


**GERENCIA DE FÍSICA - GAIyANN**

 Departamento Interacción de Radiación con la Materia  
 División Física Atómica, Molecular y Óptica  
 Acelerador de Iones Tándem de 1.7 MV

INT-INN\_03AIT-001

**Informe Técnico**

Página: 1 de 9

**TÍTULO:** Determinación de la composición de muestras arqueológicas de la región de San Martín de los Andes mediante PIXE

**1. OBJETIVO**

Estudiar la composición elemental de dos muestras arqueológicas de la región de San Martín de los Andes (Neuquén, Argentina) mediante la técnica PIXE.

**2. SOLICITANTE**

Dr. José Luis Lanata (Universidad Nacional de Río Negro).

**Preparó**
**Nombre y Apellido (Filiación)**
**Firma**

 Sergio Suárez (CONICET)  
 Cesar Olivares (CNEA)  
 Pablo Daniel Pérez (CONICET)



**Aprobó**
**Nombre y Apellido**
**Fecha**
**Firma**

Guillermo C. Bernardi

31/05/2016

**NOTA:** Este documento es propiedad de CNEA y se reserva todos los derechos legales sobre él. No está permitida la explotación, transferencia o liberación de ninguna información en el contenido, ni hacer reproducciones y entregarlas a terceros sin un acuerdo previo y escrito de CNEA.

**INDICE**

<b>1. OBJETIVO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. SOLICITANTE.....</b>	<b>1</b>
<b>3. DESARROLLO.....</b>	<b>3</b>
<b>4. REFERENCIAS.....</b>	<b>8</b>
<b>5. INFORMACIÓN DE CONTACTO.....</b>	<b>8</b>
<b>6. ANEXOS.....</b>	<b>9</b>

### 3. DESARROLLO

Las muestras consisten en una especie de medallón, posiblemente para uso ornamental, con un diámetro aproximado de 50 mm y 3 mm de espesor y un trozo de material de aproximadamente 4 mm de lado y 10 mm de longitud.

Las muestras fueron analizadas mediante espectrometría PIXE (Proton Induce X-ray Emission, emisión de rayos x inducida por protones) en el Acelerador de Iones Tándem 1,7 MV del Centro Atómico Bariloche. Se utilizó un haz de protones de 2.0 MeV de energía con corrientes que variaron entre 1.6 nA y 2.2 nA. Los espectros medidos se obtuvieron para una carga total acumulada de 1  $\mu$ C.

En la figura 1 presentamos una imagen de las muestras montadas en el portamuestras de la cámara de análisis donde se indica la posición de incidencia del haz de iones para cada uno de los espectros medidos. Son 14 posiciones en la llamada muestra A y 3 posiciones en la muestra B.

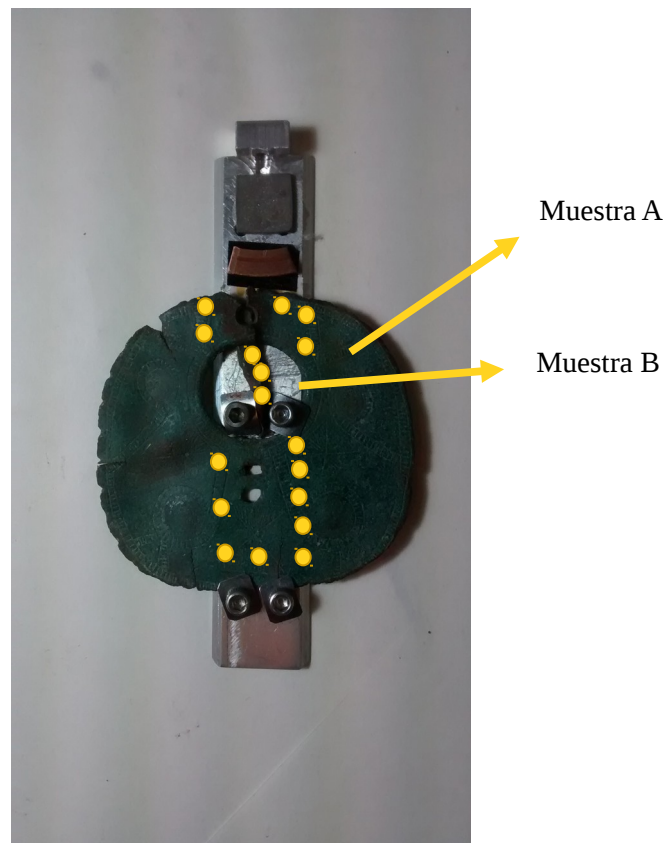


Fig 1: Portamuestra con las muestras A y B junto a otros elementos de referencia. Los puntos amarillos indican la posición de incidencia del haz

