


**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-002

**Informe Técnico**

Página: 1 de 12

**TÍTULO:** Composición de muestras arqueológicas de huesos y pigmentos de Arroyo Corral II.


**1. OBJETIVO**

Estudiar mediante la técnica PIXE la composición elemental de muestras arqueológicas consistentes de fragmentos de huesos de guanaco y restos de un pigmento. Particularmente, se busca caracterizar un fragmento de hueso que presenta zonas con pigmento.


**2. SOLICITANTE**

José Lanata, Emmanuel Vargas (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	01/12/16	

**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**

1. OBJETIVO .....
2. SOLICITANTE.....
3. DESARROLLO.....
4. REFERENCIAS.....
5. INFORMACIÓN DE CONTACTO.....
6. ANEXOS.....

### 3. DESARROLLO

#### 3.1 Muestras

Se analizaron cuatro muestras, tres de ellas fueron recolectadas en el sitio arqueológico Arroyo Corral II, cercano al Anfiteatro del Río Limay (Río Negro). Las muestras consisten de tres fragmentos de huesos de guanaco y un material sólido posiblemente utilizado como pigmento. Las muestras se denominaron:

- Hn: fragmento de hueso de mandíbula de un guanaco actual.
- Hv: fragmento de hueso de mandíbula de un guanaco con antigüedad estimada en 8000 años, sin rastros visibles de pigmento.
- Hvp: fragmento de hueso contemporáneo a la muestra Hv, con zonas visibles con pigmento.
- Ocre: restos de pigmento ocre, recolectado en el mismo sitio arqueológico que el fragmento Hvp.

#### 3.2 Equipo

Todas 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 nA y 2 nA. Los espectros medidos se obtuvieron para una carga total acumulada de 1  $\mu\text{C}$ , salvo el espectro denominado Hvp1b que fue medido con 2  $\mu\text{C}$ . La recolección de los espectros fue hecha con un detector SDD de ventana ultra-delgada con el fin de detectar elementos livianos.

#### 3.3 Análisis

Los análisis hechos mediante la técnica PIXE, con protones de 2,0 MeV, involucran la composición de la muestra en una región que abarca aproximadamente 50  $\mu\text{m}$  desde la superficie (la profundidad de penetración de protones de esa energía en matrices de elementos con número atómico medio). Por otro lado las concentraciones presentadas en este trabajo fueron normalizados a 100 % aunque la técnica no permite detectar elementos livianos, fundamentalmente hidrógeno.

El análisis de los espectros de rayos x emitidos se realizó con el programa GUPIX [1]. Las incertezas en las concentraciones que se presentan en las tablas son las que provee el programa, e incluyen aquellas asociadas a la estadística del conteo y las incertezas propias del ajuste. No están incluidos los errores en la eficiencia del detector de rayos x para distintas energías, con un valor máximo del orden de 10 %.

## 3.3.1 Muestra Hn

En primer lugar, como referencia, se analizó la muestra Hn de un fragmento de hueso actual de la misma especie animal. En la figura 1 se muestra uno de los espectros medidos, donde se identifican los elementos que originan los distintos picos. Los picos que no están etiquetados son debido a efectos instrumentales (apilamiento de pulsos y picos de escape del detector). En la tabla 1 se presenta el resultado de las concentraciones obtenidas. Las zonas irradiadas fueron codificadas como H1a, b y c.

