

ESTUDIO NO DESTRUCTIVO
DE METALES: TÉCNICAS
BASADAS EN RAYOS X
CARACTERÍSTICOS
(XRF, EDX Y PIXE)

♦ *José Luis Ruvalcaba Sil* ♦

RESUMEN

Las espectroscopías basadas en la detección de los rayos X característicos de los materiales, Fluorescencia de Rayos X (XRF), la de Energía Dispersiva de rayos X (EDX) y la de Emisión de rayos X Inducida por Protones (PIXE), son las técnicas no destructivas más adecuadas para la caracterización de objetos metálicos o compuestos de metales. En este trabajo se presenta una comparación entre estas técnicas considerando los aspectos comunes, las diferencias, así como los alcances y limitaciones de estas metodologías. Asimismo, se discuten algunos aspectos como la profundidad efectiva de análisis y la factibilidad de realizar un análisis en profundidad de la composición del objeto de estudio con el fin de establecer el grado de homogeneidad superficial y la validez de un análisis convencional.

- CARACTERIZACIÓN DE METALES EDX, PIXE Y TRX -

Para un adecuado estudio de los materiales metálicos, su tecnología y su técnica de manufactura, así como para llevar a cabo un apropiado diagnóstico de su estado de conservación y el seguimiento de los procesos de restauración es indispensable el uso de estrategias analíticas acordes a la problemática a resolver (Van Grieken & Janssens, 2005). Es deseable que antes de llevar a cabo un muestreo, la estrategia de análisis involucre una primera etapa de caracterización no destructiva. (Egido & Calderón, 2008).

Existen una gran variedad de técnicas que pueden ser usadas para un estudio no destructivo y no invasivo del patrimonio cultural (Ciliberto & Spoto, 2000; Van Grieken & Janssens, 2005). Para el caso de los

- CARACTERIZACIÓN DE METALES EDX, PIXE Y TRX -

metales y en particular para los objetos más complejos, compuestos de metales y otros materiales no metálicos (e.g. textiles, escultura polícroma), cobra relevancia el llevar a cabo este tipo de acercamiento al problema de estudio.

En general es conveniente contar con un registro detallado con luz visible, y obtener imágenes mediante luz infrarroja y ultravioleta, así como realizar una revisión detallada con un microscopio óptico en diversas condiciones de iluminación (Van Grieken & Janssens, 2005). Posteriormente se pueden aplicar diversas espectroscopías directamente al objeto de estudio in situ en regiones seleccionadas con base en la prospección hecha con las técnicas de imagen. Tal es el caso de técnicas de rayos X característicos como la fluorescencia de rayos X, la espectroscopía infrarroja o la espectroscopia Raman.

Si es posible transportar el objeto al laboratorio, el análisis se puede realizar con un microscopio electrónico, siempre que el tamaño de la pieza sea menor que la cámara de irradiación de dicho equipo. Incluso se pueden utilizar equipos de mayor envergadura como los aceleradores de iones para el análisis del

objeto. Tras este estudio analítico se define la estrategia de muestreo con un mínimo de muestras, las cuales pueden ser estudiadas empleando equipos de laboratorio diversos como microscopios electrónicos o técnicas espectroscópicas. Por supuesto, la metodología entera se plantea en función de la naturaleza del problema a resolver, el objetivo del análisis y los recursos disponibles en los laboratorios.

En México, desde hace más de una década existe la posibilidad de emplear todos estos equipos en diversas instituciones, por lo cual se han desarrollado estrategias para llevar a cabo el estudio no destructivo del patrimonio cultural; en particular los objetos metálicos se han estudiado en conjunto con los grupos involucrados en la conservación y restauración de las colecciones de metales del país, así como en investigaciones arqueológicas. En nuestro grupo hemos aplicado con mucho éxito la metodología descrita en varios casos (Contreras et al, 2007; Schulze & Ruvalcaba 2008; Calvo del Castillo et al., 2008; Ortiz Diaz & Ruvalcaba 2009; Ruvalcaba et al. 2009; Peñuelas et al. 2010; Ruvalcaba et al., 2010; Peñuelas et al 2011).

En este trabajo se presenta una revisión y compa-

- CARACTERIZACIÓN DE METALES EDX, PIXE Y TRX -

ración de algunas de las técnicas más usuales para la caracterización no destructiva de metales mediante técnicas basadas en la detección de rayos X característicos, con énfasis en algunas de sus ventajas y limitaciones (Ciliberto & Spoto, 2000; Uda et al., 2005, Creagh & Bradley, 2000; Goldstein et al., 1992). Tal es el caso de las espectroscopias por Fluorescencia de Rayos X (XRF), la de Energía Dispersiva de rayos X (EDX) y la de Emisión de rayos X Inducida por Protones (PIXE).

FUNDAMENTOS Y PRODUCCIÓN DE RAYOS X CARACTERÍSTICOS

Las principales técnicas basadas en la detección de rayos X característicos se basan en el mismo fenómeno: al ionizar un átomo, se proporciona suficiente energía a los electrones de las capas internas (K, L, M) para que éstos alcancen a escapar del átomo por lo cual, por un tiempo muy corto, se forma un hueco en las capas electrónicas y el átomo se encuentra en un estado inestable (Figura 1). La estabilidad se recupera tras la transición de electrones de las capas más

externas a las capas electrónicas incompletas con la consecuente liberación de energía, la cual se emite en forma de radiación electromagnética (luz) correspondiente a rayos X.

En realidad, se lleva a cabo no sólo una, si no una cascada de transiciones, pues la primera transición deja a su vez un hueco el cual es llenado por una transición subsecuente de otro electrón, hasta completar todas las capas y recuperar la distribución de electrones del átomo. Como consecuencia se emiten un conjunto de rayos X que son característicos de la distribución electrónica de cada átomo y por lo tanto, proporcionan una huella digital única para su identificación. Asimismo, la cantidad de rayos X característicos es proporcional a la concentración de cada átomo en el material estudiado por lo cual a partir de la intensidad de los rayos X característicos es factible medir la concentración de los elementos presentes si se determina la sensibilidad del sistema de análisis.

- CARACTERIZACIÓN DE METALES EDX, PIXE Y TRX -

Lo que hace diferente a cada una de las técnicas mencionadas basadas en la detección de los rayos X característicos es la manera como se induce la ionización del átomo (Creagh & Bradley, 2000; Ciliberto & Spoto, 2000). En el caso de la fluorescencia de rayos X (XRF) para provocar la ionización se emplean rayos X producidos por fuentes radioactivas o por tubos de rayos X en los espectrómetros. En la energía dispersiva de rayos X (EDX) se usan electrones con energías de decenas de keV en los microscopios electrónicos para originar la ionización, mientras que para la de emisión de rayos X inducida por protones (PIXE) se requiere de iones positivos de hidrógeno o helio de energías de MeV procedentes de los aceleradores electrostáticos. La probabilidad de producir los rayos X por cada uno de estos procesos es muy distinta. Podemos comparar en la figura 2, las curvas de probabilidad de producción de rayos X característicos según la fuente de producción por rayos X, protones y electrones bajo condiciones confrontables típicas de análisis para cada técnica.