En las figuras 2a, b y 3 se puede ver un ejemplo de los espectros de rayos x obtenidos con ambas muestras, donde se identifican los elementos presentes. Cualitativamente, la muestra A presenta como elementos mayoritarios al oxígeno, cobre y estaño. También contiene en cantidades significativas carbono, aluminio, silicio y plomo, mientras que como componentes minoritarios se observa la presencia de magnesio, fósforo, azufre, cloro y hierro. En el caso de la muestra B los elementos mayoritarios son carbono, oxígeno, silicio y cobre y en menor medida aluminio. Se encuentran en cantidades minoritarias o trazas, magnesio, fósforo, azufre, cloro, potasio, calcio, titanio, manganeso, hierro y plata.

El análisis cuantitativo de los espectros fue realizado con el programa GUPIXWIN [1], cuyos resultados se muestran en las tablas 1 y 2. Debe tenerse presente que debido a la energía del haz de protones y a la atenuación de los rayos x al atravesar la muestra, los resultados obtenidos son representativos de una capa superficial de las muestras de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$  de espesor. Por otra parte, no puede descartarse la contribución debida a la presencia de materiales orgánicos dado que no se realizó ningún tratamiento de limpieza para evitar dañar las muestras. En ambas muestras, algunos elementos presentaron variaciones de hasta el 50% según la zona irradiada. Los elementos que más variación presentaron en la muestra A fueron Mg, P, S, Cl y Fe. En el caso de la muestra B, los elementos que más variación presentaron fueron P, Cl, Mn, Ti y Fe. Las incertezas presentadas en las tablas 1 y 2 son representativas de las incertezas obtenidas por el programa de ajuste, para todo el conjunto de las mediciones. Debe notarse que la técnica PIXE no permite detectar hidrógeno, por lo que las concentraciones están normalizadas a 100% sin contar la posible presencia de hidrógeno.

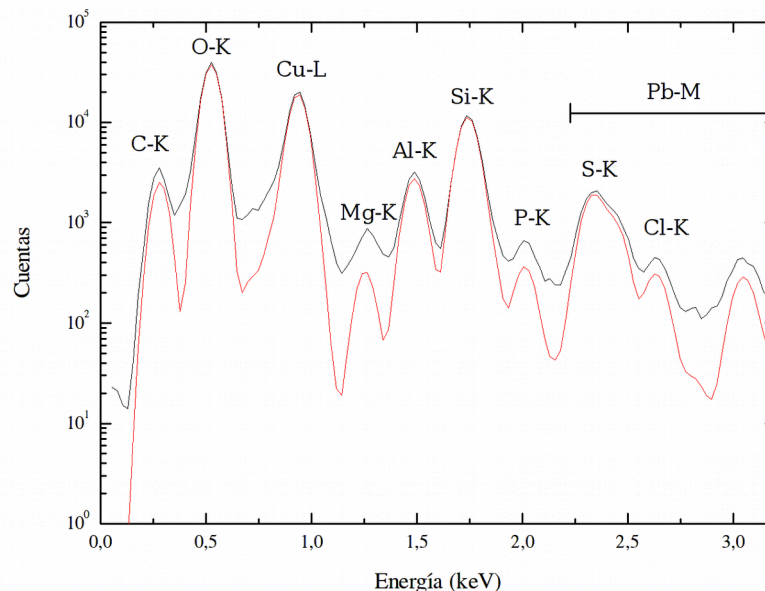


Fig 2a: Espectro obtenido para la muestra A en el rango de 0 hasta 3 keV de energía.