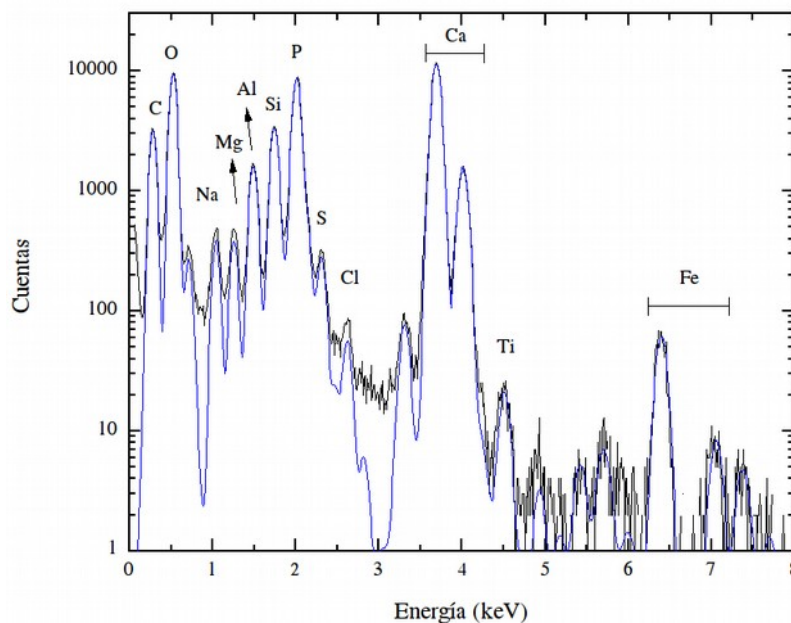


Figura 1: Espectro de rayos x emitido por la muestra Hn donde se identifican las contribuciones debidas a los distintos elementos.

Elemento	Elemento	Concentración másica (%)			Rel stat error	Rel fit error
		H1a	H1b	H1c		
6	C	18.5	9.8	11.9	0.76	0.98
7	N	3.3	0.4	2.4	9.27	7.80
8	O	41.2	45.1	44.3	0.38	0.48
11	Na	0.72	0.86	0.74	2.5	3.0
12	Mg	0.51	0.57	0.61	2.4	3.1
13	Al	1.74	2.46	1.54	0.90	1.3
14	Si	3.40	4.68	2.92	0.60	0.89
15	P	9.39	11.0	11.5	0.37	0.50
16	S	0.35	0.43	0.38	2.9	3.7
17	Cl	0.07	0.05	0.04	7.4	9.2
19	K	0.10	0.15	0.07	5.4	6.8
20	Ca	20.1	23.8	23.1	0.29	0.33
22	Ti	0.08	0.11	0.06	9.3	11
24	Mn	0.03	0.02	0.05	39	38
26	Fe	0.56	0.65	0.38	4.2	4.5

Tabla 1: Composición elemental, expresado en concentraciones másicas porcentuales, de la muestra Hn.

### 3.3.2 Muestras Hv

Para poder realizar comparaciones con la composición de un hueso de la misma época, se realizaron análisis en varias posiciones sobre Hv. Los resultados se muestran en la figura 2 y en la tabla 2. Los puntos de irradiación codificados como Hv1 y Hv2 se corresponden con las distintas caras de la muestra.

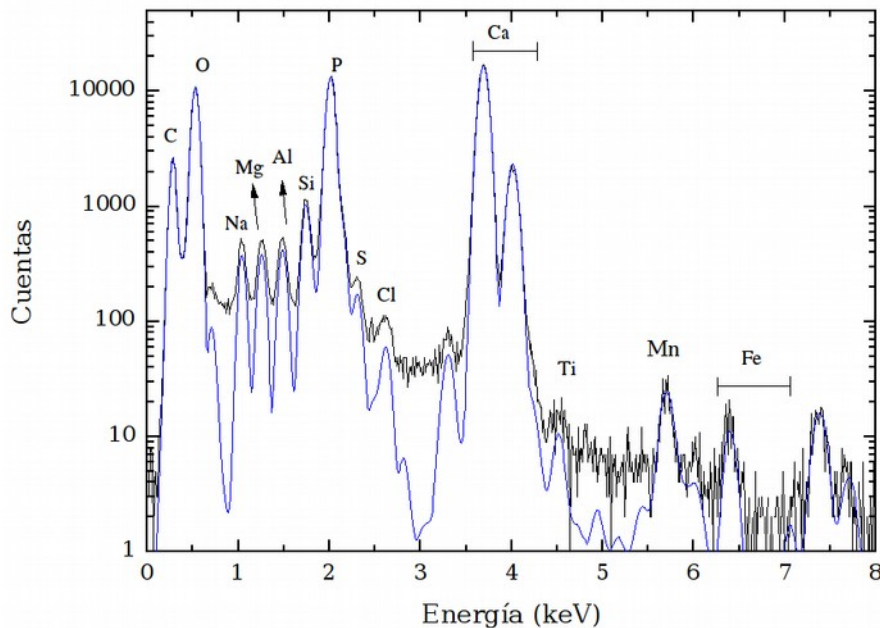


Figura 2: Espectro de rayos x emitido por la muestra Hv.

