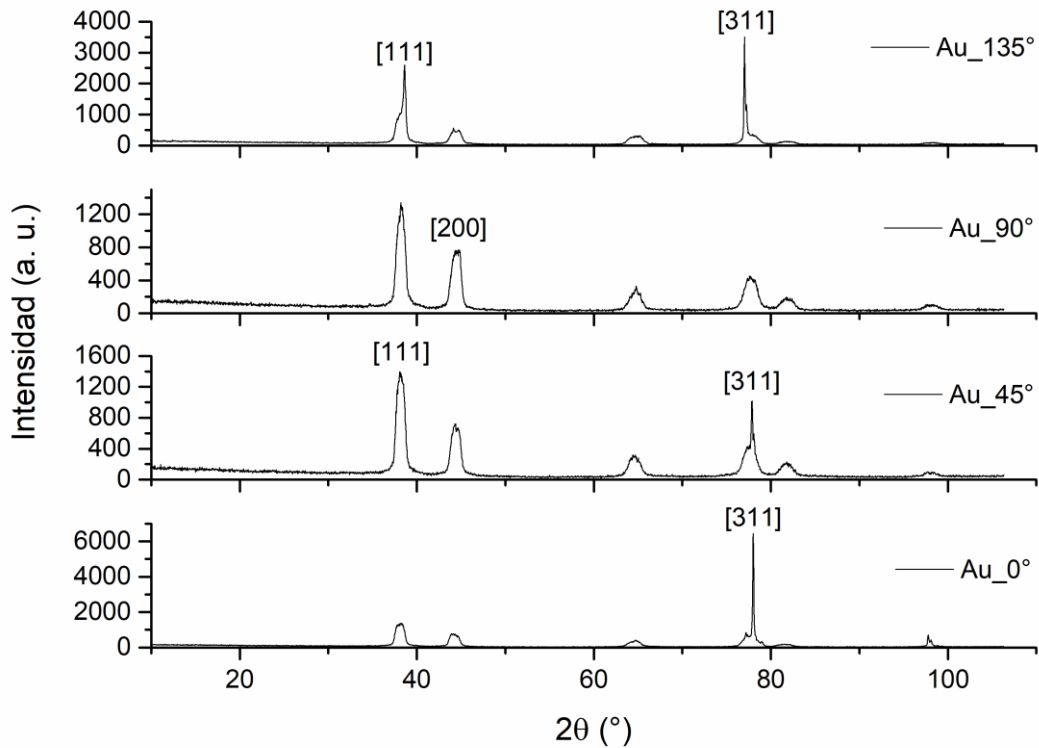


Figura 39. Comparación de difractogramas obtenidos a distintos ángulos de rotación de la placa respecto a los rayos X incidentes.

Con la posición identificada para la caracterización de la placa de oro, se repitió una adquisición de 30 minutos. En la figura 40 se muestra el difractograma obtenido y con el cual se realizó un análisis Rietveld.

Debido a la técnica con la que se manufacturó la pieza de oro el esfuerzo ejercido sobre la pieza de oro dio lugar a microdeformaciones. Con un residual de 15.812 %, se calculó un factor de microdeformación de 10421.8 (sin unidades) con el programa GSAS-II. Debido a la presencia de orientaciones preferenciales, el patrón se ajustó por armónicos esféricos de orden 14. El fondo fue ajustado con una función de Chebyshev de 30 coeficientes.

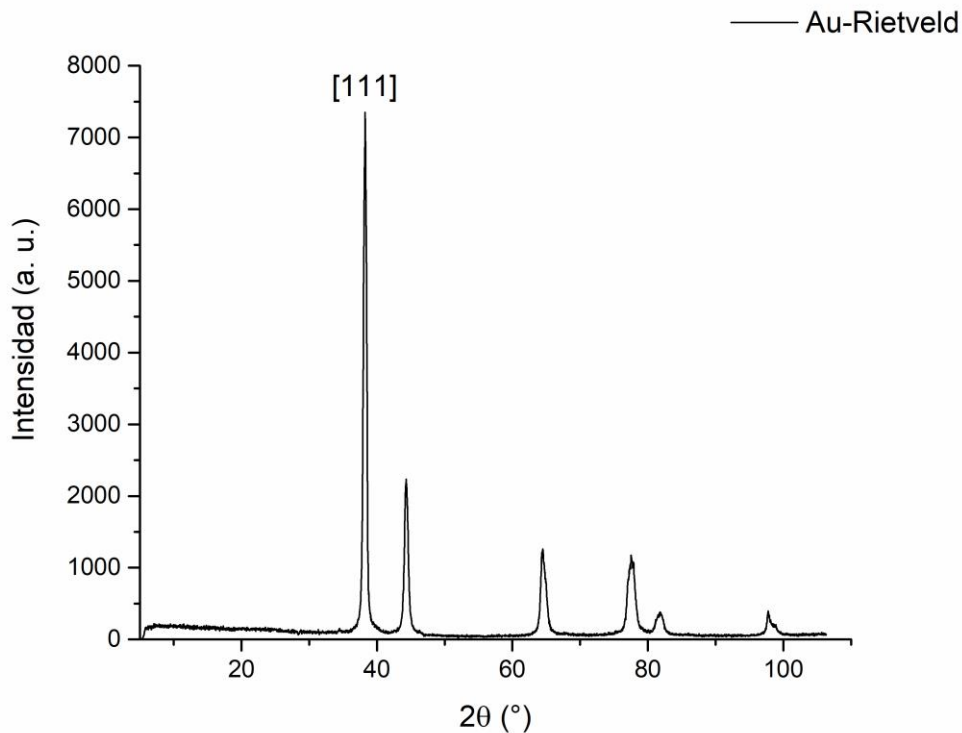


Figura 40. Difractograma de la placa de oro. 1800 s, posición 90°.

Si se va a considerar como un material de calibración, es necesario evaluar la desviación $\Delta 2\theta$ respecto a una referencia (p. e. R070279). La Figura 41 muestra la dispersión de desviación $\Delta 2\theta$, de la adquisición de la placa de oro respecto a la tarjeta de referencia. Posiblemente la placa fue colocada por debajo del plano de análisis.

A partir de los resultados obtenidos, consideramos que el posicionamiento es complicado y poco certero con los medios que se disponen actualmente. Se sugiere diseñar un portamuestras que ajuste la altura y posición de la muestra de referencia de manera más precisa que una mesa de nivel.

La posición de la primera reflexión del oro se encuentra a muy altos ángulos, el perfil es muy ancho debido a los microesfuerzos y las orientaciones son difíciles de minimizar.

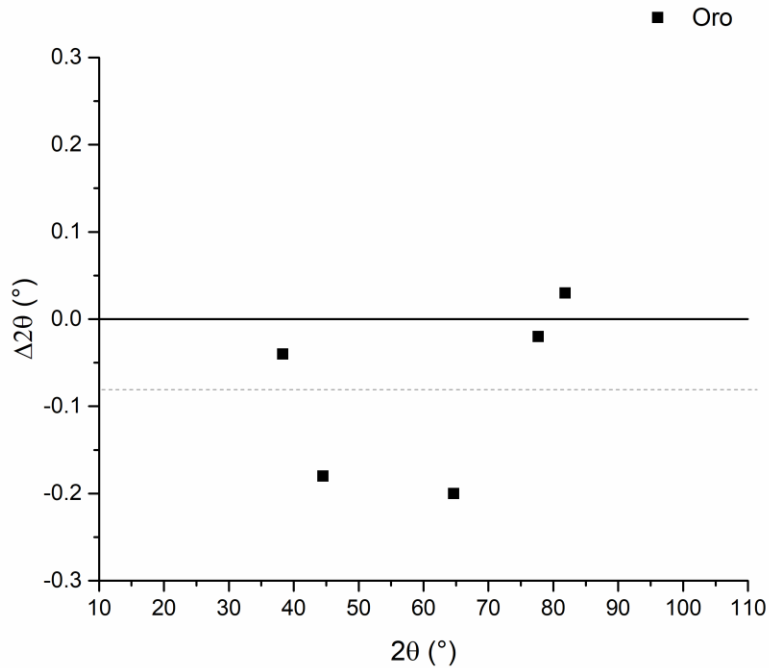


Figura 41. Dispersión $\Delta 2\theta$ de la placa de oro.

4.5 SEGURIDAD RADIOLÓGICA

Parte de las modificaciones realizadas para el desarrollo del dispositivo ADIS, con el fin de aplicar las técnicas XRD/XRF en análisis no invasivos, fue remover la cubierta con la que contaba originalmente el difractómetro Equinox 100. Debido a la exposición de los rayos X, fueron necesarias una serie de medidas de seguridad para su operación, para estas medidas se empleó un contador Geiger Radiation Alert® Monitor 4 de la S. E. International, Inc.

Las dosis de radiación fueron medidas en distintas posiciones desde el centro del detector CPS a diferentes distancias (ver Figura 42). Las diferentes dosis obtenidas se presentan en la Tabla 6, en la cual se puede observar que a los 50 cm de distancia en la dirección A se alcanzan dosis de 0.1 $\mu\text{S/h}$ (el límite máximo recomendado para el público en general es de 1 mS/año = 0.11 $\mu\text{S/h}$). En la dirección F, detrás del detector CPS se detectaron 0 $\mu\text{S/h}$, ya que los rayos X son bloqueados por el mismo detector, tal y como se

puede ver en la Figura 42 b. Por medidas de precaución se prohíbe el acercamiento a la cabeza de detección a una distancia menor a 1 metro cuando la luz roja esté encendida.

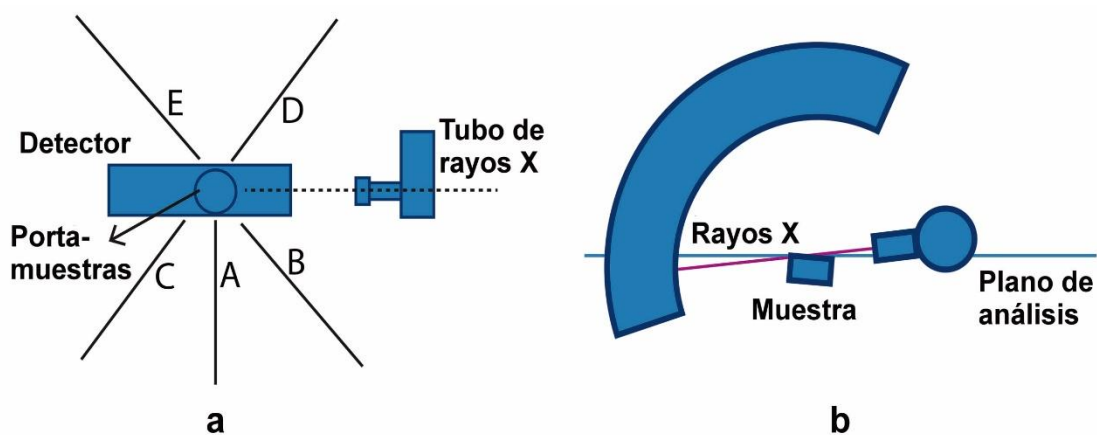


Figura 42. a) Esquema de las distintas direcciones en las que se realizaron mediciones de dosis.
b) Vista frontal del sistema.

Tabla 6. Medidas de dosis de radiación, a distancias menores a 25 cm. A 0.5 m las medidas son prácticamente de 0 $\mu\text{S/hr}$.

Distancia [cm]	Dosis [$\mu\text{S/hr}$]			
	A	B	C	D
5	6.0	4.0	2.0	0.0
10	3.0	2.5	1.5	0.0
15	2.0	1.0	1.0	0.0
20	1.5	0.5	0.5	0.0
25	1.0	0.3	0.2	0.0

5. APLICACIONES AL ESTUDIO NO INVASIVO DE MATERIALES

El sistema ADIS se diseñó principalmente para realizar análisis no invasivos e *in situ*, y los bienes culturales son materiales que requieren de un manejo en que lo deseable, y a veces imperativo, es evitar el traslado y la toma y/o destrucción de muestras. A pesar de las modificaciones, es posible realizar análisis de polvos cuando es necesario. En este capítulo se muestran ejemplos de análisis realizados con el prototipo ADIS sobre objetos de gran importancia en el patrimonio cultural mexicano, los resultados obtenidos en los estudios correspondientes contribuyen en el desarrollo y aplicación de las técnicas XRD y XRF y en el entendimiento de materiales emblemáticos y de gran importancia en el campo de la arqueología y en la historia del arte.

5.1 AJUAR DE PIEDRAS VERDES EN EL CUARTO 2 DEL EDIFICIO DE LAS PINTURAS EN BONAMPAK, CHIAPAS

Entre los materiales de mayor interés dentro de los estudios de civilizaciones mesoamericanas están las piedras verdes, eran de gran importancia social y comercial ya que el color verde está asociado a la fertilidad y a la vida (Middleton & Freestone, 1995). Las piedras verdes están presentes, en la mayoría de los casos, en ofrendas votivas o entierros de personajes de alto rango, así como parte de la indumentaria en personas de clases altas. Para propósitos de estudios arqueológicos, las piedras verdes son aquellas rocas metamórficas de tonos verdosos, de grado medio a alto, y carentes de foliación (Powis et al., 2016), entre las cuales se encuentran el jade, la serpentina, la turquesa, la amazonita, así como piezas de cuarzo y calcita verdes. Para propósitos de simplificación, se consideran como jade las piedras que contienen primordialmente nefrita (anfíbol) o

jadeíta (piroxeno) (Middleton & Freestone, 1995). La coloración del jade puede variar del blanco al verde oscuro, y en los casos de jadeítas pueden tener tonalidades violáceas. En la región mesoamericana se ha identificado jade de jadeíta, primordialmente, con asociaciones de onfacita y diópsido y la principal fuente identificada es la del Valle de Motagua, en Guatemala, parte de la región en donde se desarrolló la civilización Maya (Gendron, Smith & Gendron-Badou, 2002).

5.1.1. CONTEXTO ARQUEOLÓGICO

La acrópolis de Bonampak forma parte del periodo clásico tardío de la civilización Maya, este sitio es conocido actualmente principalmente por el Edificio de las Pinturas, donde se encuentran tres salas cuyo interior está lleno de murales de gran colorido. Cada mural tiene una temática distinta, la segunda sala está referida a un tema de guerra y sacrificio. Una tumba fue hallada debajo de esa sala por el equipo de Alejandro Tovalín, arqueólogo del Centro INAH Chiapas. Este es el evento funerario con la mayor presencia de piedra verde en toda la región de Bonampak, (Tovalín Ahumada, Velázquez de León Collins, & Montes de Paz, 2014) por lo que su caracterización mineralógica y comparación con otros objetos de piedra verde localizados en la Acrópolis y en diferentes unidades habitacionales de élite de Bonampak podrán dar indicios sobre el uso de las mismas fuentes de origen entre las familias importantes del asentamiento prehispánico. En la Figura 43 A se muestra un esquema de la acrópolis y el lugar y posición donde se encontró el entierro. En las figuras 43 B y C se muestran las distintas piezas que fueron analizadas en el estudio de piedras verdes. Con respecto a los otros sitios mencionados, cabe destacar que Lacanjá y El Ramal corresponden a una temporalidad anterior al sitio de Bonampak.

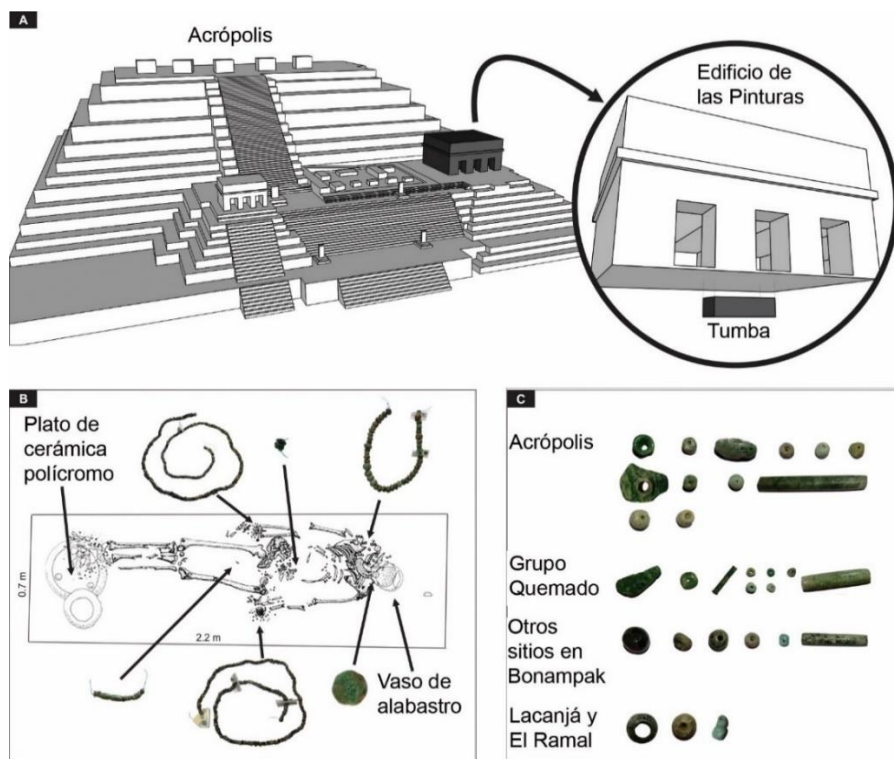


Figura 43. A) Imagen general de la acrópolis de Bonampak y acercamiento del Edificio de las Pinturas, donde se encontró el entierro. B) Esquema del entierro y acercamiento de las joyas conformadas por piedras verdes. C) Piezas sueltas de piedra verde encontradas en otros lugares del sitio arqueológico o en otros sitios.