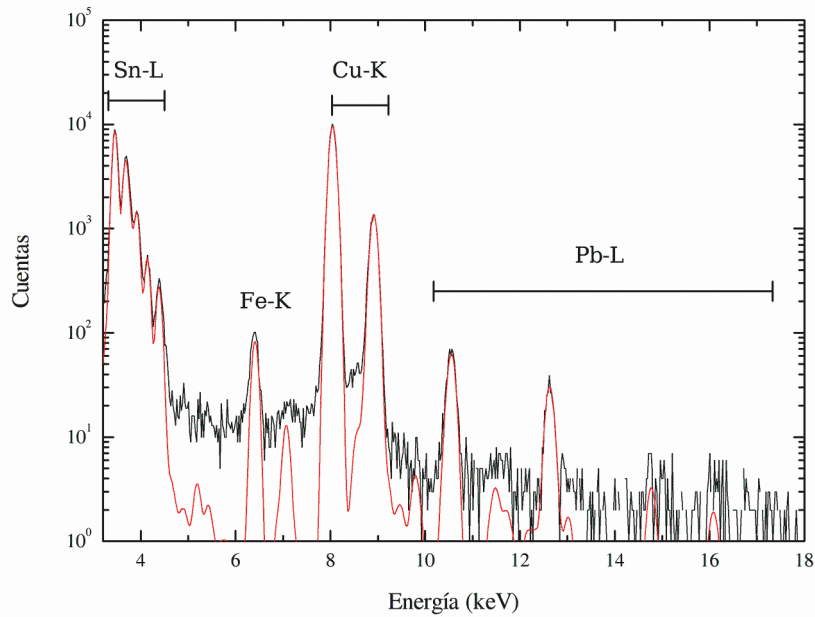


Fig 2b: Espectro obtenido para la muestra A en el rango de 6 a 18 keV de energía y ajuste..

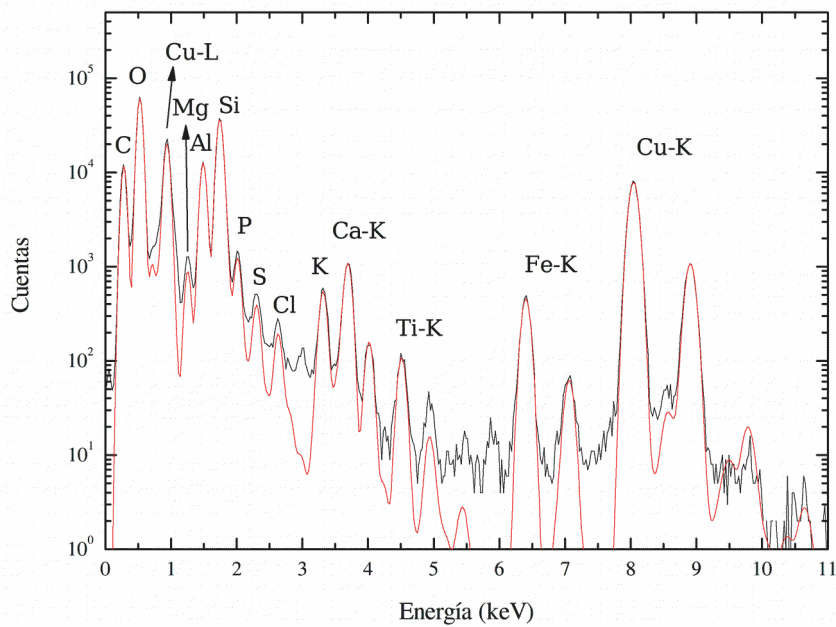


Fig 3: Espectro medido para la muestra B y ajuste.

Tabla 1: Composición de la muestra A.

Elemento	Línea Analizada	Concentración porcentual en masa $C_m$							
		01	02	03	04	05	06	07	08
C	K	2.86	2.96	3.97	4.16	4.15	4.56	5.55	5.49
O	K	29.0	28.9	26.1	37.0	31.1	36.3	32.5	32.7
Mg	K	0.194	0.206	0.143	0.212	0.132	0.136	0.103	0.121
Al	K	1.41	1.47	1.48	2.17	1.56	2.13	1.89	1.44
Si	K	5.60	5.56	5.35	6.09	6.00	5.85	6.46	5.15
P	K	0.188	0.183	0.266	1.040	0.493	1.145	0.608	0.831
S	K	0.334	0.275	0.365	0.085	0.277	0.099	0.210	0.169
Cl	K	0.086	0.108	0.157	0.108	0.111	0.142	0.152	0.158
Fe	K	0.165	0.149	0.128	0.302	0.152	0.249	0.228	0.175
Cu	K	40.1	40.4	46.1	25.3	35.8	24.9	31.8	31.4
Sn	LA	16.8	16.2	13.1	19.4	16.9	19.7	17.1	18.7
Pb	LA	3.34	3.53	2.85	4.07	3.31	4.78	3.33	3.67