Elemento	Elemento	Concentración másica (%)						Rel stat error	Rel fit error
		Hv1a	Hv1b	Hv1c	Hv2b	Hv2c	Hv2d		
6	C	5.69	11.3	10.5	6.65	7.11	7.68	0.98	1.23
7	N	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
8	O	46.8	44.4	42.9	46.2	46.6	45.3	0.36	0.46
11	Na	0.90	0.70	0.65	0.72	0.63	0.69	2.73	3.29
12	Mg	0.96	0.52	0.46	0.92	0.85	0.97	2.61	3.26
13	Al	2.06	0.46	0.28	2.09	1.43	2.24	2.33	3.1
14	Si	5.12	1.00	0.65	5.66	4.13	6.02	1.34	1.78
15	P	12.3	12.8	13.6	10.1	10.7	9.41	0.3	0.39
16	S	0.15	0.19	0.22	0.22	0.21	0.23	5.36	6.43
17	Cl	0.08	0.07	0.09	0.07	0.07	0.05	9.7	10.95
19	K	0.21	0.06	0.05	0.26	0.17	0.26	10.04	11.52
20	Ca	24.70	28.35	30.45	25.81	27.23	25.24	0.24	0.27
22	Ti	0.11	0.03	0.03	0.12	0.06	0.14	27.8	29.54
24	Mn	0.17	0.01	0.00	0.25	0.27	0.30	8.08	9.78
26	Fe	0.8	0.1	0.08	0.9	0.5	1.4	13.09	15.11

Tabla 2: Composición elemental, expresado en concentraciones másicas porcentuales, de la muestra Hv.

### 3.3.3 Ocre (pigmento)

Se realizaron análisis sobre un fragmento arcilloso color ocre que podría ser materia prima del pigmento utilizado para pintar Hvp. Uno de los espectros obtenidos se muestra en figura 3 y los resultados se encuentran en la tabla 3. Los puntos de irradiación fueron codificados como Ocre1a, b, c y d.

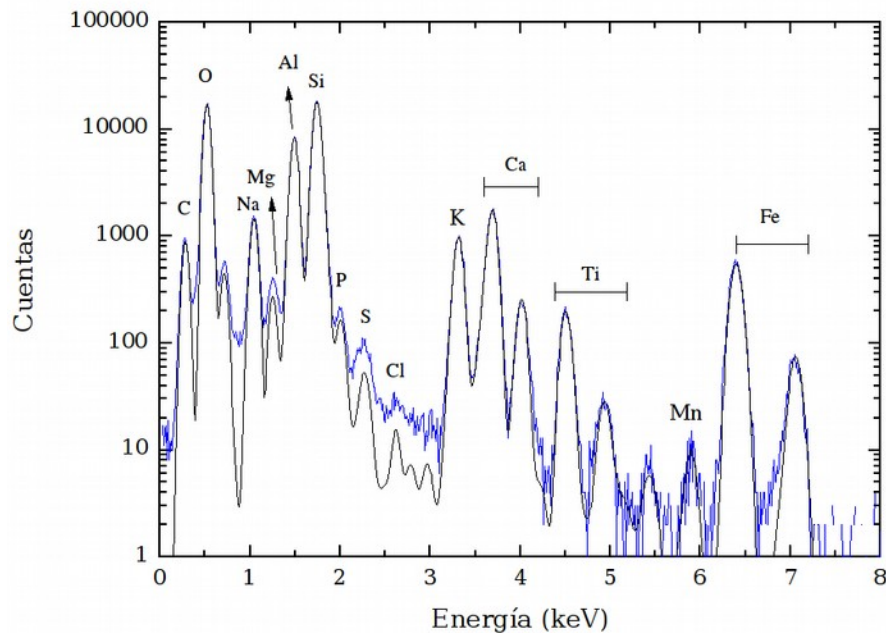


Figura 3: Espectro de rayos x emitido por la muestra Pigmento.