5.1.2. METODOLOGÍA

Los estudios se realizaron en la biblioteca del Museo Regional de Chiapas en Tuxtla Gutiérrez, Chiapas. Los dispositivos portátiles fueron instalados y calibrados en un tiempo menor a media hora. De un total de 579 piezas que conforman el ajuar funerario, se analizaron 172 en un plazo de tres días. Para la caracterización de los objetos fue necesaria la aplicación de distintas técnicas espectroscópicas de manera complementaria. El procedimiento para el estudio de las piezas se llevó a cabo en tres fases. Primero se realizó un análisis por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). FTIR identifica las fases mayoritarias de los objetos y tiene un área de análisis mayor que las demás técnicas aplicadas, por lo tanto, es una identificación general de las piezas. Después se analizan las piezas por espectroscopia Raman para confirmar su composición, con un

área de análisis menor, lo cual nos permite la identificación de algunas fases menores, y debido a la heterogeneidad de algunas piezas, los resultados podrían variar. Por último, se hace una selección de piezas en las cuales existieron dudas respecto a su composición, y otra selección de piezas características para su confirmación, por medio de un análisis simultáneo de XRD/XRF.

Debido a que los tiempos de adquisición necesarios para obtener una estadística suficiente que permita la identificación de fases en un patrón de difracción, se realizó esta selección de piezas para los análisis de difracción. Por otro lado, se realizó un análisis por Fluorescencia de Rayos X con el Sistema de Análisis de Rayos X (SANDRA) que trabaja con una fuente de rayos X distinta al ADIS, para los estudios de procedencia por medio de la identificación elemental, tanto para elementos en mayor concentración como para los elementos traza. En la Tabla 7 se enlistan los dispositivos y condiciones de trabajo para las técnicas de FTIR, espectroscopia Raman y XRF. Para la identificación de las fases cristalinas por medio de XRD se empleó el software ICDD PDF-4 con el cual se pueden hacer análisis pseudo-Rietveld.

En la Figura 44 se muestran los distintos equipos en operación. La Figura 45 muestra la colocación de muestras para los análisis con el dispositivo ADIS. La Figura 46 muestra una imagen general del estudio no invasivo de las piezas con todas técnicas operando de manera simultánea.

Tabla 7. Técnicas complementarias y sus condiciones de trabajo

FTIR	Raman 785 nm	Raman 532 nm	XRF
<i>Alpha Bruker</i>	<i>BW Tech</i>	<i>BW Tech</i>	<i>SANDRA</i>
Intervalo: 400 – 4000 cm-1	Intervalo: 175 – 4000 cm-1	Intervalo: 175 – 4000 cm-1	Intervalo: 0 – 32 keV
Resolución: 4 cm-1	Resolución: 4.5 cm-1	Resolución: 4.5 cm-1	Resolución: 130 eV en 5.8 keV
Área de análisis: 5 mm ²	Área de análisis: 105 μm	Área de análisis: 105 μm	Área de análisis: 0.5 mm de diámetro
	Tiempo de adquisición: 1 a 10 s	Tiempo de adquisición: 1 a 10 s	Tubo de molibdeno
			Condiciones: 35 kV, 0.3 mA, 120 s

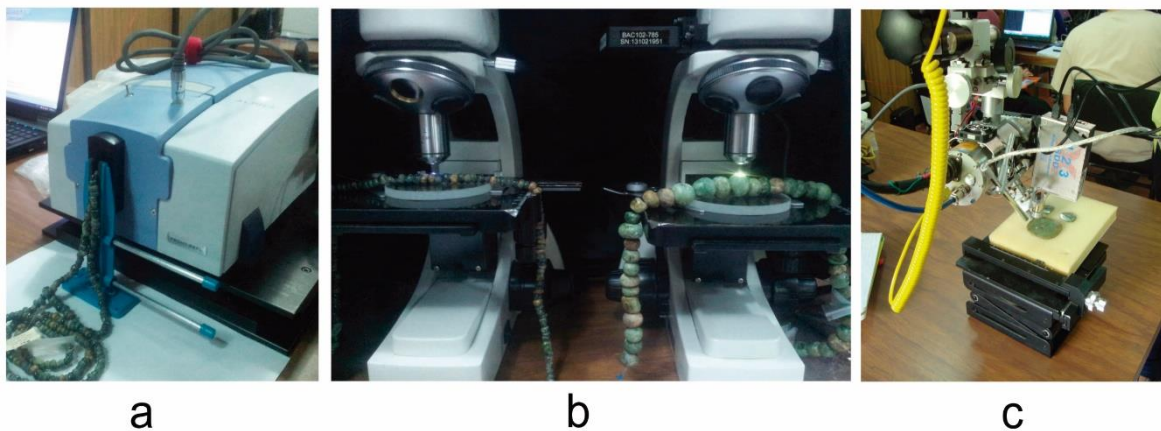


Figura 44. a) Dispositivos Raman analizando los brazaletes; b) Dispositivo FTIR analizando una cuenta de un collar; c) Imagen de análisis sobre una orejera por SANDRA.

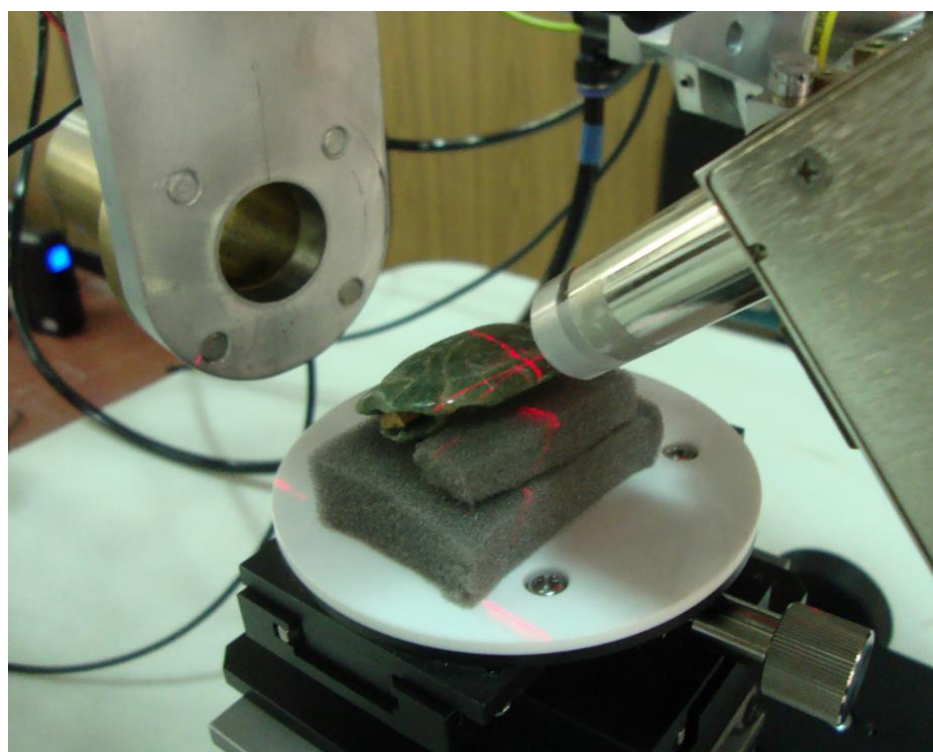


Figura 45. Preparación de una muestra para el análisis no invasivo por XRD/XRF con el dispositivo ADIS.



Figura 46. Imagen del trabajo simultáneo con las técnicas complementarias.

5.1.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La mayoría de las piezas analizadas fueron identificadas como jadeíta, gran parte de ellas como una mezcla de jadeíta con onfacita por medio de la técnica FTIR. En segundo lugar, el mineral con mayor presencia en la ofrenda fue serpentina. Un escaso número de piezas sueltas eran amazonitas, una variedad de microclina con impurezas de plomo, hasta de un 1.2%. Por medio de la espectroscopia Raman se obtuvieron señales de fluorescencia en el mayor número de casos, sin embargo, en aquellos donde se obtuvieron señales claras y certeras se pudieron comprobar e identificar fases mayoritarias y minoritarias. Las bandas que fueron identificadas por medio de estas técnicas se muestran en la Tabla 8. Los resultados y la discusión sobre éstos se encuentran también expuestos en el artículo “*Molecular and X-Ray Spectroscopies for Non-Invasive Characterization of Mayan Green Stones from Bonampak, Chiapas*”. (Aguilar-Melo et al., 2019)

Tabla 8. Bandas principales obtenidas por las técnicas espectroscópicas FTIR y Raman.

Mineral	FTIR	Raman
	Bandas principales (cm ⁻¹)	Bandas principales (cm ⁻¹)
Microclina (amazonita)	421 s, 446 sh, 468 m, 588 s, 647 m, 727 w, 768 w, 1015 s, 1052 s, 1086, 1164 vs	286 w, 475 w, 511 m
Albita	413 s, 430 m, 482 w, 534 w, 601 m, 657 m, 727 w, 747 w, 764 w, 788 w, 860 sh, 1008 sh, 1009 s, 1043 vs, 1092 m, 1169 s	270 w, 291 s, 328 w, 409 w, 416 w, 477 s, 507 vs, 763 w, 814 w, 1098 w
Cuarzo	478 vs, 537 w, 690 w, 780 m, 798 m, 1077 vs, 1182 s	464 m
Serpentina	411 sh, 449 vs, 655 w, 1024 s	231 s, 386 s, 689 m*
Jadeíta	431 m, 469 s, 529 s, 587 s, 665 w, 853 m, 963 m, 1084 vs, 1168 m	373 w, 434 vw, 522 vw, 579 vw, 698 m, 986 vw, 1037 m
Jadeíta + Onfacita	448 m, 521 vs, 562 s, 649 w, 882 m, 960 s, 1063 m, 1109 m	339 vw, 412 vw, 679 m (omphacite only)

vs: muy fuerte (very strong), s: fuerte (strong), m: medio (medium), w: débil (weak), sh: hombro (shoulder). *: ningún espectro Raman identificable fue adquirido, datos de la base de datos RUFF.

Por medio de la técnica de Difracción de Rayos X se identificaron minerales en concentraciones menores, por ejemplo, compuestos que son asociados a la jadeíta y que se han encontrado en otros casos reportados anteriormente, tales como grosularia, pumpellita, clinozoisita, albita, anortita, dolomita, illita y fluorapatita (Harlow, 2006; Mitrani Viggiano et al., 2016; Sueno et al., 1973). En algunos casos que, por medio de la técnica FTIR, se identificó la mezcla de jadeíta con onfacita no se identificó la onfacita, quizás porque el área de análisis en XRD es menor que en FTIR y las piedras de jadeíta son heterogéneas.

Para las piezas de serpentina se identificó el mineral de lizardita como la fase principal, mezclada con minerales pertenecientes al mismo grupo. El tiempo de adquisición por punto varía de 10 a 20 minutos, dependiendo de la geometría de la pieza analizada. En la Tabla 9 se muestran una selección de muestras analizadas y los resultados obtenidos por medio de las técnicas FTIR, espectroscopia Raman y XRD.

Tabla 9. Minerales identificados por las distintas técnicas empleadas en el estudio.

Clave	Descripción	XRD	Raman	FTIR
MD14	Cuenta redonda blanca	Jadeíta PDF: 04-007-9820 Grosularia PDF: 04-008-1378 Albita PDF: 01-089-6428		Jadeíta, onfacita
MD61	Cuenta redonda blanca	Lizardita (Serpentina) PDF: 01-082-1838 Crisotilo (Serpentina) PDF: 00-016-0606 Nacrita PDF: 00-016-0606 Caolinita PDF: 00-014-0164	Cuarzo (785 nm)	Serpentina
MD67	Cuenta larga	Jadeíta PDF: 04-0158186 Albita PDF: 01-079-1148 Onfacita PDF: 04-012-8437 Forsterita PDF: 04-008-7797	-----	Jadeíta, onfacita
MD111	Cuenta redonda blanca	Lizardita (Serpentina) PDF: 04-017-9729 Caolinita PDF: 04-016-1460	Albita (785 nm)	Serpentina
MD167	Cuenta larga verde	Jadeíta PDF: 04-015-8187 Albita PDF: 04-007-5092 Illita PDF: 04-016-2976	-----	Jadeíta, onfacita

Tabla 9. Minerales identificados por las distintas técnicas empleadas en el estudio.

Clave	Descripción	XRD	Raman	FTIR
C47	Cuenta irregular verde	Jadeíta PDF: 04-007-9820 Onfacita PDF: 04-016-3560 Diópsido PDF: 04-014-4643 Clinozoisita PDF: 00-044-1400	-----	Jadeíta, albita
C41	Cuenta redonda blanca	Albita PDF: 01-089-6428 Lizardita (Serpentina) PDF: 01-072-1500 Caolinita PDF: 04-012-5104	-----	Serpentina
C45	Cuenta redonda blanca	Albita PDF: 01-089-6428 Illita PDF: 04-016-2976	-----	Serpentine
EP5	Cuenta larga	Jadeíta PDF: 04-015-8188 Pumpellyita PDF 01-086-0930 Clinozoisita PDF 01-080-6756 Dolomita PDF: 04-008-0789	-----	Jadeíta, onfacita
B 2387	Orejera	Jadeíta PDF: 04-013-2125 Fluorapatita PDF: 01-073-9797	-----	Jadeíta, albita

Tabla 9. Minerales identificados por las distintas técnicas empleadas en el estudio.

Clave	Descripción	XRD	Raman	FTIR
MI141	Cuenta larga	Jadeíta PDF: 04-015-8075 Albita PDF: 04-012-1018	Albita (785 nm)	Jadeíta, onfacita
AV1	Cuenta redonda verde	Jadeíta PDF: 04-013-6179 Grosularia PDF: 01-077-5248	Onfacita (785 nm)	-----
AV2	Cuenta redonda verde	Jadeíta PDF: 04-015-8186 Onfacita PDF: 00-042-0568 Diópsido PDF: 04-015-8346	Onfacita (785 nm)	-----
C1	Cuenta esférica verde	Jadeíta PDF: 04-015-8191 Onfacita PDF: 04-012-8437 Albita PDF: 01-080-3254	-----	Jadeíta, onfacita
C3	Cuenta esférica verde	Jadeíta PDF: 04-015-8183 Anortita PDF: 01-089-1464	-----	Albita, jadeíta + onfacita
C28	Cuenta redonda verde	Albita PDF: 01-089-6428	Albita (785 & 532 nm)	Albita
C38	Cuenta en forma de calabaza	Jadeíta PDF: 04-007-9820 Onfacita PDF: 04-015-3281 Fluorapatita PDF: 00-035-0496	Albita (785 nm), Jadeíta (532 nm)	Jadeíta, albita

Se encontraron algunas dificultades en la identificación de fases por XRD con algunas piezas debido a que presentaban una superficie irregular o a una superficie curva y de área muy pequeña. Las orientaciones preferenciales o textura también fueron causa de problemas en la identificación, como por ejemplo en los casos de cuentas de amazonita, que generan una sola reflexión o dos en los difractogramas a ángulos 2θ muy grandes que no permitían la coincidencia con alguna fase en las búsquedas. Las serpentinas y jadeítas son rocas metamórficas, compuestas por mezclas de minerales y, por lo tanto, se encuentran en una configuración policristalina a comparación de la amazonita, por ello es más probable que se adquieran difractogramas con más reflexiones y realizar una identificación de fases. Aun así, estos materiales presentan textura y orientaciones preferenciales, las cuales pueden simularse con el programa de ICDD PDF-4, por medio de un análisis pseudo-Rietveld, esto nos da una mayor certeza de las fases cristalinas presentes en la zona analizada.

En la Figura 47 se muestra la identificación por XRD de una cuenta larga del ornamento ubicado en la entrepierna en la que se identificó dolomita y pumpellita además de jadeíta que sólo pudo ser identificada por medio de FTIR, y se obtuvo un alto fondo de fluorescencia por Raman.

Si tomamos los espectros XRF de la cuenta C38, la única de la lista que pudo ser identificada por todas las técnicas, para las dos fuentes de molibdeno y cobre, se pueden observar algunas diferencias (ver Figura 48).