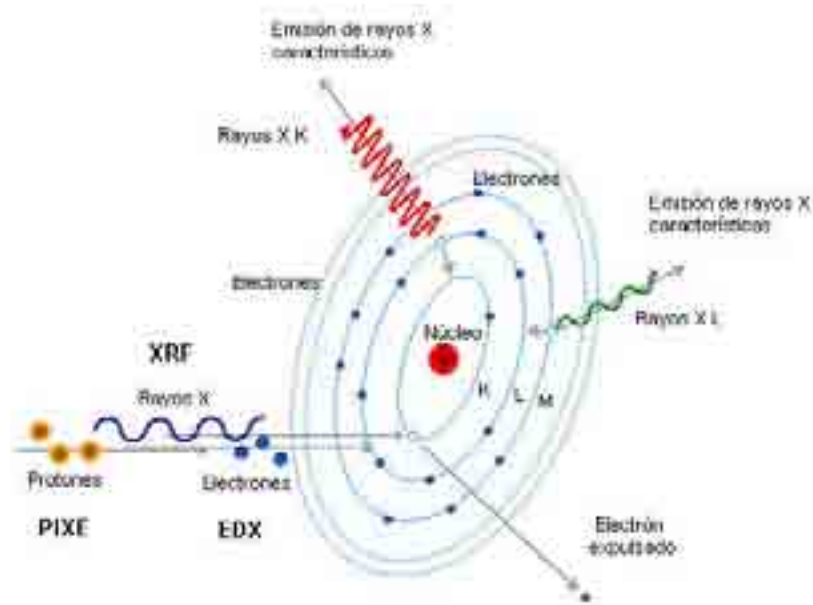


FIGURA 1. Proceso de emisión de rayos X característicos de un átomo por ionización por electrones (EDX) o rayos X (XRF) o protones (PIXE).

- CARACTERIZACIÓN DE METALES EDX, PIXE Y TRX -

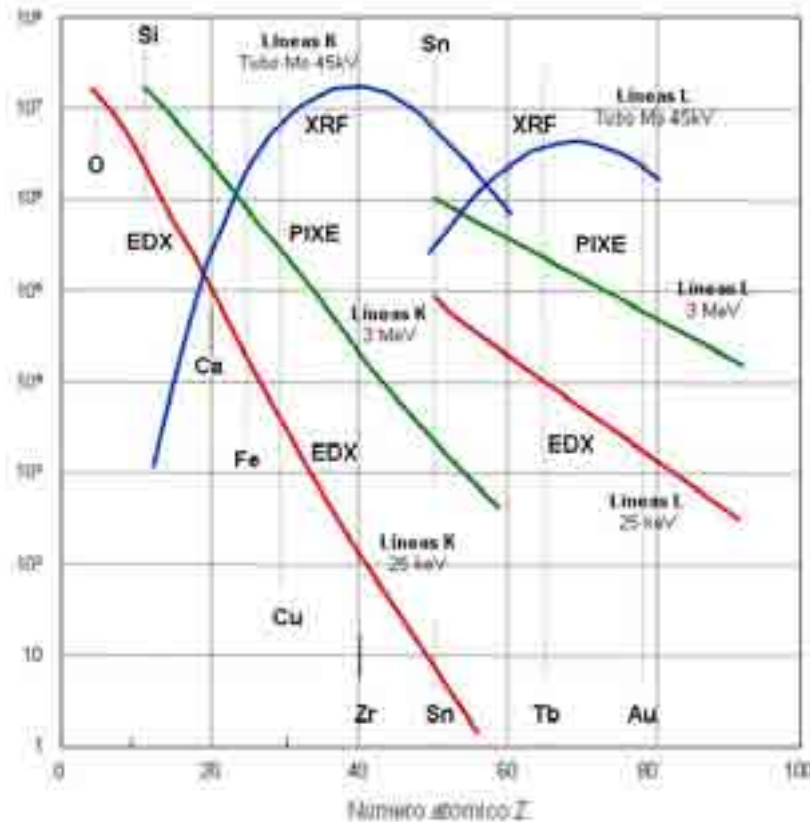


FIGURA 2. Comparación entre la emisión de rayos X inducida por fotones (XRF), protones (PIXE) y electrones (EDX). La mayor intensidad se consigue con XRF para los elementos metálicos intermedios, mientras que PIXE cubre un intervalo mayor de elementos metálicos.

Existen claras diferencias entre cada una de las técnicas (Figura 2). Con EDX, los elementos más ligeros son más fáciles de ionizar en su capa K y L, pero conforme los elementos son más pesados la posibilidad de producir rayos X disminuye drásticamente; mientras los átomos son más pesados y tienen más electrones, los electrones del haz deben vencer una repulsión mayor de las capas electrónicas para alcanzar las capas más internas. En cambio con PIXE es factible, además de la ionización de los elementos más ligeros, la producción de rayos X de las capas K y L de elementos más pesados porque los protones son capaces de penetrar las capas electrónicas por ser más masivos que los electrones. Por otra parte, usando rayos X como radiación de excitación, la producción de rayos X característicos se reduce para los elementos ligeros, pero aumenta paulatinamente conforme los elementos son más pesados hasta alcanzar un máximo cercano a la energía de los rayos X que se utilizan para excitar el material, tras lo cual comienza a disminuir significativamente la emisión de rayos X característicos en el caso de elementos más pesados.

- CARACTERIZACIÓN DE METALES EDX, PIXE Y TRX -

En la figura 2 se muestra que los elementos metálicos intermedios más usuales en patrimonio cultural se encuentran en un intervalo para el cual la XRF resulta probablemente el método más adecuado para el análisis de estos elementos, pues su probabilidad de producción de rayos X es la mayor. PIXE es el segundo método más adecuado para el análisis de metales en el mismo intervalo, pero al considerar los metales más pesados y los elementos ligeros, PIXE resulta más versátil.

Existe un segundo factor a considerar, se refiere a la eficiencia de detección del sistema. Los rayos X son captados por un sensor específico, el cual en función de su composición, volumen, forma, tipo y espesor de ventana permite captar los rayos X de las capas K, L y M. Los detectores instalados en los microscopios electrónicos para las microsondas de electrones son más adecuados para la detección de rayos X en un intervalo entre 0.5 y 15 keV con una eficiencia máxima para elementos comprendidos en el intervalo de Si hasta Cu, pues de esta manera se ajustan al rango de elementos productores de una mayor cantidad de rayos X. En cambio, en los aceleradores de iones, los sistemas de PIXE externos suelen contar con dos

detectores, uno adecuado para elementos ligeros y otro dotado con filtros para optimizar la detección de elementos más pesados, éstos son complementarios y permiten ampliar significativamente el intervalo de elementos detectados hasta más de una veintena de elementos en una sola medición (Ruvalcaba 2008, Ruvalcaba 2009). No obstante, la ventana de los detectores de elementos ligeros no permiten captar los rayos X de los elementos más ligeros como C y O de muy baja energía, como en el caso del sistema de EDX (De Ryck et al. 2003).