Elemento	Elemento	Concentración másica (%)				Rel stat error	Rel fit error
		ocre1a	ocre1b	ocre1c	ocre1d		
6	C	6.51	6.05	6.47	9.12	1.73	2.22
8	O	45.14	45.25	44.43	46.79	0.37	0.44
11	Na	2.45	2.65	2.91	2.06	1.39	1.79
12	Mg	0.44	0.37	0.40	0.42	3.83	4.72
13	Al	9.27	9.34	9.57	7.91	0.49	0.66
14	Si	23.5	24.0	22.1	20.0	0.31	0.43
15	P	0.33	0.29	0.19	0.30	5.81	7.15
16	S	0.03	0.02	0.08	0.07	32.82	42.25
17	Cl	0.07	0.03	0.04	0.05	12.27	14.59
19	K	2.02	2.00	1.16	1.39	1.35	1.6
20	Ca	4.32	4.15	5.22	6.82	1.01	1.09
22	Ti	0.69	0.72	0.79	0.55	3	3.37
24	Mn	0.09	0.07	0.05	0.09	14.43	15.86
26	Fe	5.12	5.06	6.53	4.36	1.63	1.7

Tabla 3: Composición elemental de la muestra Ocre expresado en concentraciones másicas porcentuales.

### 3.3.4 Muestra Hvp

En las figuras 4, 5 y 6 se puede ver la muestra Hvp adosada al portamuestra junto con la ubicación aproximada de los puntos de irradiación y su nomenclatura. En la figura 7 se muestra uno de los espectros obtenidos a modo de ejemplo. Como fue mencionado Hvp muestra zonas de pigmento visible y zonas donde no se encuentra pigmento a simple vista. Se irradiaron zonas pintadas y zonas no pintadas y en ambas caras del hueso. Los puntos de irradiación codificados como Hvp1 y Hvp2 se corresponden con distintas caras de la muestra.



Figura 4: Muestra Hvp adosada al portamuestra.

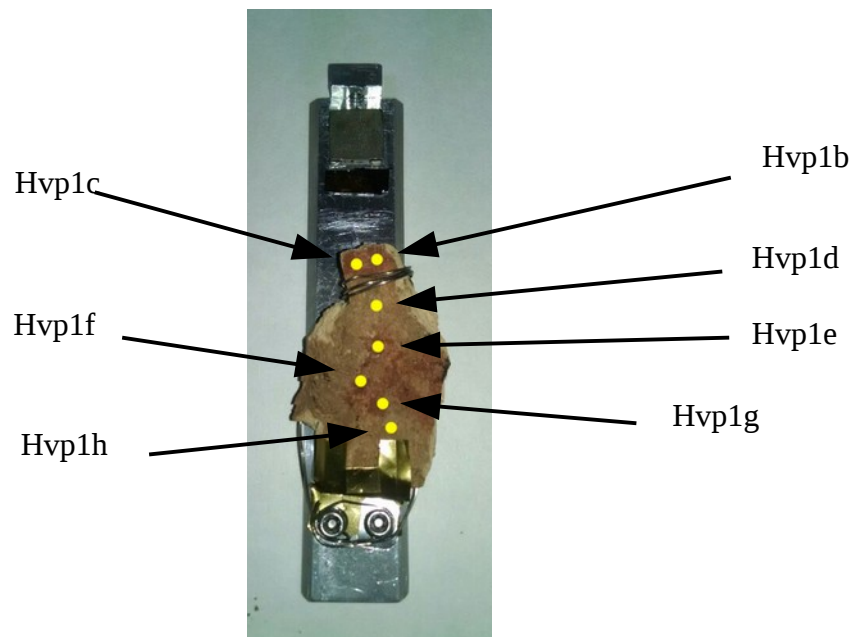


Figura 5: Muestra Hvp (lado 1) junto con los puntos irradiados y la codificación asignada.