El dispositivo SANDRA es capaz de detectar elementos como el estroncio, el cual se encuentra en muchos objetos hechos de jadeíta; mientras que con el dispositivo ADIS hay una mayor sensibilidad hacia elementos como titanio y cromo, determinantes para identificar cosmoclor u otros minerales asociados a la jadeíta. En esta pieza también fue posible identificar con ADIS el magnesio, mientras que, con SANDRA, la intensidad de las señales no son lo suficientemente altas para su identificación.

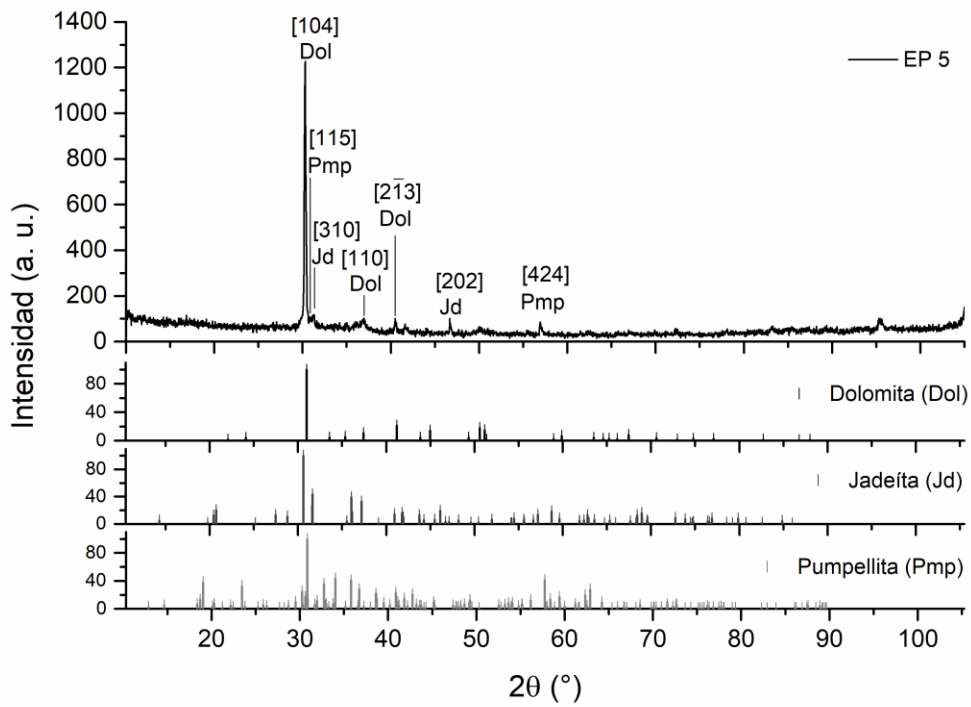


Figura 47. Minerales identificados por XRD en una cuenta larga de la región de la entrepierna hallada en la tumba.

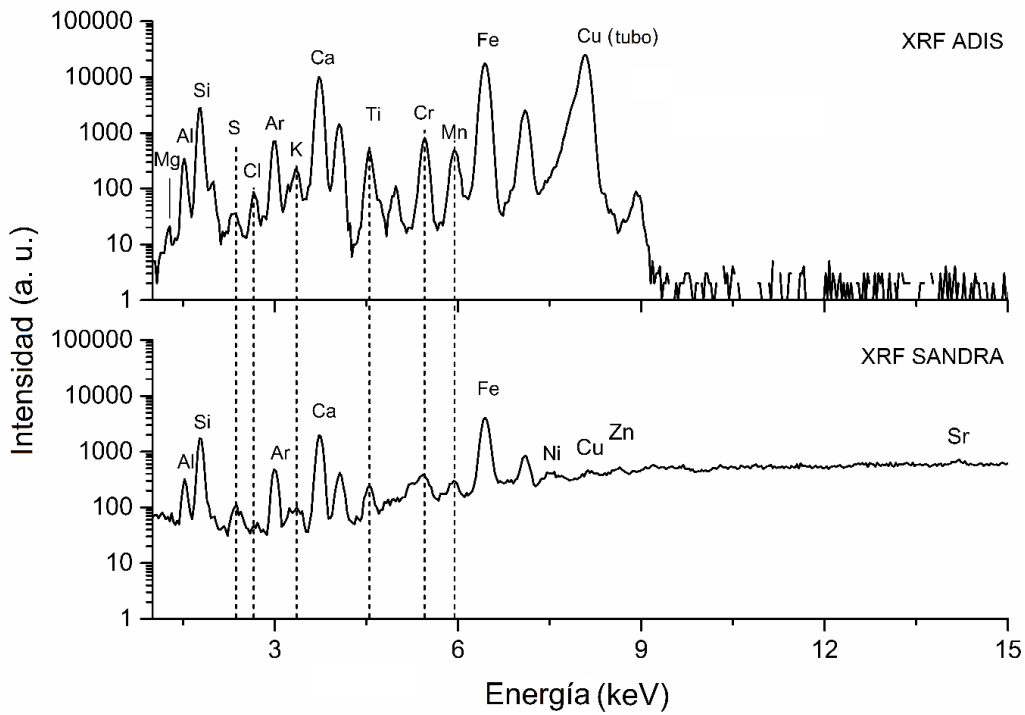


Figura 48. Comparación de dos espectros de XRF de una misma pieza con diferentes tubos de rayos X.

Tomando en cuenta las piezas de jadeíta, y con un análisis de dispersión, de los resultados obtenidos por medio de los análisis XRF se encontraron 4 grupos principales (ver Figura 49).

De acuerdo con el esquema de distribución, se puede observar que tanto las cuentas pertenecientes a el collar o los brazaletes como las piezas sueltas de los otros sitios, no pertenecen a un grupo particular, sino que están distribuidos en los cuatro grupos. Lo cual da a entender que la selección del material de creación proviene de más de una fuente. Otro punto a considerar es que los sitios de Lacanjá y el Ramal son más antiguos que el asentamiento de Bonampak, por lo que puede considerarse que existe una reutilización del material para el ajuar funerario.

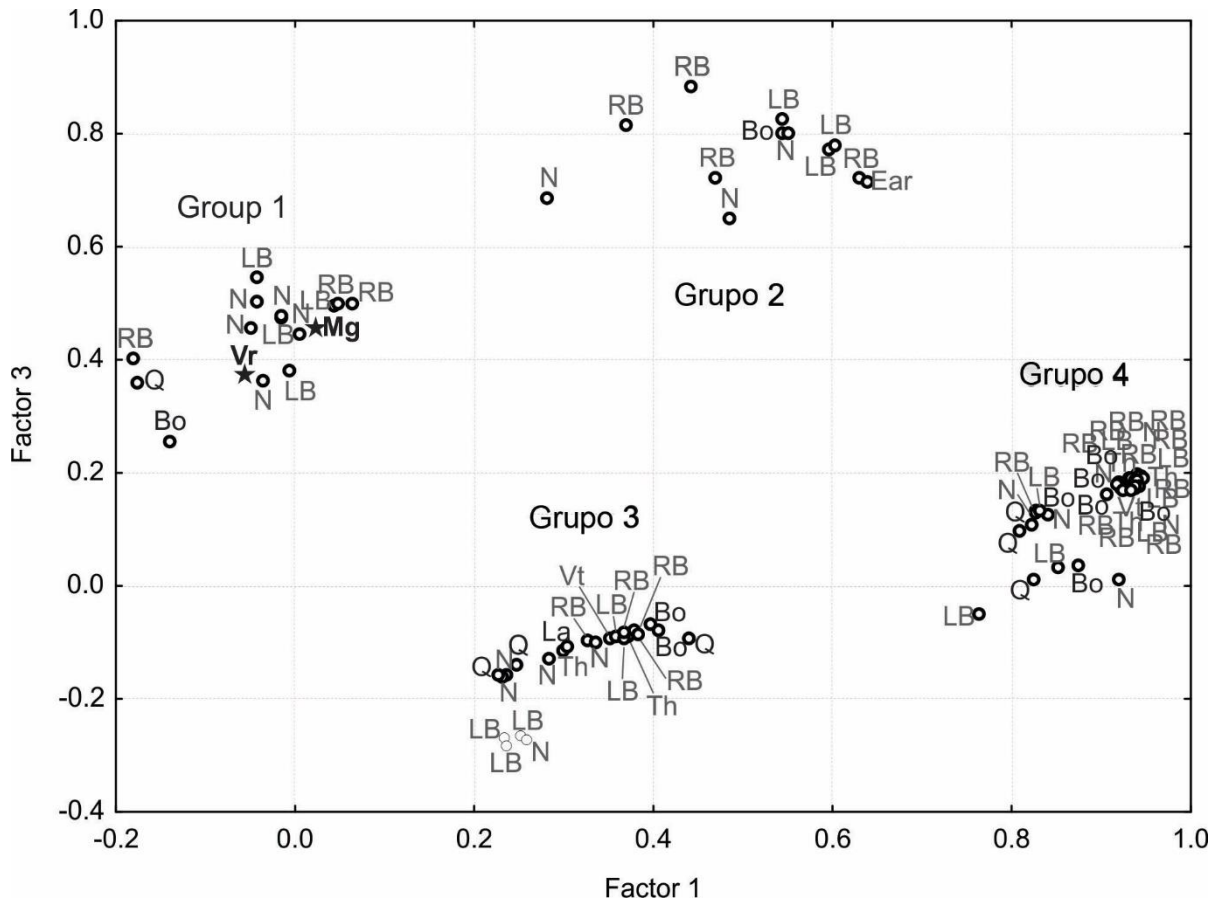


Figura 49. Análisis de distribución de las piezas arqueológicas acuerdo con los análisis de intensidades de los elementos identificados por XRF. Materiales de referencia provenientes de Alta Verapaz y del Valle de Motagua forman parte del grupo 1 (con sus símbolos correspondientes: Vr – Alta Verapaz, Mg – Valle de Motagua). Objetos de la tumba hallada debajo del Cuarto 2 están en letras grises (N – collar, LB – brazaletes izquierdo, RB – brazaletes derecho, Ear – orejera, Th – entrepierna, Vt – Ventral), y los objetos provenientes de otras áreas están en letras negras: Bo – otros sitios de Bonampak, Q – Grupo Quemado, La – Lacanjá y el Ramal.

En resumen, la mayoría de las piezas fueron identificadas como una mezcla de jadeíta con onfacita por medio de la técnica FTIR, sin embargo, en algunas piezas no se pudieron identificar otros componentes de la mezcla. Por medio de XRD se identificaron albíta y pumpellita como parte de esta mezcla. La Tabla 10 muestra el total de piezas analizadas, clasificadas por su composición mayoritaria y el porcentaje.

Tabla 10. Resumen de minerales identificados por medio de las cuatro técnicas. (Qz: cuarzo, Jd: jadeíta, Ab: albíta, Omp: onfacita, Srp: serpentina, Mc: microclina).

Contexto arqueológico	Tipo de piezas	Número de piezas identificadas / mineral								Total
		Qz	Jd	Ab	Jd + Ab	Jd + Omp	Jd + Omp + Ab	Srp	Mc	
Entierro Sala 2	Orejera (Ear)	-	1	-	-	-	-	-	-	1
	Entrepierna (Th)	-	-	-	-	4	-	-	-	4
	Área Ventral (Vt)	-	-	-	-	2	-	-	-	2
	Brazalete izquierdo (LB)	-	1	-	3	33	-	5	-	42
	Brazalete derecho (RB)	1	-	-	-	36	-	6	-	43
	Collar (N)	-	3	5	5	17	10	6	-	46
	Total (% of total)	1 (0.7)	5 (3.6)	5 (3.6)	8 (5.8)	92 (66.7)	10 (7.2)	17 (12.3)	-	138 (100)
	Bonampak-Acropolis	Cuentas	1	4	5	1	-	1	-	-
Bonampak-otros sitios	Cuentas	-	1	1	5	3	1	-	3	14
Lacanjá y El Ramal	Cuentas	-	-	-	-	2	-	-	1	3
	Total (% of total)	1 (3.4)	5 (17.2)	6 (20.7)	6 (20.7)	5 (17.2)	2 (6.9)	-	4 (13.8)	29 (100)

La amazonita es un mineral complicado de identificar por XRD, debido a que se encuentran altamente orientadas de manera natural y los patrones de difracción se presentan con picos muy altos a 2θ altas que dificultan su análisis. Incluso en el caso de XRF, se presentan picos de energía que no corresponden con los elementos o factores instrumentales sino a picos de difracción que se superponen a las señales de los elementos y pueden dificultar su cuantificación.

5.2 ARTEFACTOS DE ORO DE TEMPLO MAYOR

5.2.1. CONTEXTO ARQUEOLÓGICO

En septiembre de 2015, durante un proceso de excavación para la construcción de un puente peatonal en el cruce de República de Guatemala con República de Argentina, Centro Histórico de la Ciudad de México, se encontró una ofrenda votiva perteneciente al Templo Mayor (ver Figura 50). La ofrenda 167 consiste en conchas, cuchillos de pedernal y una colección de piezas de oro, entre las cuales se encuentran: 4 orejeras, 4 corazones humanos, 4 huesos cruzados y 8 cascabeles (ver Figura 51). En la Figura 50 se muestran algunas piezas de esta colección. Por el contexto y posición relativa al Templo Mayor, se deduce que la ofrenda corresponde a la etapa VI de construcción y que es dedicada a la diosa Coyolxauhqui, debido a su iconografía y la ubicación relativa al monolito de la diosa en el Templo Mayor.

La presencia de objetos de oro es escasa en la región que comprendía la influencia del Imperio Mexica, comparada con las regiones que actualmente conforman Colombia, Perú y Bolivia. (López Luján & Ruvalcaba Sil, 2015) El tipo de aleación de oro-plata-cobre más común encontrada en el territorio que actualmente conforma parte de Mesoamérica tiene contenidos mayores de plata que la denominada *tumbaga*, que contiene una proporción mayoritaria de cobre, aproximadamente 50% en peso. (Warwick, 1993)



Figura 50. Fotografía del hallazgo de la ofrenda 167. Fotografía M. Islas.



Figura 51. Una muestra general de los tipos de piezas de oro encontradas en la ofrenda 167. Fotografía M. Islas.

5.2.2. METODOLOGÍA

Para caracterizar los artefactos de oro de esta ofrenda, se realizaron diversas técnicas que nos permiten ver diferentes aspectos del material: Fluorescencia de Rayos X (XRF),

Difracción de Rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido y EDS (SEM-EDS) y radiografía digital. Por su composición metálica, la mayoría de las técnicas aplicadas son las más apropiadas para el estudio. XRF es una técnica que nos permite identificar el tipo de aleación que la compone, por medio de XRD también es posible, pero con una sensibilidad menor en la detección de componentes (con concentraciones mayores a 2%). Se propone que, para diferenciar la técnica aplicada sobre las piezas, XRD es una opción, identificando orientaciones preferenciales y efectos de micro esfuerzos. Por medio de la técnica SEM-EDS se analiza la superficie de los materiales, y por radiografía digital se analiza la homogeneidad de los materiales, para observar estados de conservación, defectos de manufactura o estructura interna de los objetos. En la Tabla 11 se muestran las características de las técnicas complementarias empleadas en el estudio.

Tabla 11. Características y condiciones de trabajo para las técnicas complementarias.

Fluorescencia de Rayos X	Microscopía de barrido y EDS	Radiografía digital
SANDRA (Sistema de Análisis De Rayos X) <ul style="list-style-type: none"> • Tubo de molibdeno. • Potencia máxima: 50 W. • Condiciones: 45 kV, 0.15 mA, 120 s. • Detector: Amptek 123 SDD. • FWHM: 0.130 keV (5.9 keV). • Intervalo de energía: 0 - 35 kV. 	HITACHI Tabletop Microscope TM3030 <ul style="list-style-type: none"> • Máximo voltaje: 18 kV (EDX). • Incremento: 15 x a 60,000 x (2x digital). • Área máxima de muestra: 70 mm. • Altura máxima de muestra: 50 mm. • Bajo vacío. 	VIDISCO Flash X Pro <ul style="list-style-type: none"> Resolución: ~3.5 lp/mm Área de imagen: 342 x432 mm² Tamaño de pixel: 144 μm

5.2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para realizar análisis de homogeneidad de materiales al interior de los objetos (homogeneidad volumétrica) se empleó un equipo de radiografía digital, que consiste en una placa de recolección de imágenes de rayos X conectada a una computadora para el

procesamiento y análisis de imágenes. La homogeneidad volumétrica permite analizar los estados de conservación de los objetos y su estructura interna. Como ejemplo tenemos las imágenes de unos cascabeles y de una concha de caracol en la cual está imbuida una pieza de oro en forma de huesos cruzados (ver Figura 52).