Los detectores de XRF suelen ser muy similares a los de PIXE, y dado que la producción de rayos X de elementos ligeros es muy baja, su eficiencia es mayor para la detección de elementos más pesados. La figura 3, muestra la comparación de tres espectros obtenidos mediante EDX, PIXE y XRF en condiciones similares con el fin de evidenciar las diferencias entre las técnicas. A partir de la comparación resulta claro que XRF y PIXE son más adecuadas para el análisis de los contenidos metálicos. No obstante, XRF tendría desventajas para el análisis de los productos de corrosión y pátinas (Alberghina et al., 2010; De Ryck et al. 2003; Schulze & Ruvalcaba; 2008).

- CARACTERIZACIÓN DE METALES EDX, PIXE Y TRX -

PROFUNDIDAD IRRADIADA Y SENSIBILIDAD

Existen otras cuestiones a considerar en el uso de las técnicas de rayos X EDX, PIXE y XRF. Uno de los aspectos más relevantes para su aplicación es la profundidad y el volumen irradiado, lo que determina la resolución espacial (Spoto et al. 2000).

En EDX, cuando los electrones producidos por el haz del microscopio electrónico penetran en la superficie del material, interactúan con los electrones de los átomos y les transfieren su energía de forma elástica, produciéndose dispersión en torno a la región de irradiación (Figura 4). Dicha dispersión aumenta conforme se incrementa la energía de los electrones incidentes. Esto implica que la información de composición elemental proceda de todo el volumen irradiado resultando muy superficial. En el caso de cobre puede emplearse un volumen de 1 μm de diámetro usando electrones de 20 keV. Por lo anterior se debe cuidar cuando se requiera realizar un análisis puntual en una región muy pequeña.

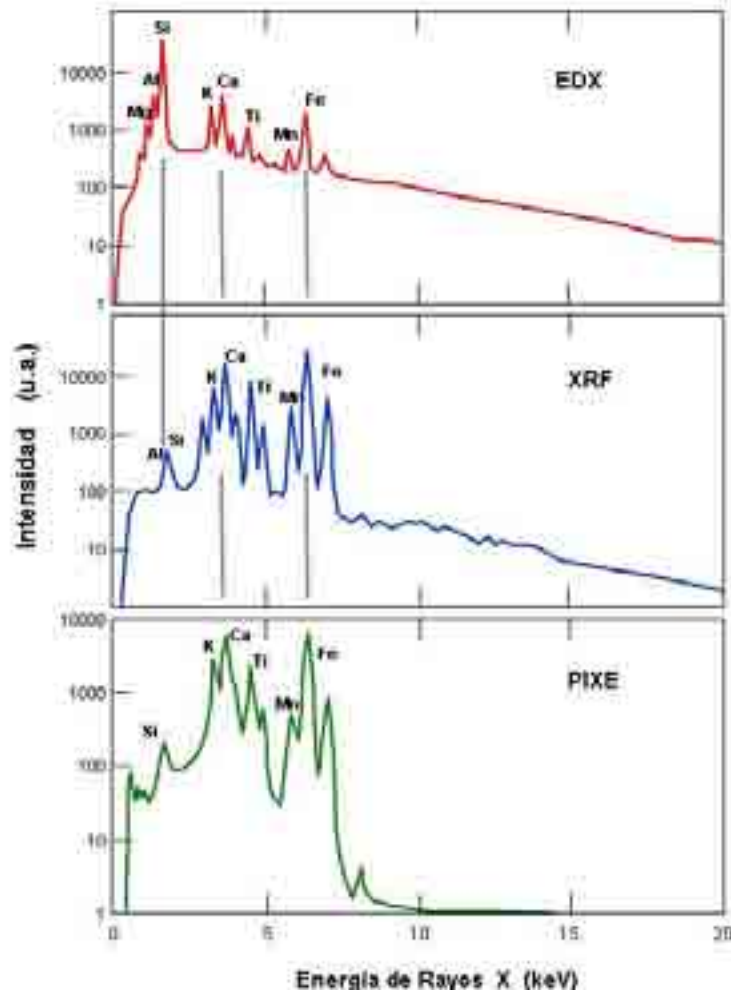


FIGURA 3. Comparación entre los espectros de un mismo material analizado mediante EDX, XRF y PIXE. La mayor diferencia se observa en cuanto a la detección de elementos ligeros y pesados.

- CARACTERIZACIÓN DE METALES EDX, PIXE Y TRX -

Por otra parte los protones son 1800 veces más pesados que los electrones por lo que al penetrar el material van a ser dispersados más difícilmente y su trayectoria será más recta, sufriendo dispersión sobre todo a partir del último tercio de su trayectoria (Figura 4). La mayor parte de los rayos X característicos son producidos en el primer tercio de la trayectoria de los protones, por lo que la información de la composición integra la de un espesor que puede alcanzar más de una decena de micrómetros. Para el caso de cobre los protones de 2 MeV logran una profundidad de más de 10 μm y en la parte final de su trayectoria se dispersan en torno a más de 5 μm . En cambio los fotones, se dispersan mucho menos, pero su penetración en el material dobla la de los protones considerando un haz de rayos X de Molibdeno de 17.4 keV y un haz de 3 MeV de protones. En el caso de XRF lo que se debe considerar es que la información de la composición promedio se refiere a espesor mayor con una mínima dispersión. En el caso de XRF la mayor dificultad consiste en enfocar los rayos X, lo que requiere de óptica de tubos capilares, la cual es muy costosa y delicada y está en general limitada a una decena de micrómetros de diámetro.