Elemento	Línea Analizada	Concentración porcentual en masa $C_m$							Incerteza Estimada (%)
		09	10	11	12	13	14		
C	K	5.02	6.42	7.58	7.49	3.29	5.34	0.06	
O	K	34.3	34.9	34.7	24.9	30.4	39.1	0.1	
Mg	K	0.11	0.07	0.11	0.09	0.13	0.16	0.02	
Al	K	2.02	1.66	1.75	1.27	1.01	2.08	0.03	
Si	K	5.96	5.63	5.33	5.27	5.11	6.09	0.04	
P	K	0.87	0.84	0.94	0.15	0.28	0.47	0.01	
S	K	0.18	0.11	0.16	0.34	0.50	0.07	0.02	
Cl	K	0.18	0.24	0.20	0.19	0.12	0.15	0.01	
Fe	K	0.31	0.24	0.22	0.12	0.13	6.83	0.01	
Cu	K	27.3	25.6	25.6	46.7	36.4	21.9	0.3	
Sn	LA	19.4	20.2	18.8	11.1	18.5	13.8	0.1	
Pb	LA	4.4	4.2	4.6	2.3	4.3	4.0	0.3	

Tabla 1 (continuación): Composición de la muestra A.

Elemento	Línea Analizada	Concentración porcentual atómica $C_{at}$							
		01	02	03	04	05	06	07	08
C	K	7.6	7.9	10.7	9.6	10.4	10.6	13.2	13.2
O	K	58.1	57.9	52.8	64.4	58.6	63.5	58.2	59.3
Mg	K	0.26	0.27	0.19	0.24	0.16	0.16	0.12	0.14
Al	K	1.68	1.74	1.77	2.24	1.74	2.21	2	1.55
Si	K	6.39	6.33	6.17	6.04	6.44	5.83	6.58	5.31
P	K	0.19	0.19	0.28	0.93	0.48	1.04	0.56	0.78
S	K	0.33	0.27	0.37	0.07	0.26	0.09	0.19	0.15
Cl	K	0.08	0.1	0.14	0.08	0.09	0.11	0.12	0.13
Fe	K	0.094	0.086	0.074	0.15	0.082	0.125	0.117	0.091
Cu	K	20.2	20.3	23.5	11.1	17	11	14.3	14.3
Sn	LA	4.52	4.37	3.58	4.56	4.3	4.64	4.12	4.55
Pb	LA	0.52	0.54	0.45	0.55	0.48	0.65	0.46	0.51

Elemento	Línea Analizada	Concentración porcentual atómica $C_{at}$						Incerteza Estimada (%)
		09	10	11	12	13	14	
C	K	11.9	14.8	17.1	19	8.6	11.7	0.2
O	K	61	60.3	58.8	47.4	59.8	64.1	0.3
Mg	K	0.13	0.08	0.12	0.12	0.17	0.17	0.03
Al	K	2.14	1.7	1.76	1.44	1.18	2.02	0.03
Si	K	6.04	5.55	5.15	5.72	5.73	5.69	0.05
P	K	0.8	0.75	0.82	0.15	0.28	0.4	0.01
S	K	0.16	0.1	0.14	0.32	0.5	0.06	0.02
Cl	K	0.14	0.18	0.15	0.17	0.1	0.11	0.01
Fe	K	0.157	0.118	0.109	0.066	0.073	3.207	0.008
Cu	K	12.2	11.1	10.9	22.4	18	9.1	0.1
Sn	LA	4.65	4.71	4.30	2.86	4.90	3.05	0.04
Pb	LA	0.61	0.56	0.61	0.34	0.65	0.50	0.04

Tabla 2: Composición de la muestra B. Porcentuales en concentración atómica ( $C_{at}$ ) y en masa ( $C_m$ ).

Elemento	Línea Analizada	Concentración porcentual en masa $C_m$			Incerteza Estimada (%)
		01	02	03	
C	K	17.1	16.2	14.0	0.1
O	K	33.8	32.3	26.9	0.1
Mg	K	0.37	0.38	0.23	0.02
Al	K	4.43	4.76	3.43	0.03
Si	K	12.78	13.77	9.95	0.05
P	K	0.50	0.36	0.31	0.01
S	K	0.113	0.119	0.095	0.008
Cl	K	0.060	0.075	0.141	0.006
K	K	0.210	0.239	0.140	0.008
Ca	K	0.45	0.56	0.33	0.01
Ti	K	0.066	0.090	0.039	0.005
Fe	K	0.63	0.72	0.33	0.02
Cu	K	29.4	30.4	44.1	0.2