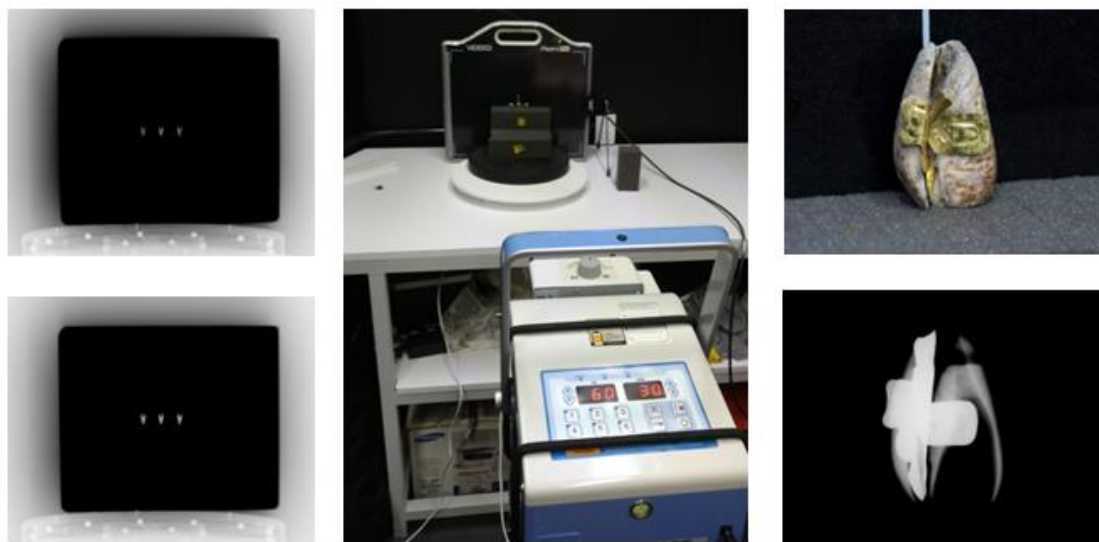


Figura 52. A) Imagen digital de radiografía de tres cascabeles, b) Fotografía de montaje de tres cascabeles para su análisis de radiografía, c) Artefacto de oro en forma de huesos cruzados imbuido en un caracol (arriba) y la imagen de radiografía digital del objeto (abajo).

El análisis elemental por XRF permite hacer una identificación de los componentes de la solución sólida en los metales. La presencia de elementos menores y trazas puede indicar procesos de manufactura o procedencia. Se realizaron análisis XRF por medio del dispositivo ADIS y por medio de SANDRA. Debido a las diferentes fuentes de rayos X empleadas, se pueden observar diferencias significativas en los espectros, por ejemplo, las intensidades de las líneas L del oro son mucho menores y las líneas K de la plata no fueron identificadas con el dispositivo ADIS. ADIS es más sensible a elementos ligeros y energías menores a 8 keV, lo cual da lugar a que elementos como el hierro sean más visibles que con el sistema SANDRA, tal y como se puede observar en la Figura 53, donde se comparan los análisis XRF con SANDRA y con ADIS, sobre la misma muestra, que en este caso es la referencia de oro de alta pureza. Por otro lado, las altas señales de la línea K α provenientes del tubo de cobre dificultan la identificación del cobre en las piezas de oro por medio del dispositivo ADIS. Debido a lo anterior, y a la capacidad del dispositivo SANDRA

de detectar las líneas $K\alpha$ y $K\beta$ de la plata, los resultados obtenidos por SANDRA son los más apropiados para realizar un análisis semicuantitativo.

Para los análisis semicuantitativos se utilizó una serie de materiales de referencia de aleaciones de oro Degussa, y se comparan las intensidades obtenidas de las líneas características con las concentraciones correspondientes a las referencias analizadas.

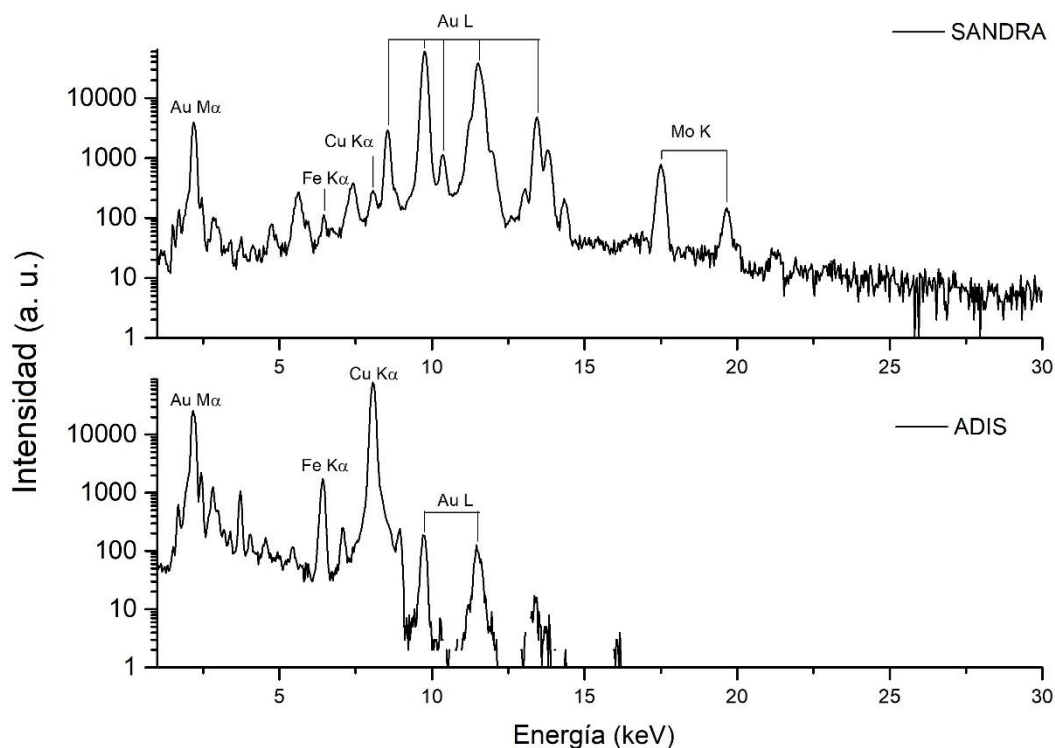


Figura 53. Comparación de espectros XRF con diferentes fuentes: ADIS (tubo de cobre), SANDRA (tubo de molibdeno).

Después de realizar un análisis estadístico, el material de referencia más adecuado como base para calcular las concentraciones en los artefactos fue una placa de oro 750/130. Como pueden compararse en las figuras 54 y 55, las señales de cobre son más intensas en el material de referencia en comparación con el artefacto, en cuanto a las intensidades de la plata son muy similares. Las concentraciones estimadas de oro, plata y cobre en las piezas de oro fueron: Au entre 70-80%, Ag entre 20-30% (15% para cascabeles), Cu entre 1-2%. Los promedios calculados con la relación de estándares se muestran en la Tabla 12.

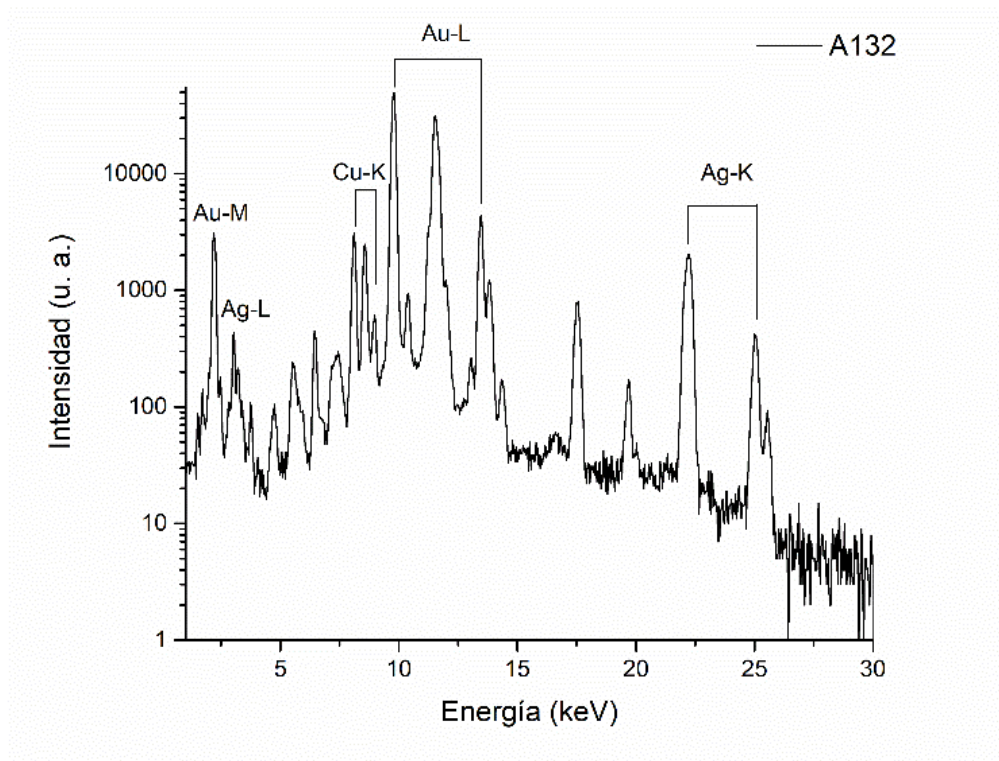


Figura 54. Espectro XRF de SANDRA de una pieza de oro en forma de huesos cruzados.

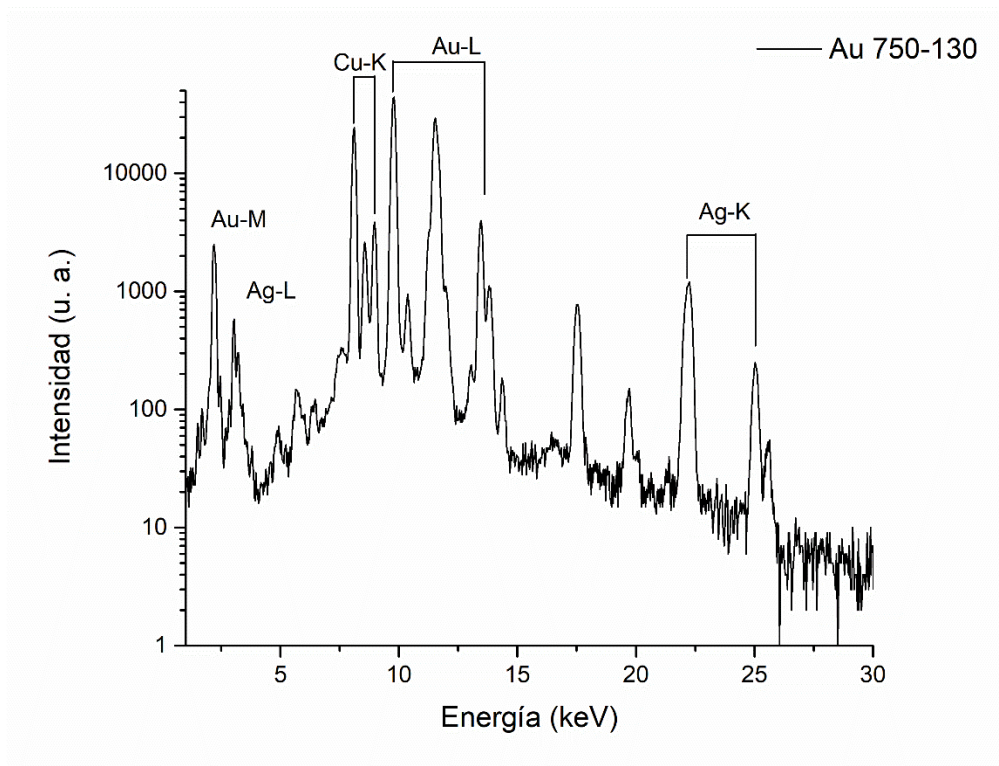


Figura 55. Espectro XRF de SANDRA de la referencia de oro Au 750/130.

Tabla 12. Promedios de la composición determinados por XRF (SANDRA).

Tipo de pieza	Ag wt (%)	Au wt (%)	Cu wt (%)
Corazones	26.4	72.4	1.19
Orejas	22.7	76.2	1.11
Huesos cruzados	26.4	72.3	1.25
Cascabeles	15.2	83.0	1.82

En la Figura 56 se muestra una gráfica ternaria donde se pueden diferenciar los distintos grupos de piezas de acuerdo con las aleaciones calculadas. Los cascabeles se encuentran en un grupo visiblemente más apartado que las piezas en forma de lámina, con una concentración mayor de oro, mientras que los corazones y los huesos cruzados forman un grupo ligeramente separado de las orejas.

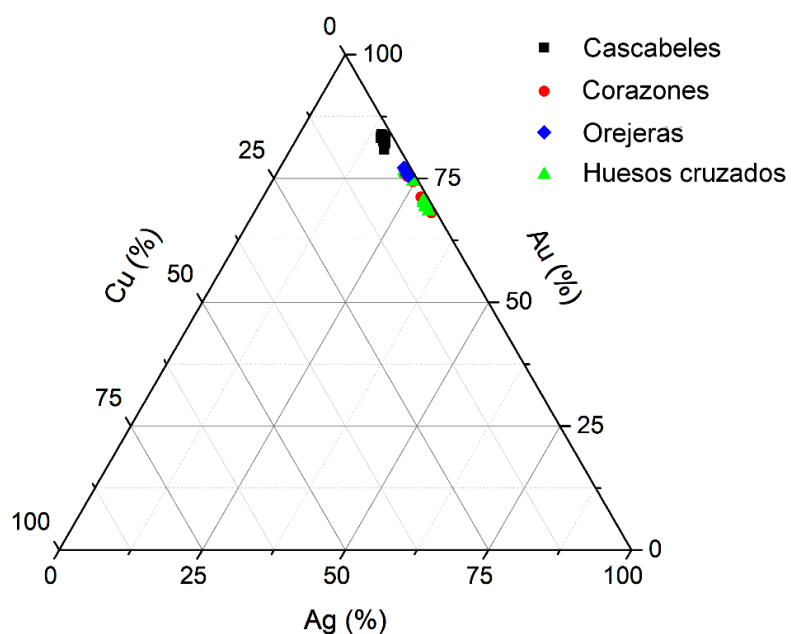


Figura 56. Gráfica ternaria donde se muestra la distribución de los distintos tipos de piezas de acuerdo con las concentraciones de oro, plata y cobre en su aleación.

En la Figura 57 se muestra una gráfica ternaria, obtenida en trabajos anteriores, donde se puede observar que la composición de los objetos correspondientes a la etapa VI de construcción del Templo Mayor coincide con la de los objetos de esta ofrenda.

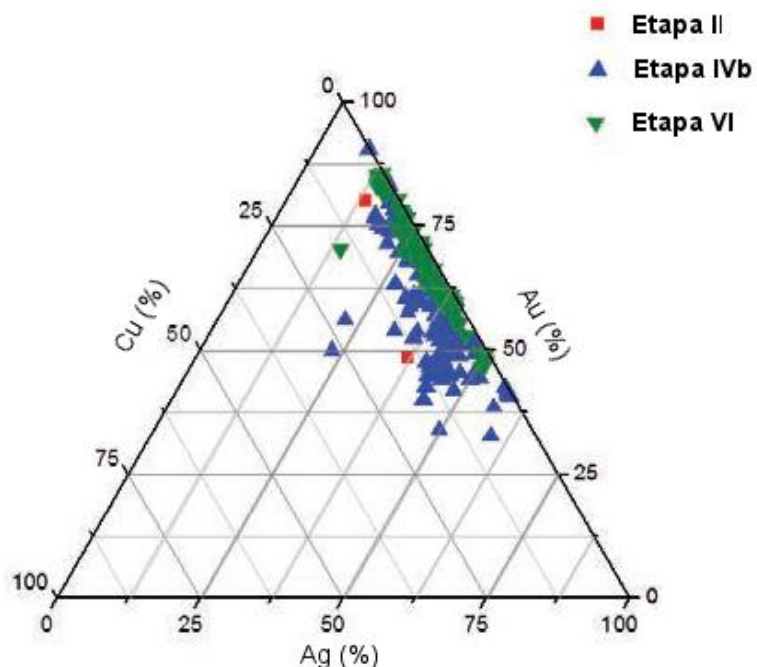


Figura 57. Distribución en gráfica ternaria de distintos objetos de oro correspondientes a diferentes etapas constructivas del Templo Mayor de Tenochtitlán. (López Luján & Ruvalcaba Sil, 2015)

Para los análisis de superficie de las muestras se empleó un microscopio electrónico Hitachi de mesa, sin necesidad de toma de muestra ni preparación de su superficie. Las imágenes adquiridas por SEM tienen gran detalle, con resolución de decenas de nanómetros, tal y como se puede observar en las Figuras 58 y 59. La penetración de los electrones es significativamente menor que la de los rayos X, por lo tanto, EDS es una técnica más apta para el análisis químico de la superficie de los materiales. En las Tablas 13 y 14 se muestran los resultados obtenidos por los análisis EDS para un cascabel (Tabla 13) y una figura de huesos cruzados (Tabla 14). Estos análisis de superficie pueden dar indicios sobre estados de corrosión o tratamientos finales del material.