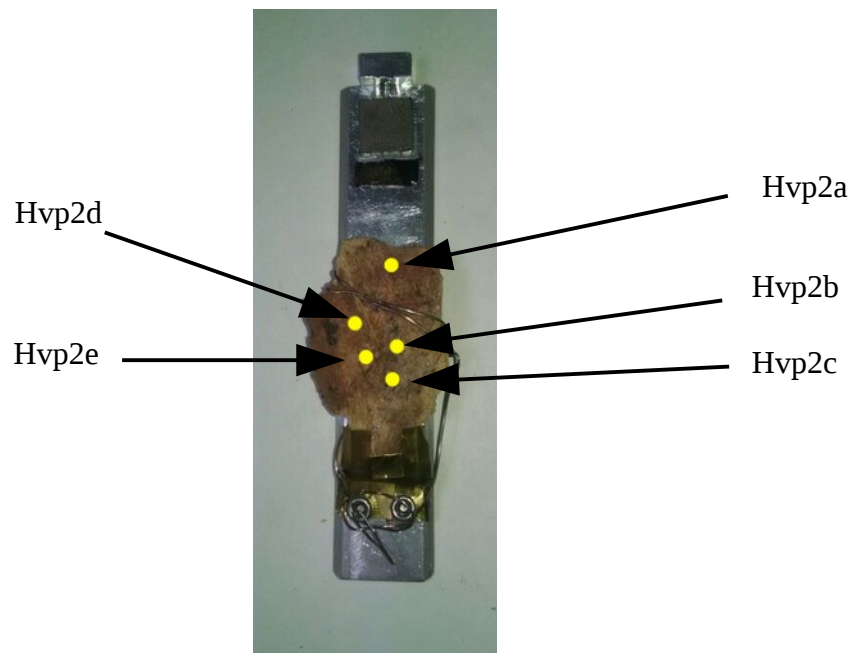


Figura 6: Muestra Hvp (lado 2) junto con los puntos irradiados y la codificación asignada.

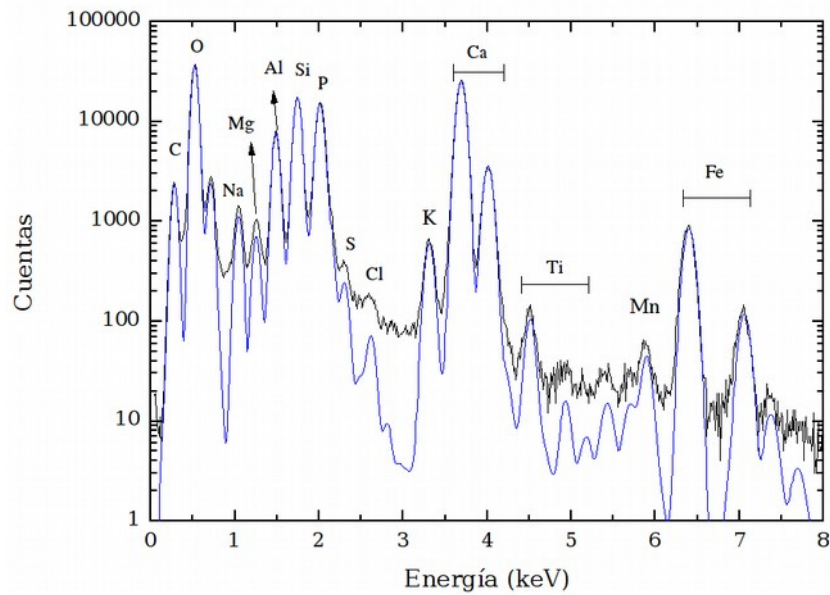


Figura 7: Espectro de emisión de rayos x de la muestra Hvp.



## Análisis de zonas con pigmento visible:

Elemento	Elemento	Concentración másica (%)						
		Hvp1b	Hvp1c	Hvp1e	Hvp1f	Hvp1g	Hvp2a	Hvp2d
6	C	4.06	4.55	4.39	2.97	5.01	4.35	6.48
7	N	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
8	O	49.9	48.6	48.2	49.5	47.4	48.6	46.1
11	Na	0.91	0.70	0.63	0.66	1.04	0.44	0.57
12	Mg	0.41	0.41	0.44	0.45	0.52	0.34	0.37
13	Al	3.72	2.93	3.78	4.13	4.99	1.65	1.36
14	Si	8.23	6.01	8.67	9.48	11.9	3.06	3.18
15	P	8.56	10.5	6.93	6.38	5.24	11.9	12.9
16	S	0.13	0.15	0.13	0.12	0.08	0.11	0.17
17	Cl	0.04	0.03	0.01	0.02	0.02	0.10	0.10
19	K	0.39	0.31	0.61	0.66	0.78	0.21	0.14
20	Ca	20.1	21.7	17.0	16.8	12.4	26.3	27.4
22	Ti	0.17	0.21	0.18	0.19	0.27	0.12	0.09
24	Mn	0.13	0.07	0.23	0.36	0.22	0.09	0.21
26	Fe	3.26	3.16	8.78	8.27	10.07	2.70	1.00

Tabla 3: Composición elemental, expresado en concentraciones másicas porcentuales, de la muestra Hvp en zonas con pigmento visible.