Elemento	Línea Analizada	Concentración porcentual atómica C <sub>at</sub>			Incerteza Estimada (%)
		01	02	03	
C	K	30.4	29.5	28.7	0.2
O	K	45.1	44	41.3	0.1
Mg	K	0.33	0.34	0.24	0.01
Al	K	3.5	3.85	3.13	0.02
Si	K	9.71	10.7	8.7	0.04
P	K	0.34	0.25	0.25	0.01
S	K	0.075	0.081	0.073	0.006
Cl	K	0.036	0.046	0.098	0.004
K	K	0.115	0.133	0.088	0.004
Ca	K	0.241	0.304	0.204	0.005
Ti	K	0.029	0.041	0.02	0.002
Fe	K	0.24	0.28	0.145	0.007
Cu	K	9.87	10.45	17.07	0.06

En el gráfico siguiente, a modo de ejemplo, se pueden observar las variaciones de las concentraciones de los componentes mayoritarios de la muestra A:

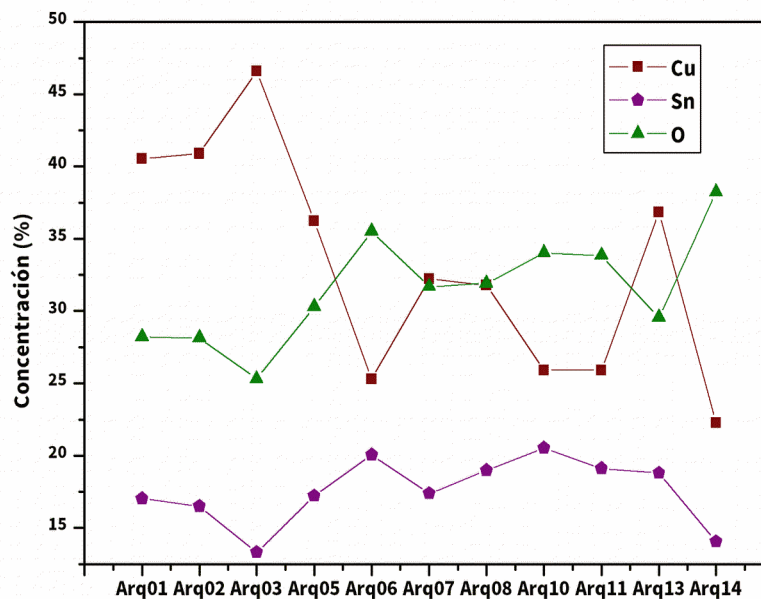


Fig 4: Concentraciones de los componentes mayoritarios de la muestra A para distintas posiciones de irradiación.

El método de análisis aplicado no permite obtener la composición química de las muestras. Sin embargo, la presencia dominante de oxígeno y cobre y el color verde en zonas oscuras es un indicador de la presencia de ciertos compuestos de cobre. El óxido de cobre (II), CuO, y el sulfuro de cobre (Cu<sub>2</sub>S, son de color oscuro. El color verde podría indicar la presencia de sulfato de cobre ((Cu<sup>2+</sup>)<sub>3</sub> SO<sub>4</sub> (OH)<sub>4</sub>), carbonato de cobre (CuCO<sub>3</sub>, malaquita, azurita) o acetato de cobre (Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, cardenilo)



#### 4. REFERENCIAS

[1] GUPIXWIN v.2.1 rev. 360. Copyright (C) 2005. Universidad de Guelph (Canadá).

#### 5. INFORMACIÓN DE CONTACTO

Acelerador de Iones Tándem de 1.7 MV  
División Física Atómica, Molecular y Óptica  
Centro Atómico Bariloche  
Av. Bustillo 9500, S.C. de Bariloche  
Río Negro, Argentina  
Tel: 54-2944-445233/445100  
Fax: 54-2944-445299  
Sergio Suárez: [suarez@cab.cnea.gov.ar](mailto:suarez@cab.cnea.gov.ar)  
Daniel Fregenal: [fregenal@cab.cnea.gov.ar](mailto:fregenal@cab.cnea.gov.ar)  
Guillermo Bernardi: [bernardi@cab.cnea.gov.ar](mailto:bernardi@cab.cnea.gov.ar)  
<http://www.cab.cnea.gov.ar>  
<http://fisica.cab.cnea.gov.ar/colisiones/>

#### 6. ANEXOS

**No aplicable.**