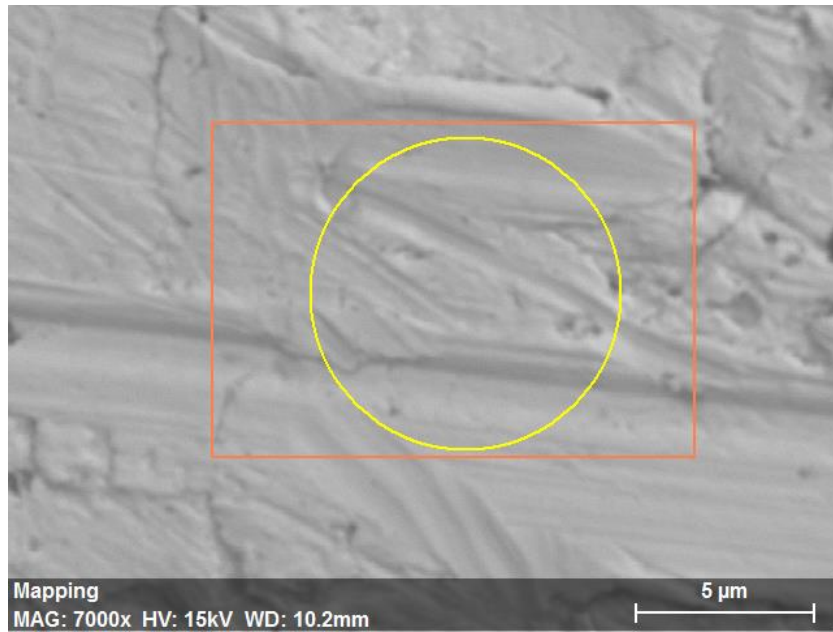


Figura 58. Región analizada de un cascabel A262, ampliación 7000x.

Tabla 13. Proporciones calculadas de los elementos identificados en la superficie del cascabel por EDS.

Elemento	Picos	wt (%)	± wt (%)	c. at. (%)
Oro	M	88.3	3.2	79.3
Plata	L	10.3	0.3	16.9
Cobre	K	1.39	0.1	3.86

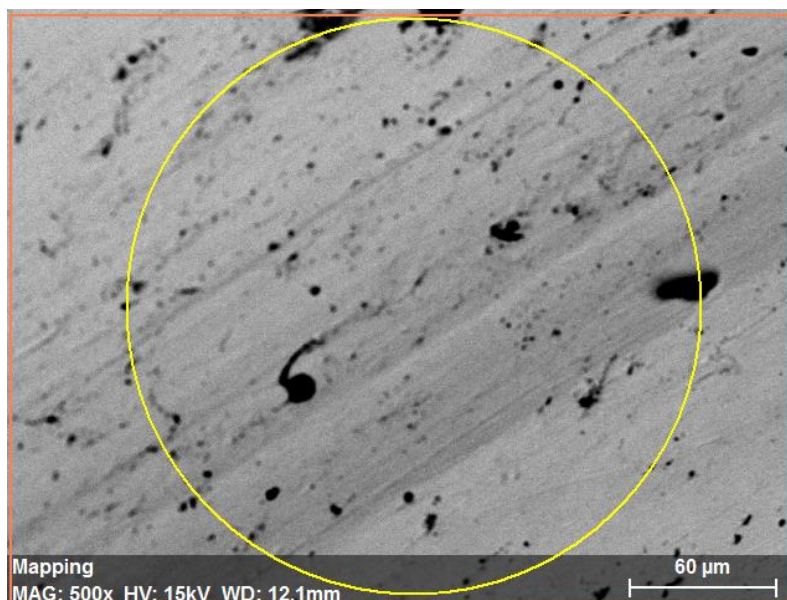


Figura 59. Región analizada de la muestra A 92, una pieza delgada en forma de huesos cruzados, ampliación 500x.

Tabla 14. Proporciones calculadas de los elementos identificados en la superficie de la pieza A92 por EDS.

Elemento	Picos	wt (%)	± wt (%)	c. at. (%)
Oro	M	82.6	2.2	71.6
Plata	L	16.9	0.4	26.8
Cobre	K	0.15	0.0	0.40

En los resultados por EDS se puede observar un ligero enriquecimiento de oro en la superficie de las piezas analizadas, lo cual podría estar relacionado con el tratamiento final de la elaboración de los artefactos para darle más brillo o con la oxidación de la aleación debido a la exposición con los suelos. Se puede observar en la Figura 59 la presencia de poros, lo cual indica un ataque químico. La técnica mayormente empleada por los mesoamericanos para el enriquecimiento de oro en las superficies de estos materiales es el dorado por oxidación o *mise en couleur*, que consiste en aplicar una sustancia ácida a las piezas y oxidar los componentes menos nobles de la aleación, los cuales son el cobre y la plata. (Ruvalcaba Sil, 2002; Warwick, 1993)

Para la identificación de fases cristalinas en los análisis de XRD se usó el software desarrollado por ICDD con la base de datos PDF-4, con el cual hubo coincidencias con fases unitarias de oro en la mayoría de los casos. (ver Tabla 15.) La base de datos PDF-4 contiene algunas aleaciones Au-Ag-Cu, sin embargo, ninguna de las fases contiene las concentraciones dadas por el análisis elemental de XRF, las cuales contienen principalmente oro y plata, con una cantidad mínima de cobre (1 -2%).

Tabla 15. Resultados de la identificación de fases cristalinas por PDF-4.

No. Punto	Clave de la pieza (forma)	Identificación XRD
TM_01	A 263 (corazón)	Au -PDF: 01-071-4614
TM_02	A 263 (corazón)	Au PDF: 01-071-4614 Au 72.56% Ag 2.54% Cu 24.90% PDF: 04-020-3034
TM_03	A 263 (corazón)	Au -PDF: 01-071-4615
TM_04	A 2 (orejera)	Au -PDF: 01-077-9662
TM_05	A 2 (orejera)	Au -PDF: 01-071-4615
TM_06	A 2 (orejera)	Au -PDF: 01-077-9662
TM_07	A 132 (huesos cruzados)	Au -PDF: 01-077-9662
TM_08	A 91 (orejera)	Au -PDF: 01-077-9662
TM_09	A 91 (orejera)	Au -PDF: 01-071-4615
TM_10	A 91 (orejera)	Au -PDF: 01-074-5379
TM_11	A 264 (corazón)	Au -PDF: 01-077-9662
TM_12	A 264 (corazón)	Au -PDF: 01-077-9662
TM_13	A 285 (cascabel)	Au -PDF: 01-077-9662
TM_14	A 285 (cascabel)	Au -PDF: 01-077-9662
TM_15	A 7 (cascabel)	Au -PDF: 01-077-9662
TM_16	A 7 (cascabel)	Au -PDF: 01-077-9662

El desplazamiento de las reflexiones en los análisis de los objetos de oro respecto a una muestra de oro puro es casi imperceptible debido a la composición de la solución sólida, que contiene principalmente oro y plata, donde el tamaño de los átomos de plata es muy similar a los del oro, de hecho es ligeramente mayor; (Yanakieva et al., 2016) y las posiciones cristalográficas de la plata y del cobre son las mismas a la del oro, razón por la

cual no es posible diferenciar la fase correspondiente a la aleación de una fase unitaria de oro.

Por otro lado, las láminas de oro en forma de corazones, huesos u orejeras tienen un proceso de manufactura distinto al de los cascabeles. Los cascabeles se forman a partir de un proceso de fundición y enfriamiento, por medio de la técnica denominada cera perdida, con el cual las microdeformaciones por esfuerzos son mínimas y el proceso de recristalización no es de largo alcance como para formar monocristales de gran tamaño. (Rakovan et al., 2009) Las otras piezas son hojas gruesas que pasan por un proceso de forja por martillado, con el cual el material es sometido a esfuerzos que podrían verse reflejados en los análisis de cristalografía, como se pudo observar con la referencia de oro puro, dependiendo de la posición del objeto se pueden favorecer algunas orientaciones y modificar el patrón de difracción. Sin embargo, las técnicas de manufactura de la placa y las piezas del Templo Mayor son muy distintas, la placa de oro fue creada por laminado en frío o *cold roll*, proceso por el cual se obtienen objetos altamente orientados, (Lee et al., 2001) mientras que los metales que han pasado por el proceso de forja no presentan regiones altamente orientadas, tal y como se pudo observar con las piezas martilladas, que no presentaron diferencias significativas en las intensidades relativas respecto a los cascabeles o a las intensidades dadas en una tarjeta cristalográfica, como se observa en los resultados presentados en la Tabla 16.

Tabla 16. Promedios de las intensidades relativas de los diferentes tipos de piezas analizadas comparadas con una tarjeta cristalográfica de oro.

Posición $2\theta^\circ$	Intensidad PDF: 00-004-0784	Intensidad Corazones	Intensidad Orejeras	Intensidad Cascabeles
38.184	100	100	100	100
44.392	52	47	52	55
64.576	32	27	31	39
77.547	36	32	37	41
81.721	12	13	13	14
98.133	6	6	8	10

Considerando los distintos procesos de manufactura, los esfuerzos sufridos por las piezas de oro deben ser detectables, si no por cambios en los parámetros de red o en la orientación de los cristales, por otros efectos en el patrón de difracción como el ancho de

las reflexiones. Sin embargo, la irregularidad y forma de las superficies de las piezas analizadas dificulta la realización de un análisis Rietveld que permita el cálculo de los FWHM de los difractogramas obtenidos, por medio de esta técnica no se encontraron diferencias significativas en el ancho de pico. Al calcular el ancho de pico de los difractogramas con un ajuste a una curva Pseudo-Voigt1 con el programa Origin, se obtuvo una gráfica comparativa entre los distintos puntos analizados tal y como se puede ver en la Figura 60, donde se muestran las diferencias en el ancho de pico entre los artefactos, y se puede observar que los cascabeles están agrupadas a diferencia de las demás piezas.

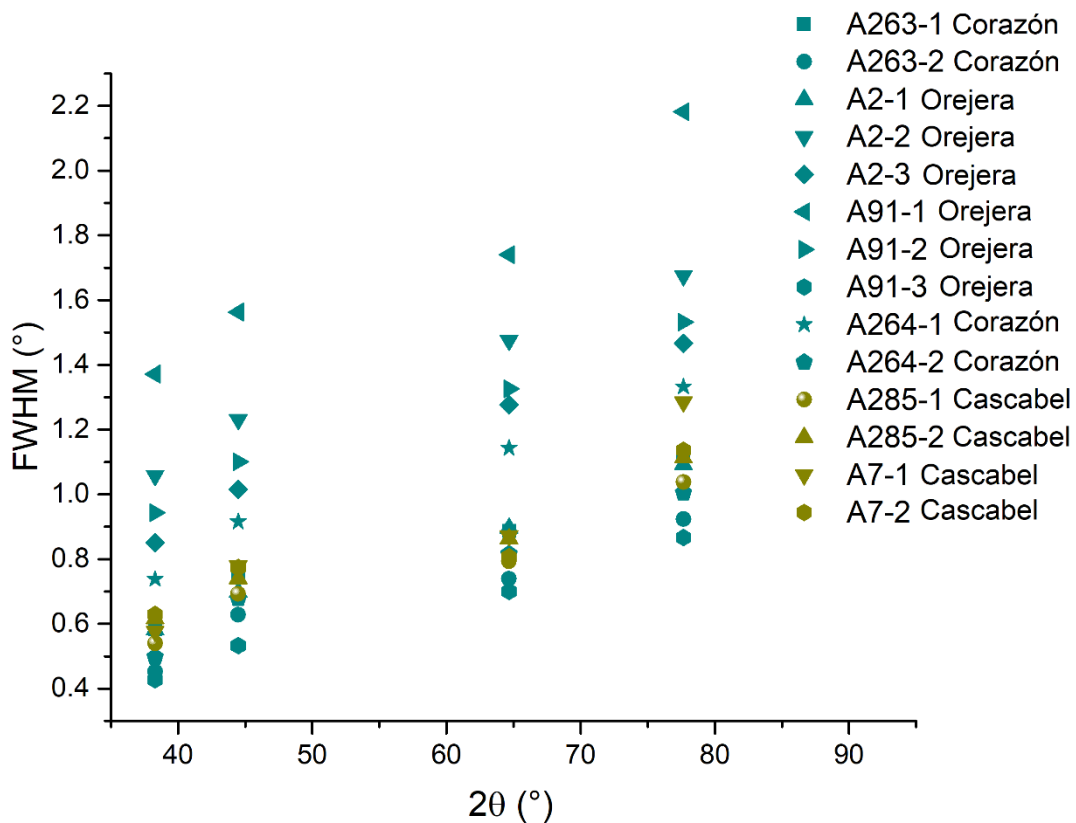


Figura 60. Se muestra el incremento del ancho de pico respecto al ángulo y los distintos comportamientos para las piezas analizadas. Se puede ver que hay una menor distribución para los cascabeles.

Para observación y el cálculo de esfuerzos residuales en los metales existen otras técnicas que aplican la difracción, tanto de rayos X como de neutrones. (Delbergue et al., 2018; Prevéy, 1992) Actualmente existe PULSTEC, un dispositivo portátil comercial que utiliza una de las técnicas para el análisis residual de esfuerzos.

El análisis complementario entre las distintas técnicas permitió entender mejor las técnicas y materiales aplicados para la creación de los artefactos. Actualmente, la técnica XRF permite identificar con más certeza la composición de las aleaciones, mientras que por SEM-EDS se conoce la superficie y tratamiento superficial de las piezas. Por medio de difracción de rayos X es posible determinar las diferencias en los procesos de manufactura por las deformaciones en los materiales. El aspecto más notable es la posibilidad de realizar estos análisis de manera no invasiva directamente sobre las piezas.

5.3 ANÁLISIS DE PIGMENTOS EN CAPA PICTÓRICA

Las pinturas son los objetos más complejos, ya que no son homogéneas en su superficie, y consisten en varias capas. Los componentes dependen de la época, de los autores o de los talleres o fábricas donde fueron creados. Debido a esta complejidad, caracterizar un material pictórico por medio de técnicas no invasivas se dificulta, sobre todo si se realiza con una sola técnica. Un análisis complementario con materiales de referencia nos permite un mayor entendimiento de sus componentes y cómo se comportan frente a las distintas técnicas, también se tiene un mayor control de las composiciones cuando se realizan en el laboratorio para su estudio.

5.3.1. CONTEXTO Y OBJETO DE ESTUDIO

En México, es de gran interés el conjunto de materiales pictóricos que se generaron y se trajeron durante la época virreinal. Por ello, la recolección de materiales que fueron usados en ese periodo (siglos XVI – XVIII) y la creación de objetos pictóricos como pintura de caballete o de tablas, son necesarios para un mayor entendimiento de los bienes culturales para su conservación y restauración, un ejemplo es la tabla de materiales de referencia que es objeto de estudio en esta sección (ver Figura 61). Anteriormente, esta tabla fue objeto de interés para un estudio interdisciplinario, en el cual se hizo una caracterización material con las técnicas espectroscópicas Raman, FTIR y XRF (Arroyo et al., 2008). En el artículo citado se especifica que las tablas se realizaron de acuerdo con recetas encontradas en

tratados y documentos correspondientes a talleres de Bélgica, Italia y España. Cabe destacar que objetos pictóricos como pinturas de caballete presentan una capa externa de barniz, la cual ha dificultado la identificación de pigmentos por medio de espectroscopia Raman (Ma. A. García-Bucio, 2013) y espectroscopia FTIR en estudios no invasivos *in situ*. El análisis espectroscópico por XRF detecta la composición elemental de los materiales, y en el caso de algunos pigmentos como tierras o pigmentos de cobre, no es posible diferenciar el tipo de pigmento presente en la zona de análisis.