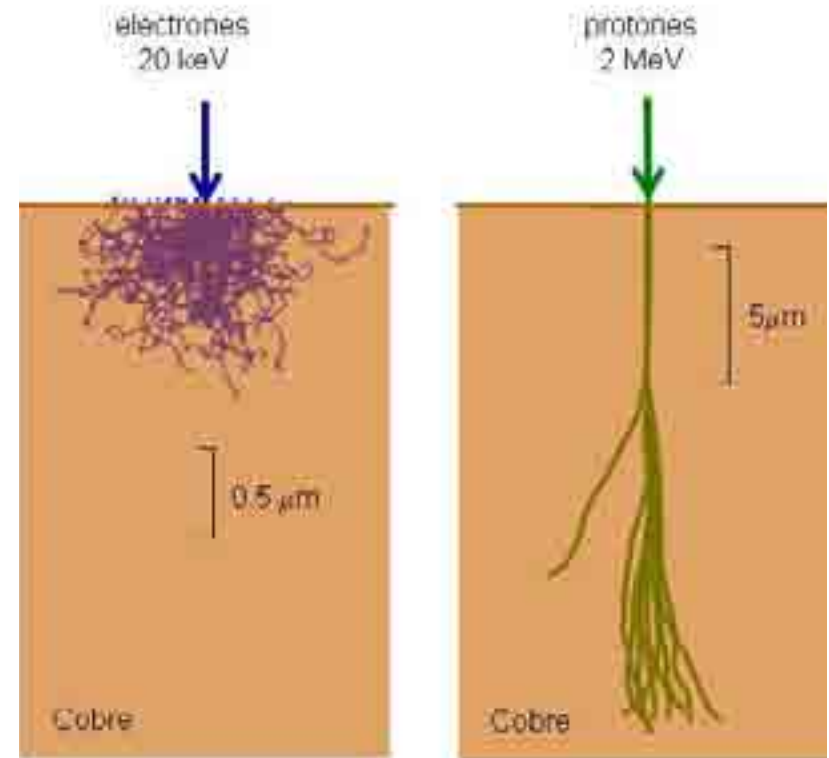


FIGURA 4. Comparación entre la penetración y dispersión de un haz de 20 keV de electrones y 2 MeV de protones en una matriz de cobre. Se observa una dispersión mayor para el haz de electrones.

- CARACTERIZACIÓN DE METALES EDX, PIXE Y TRX -

Una diferencia importante entre las técnicas se refiere a la sensibilidad. PIXE y XRF tienen una sensibilidad de hasta partes por millón (ppm ó $\mu\text{g/g}$), lo cual es entre 100 y 1000 veces mayor a la de EDX en función del elemento a analizar. Lo anterior se debe al fondo de radiación sobre el cual se observan los picos, éste es muy alto para EDX, debido a la radiación secundaria que es emitida por los mismos electrones al interactuar y frenarse en el material. La emisión es inversamente proporcional a la masa, por lo que para protones, i.e. PIXE, es 2000 veces menos intensa que para electrones. En la figura 5 se compara un espectro de residuos metálicos obtenido por EDX y PIXE, en el cual se observa que el fondo producido por los electrones es tan alto que impide visualizar las señales de elementos más pesados en bajas concentraciones (Bailey et al. ,2009).

En el caso de XRF el fondo de radiación en los espectros se debe a la dispersión de la radiación producida por el tubo de rayos X de excitación. En la figura 6 se muestra la comparación entre los espectros obtenidos para una misma pieza prehispánica de cobre limpia descubierta en un sitio del área Maya; los resul-

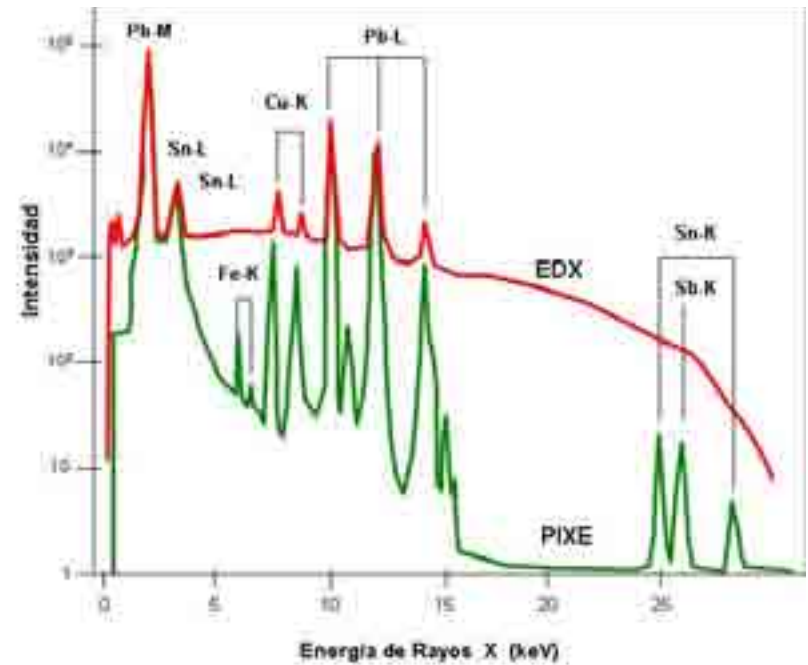


Figura 5. Comparación entre un espectro de EDX y PIXE de los residuos de una muestra metálica.

tados se obtuvieron con nuestro equipo XRF portátil (Ruvalcaba et al. 2010) y con PIXE en el acelerador del IF-UNAM. En ambos detectores se observan resultados similares en cuanto a los elementos metálicos y trazas; no obstante, con PIXE se detectan elementos ligeros asociados con restos de pátina, los cuales no son excitados adecuadamente por XRF.

- CARACTERIZACIÓN DE METALES EDX, PIXE Y TRX -

INFORMACIÓN ELEMENTAL DIFERENCIADA

Un aspecto adicional del análisis con técnicas de rayos X relacionada con la información proporcionada a partir de los elementos analizados se diferencia respecto a la profundidad: cuando el haz de excitación penetra en el material de estudio se logran profundidades relativamente grandes pero, no todos los rayos X emitidos por el material son capaces de salir de la profundidad alcanzada para ser detectados pues éstos se absorben en función de su energía, entre menor es su energía menor es la profundidad de la cual pueden emerger. Tal es el caso sobre todo de los elementos ligeros.

Por ejemplo, en el caso de las matrices metálicas más usuales en patrimonio cultural (hierro, bronce, plata, oro), los rayos X de XRF procedentes de un tubo de rayos X de Molibdeno (17.4 keV) pueden alcanzar una profundidad máxima de alrededor de 70 μm (Figura 7). Los rayos X de menor energía de los elementos más ligeros como Na son absorbidos en la matriz metálica y sólo emergen los procedentes de profundidades menores a 0.3 μm a pesar de que