## Análisis de zonas sin pigmento visible o con pigmento negro:

Elemento	Elemento	Concentración másica (%)					Rel stat error	Rel fit error
		Hvp1d	Hvp1h	Hvp2e	<b>Hvp2b</b>	<b>Hvp2c</b>		
6	C	5.87	4.98	8.44	6.48	6.77	1.48	1.68
7	N	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	19.42	14.27
8	O	46.2	48.4	44.4	46.1	43.5	0.28	0.35
11	Na	0.58	1.05	0.63	0.57	0.63	2.15	2.6
12	Mg	0.37	0.45	0.37	0.37	0.34	3.16	3.83
13	Al	1.79	3.32	0.77	1.36	0.61	0.59	0.82
14	Si	2.98	7.13	1.51	3.18	1.17	0.37	0.54
15	P	13.3	10.3	14.1	12.9	14.9	0.42	0.56
16	S	0.20	0.15	0.28	0.17	0.23	7.46	8.86
17	Cl	0.06	0.03	0.12	0.10	0.15	14.76	16.77
19	K	0.15	0.29	0.08	0.14	0.05	2.18	2.79
20	Ca	26.9	21.7	28.9	27.4	30.9	0.28	0.31
22	Ti	0.20	0.22	0.06	0.09	0.05	5.82	6.77
24	Mn	0.06	0.09	0.04	0.21	0.39	11.91	14.09
26	Fe	1.36	1.89	0.34	1.00	0.34	1.59	1.64

Tabla 4: Composición elemental, expresado en concentraciones másicas porcentuales, de la muestra Hvp en zonas sin pigmento visible. En negrita se denotan zonas con un pigmento negro.

Superponiendo espectros se pueden ver las diferencias en las concentraciones de los elementos entre zonas con pigmento visible y zonas sin pigmento visible.

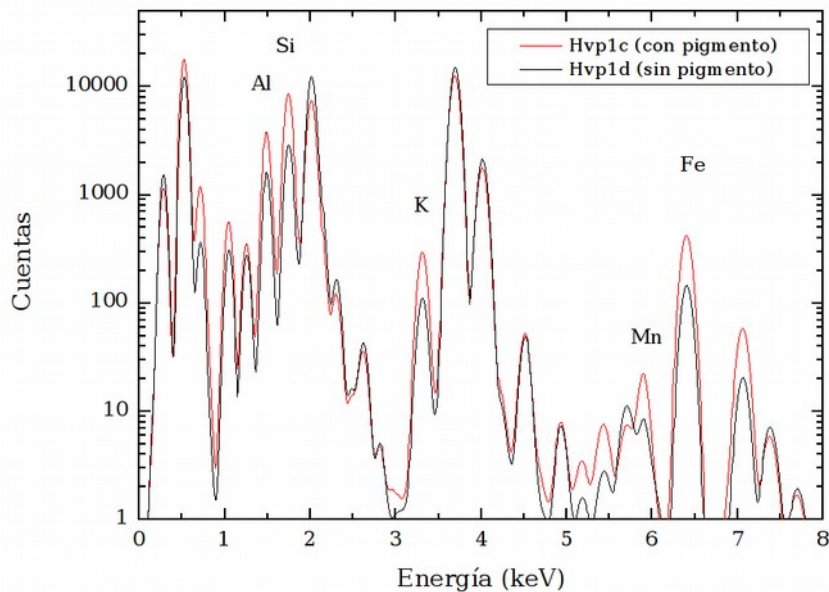
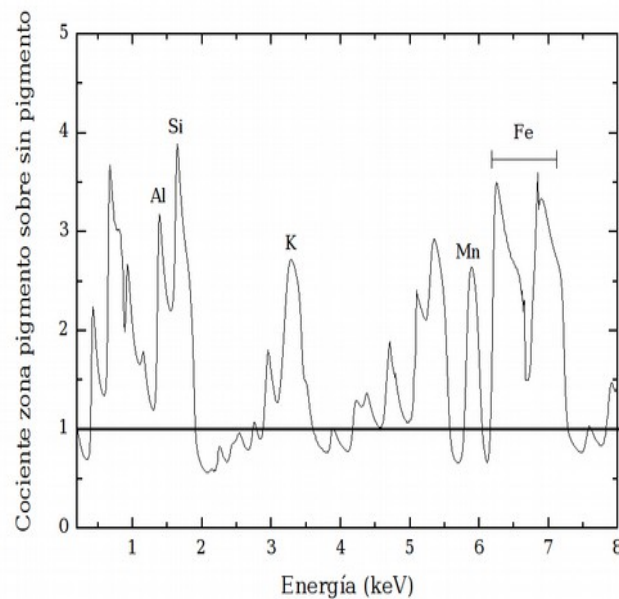