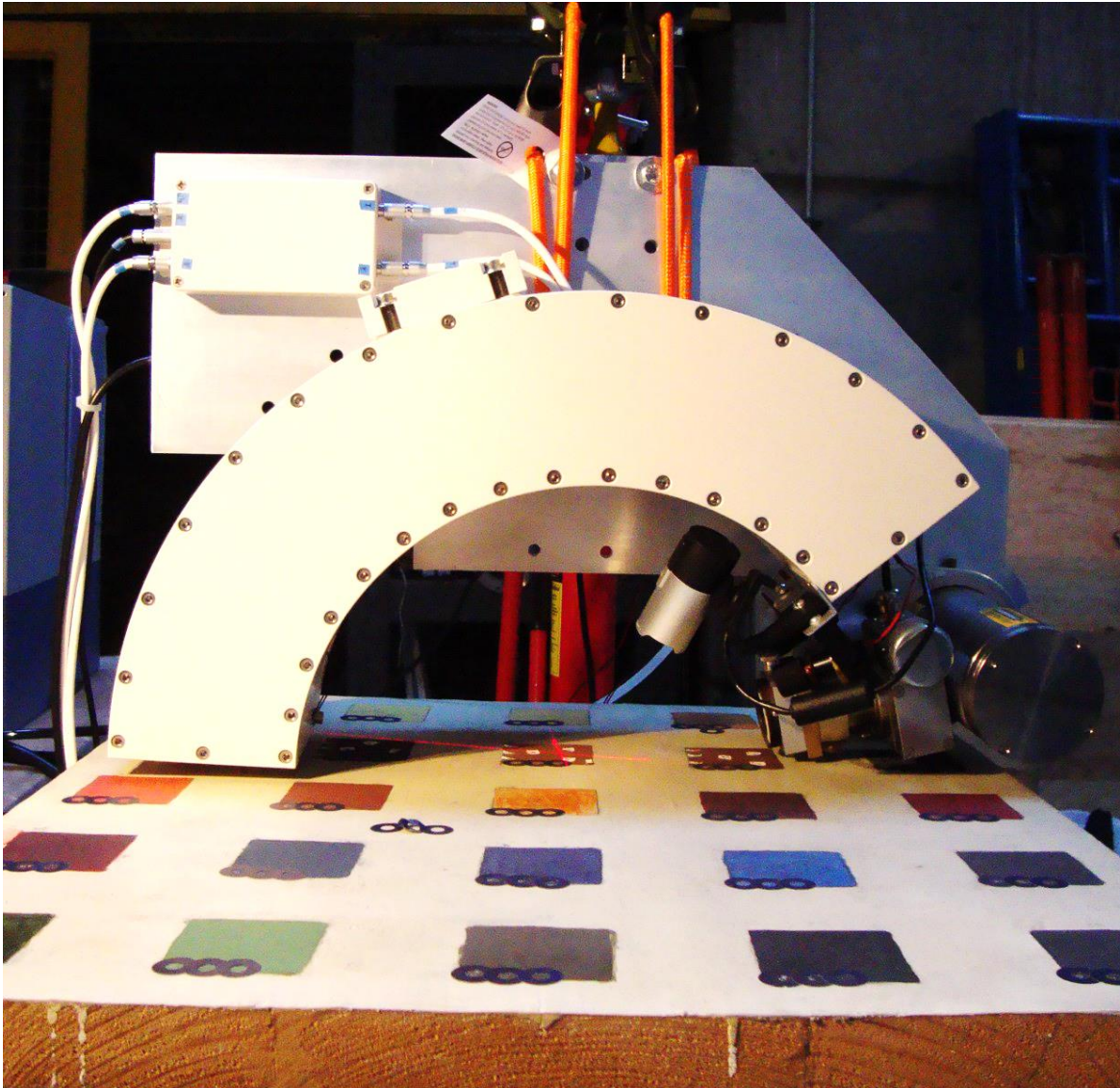


Figura 61. Análisis de la tabla de materiales de referencia del siglo XVI por Difracción de Rayos X.

5.3.2. METODOLOGÍA

Un primer análisis por XRD de la tabla se realizó en un trabajo anterior (Aguilar, 2014), donde se compararon de manera visual los difractogramas adquiridos de los pigmentos en polvo con los pigmentos depositados en la tabla de materiales de referencia. En este trabajo se presenta la identificación de los materiales presentes en la tabla, los efectos que pueden presentarse debido al estudio de un material compuesto de diferentes capas y sin un control en la preparación de las muestras, en la cual se podría determinar la concentración y el grosor de la capa pictórica.

Los pigmentos en polvo fueron analizados en la configuración para objetos pequeños con un tiempo de adquisición entre 15 y 20 minutos, el tubo operó con un voltaje de 36 kV y corriente de 0.8 mA. El análisis de la tabla se hizo de manera directa, con la configuración para objetos grandes y planos, donde el intervalo 2θ es de 25° a 140° . Las condiciones de operación del tubo de rayos X son las mismas que con la configuración para objetos pequeños y polvos, mientras que el tiempo de adquisición fue mayor, de 30 minutos.

. La superficie de la tabla es irregular, lo cual puede dar lugar al posicionamiento de la muestra fuera del plano de análisis. Se debe considerar la presencia de desplazamientos en las reflexiones 2θ de los difractogramas adquiridos. Se espera que en pinturas de caballete, tabla o pintura mural nos encontremos con superficies irregulares en el momento de estudiarlas, por lo tanto, el desplazamiento 2θ es de tomarse en cuenta para los análisis con ADIS. En algunos casos se identificaron orientaciones preferenciales por medio de la comparación de las intensidades relativas con referencias estandarizadas.

5.3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La preparación de la tabla lleva diferentes capas: el soporte, base, imprimatura, dibujo preparatorio y, por último, el pigmento. La imprimatura contiene una mezcla de blanco de plomo con malaquita (ver Figura 62). En la Tabla 17 se muestra una comparación en las identificaciones por difracción de rayos X para las muestras en polvo y las muestras analizadas sobre la tabla.

Algunos de los pigmentos presentes en la tabla son tintes de origen orgánico, tales como la alizarina y la cochinilla. La mayoría de los compuestos orgánicos se encuentran en una fase amorfa de manera natural, razón por la cual no fue posible identificarlos por medio del sistema ADIS. Sin embargo, siendo materiales poco densos, permitieron la detección de señales de la capa subyacente que conforma la imprimatura, tal y como se puede observar en la Tabla 17. La presencia de hierro o cobalto en algunos pigmentos genera un fondo alto en los difractogramas debido a la fluorescencia, lo que dificulta la identificación de fases. Por otro lado, el esmalte es un vidrio que contiene cobalto, combinación de factores que da lugar a un fondo muy alto y la ausencia de picos de reflexión visibles.

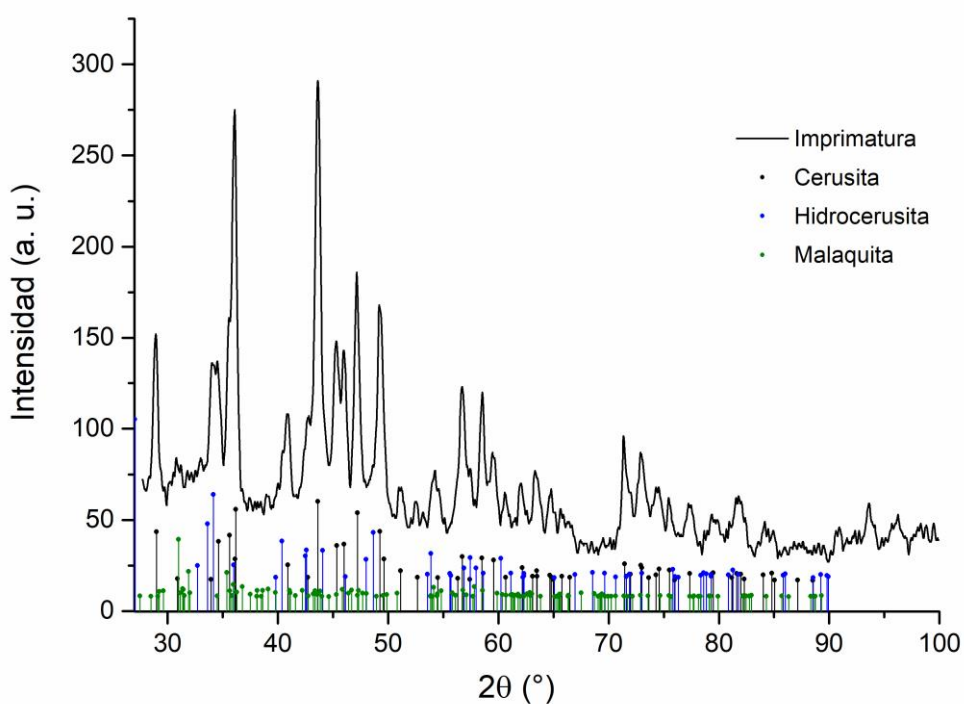


Figura 62. Adquisición de una zona de imprimatura analizada por XRD. Se puede ver la mezcla de blanco de plomo ($Pb(CO)$ y $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) y malaquita.

El pigmento denominado negro de vid produjo grandes señales de fluorescencia, por lo cual no fue posible identificar sus componentes, tanto el pigmento en polvo como sobre la tabla. En el caso del negro de carbón, se pudo identificar que se trata de negro de huesos, debido a la presencia de hidroxiapatita.

Tabla 17. Lista de comparación entre los análisis de polvos y los análisis sobre tabla por XRD. Se indican los pigmentos con orientación preferencial y cuál es la orientación observada.

Pigmento	Identificación de polvos	Tabla de pigmentos
Amarillo ocre	Goethita	Goethita [212], cerusita
Oropimente	Oropimente	Oropimente [121], [340]; coesita, cerusita
Amarillo Plomo-estaño tipo II	Óxido de plomo-estaño	Pb(Sn, Si)O₃ [622]
Gualda (<i>Reseda luteola</i>) Sennelier®.	Orgánico (amorfo)	Cerusita
Gualda Zecchi®. <i>Reseda luteola</i>	Orgánico (amorfo)	Cerusita
Fawn ochre	Goethita , calcita	Calcita, goethita [301], dolomita
Sombra tostada	Óxidos de manganeso: Mn ₃ O ₄ , Mn ₂ O ₃	-----
Dark ochre	Cuarzo, Goethita	Goethita [301], cerusita
Dark siena	Bustamita, hematita, goethita	Goethita Al-sustituída [301], dolomita
Chapopote	Orgánico (amorfo)	Cerusita
Bermellón	Cristobalita, cuarzo, cinabrio	Cinabrio , cerusita
Óxido de hierro rojo	Hematita	Hematita [104]
Minio	Minio Pb ₃ O ₄	-----
Cochinilla	Orgánico (amorfo)	Cerusita, dolomita
Alizarina	Barita , minio, rojo #4 (NH ₄ *MnP ₂ O ₇), naranja #61	Cerusita, barita
Laca morada	Orgánico (amorfo)	Cerusita
Azurita	Azurita	Azurita [133], malaquita [211]
Esmalte	Amorfo, fluorescencia	Amorfo, fluorescencia
Lapislázuli	Lazurita , wollastonita , calcita, sodalita	Lazurita [411], wollastonita , dolomita, cerusita
Índigo	Componente orgánico (amorfo), paligorskita	Cerusita
Malaquita	Malaquita	Malaquita , cerusita
Tierra verde	Cuarzo, coesita, hematita, magnetita	-----
Negro de carbón	Hidroxiapatita	Hidroxiapatita , cerusita
Negro de vid	Fluorescencia	-----
Blanco de plomo	Cerusita	Cerusita , hidrocerusita

Si bien se podría considerar que los pigmentos aplicados sobre la tabla son materiales pulverizados y los cristales que lo conforman se encuentran en una orientación aleatoria, algunos casos de pigmentos sobre la tabla presentan textura en la región de análisis. A continuación, se muestran algunos ejemplos donde se identificaron orientaciones preferenciales en los pigmentos – lo cual se podría esperar en el caso de una pintura.

El amarillo ocre está compuesto principalmente por goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$), un mineral que varía de tonalidades amarillentas a pardas, y en ocasiones, rojizas. La estructura cristalina de este compuesto es ortorrómbica y su dureza es de 5 a 5.5 Mohs. La orientación preferencial presente en la muestra está en la dirección [212] (ver Figura 63).

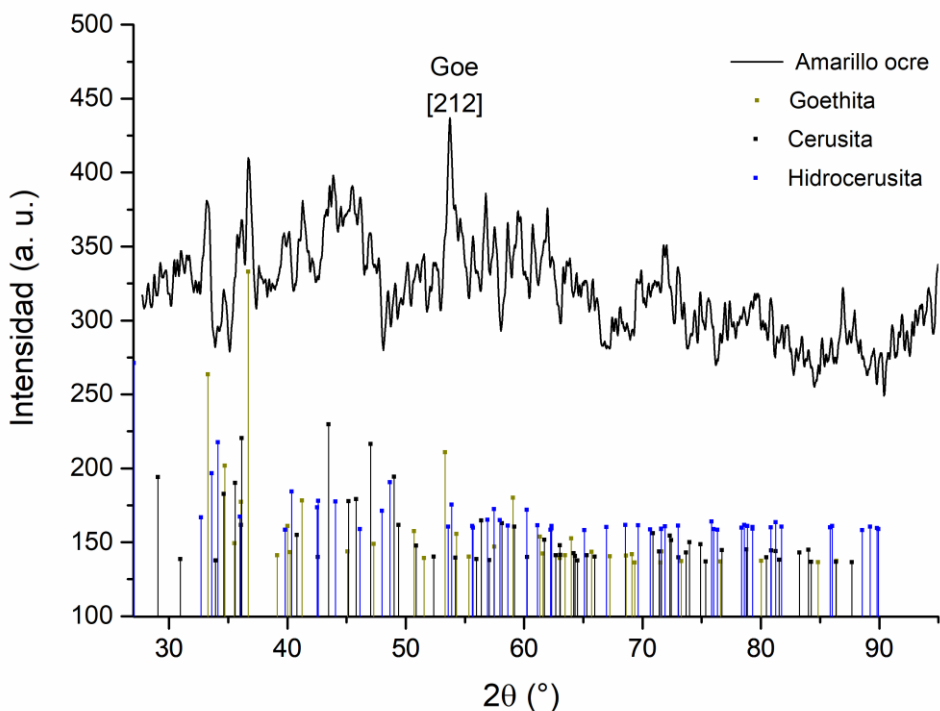


Figura 63. Amarillo ocre sobre tabla. La presencia de goethita como compuesto principal del pigmento es identificada, también fueron identificadas la cerusita y la hidrocerusita, componentes de la imprimatura. Orientación preferencial en la dirección [212].

El oropimente es un pigmento de color amarillo intenso, variando a tonalidades naranjas. Se trata de un sulfuro de arsénico (As_2S_3) con sistema cristalino monoclinico y de dureza de 1.5 a 2 Mohs. La muestra analizada se presentan cambios en las intensidades

relativas en las reflexiones correspondientes a las direcciones [121], [040] y [340], tal y como se muestra en la Figura 64.

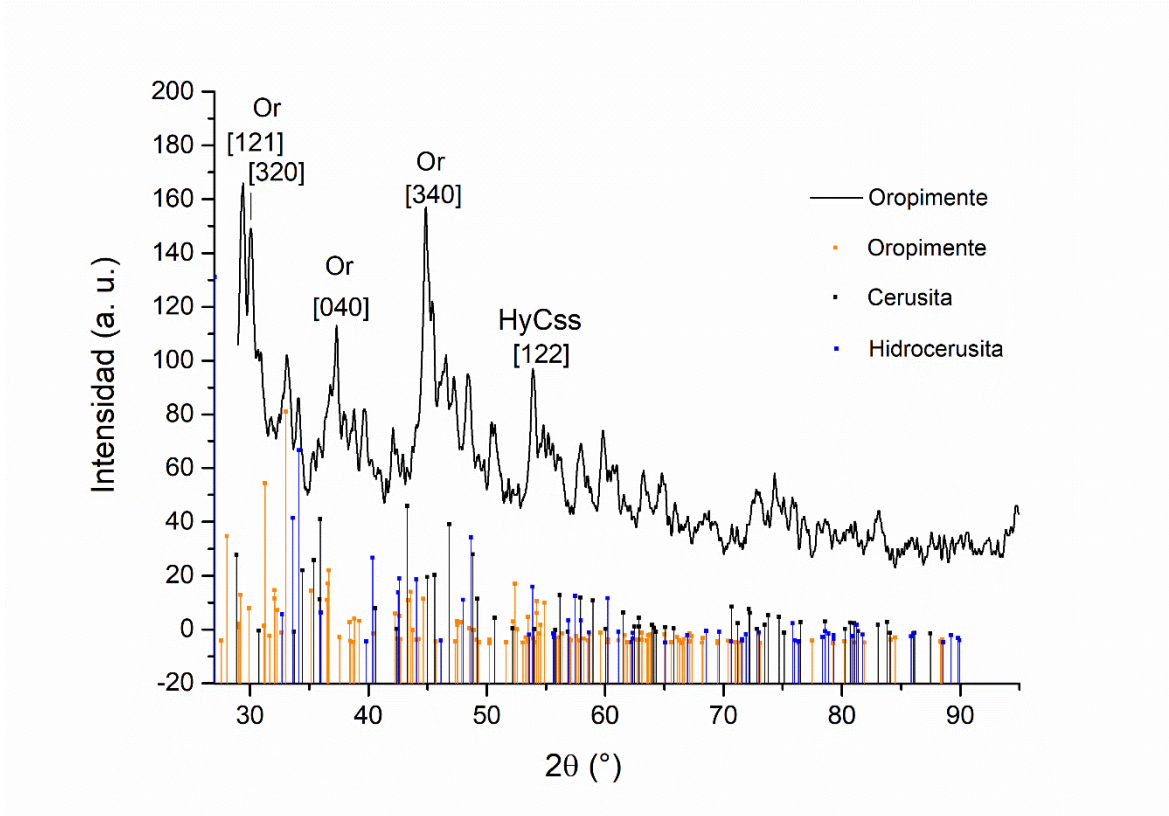


Figura 64. Oropimente sobre tabla. Orientación preferencial en la dirección [121].