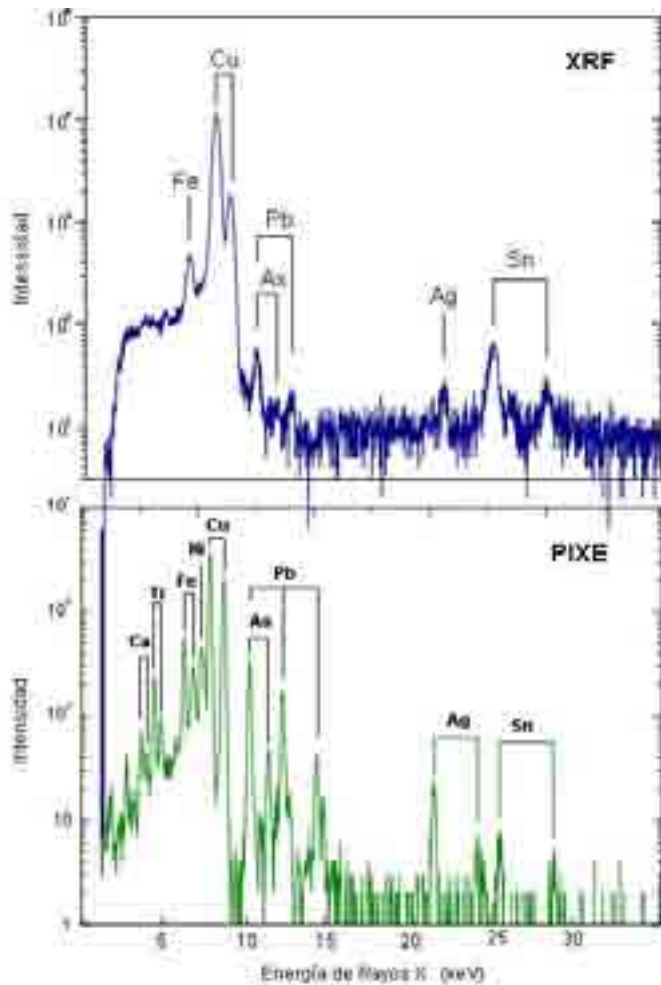


FIGURA 6. Espectros de XRF y PIXE de una pieza de cobre Maya, se observan los mismos elementos metálicos y trazas, pero sólo con PIXE se detectan los elementos ligeros de los remanentes de la pátina.

- CARACTERIZACIÓN DE METALES EDX, PIXE Y TRX -

se producen en todo el recorrido del haz de excitación. Para el Si y Ca la profundidad es de 1 μm y 9 μm , respectivamente. Aún para Fe y Cu sus rayos X proceden de menos de 40 μm y para los rayos X L de Au, la profundidad analizada corresponde a menos de 20 μm . Sólo los rayos X de Ag proceden de profundidades similares al orden de las del alcance máximo del haz de rayos X en matrices metálicas ligeras.

Para PIXE (Figura 7) dado que la profundidad máxima a la cual llegan protones de 3 MeV en estas matrices es la mitad de la de XRF, los rayos X de elementos más pesados que Sr proceden de la profundidad alcanzada por el haz de protones, mientras que la profundidad analizada para el Fe y Cu corresponde al alcance sólo para matrices de bronce. Para los rayos X Au-L y los elementos más ligeros, sucede lo mismo que en el caso de XRF, y los rayos X característicos proceden de profundidades menores a la del alcance del haz de excitación. En cambio, para EDX (Figura 7), el alcance de los electrones no es superior a 2 μm , por lo cual a partir de Ca todos los rayos X producidos corresponden al alcance de

los electrones. De esta manera la composición promedio obtenida por EDX para elementos metálicos es representativa del volumen analizado.

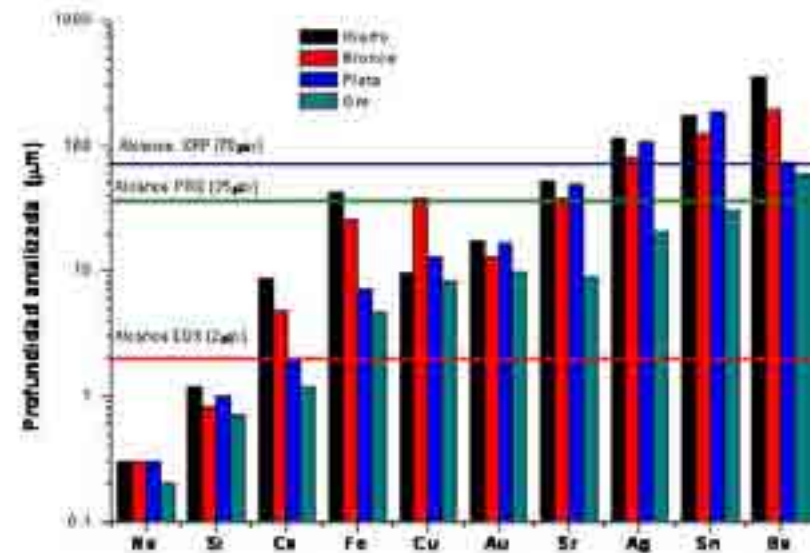


FIGURA 7. Gráfico de la absorción de los rayos X de diversos elementos en matrices metálicas. Se indica el alcance máximo de electrones de 25 keV (EDX), protones de 3 MeV (PIXE) y un tubo de rayos X de Mo (XRF) en estos materiales. ¶ Salvo por los elementos más ligeros, sólo para EDX la mayor parte de la información elemental procede del volumen analizado.

En general en estas técnicas, se observa en los elementos más ligeros que la profundidad analizada es menor al alcance, y este efecto es aún más dramático para elementos como C y O con energías mucho menores a las de Na. Cuando se lleva a cabo la detección de estos últimos elementos se debe considerar que son representativos de un espesor mucho menor a $1 \mu\text{m}$ y por lo tanto, sólo cuando se puede aseverar que el material es homogéneo - lo cual sucede en muy raras ocasiones -, la composición obtenida corresponde a la del material.

Todo lo que se ha discutido se debe considerar para la apropiada interpretación de los análisis cuantitativos, en particular de materiales metálicos históricos los cuales son frecuentemente heterogéneos, tienen usualmente recubrimientos, y cuentan habitualmente con pátinas en un mejor o menor grado de deterioro. De lo contrario, debido a la distribución espacial de los elementos en la superficie, se puede dar lugar a resultados erróneos o interpretaciones equivocadas.

ANÁLISIS EN PROFUNDIDAD

En general, los materiales metálicos históricos tienen usualmente un grado de heterogeneidad superficial entre cada región de un mismo objeto, y puede existir una heterogeneidad en profundidad, i.e. desde la superficie externa hacia el interior de los objetos. Existen una gran cantidad de estudios que no han tomado en cuenta este hecho y sólo se aplicaron en su momento análisis en condiciones convencionales, reportándose la composición elemental promedio.

Cuando se analiza un objeto bajo las condiciones usuales, en raras ocasiones se verifica su homogeneidad en profundidad. Por lo anterior, es necesario contar con una metodología no invasiva ni destructiva que permita medir la distribución de los elementos de la superficie hacia el interior, lo cual es de particular utilidad para el estudio de procesos tecnológicos como dorados, plateados, así como patinados y otros procesos de acabado superficial en metales (La Niece & Craddock, 1993). Cuando es factible la toma de muestras, no hay mayor dificultad en realizar los análisis en el laboratorio por EDX y otras técnicas.