Figura 6: Ajustes de los espectros de rayos x emitidos por la muestra Hvp. En trazo de color rojo el espectro obtenido por irradiación en una zona con pigmento visible, en trazo negro en una zona sin pigmento visible.

Una forma alternativa para discernir las concentraciones de los elementos que diferencian los espectros obtenidos de zonas con pigmento o sin pigmento, es observar el cociente entre los dos espectros. Los elementos marcados son los que más se ven amplificadas en el espectro de la zona con pigmento, ellos se corresponden con elementos presentes en mayor cantidad en el pigmento analizado.



*Figura 7: Cociente entre espectros en zonas con pigmento visible y pigmento no visible. Los elementos marcados son los que más se diferencian de la zona no pintada.*

### 3.4 Conclusiones

En la composición de huesos predominan el hidrógeno (superior a 50% en concentración atómica), carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo y calcio (mayormente en forma de carbonato de calcio y fosfato de calcio) [2,3]. Los resultados obtenidos en este trabajo son compatibles con estos datos pues las componentes mayoritarias encontradas fueron O, P y Ca. Como fue mencionado anteriormente, el hidrógeno no puede ser detectado mediante la técnica PIXE. En cuanto al nitrógeno se presenta una situación especial ya que es un elemento transformado en los primeros procesos de fosilización (mediante carbonización) [4]. Este puede ser el motivo por el cual en este trabajo el nitrógeno solo fue detectado en la muestra Hn. Sin embargo, cabe aclarar que en los espectros medidos no puede visualizarse la línea  $K\alpha$  del nitrógeno pues está ubicado entre dos componentes mayoritarios (C y O). Por lo tanto, los resultados de la concentración de nitrógeno presentan una alta incerteza.

La composición de la muestra de hueso fósil (Hv) es similar a la del hueso actual (Hn). Cabe resaltar que los análisis hechos presentaron variaciones dependiendo del punto analizado, por lo que las incertezas que figuran en las tablas no son representativas de la variación general en la muestra. Para el caso de Hv, por ejemplo, el carbono varió en un rango entre 5,7 y 11,31 %, el oxígeno entre 42,9 a 46,8 %, fósforo entre 9,4 y 13,6 % y Ca entre 24,7 y 30,5 %.

Los análisis hechos en la muestra pigmento, mostraron altas concentraciones de Al, Si y O, con presencia de componentes como K y Fe, lo que sería compatible con un origen mineral para el pigmento. El potasio y el hierro posiblemente sean los responsables de la coloración del material. La concentración de estos elementos

<b>CNEA</b>	Composición de muestras arqueológicas de huesos y pigmentos de Arroyo Corral II.	INT-INN_03AIT-002 Página: 12 de 12
-------------	--	---------------------------------------

presenta un aumento en las zonas del hueso con pigmento visible (ya sea formando una capa ó donde parece haberse desprendido) respecto a las zonas sin pigmento. Sin embargo en ningún caso coincide la composición de la zona pintada con la del pigmento. Esto puede deberse a que la pintura puede ser atravesada por el haz de iones o debido a que la porosidad de los materiales hace que también sea irradiada la matriz ósea.

#### 4. REFERENCIAS

- [1] GUIXWIN v.2.1 rev. 360. Copyright (C) 2005. Universidad de Guelph (Canadá).
- [2] Adele L Boskey, BoneKEy Reports 2, 447 (2013)
- [3] International Commission on Radiation Units (ICRU) Compact Bone standard, acceso online a página del NIST el 7 nov (2016)  
<http://physics.nist.gov/cgi-bin/Star/compos.pl?refer=ap&matno=119>
- [4] Fernández-López, S. R., Temas de Tafonomía, Universidad Complutense de Madrid (2000)

#### 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.**