La azurita y la malaquita son compuestos asociados y con una composición similar (azurita: $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, malaquita: $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), por lo tanto, es de esperarse encontrarlos juntos en una mezcla, el color de la mezcla varía según la concentración de estos minerales. En este caso es un pigmento de color azul, con azurita como el componente principal. La malaquita y la azurita tienen la misma dureza (3.5 a 4 Mohs) y el mismo sistema cristalino (monoclínico). En la zona analizada se identificaron las orientaciones preferenciales en la dirección [133] para la azurita y en la dirección [211] para la malaquita (ver Figura 65).

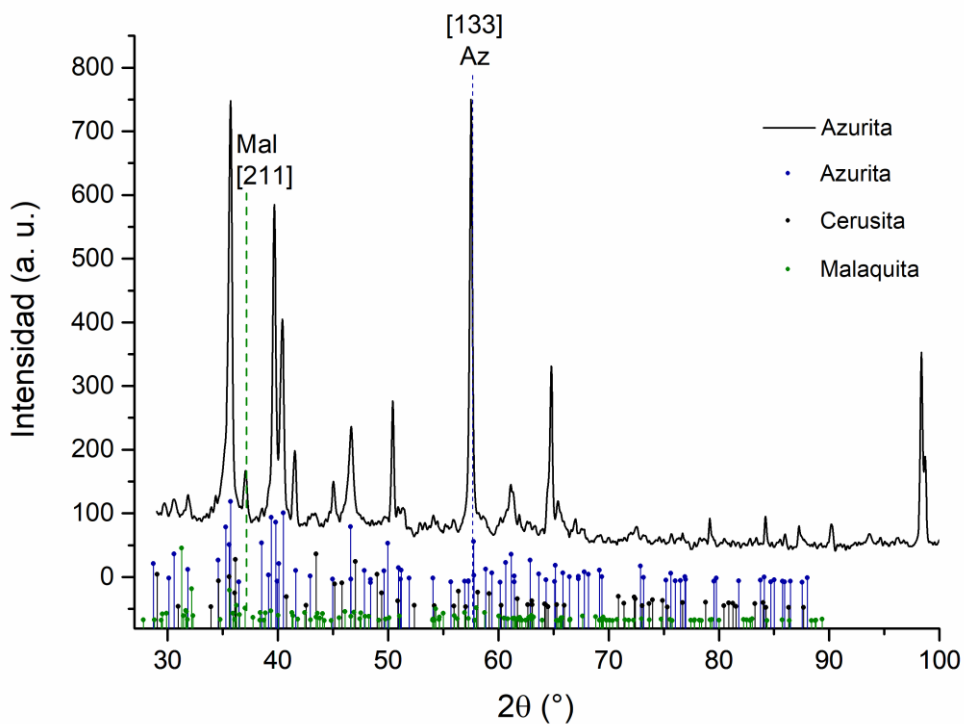


Figura 65. Zona analizada de azurita, se muestra la mezcla de azurita como componente en concentración mayor y malaquita en concentración menor. Ambos presentan orientaciones preferenciales: azurita en [133] y malaquita en [211].

El lapislázuli es un color muy apreciado y costoso, consiste en una piedra semipreciosa metamórfica cuya fase mayoritaria es la lazurita, la cual da el color azul de la piedra. La dureza del lapislázuli varía de los 5 a los 5.5 Mohs. Generalmente, el lapislázuli es una mezcla de lazurita con wollastonita, calcita y pirita, en ocasiones puede presentarse la dolomita, como es en el caso de esta muestra. La lazurita tiene un sistema cristalino cúbico con clivaje imperfecto en la dirección [110]. En el difractograma de la región analizada se puede observar la orientación preferencial de la lazurita en la dirección [411]. Ver Figura 66.

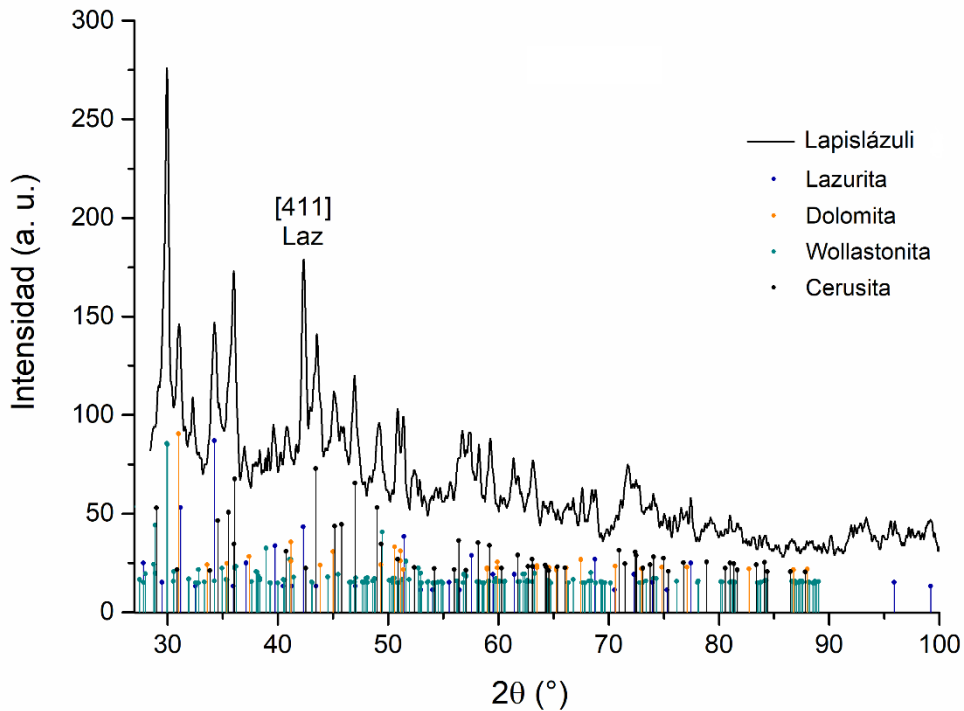


Figura 66. Lapislázuli, se identifica la mezcla correspondiente a la piedra semipreciosa (lazurita, wollastonita, dolomita), usado de manera escasa como pigmento para esta tonalidad de azul. Se muestra una orientación preferencial de la lazurita en la dirección [411].

En todas las muestras que se expusieron anteriormente hubo un desplazamiento de 0.2° 2θ a la izquierda en las reflexiones de la cerusita, lo cual indica que el grosor de la capa pictórica y la base de preparación es detectable para la técnica de difracción. Para calcular el desplazamiento de la muestra respecto al plano de análisis se tiene la siguiente ecuación (Masson et al., 1996):

$$\Delta 2\theta = - \frac{180 s \sin 2\theta}{\pi R \sin \Omega} \quad (34),$$

donde R es el radio del goniómetro, s es el desplazamiento de la muestra, Ω es el ángulo entre la muestra y el rayo incidente, y 2θ el ángulo de la reflexión analizada. El desplazamiento calculado es de aproximadamente $(222 \pm 20) \mu\text{m}$.

En comparación con otras técnicas, con las cuales se hicieron análisis de la tabla, se puede ver que algunos materiales son identificables por medio de XRD, mientras que no

lo son con los otros. En el caso de orgánicos, algunos pueden ser identificados por espectroscopia Raman (García-Bucio et al., 2016). Ver Tabla 18.

El estudio de esta tabla da pie a la aplicación del sistema ADIS en el estudio de objetos pictóricos, tales como tablas o pinturas de caballete. Sin embargo, hay aspectos a considerar sobre el objeto de estudio. A pesar de ser un objeto plano, tiene una superficie irregular, lo cual da lugar a variaciones en la posición y altura de la zona de análisis y, por lo tanto, un desplazamiento en las reflexiones. Los tiempos de adquisición son mayores que en el caso de los análisis de polvos (los primeros son de 30 minutos y los segundos oscilan entre 15 y 20 minutos) debido a la presencia de diferentes compuestos que han sido mezclados con el pigmento como cargas y aglutinantes, y la capa subyacente de la imprimatura, e influyen en la absorción de los rayos X del tubo. Tomando en cuenta el tiempo de adquisición tan largo (más de 30 min), es necesario realizar una selección de puntos en función de los resultados de las otras técnicas de análisis para llevar a cabo XRD principalmente en áreas con mayor incertidumbre en su composición o donde no fue posible detectar con claridad la presencia de algún pigmento. Este suele ser el caso de los pigmentos de cobre azules y verdes, por ejemplo.

Para la aplicación a pinturas, el equipo cuenta con un sistema para cambiar la posición del sistema a una posición vertical, no obstante, se requiere aún de un nuevo soporte para poder ubicar el equipo a diversas alturas, y alcanzar distintas zonas de interés. Esto será motivo de trabajo futuro. No obstante, con las pruebas realizadas se demuestra la factibilidad del análisis de pinturas.

Tabla 18. Comparación de técnicas para verificar qué técnicas pueden ser empleadas para realizar una identificación de los pigmentos en la tabla sin comprometer el material.

Pigmento	XRD	XRF (SANDRA)	Espectroscopia Raman
Amarillo ocre	✓	✓	X*
Oropimente	✓	✓	✓
Amarillo plomo-estaño tipo II	✓	✓	✓
Sennelier ® Weld. <i>Reseda luteola</i>	X	X	✓
Zecchi ® Weld. <i>Reseda luteola</i>	X	X	✓
Fawn Ochre	✓	X	X*
Sombra tostada	X	✓	X*
Dark ochre	✓	✓	X*
Siena oscura	✓	X	X*
Chapopote	X	X	X*
Bermellón	✓	✓	✓
Óxido de hierro rojo	✓	✓	✓*
Minio	✓	✓	✓
Cochinilla	X	X	✓*
Alizarina	X	X	✓
Laca morada	X	X	✓
Azurita	✓	X	X
Esmalte	X	✓	X
Lapislázuli	✓	X	✓
Índigo	X	X	✓*
Malaquita	✓	X	X
Verdigris	X	X	X*
Tierra verde	X	✓	X*
Negro carbón	✓	X	✓*
Negro de vid	X	X	X

*Regiones dañadas por la incidencia del láser

DISCUSIONES GENERALES

En este trabajo se realizaron las adaptaciones y la caracterización del prototipo ADIS para aplicar de manera simultánea las técnicas XRD y XRF en estudios no invasivos *in situ* sobre objetos históricos y de arte. Las modificaciones permiten guardar y trasladar el dispositivo a los sitios donde se encuentren los objetos de interés. De esta manera se tiene la versatilidad y la movilidad del dispositivo. Esta versatilidad nos permite realizar análisis sobre objetos desde dimensiones poco mayores a 5 mm hasta objetos de grandes dimensiones como pinturas o murales.

Se caracterizaron y analizaron los aspectos ópticos y geométricos del sistema de análisis XRD/XRF que afectan la intensidad y forma en los picos de reflexión. El dispositivo ADIS tiene una rendija de divergencia con una altura de 0.48 mm, la cual, con una incidencia de 6° sobre la horizontal y 12° sobre la superficie del portamuestras da lugar a una mancha de haz con una anchura de 2 mm. Se le añadió un colimador circular que permite reducir el largo de la mancha del haz (9 mm) y de esta manera poder elegir una zona de análisis de alrededor de 2 mm de diámetro. Con una reducción en la salida del haz, también hay una reducción en la intensidad de los difractogramas. Para los rayos difractados no hay un filtro o una rendija de difracción, por lo tanto, el ancho medio de los picos será mayor que en los casos donde se trabajan con difractómetros de laboratorio.

Como medio de filtración de los rayos $K\beta$ del cobre se tiene un monocristal de grafito orientado, esto divide los rayos $K\alpha$ y $K\beta$ y la rendija de divergencia permite sólo la salida de los rayos $K\alpha$. La radiación incidente afecta la forma de fondo de radiación en el espectro de fluorescencia, por ello, afecta en la capacidad de detección de ciertos elementos para los análisis de XRF. El elemento con mayor capacidad de detección es el cobalto, y hay dificultades para detectar el magnesio y el galio. La distancia de operación del detector de fluorescencia es a unos 30 mm de la zona de análisis, con una inclinación de 45° sobre la superficie de la muestra y 80° con respecto al tubo de rayos X.

Se realizaron las comparaciones con dos difractómetros de módulo para laboratorio con el fin de analizar la confiabilidad del prototipo ADIS. Una de las aportaciones de este trabajo es el desarrollo del protocolo para evaluar un sistema XRD-XRF de este tipo. En cuanto a la posición 2θ de los picos de reflexión y la intensidad relativa de los difractogramas obtenidos, las diferencias no son muy altas entre los tres dispositivos. Sin embargo, las intensidades absolutas son muy distintas. Las intensidades de las adquisiciones del dispositivo ADIS son menores en relación 1:4 con D8 Discover y 1:6 con Ultima IV, aproximadamente.

En la sección 4.3 se llevó a cabo un refinamiento Rietveld para caracterizar el equipo y su geometría con el programa GSAS II. El modelado para el sistema ADIS no es óptimo, ya que entre los parámetros para refinar no se encuentran el que toma en cuenta la geometría del sistema ADIS, pero funciona adecuadamente. También se realizó un refinamiento para probar el modelado del dispositivo, calculando el tamaño de cristal de una muestra de cobre electrolítico, en el cual se forman cristales de tamaños nanométricos.

El proceso de calibración es rápido y sencillo, la instalación completa puede realizarse en media hora, aproximadamente. El tiempo de adquisición es mayor con relación a otras técnicas portátiles como espectroscopias Raman, FTIR y XRF. No obstante, el sistema permite determinar la presencia de una mayor cantidad de fases cristalinas que las espectroscopias FTIR y Raman, como se mostró para el caso de las piezas de piedra verde arqueológicas, a pesar de la orientación preferencial.

En el caso de las piezas de oro fue posible caracterizar las aleaciones y determinar la presencia de un ligero enriquecimiento superficial, y una ligera deformación para las piezas laminares.

La presencia de orientaciones preferenciales también se observa en el caso de las capas pictóricas en la tabla de materiales de referencia. Es posible realizar la identificación de pigmentos mediante XRD *in situ*, sobre todo el caso de los pigmentos de cobre azules y verdes, aunque en algunos casos se observa un alto fondo que dificulta su identificación debido a la fluorescencia de los materiales que contienen altas cantidades de hierro (tierras, hematita, ocre).

Con respecto a parámetros como el tiempo de adquisición y el ancho medio de los picos de reflexión, ADIS es un equipo competitivo y con un buen desempeño comparado con otros dispositivos portátiles XRD/XRF.

El prototipo ADIS cumple satisfactoriamente con los requerimientos necesarios para la identificación certera de fases cristalinas, mayoritarias como minoritarias, así como en los aspectos de seguridad radiológica. Cabe señalar que para la ciencia de materiales es indispensable considerar la necesidad de desarrollar nueva instrumentación y metodologías innovadoras para ampliar las capacidades existentes, y como en ese caso poder realizar una caracterización no invasiva e *in situ* con base en un análisis combinado de XRF y XRD. Con respecto a otras técnicas de análisis, tales como Raman, se observó que la radiación emitida por el sistema ADIS no daña las muestras, en particular objetos pictóricos, lo cual hace de ADIS un método ideal para la evaluación de patrimonio cultural.

En cuanto el trabajo a futuro, aun se requieren explorar otras aplicaciones como lo es el análisis de cerámicas, materiales pétreos de monumentos (e.g. tobas), y otras mezclas complejas; pero sobre todo para realizar el análisis *in situ* de pintura mural y de caballete con las modificaciones pertinentes en el soporte del sistema, tales como el posicionamiento X-Y-Z de la cabeza de detección. Actualmente, la preparación de muestras pequeñas está limitada a un posicionamiento de X-Y-Z con la ayuda de una mesa de nivel y una plataforma de ajuste X-Y, se contempla agregar una plataforma con la que pueda controlarse la inclinación de las muestras para darles mayor grado de libertad. Asimismo, es necesario implementar un análisis semi-cuantitativo mediante XRF para evaluar la presencia de fases amorfas y medir su contribución en el material estudiado, aprovechando la información de los materiales cristalinos por XRD.