- CARACTERIZACIÓN DE METALES EDX, PIXE Y TRX -

Hemos discutido que la técnica de XRF es la que alcanza mayores profundidades de análisis, y sólo con una adecuada colimación del haz y cambios en la geometría de irradiación es factible modificar el ángulo de incidencia del haz de rayos X para alcanzar profundidades menores, de al menos la mitad de la obtenida con incidencia perpendicular a la superficie, y así contar con información más superficial de la composición.

En contraste con EDX se alcanzan profundidades pequeñas ($2\mu\text{m}$) y dada la dispersión del haz de electrones en el material, si se requiere disminuir la profundidad analizada, es preciso disminuir la energía de los electrones para reducir su penetración. No obstante, conforme se disminuye la energía decrece significativamente la capacidad de inducir los rayos XK de los elementos más pesados y además se puede perder la emisión de los elementos en concentraciones menores. Si bien, la emisión de rayos XL de menores energías y más superficiales se favorece, es necesario contar con materiales de referencia homogéneos para estudios comparativos.

PIXE desde este punto de vista es mucho más versátil, pues además de los cambios de geometría, es factible reducir la energía de los protones para reducir la profundidad analizada sin una pérdida tan notable de la intensidad de los rayos X de los elementos presentes en el material (Demortier & Ruvalcaba, 1996). Existen diversas modalidades de la metodología antes mencionada, llamada PIXE diferencial, aplicable a diversos materiales entre ellos los metales (Šmit et al., 2008; Grassi et al. 2005). Cabe señalar que si la reducción en la profundidad de análisis no es suficiente al disminuir la energía de los protones, es posible cambiar de ión, y utilizar un haz de helio con una reducción de un factor 4 en la profundidad alcanzada con protones de la misma energía (Contreras et al., 2007). Dada esta versatilidad, y a que PIXE se puede combinar con otras técnicas como RBS y PIGE (Respaldiza & Gómez Camacho, 1997), lo que puede adicionar la posibilidad de medir distribución en superficie de elementos ligeros (e.g. C,O) y la detección de elementos que no pueden ser captados a través de rayos X (e.g. F), los aceleradores de iones y sus técnicas son herramientas únicas para determinar perfiles de concentración en profundidad con

- CARACTERIZACIÓN DE METALES EDX, PIXE Y TRX -

una gran sensibilidad (Demortier & Ruvalcaba 2005). Los ejemplos incluyen desde estudios de técnicas de dorado hasta daguerrotipos y análisis de hilos metálicos (Demortier & Ruvalcaba 1996; Contreras et al., 2007; Enguita et al., 2002; Migliori et al., 2008; De la Torre & Ruvalcaba 2008).

Por ejemplo en la figura 8, se muestra el resultado de un análisis combinado PIXE y RBS de un plateado (corladura) de una escultura policroma con un haz externo. En el espectro de PIXE de los elementos más pesados se observan las señales del material metálico (Ag y Cu), así como del bol rojo que constituye el soporte (Fe principalmente pues el Si y los elementos más ligeros se captan en un segundo detector). En el espectro RBS se muestra la distribución de Ag en la superficie, de manera que el ancho del pico señalado corresponde al plateado; conjuntando las dos informaciones se determina el espesor de la capa metálica en superficie. El Si y el O corresponden al bol de la base de preparación. De esta manera es claro el alcance de las técnicas de haces de iones para determinar el perfil de concentraciones de metales en la superficie.

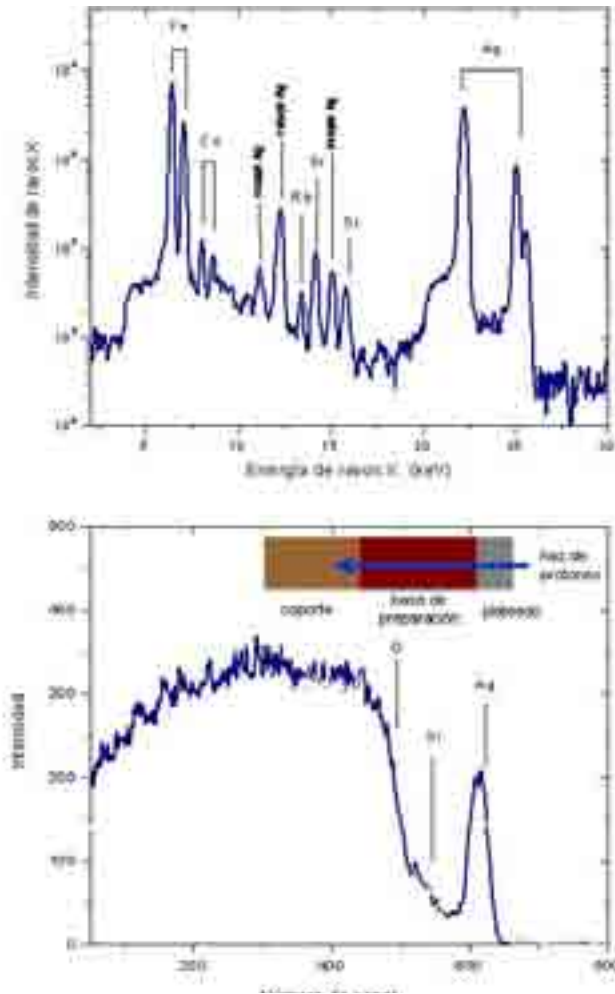


FIGURA 8. Espectros PIXE (superior) y RBS (inferior) de una superficie plateada de una escultura policroma. Se observan los elementos que componen la capa metálica y la base de preparación.

Por lo anterior, y regresando a la argumentación inicial, es necesario considerar al menos dos análisis de una misma superficie que proporcione información de dos profundidades diferentes con el fin de determinar si la composición es similar en ambos casos, con lo cual se verificaría la homogeneidad de material y la validez del análisis convencional.

DISCUSIÓN FINAL

Tras la información presentada de cada una de las técnicas, surge entonces la pregunta: ¿Qué técnica utilizar y cómo emplearla? La respuesta no es absoluta, depende de la colección u objeto a estudiar, de su composición de base, del número de piezas, del objetivo del estudio, del estado de conservación del objeto, si es factible transportarlo a un laboratorio o tomar muestras, del presupuesto para el análisis, etcétera. Cabe hacer notar que actualmente los costos de las técnicas (EDX, PIXE y XRF) son muy similares.

En definitiva, se debe considerar que si bien XRF es una técnica ideal para el análisis de los conteni-

dos metálicos y trazas, no permite detectar adecuadamente los elementos ligeros. No obstante, puede usarse con equipos portátiles directamente, sin toma alguna de muestra, para un análisis puntual en regiones específicas (Karydas et al., 2004, Ruvalcaba et al., 2010). Lo anterior le confiere una gran versatilidad y puede ser aplicada dentro de una metodología general como un primer análisis e incluso para establecer una estrategia de muestreo con un mínimo daño del objeto de estudio, así como para seleccionar los objetos más interesantes para ser transportados al laboratorio.

Si el objeto puede ser transportado al laboratorio PIXE combinado con otras técnicas basadas en iones (RBS, PIGE) se convierte en un método ideal para un análisis puntual no destructivo ni invasivo con una alta sensibilidad, pues es factible la detección de elementos ligeros y pesados, trazas, y posibilita llevar a cabo la medida del perfil de concentración elemental en profundidad con diversos iones y geometrías de irradiación. También permite contribuir a la elección de un muestreo representativo para estudios posteriores. Posiblemente PIXE apoyado con

- CARACTERIZACIÓN DE METALES EDX, PIXE Y TRX -

el uso de técnicas complementarias sea el método más versátil y poderoso para el estudio de objetos metálicos complejos compuestos en capas cuando no es viable el análisis invasivo. En los mejores casos, en un análisis combinado posibilita analizar con protones de 3 MeV de hasta 30 μm para algunos elementos, y con haces de He se tiene una resolución óptima en las primeras 3 μm de la superficie.

Si la pieza es pequeña para ser introducida a la cámara del microscopio electrónico de barrido de bajo vacío (ambiental), o bien si se lleva a cabo un adecuado muestreo, EDX proporciona información superficial (máximo 2 μm) de los elementos mayores y ligeros presentes en esa superficie. Cabe señalar que existe la posibilidad de un sondeo limitado en profundidad de la superficie, y por supuesto, la obtención de imágenes de gran calidad. Los equipos más modernos cuentan con un cañón de rayos X incorporado y óptica de rayos X, con lo cual es factible llevar a cabo análisis por EDX y XRF en una misma región – pero no de manera simultánea. De esta manera se alcanzan a medir trazas hasta del orden del 0.005 % en los mejores casos.

Todas estas técnicas EDX, XRF y PIXE se pueden aplicar con microhaces para un estudio de la composición elemental y para obtener mapeos de las superficies (Ontalba et al., 1998; Milota et al., 2008). La resolución espacial en el caso de micro-PIXE puede alcanzar 1 μm , mientras que para EDX es fácilmente del doble. Los rayos X son difíciles de enfocar en áreas menores a 5 μm de diámetro por lo cual micro-XRF es la técnica con resolución espacial más pobre (Spoto et al., 2000). No obstante en todos los casos las técnicas conservan las mismas cualidades de las modalidades de aplicación convencional (sensibilidad, profundidad analizada, etc.).

Aunque la procedencia de los metales es una de las cuestiones no totalmente resueltas existen diversos estudios basados en la excitación selectiva de la matriz metálica con el fin de evitar el efecto de absorción de los metales más pesados y así inducir señales de los elementos menores y trazas (Guerra & Calligaro, 2004; Guerra 2005). Para este propósito, se requiere de un número importante de análisis y bases de información de las fuentes de los minerales y metales nativos (Fernández & Segura 2004).

- CARACTERIZACIÓN DE METALES EDX, PIXE Y TRX -

Si bien los estudios de la composición de materiales y los tecnológicos dominan las publicaciones existentes, es indispensable contar con bases de información de los materiales y tecnologías originales para sustentar investigaciones relevantes como los estudios de deterioro y procesos de conservación de las colecciones de metales. En el ámbito latinoamericano hay mucho trabajo por hacer en esta dirección.

Las técnicas basadas en rayos X característicos (EDX, PIXE, XRF) son complementarias y pueden ser empleadas dentro de una metodología global considerando sus alcances y limitaciones (Demortier et al. 1999; Contreras et al., 2007; Alberghina et al., 2010, Calvo del Castillo et al., 2008). En este sentido es muy importante integrar metodologías basadas en rayos X característicos junto con otras técnicas, y conferirles, como se ha discutido, un lugar dentro de una secuencia analítica para un estudio más profundo y eficiente de las colecciones que componen el patrimonio cultural.

Finalmente, es conveniente recalcar que este tipo de investigaciones requieren de la sinergia de diversos especialistas para poder realizar un estu-

dio adecuado y una interpretación apropiada de las informaciones analíticas en términos de materialidad, tecnologías, deterioro y conservación de los objetos y colecciones.

AGRADECIMIENTOS

Al proyecto CONACYT México MÓVIL U49839-R y PAPIIT UNAM IN403210 por el apoyo en el desarrollo de metodologías para la caracterización y el estudio del patrimonio cultural del país.

A G. Peñuelas y J. Contreras, profesoras del Seminario Taller de Restauración de Metales de la ENCRYM-INAH, por su colaboración y apoyo en las investigaciones realizadas, así como por los gratos e interesantes momentos compartidos en esta experiencia de labor interdisciplinaria.

BIBLIOGRAFÍA

ALBERGHINA M.F., BARRACO R., BRAI M., SCHILLACI T., TRANCHINA L.

2010 *Integrated analytical methodologies for the study of corrosion processes in archaeological bronzes*, 2010, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, en prensa.

BAILEY M.J., KIRKBY K, JEYNES

2009 "Trace element profiling of gunshot residues by PIXE and SEM-EDS: a feasibility study", *X-Ray Spectrometry* 38, 190-194.

CALVO DEL CASTILLO H., RUVALCABA J.L., CALDERÓN T., SALINAS NOLASCO M.F., MEJÍA L. M., PERDIGÓN K.,

2008 "Characterisation of an enamelled metallic object found in Guerrero Negro (Baja California) by PIXE and RBS techniques", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266, 2311-2315.

CILIBERTO E., SPOTO G.

2000 "Modern Analytical Methods in Art and Archaeology", Vol. 155 in *Chemical Analysis*, Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications, J.D. Winefordner Series Ed., John Wiley and Sons, N.Y., 2000.

CONTRERAS J., RUVALCABA SIL J.L., ARENAS ALATORRE J.

2007 "Non destructive study of gilded copper artifacts from the Chichen-Itza Cenote", *Particle Induced X-rays Emission and its Analytical Applications*, PIXE 2007 Puebla, Mexico. UNAM.. En CD.

CREAGH D.C., BRADLEY D.A

2000 *Radiation in Art and Archaeometry*, Elsevier, Amsterdam.

DEMORTIER G., RUVALCABA J.L.

1996 "Differential PIXE Analyses of Mesoamerican Jewelry Items", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 118, 352-355.

DEMORTIER G, MORCIAUX Y., DOZOT D.

1999 "PIXE, XRF and GRT for the global investigation of ancient gold artefacts", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 150, 640-644.

DEMORTIER G., RUVALCABA-SIL J.L.

2005 "Quantitative ion beam analysis of complex gold-based artefacts", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 239,1-15.

DE LA TORRE SAUCEDO A, RUVALCABA SIL J.L.

- 2008 "Non destructive analysis of daguerrotypes by simultaneous PIXE-RBS." en *La Ciencia de Materiales y su Impacto en la Arqueología*, vol. IV, Academia Mexicana de Ciencia de Materiales A.C., J. Arenas, D. Mendoza, J.L. Ruvalcaba Sil, V. Rodríguez y coord. Ed. Lagares, México, 141-146.