CONCLUSIONES

El proyecto expuesto en este trabajo consiste principalmente en el desarrollo instrumental del prototipo ADIS. Comprende la modificación de un difractómetro de mesa para su movilidad y el análisis no invasivo de objetos *in situ*, así como la caracterización del sistema de análisis XRD/XRF simultáneo y su comparación con dispositivos portátiles del mismo carácter y difractómetros de módulo. Entre los principales aspectos del trabajo realizado en este proyecto, podemos resaltar las siguientes observaciones:

1. Se cumplió con el objetivo principal del proyecto. El dispositivo ADIS permite realizar análisis de difracción y fluorescencia de rayos X no invasivos y es capaz de ser transportado a lugares fuera del laboratorio.
2. Se caracterizaron y analizaron los aspectos ópticos y geométricos del sistema XRD/XRF que afectan la intensidad y forma en los picos de reflexión. El detector de difracción no posee una rendija para los rayos difractados, de tal manera que el ancho medio de los picos será mayor que en los casos donde se trabajan con difractómetros de laboratorio.
3. En cuanto al análisis químico por XRF, se dificulta la identificación de elementos más pesados que el cobre debido a las características de la fuente, un tubo de cobre con monocromador para filtrar las líneas $K\beta$. Los elementos más ligeros tienen una mayor sensibilidad, siendo el cobalto el elemento con menor límite de detección, y en ocasiones es posible detectar magnesio.
4. Se diseñó un protocolo de evaluación para el desarrollo de dispositivos XRD/XRF portátiles. Como parte de esta evaluación se comparó el prototipo ADIS con dos difractómetros de módulo que son usados ampliamente en los laboratorios: D8 Discover de Bruker y Ultima IV de Rigaku.
5. La configuración asimétrica para XRD del prototipo ADIS requiere de algunos ajustes en la ecuación de Caglioti para los análisis Rietveld.

6. Algunas ventajas que podemos destacar que posee este dispositivo es la estabilidad del detector, que permite una calibración rápida y sencilla, así como su instalación en caso de ser transportado.
7. La estabilidad del equipo ADIS y la factibilidad de su aplicación en análisis *in situ* se comprobó con el estudio de piedras verdes de Bonampak en el Museo Regional de Chiapas en Tuxtla Gutiérrez, Chiapas.
8. Como técnica, XRD permite identificar una mayor cantidad de fases cristalinas que las espectroscopias FTIR y Raman.
9. La versatilidad del prototipo permite que se pueda aplicar un análisis XRD/XRF simultáneo sobre una gran variedad de materiales que contengan fases cristalinas en su composición.
10. Existen pocos dispositivos de análisis XRD/XRF *in situ* en el mundo que permitan realizarlos de manera no invasiva, éste es uno de los primeros desarrollados en Latinoamérica.
11. ADIS es un dispositivo de rayos X de baja potencia, y es seguro para los análisis fuera del laboratorio de acuerdo con las medidas de seguridad radiológica que fueron tomadas.

Trabajo futuro:

1. Implementar un análisis semi-cuantitativo mediante XRF para evaluar la presencia de fases amorfas.
2. Diseñar un portamuestras adaptado a muestras sólidas de tamaño pequeño con mayor precisión para el uso de un material de calibración sólido.
3. Implementar plataformas y mesas de nivel que permitan un ajuste fino en la inclinación de las muestras que permitan ajustar de mejor manera la superficie de análisis.

REFERENCIAS

- Aguilar-Melo, V., Mitrani Viggiano, A., Casanova-González, E., Manrique-Ortega, M. D., Pérez-Ireta, G., Ruvalcaba-Sil, J. L., ... Lozada-Toledo, J. (2019). Molecular and X-Ray Spectroscopies for Non-Invasive Characterization of Mayan Green Stones from Bonampak, Chiapas. *Applied Spectroscopy*, 73.
- Aguilar-Melo, V., Ruvalcaba-Sil, J. L., Bucio, L., & Rivera-Muñoz, E. M. (2019). Characterization and setting protocol for a simultaneous X-ray Diffraction X-ray fluorescence system (XRD/XRF) for in situ analysis. *The European Physical Journal Plus*, 134.
- Aguilar, V. (2011). *Análisis no Destructivo para la Caracterización de Documentos Antiguos*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Aguilar, V. (2014). *Desarrollo y aplicación de difracción y fluorescencia de rayos X in situ para la caracterización de materiales*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Arroyo, E., Zetina, S., Hernández, E., Falcón, T., Ruvalcaba Sil, J. L., Mancilla, L., & Nieto, A. (2008). XVI century colonial panel paintings from New Spain: material reference standards and non destructive analysis for mexican retablos. *9 Th International Conference on NDT of Art, Jrusalem Israel, 25-30 May 2008*, (May), 25–30. Retrieved from <http://www.academia.edu/download/30843612/167Zetina.pdf>
- Ballon, J., Comparat, V., & Pouxé, J. (1983). The Blade Chamber: A solution for curved gaseous detectors. *Nuclear Instruments and Methods*, 217, 213–216. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0167-5087\(83\)90136-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0167-5087(83)90136-9)
- Beck, L., Rousselière, H., Castaing, J., Duran, A., Lebon, M., Moignard, B., & Plassard, F. (2014). First use of portable system coupling X-ray diffraction and X-ray fluorescence for in-situ analysis of prehistoric rock art. *Talanta*, 129, 459–464. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.04.043>
- Beckhoff, B., Kanngießler, B., Langhoff, N., Wedell, R., & Wolff, H. (2006). *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-36722-2>
- Bish, D., Blake, D., Vaniman, D., Sarrazin, P., Bristow, T., Achilles, C., ... Yen, A. (2014). The first X-ray diffraction measurements on Mars. *IUCrJ*, 1(2000), 514–522.

<https://doi.org/10.1107/S2052252514021150>

Blake, D. (2000). Remote X-ray Diffraction and X-ray Fluorescence Analysis on Planetary Surfaces. *Advances in X-Ray Analysis*, 43, 487–496.

Blake, D., Vaniman, D., Achilles, C., Anderson, R., Bish, D., Bristow, T., ... Yen, A. (2012). Characterization and calibration of the CheMin mineralogical instrument on Mars Science Laboratory. *Space Science Reviews*, 170(1–4), 341–399. <https://doi.org/10.1007/s11214-012-9905-1>

Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-Ray Diffraction*. (M. Cohen, Ed.) (1st ed.). Addison-Wesley Metallurgy Series. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

Cullity, B. D. (1992). *Elements of X-ray Diffraction* (2nd ed.). Addison-Wesley.

Delbergue, D., Texier, D., Levesque, M., Bocher, P., Delbergue, D., Texier, D., ... Stress, X. R. (2018). Comparison of Two X-Ray Residual Stress Measurement Methods : $\sin^2 \psi$ and $\cos \alpha$, Through the Determination of a Martensitic Steel X-Ray Elastic Constant
To cite this version : HAL Id : hal-01823988 Comparison of Two X-Ray Residual Stress Measurement Metho.

Dinnebier, Robert E.; Billinge, J. L. (Ed.). (2008). Preface. In *Powder Diffraction: Theory and Practice*. Royal Society of Chemistry.

Dyson, D. J. (2004). *X-Ray and Electron Diffraction Studies in Materials Science*. Leeds, UK: Maney.

Eveno, M., Duran, A., & Castaing, J. (2010). A portable X-ray diffraction apparatus for in situ analyses of masters' paintings. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 100(3), 577–584. <https://doi.org/10.1007/s00339-010-5641-0>

García-Bucio, M.A., Casanova-González, E., Ruvalcaba-Sil, J. L., Arroyo-Lemus, E., & Mitrani-Viggiano, A. (2016). Spectroscopic characterization of sixteenth century panel painting references using Raman, surface-enhanced Raman spectroscopy and helium-Raman system for in situ analysis of Ibero-American Colonial paintings. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374(2082). <https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0051>

García-Bucio, Ma. A. (2013). *Desarrollo y aplicación de la Espectroscopia Raman Amplificada en Superficie (SERS) para estudio no destructivo de pintura novohispana*.

Universidad Nacional Autónoma de México.

- Gatto Rotondo, G., Romano, F. P., Pappalardo, G., Pappalardo, L., & Rizzo, F. (2010). Non-destructive characterization of fifty various species of pigments of archaeological and artistic interest by using the portable X-ray diffraction system of the LANDIS laboratory of Catania (Italy). *Microchemical Journal*, 96(2), 252–258. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.03.009>
- Gendron, F., Smith, D. C., & Gendron-Badou, A. (2002). Discovery of jadeite-jade in Guatemala confirmed by non-destructive Raman microscopy. *Journal of Archaeological Science*, 29(8), 837–851. <https://doi.org/10.1006/jasc.2001.0723>
- Gianoncelli, A., Castaing, J., Ortega, L., Dooryhée, E., Salomon, J., & Walter, P. (2008). A portable instrument for in situ determination of the chemical and phase compositions of cultural heritage objects. *X-Ray Spectrometry*, 37(1), 418–423. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/xrs.1025>
- Guinebretière, R.; Boule A.; Masson O.; Dager, A. (2005). Instrumental aspects in X-ray diffraction on polycrystalline materials. *Powder Diffraction*, 20(4), 294–305. <https://doi.org/10.1154/1.2136890>
- Hansford, G. (2018). A prototype handheld X-ray diffraction instrument. *Journal of Applied Crystallography*, 51, 1571–1585. <https://doi.org/10.1107/S1600576718012943>
- Harlow, G. E. E. (2006). Pre-Columbian Jadeite Axes from Antigua , West Indies : Description and Possible Sources. *The Canadian Mineralogist*, 44(April), 305–321.
- Janesick, J. R., Elliott, T., Collins, S., Blouke, M. M., & Freeman, J. (1987). Scientific charge-coupled devices. *Optical Engineering*, 26, 692–714.
- Knoll, G. F. (2010). Radiation Detection and Measurement. *Igarss 2014*. <https://doi.org/13960/t96712c72>
- Lee, J. C., Seok, H. K., Han, J. H., & Chung, Y. H. (2001). Controlling the textures of the metal strips via the continuous confined strip shearing(C2S2) process. *Materials Research Bulletin*, 36(5–6), 997–1004. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(01\)00557-8](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00557-8)
- López Luján, L., & Ruvalcaba Sil, J. L. (2015). El Oro de Tenochtitlan: la Colección Arqueológica del Proyecto Templo Mayor. In L. López-Portilla (Ed.), *Estudios de*

Cultura Náhuatl 49 (pp. 7–57). Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México.

- Marinangeli, L., Pompilio, L., Baliva, A., Billotta, S., Bonanno, G., Domeneghetti, M. C., ... Tangari, A. C. (2015). Development of an ultra-miniaturised XRD/XRF instrument for the in situ mineralogical and chemical analysis of planetary soils and rocks: implication for archaeometry. *Rendiconti Lincei*, 26(4), 529–537. <https://doi.org/10.1007/s12210-015-0477-3>
- Masson, O., Guinebretière, R., & Dauger, A. (1996). Reflection Asymmetric Powder Diffraction with Flat-Plate Sample using a Curved Position-Sensitive Detector (INEL CPS 120). *Journal of Applied Crystallography*, 29(5), 540–546. <https://doi.org/10.1107/S0021889896004839>
- Mendoza Cuevas, A., Bernardini, F., Gianoncelli, A., & Tuniz, C. (2015). Energy dispersive X-ray diffraction and fluorescence portable system for cultural heritage applications. *X-Ray Spectrometry*, 44, 105–115.
- Middleton, A., & Freestone, I. (1995). The mineralogy and occurrence of jade. In J. Rawson (Ed.), *Chinese Jade from the Neolithic to the Qing* (pp. 413–423). London: British Museum Press London.
- Mitrani Viggiano, A., Ruvalcaba Sil, J. L., Manrique Ortega, M. D., & Corregidor Berdasco, V. (2016). Non-destructive micro-chemical and micro-luminescence characterization of jadeite. *Microscopy and Microanalysis*, 22(6), 1304–1315. <https://doi.org/10.1017/S1431927616012010>
- Nakai, I., & Abe, Y. (2012). Portable X-ray powder diffractometer for the analysis of art and archaeological materials. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 106(2), 279–293. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6694-4>
- Pecharsky, V., Zavalij, P., Votano, J. R., Parham, M., & Hall, L. H. (2009). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-09579-0>
- Pérez-Ireta, G. (2016). *CARACTERIZACIÓN POR MÉTODOS NO DESTRUCTIVOS DE ESPECTROSCOPIAS DE RAYOS X DE CERÁMICAS ARQUEOLÓGICAS DEL SITIO CERRO DE LOS REMEDIOS, COMONFORT, GUANAJUATO*. Universidad de

Guanajuato.

- Pifferi, A., Campi, G., Giacobazzo, C., & Gobbi, E. (2009). A new portable XRD/XRF instrument for non-destructive analysis. *Croatica Chemica Acta*, 82(2), 449–454. Retrieved from <http://hrcak.srce.hr/39662>
- Powis, T. G., Horn, S., Iannone, G., Healy, P. F., Garber, J. F., Awe, J. J., ... Howie, L. A. (2016). Middle Preclassic period Maya greenstone “triangulates”: Forms, contexts, and geology of a unique Mesoamerican groundstone artifact type. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 10, 59–73. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2016.08.022>
- Prevéy, P. S. (1992). Problems with non-destructive surface x-ray diffraction residual stress measurement. *Shot Peener (USA)*, (513), 47–54. Retrieved from <http://www.lambdatechs.com/documents/209.pdf>
- Purcell, E. M. (1985). *Electricity and Magnetism* (2nd ed.).
- R. Guinebretiere. (2007). *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*. Chippenham, Wiltshire: ISTE Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470612408>
- Rakovan, J., Gasbarro, N., Nakotte, H., Kothapalli, K., & Vogel, S. (2009). Characterization of Gold Crystallinity. *Rocks and Minerals*, 84, 54–62.
- Rowles, M. R., & Madsen, I. C. (2010). Whole-pattern profile fitting of powder diffraction data collected in parallel-beam flat-plate asymmetric reflection geometry. *Journal of Applied Crystallography*, 43(3), 632–634. <https://doi.org/10.1107/S0021889810007673>
- Ruvalcaba Sil, J. L., Ramírez Miranda, D., Aguilar Melo, V., & Picazo, F. (2010). SANDRA: Portable XRF system for the study of Mexican cultural heritage. *X-Ray Spectrometry*, 39(5), 338–345. <https://doi.org/10.1002/xrs.1257>
- Ruvalcaba Sil, José Luis. (2002). Estudios No Destructivos de las Tecnologías de Dorado Prehispánico Mediante Haces de Partículas. In *Mesa Redonda Tecnologías Metalúrgicas en América Prehispánica* (pp. 129–143). Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Sands, D. (1969). *Introduction to Crystallography*. Dover.
- Sarrazin, P; Chiari, G.; Gailhanou, M. (2009). A Portable non-invasive XRD-XRF instrument for the study of art objects. In *Denver X-ray conference on Applications of X-ray Analysis* (pp. 175–186).

- Sueno S., Papike J. J., Prewitt CT, C. M. (1973). The High Temperature Crystal of Tremolite T=400C. *American Mineralogist*, 58, 649–664.
- Thompson, K. (2012). Silicon Drift Detectors Explained. Thermo Fisher Scientific. Retrieved from https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CAD/Warranties/TN52342_E_0512M_SiliconDrift_H.pdf
- Toraya, H., Huang, T. C., & Wu, Y. (1993). Intensity enhancement in asymmetric diffraction with parallel-beam synchrotron radiation. *Journal of Applied Crystallography*, 26(6), 774–777. <https://doi.org/10.1107/S0021889893004881>
- Tovalín Ahumada, A., Velázquez de León Collins, J. A., & Montes de Paz, J. (2014). Tres Tumbas en la Acrópolis de Bonampak, Chiapas, México. In A. Benavides Castillo & R. Armijo Torres (Eds.), *Prácticas funerarias y arquitectura en tiempo y espacio* (pp. 44–57). San Francisco de Campeche: Universidad Autónoma de Campeche.
- Uda, M. (2004). 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(1–2), 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.04.187>
- Uda, M. (2005). Characterization of Pigments Used in Ancient Egypt. In *X-rays for Archaeology* (pp. 3–26). Springer. Retrieved from http://link.springer.com/chapter/10.1007/1-4020-3581-0_1%5Cnhttp://link.springer.com/chapter/10.1007/1-4020-3581-0_1#page-1
- Van Grieken, R. E., & Markowicz, A. A. (2001). *Handbook of X-Ray Spectrometry* (Second). New York: Marcel Dekker, Inc.
- Van Grieken, R., & Markowicz, A. (2001). *Handbook of X-Ray Spectrometry, Second Edition*,. CRC Press. Retrieved from https://books.google.com.mx/books?id=i_iDRTp75AsC
- Vaniman, D., Bish, D., Blake, D., Elliott, S. T., Sarrazin, P., Collins, S. A., & Chipera, S. (1998). Landed XRD/XRF analysis of prime targets in the search for past or present Martian life. *Journal Of Geophysical Research-Planets*, 103, 31477–31489.
- Warwick, B. (1993). Techniques of Gilding and Surface-Enrichment in Pre-Hispanic American Metallurgy. In S. La Niece & P. Craddock (Eds.), *Metal Plating and Patination. Cultural, Technical and Historical Development*. Butterworth Heinemann.

Yanakieva, D., Tonkova, M., Spiridonov, E., Vergilov, Z., & Penkova, P. (2016). crystallite sizes of gold and silver items – New Modern mineralogy of gold : overview and new data, (December 2012). <https://doi.org/10.4000/archeosciences.1985>

Young, R. A. (1993). *The Rietveld Method. IUCr Monographs on Crystallography.*