DE RYCK I., ADRIAENS A., ADAMS F.

- 2003 "Microanalytical metal technology study of ancient near Eastern bronzes from Tell Beydar", *Archaeometry* 45, 4, 579-590.

EGIDO M.A., CALDERÓN T.

- 2008 *La Ciencia del Arte*, Instituto del Patrimonio Histórico Español, Madrid.

ENGUITA O., CLIMENT-FONT A., GARCÍA G., MONTERO I., FEDI M.E., CHIARI M., LUCARELLI F

- 2002 "Characterization of metal threads using differential PIXE analysis", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189, 328-333.

FERNÁNDEZ P., SEGURA J.

- 2004 "Metalurgia del sureste de Costa Rica: Identificación de Producciones Locales basadas en evidencia Tecnológica y estilística." *I Simposium Internacional sobre Tecnología del Oro Antiguo SITO A*, A. Perea, I. Montero, O. García-Vuelta eds. Anejos de Archivo Español de Arqueología XXXII. CSIC. Madrid. 49-61.

GOLDSTEIN J.L., NEWBURY D.E., ECHLIN P., JOY D.C., FIORI C., LIFSHIN E.

- 1992 *Scanning electron microscopy and X-ray micronanalysis*, Plenum ed. New York.

GUERRA M.F., CALLIGARO, T.

- 2004 "Gold traces to trace gold", *Journal of Archaeological Science* 31, 1199-1208.

GUERRA, M.F.

- 2005 "Trace elements fingerprinting using accelerators and ICP-MS", en *Cultural Heritage Conservation and Environmental Impact Assessment by Non-destructive Testing and Microanalysis*, R. Van Grieken & K Janssens eds., A.A. Balkema Publishers, London, 223-244.

KARYDAS A.G., KOTZAMANI D., BERNARD R., BARRANDON J.N., ZARKADAS CH.

- 2004 "A compositional study of a museum jewellery collection (7th-1st BC) by means of a portable XRF spectrometer", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 226,15-28.

LA NIECE S., CRADDOCK P.

- 1993 *Metal Plating and Patination*, Butterworth-Heinemann, Oxford.

MIGLIORI A., GRASSI N., MANDÒ P.A.

- 2008 "Scanning-PIXE analysis of gold lace embroideries in a relic of St. Francis", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266, 2339-2342.

MILOTA P., REICHE I., DUVAL A., FORSTNER O., GUICH-ARNAUD H., KUTSCHERA W., MERCHEL S., PRILLER A., SCHREINER M., STEIER P., THOBOIS E., WALLNER A., WÜNSCHEK B., GOLSER R.

- 2008 "PIXE measurements of Renaissance silverpoint drawings at VERA," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266, 2279-2285.

GRASSI N., MIGLIORI A., MANDO P.A., CALVO. H.

- 2005 "Differential PIXE measurements for the stratigraphic analysis of the painting "Madonna dei fusi" by Leonardo da Vinci", *X-ray Spectrometry* 34, 306-309.

ONTALBA SALAMANCA M.A., DEMORTIER G., FERNÁNDEZ GÓMEZ F., COQUAY P., RUVALCABA-SIL J.L., RESPALDIZA M.A.

- 1998 "PIXE and SEM studies of tartesic gold artifacts." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 165-168, 851-857.

ORTIZ-DIAZ E., RUVALCABA-SIL J.L.

- 2009 "An historical approach to a gold pendant: The study of different metallurgic techniques in ancient Oaxaca, Mexico, during the late postclassic period", *2nd International Conference on Archaeometallurgy in Europe 2007*. Selected papers. P. Craddock, A. Giunilia-Mair, A. Hauptman, Associazione Italiana di Metallurgia, Milán, 511-518.

PEÑUELAS G., RUVALCABA J.L., CONTRERAS J., HERNÁNDEZ E., ORTIZ E.,

- 2011 "Non Destructive In situ Analysis of Gold and Silver Artifacts from the Tomb 7 of Monte Alban, Oaxaca, Mexico" *Proceedings of the 37th International Symposium on Archaeometry*, 13th - 16th May 2008, Siena, Italy, I.Turbanti-Memmi ed., Springer, XLV, 623-628.

RESPALDIZA M.A., GÓMEZ-CAMACHO J.

- 1997 *Applications of Ion Beam Analysis Techniques to Arts and Archaeometry*, Universidad de Sevilla, Sevilla.

RUVALCABA SIL J.L.

- 2008 "Las técnicas de origen nuclear: PIXE y RBS" en *La Ciencia y el Arte*, M.A. Egido y T. Calderón, coords., Instituto del Patrimonio Histórico Español, Madrid, 151-172.

- CARACTERIZACIÓN DE METALES EDX, PIXE Y TRX -

RUVALCABA-SIL J.L.

- 2009 "Aceleradores de Iones para la Caracterización No Destructiva de Materiales Históricos" en *Arqueometría Latinoamericana*, O. M Palacios, C. Vázquez, T. Palacios, E. Cabanillas. Comisión Nacional de Energía Atómica, CNEA, Buenos Aires, 53-68.

RUVALCABA J.L., PEÑUELAS G., CONTRERAS J., ORTIZ E., HERNÁNDEZ E.

- 2009 "Technological and Material Features of the Gold Work of Mesoamerica", *Archeosciences - Revue d'Archéométrie*, 33, 299-302.

RUVALCABA J.L., RÁMIREZ D., AGUILAR V., PICAZO F.

- 2010 "SANDRA: A Portable XRF System for the Study of Mexican Cultural Heritage", *X-ray Spectrometry* 39 338-345.

SCHULZE N., RUVALCABA SIL J.L.

- 2008 "Portable XRF analysis of corroded copper bells from the Templo Mayor (Mexico): Metal composition, technological choices and cultural influences" en *La Ciencia de Materiales y su Impacto en la Arqueología*, vol. I, Academia Mexicana de Ciencia de Materiales A.C., J. Arenas, D. Mendoza, J.L. Ruvalcaba Sil, V. Rodríguez y coord. Ed. Lagares, México, 101-110.

ŠMIT Ž., ISTENIČ J., KNIFIC T.

- 2008 "Plating of archaeological metallic objects – studies by differential PIXE", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*: 266, 2329-2333.

SPOTO G., TORRISI A., CONTINO A.

- 2000 "Probing archaeological and artistic solid materials by spatially resolved analytical techniques", *Chemical Society Reviews* 29, 429-439

UDA M., DEMORTIER G., NAKAI I.

- 2005 *X-rays in Archaeology*, Springer, Dordrecht.

VAN GRIEKEN R., JANSSENS K. EDS.

- 2005 *Cultural Heritage Conservation and Environmental Impact Assessment by Non-destructive Testing and Microanalysis*, A.A. Balkema Publishers, London.