

**Caracterización de materiales  
inhomogéneos mediante microscopía  
electrónica de barrido y técnicas de  
rayos x**

por

Víctor Martín Galván Josa

Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía y Física  
como parte de los requerimientos para la obtención del grado de  
Doctor en Física  
de la  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Córdoba, 29 de febrero de 2012

©FaMAF

Director: Dr. Gustavo E. Castellano

Co-Director: Dra. Silvana R. A. Bertolino



## Agradecimientos

En primer lugar, deseo expresar mi agradecimiento a mi familia por apoyarme en todo momento a lo largo de mi carrera y de toda mi vida, en particular a Silvina por su constante apoyo incondicional; mi profundo agradecimiento a mis directores: Dr. Gustavo Castellano y Dra. Silvana Bertolino por su tiempo, disposición y por su invaluable asesoramiento. Muchas gracias al Dr. Alberto Riveros por su colaboración en la realización de esta tesis. Al grupo de Ciencia de los materiales de FaMAF por haberme permitido utilizar el equipo en el cual se desarrollo parte de las mediciones de esta tesis. A toda la gente del GEAN por hacerme sentir parte del grupo. Y a mis amigos, por estar conmigo siempre que hizo falta.



# Caracterización de materiales inhomogéneos mediante microscopía electrónica de barrido y técnicas de rayos x

Víctor Martín Galván Josa

Grupo de espectroscopía atómica y nuclear (GEAN)  
FaMAF  
Córdoba, Argentina  
2011

## Resumen

Desde un punto de vista físico, decimos que un material es inhomogéneo cuando alguna de sus propiedades (composición química, estructura, propiedades eléctricas, etc.) varía de un punto a otro del mismo. Esta definición también depende de la escala con que se observe el material. En esta tesis se abordará el estudio de materiales inhomogéneos a escala micrométrica. La complejidad de los materiales inhomogéneos hace que no exista un procedimiento estándar para encarar su caracterización. Si bien existen materiales que no presentan similitudes en cuanto al tipo de inhomogeneidad, en algunos casos pueden tratarse con el mismo procedimiento.

Los materiales arqueológicos son un claro ejemplo de sistemas inhomogéneos a escala micrométrica y representan considerables desafíos para las técnicas de caracterización química y cristalina, ya que generalmente no se cuenta con suficiente información con respecto a su composición y proceso de producción. Por otro lado, las características de la superficie dependen mucho de su estado y lugar de conservación. Además presentan otro inconveniente que impide la aplicación de procedimientos estándares y es que, por tratarse de un patrimonio cultural, muchas veces las piezas son únicas y por lo tanto es imprescindible conservarlas inalteradas.

En esta tesis se propone una metodología para la caracterización mineralógica y química de materiales inhomogéneos arqueológicos (pigmentos, pinturas y cerámicas) de la Cultura Aguada y geológicos (plagioclasas volcánicas), cuya aplicación podrá hacerse extensiva a otros materiales. Por este motivo, además de mostrar los resultados relevantes desde el punto de vista arqueológico, se hace especial énfasis en las condiciones de aplicabilidad de las diferentes técnicas, y los principales problemas a resolver en casos similares.

La propuesta incluye la combinación de técnicas de rayos x (difracción

de rayos x, microanálisis con sonda de electrones e imágenes de rayos x) y de microscopía electrónica de barrido, con métodos de procesamiento de datos como refinamiento Rietveld, simulaciones Monte Carlo y tratamiento de imágenes mediante análisis multivariado, desde un enfoque interdisciplinario (físico, mineralógico y arqueométrico). Para sortear las dificultades antes mencionadas para las muestras estudiadas se desarrollaron procedimientos para cuantificaciones mediante SEM-EDS, procesamiento de imágenes de electrones retrodifundidos y mapas de rayos x.

La caracterización de pequeñas cantidades de muestra, como es el caso de pigmentos arqueológicos, se encaró combinando refinamiento Rietveld de los difractogramas para estimar la composición química a partir de las proporciones de las fases cristalinas presentes, con simulaciones Monte Carlo para estudiar los cambios de intensidad de los picos característicos del espectro de rayos x debidos a efectos de acumulación de carga superficial en ausencia de recubrimiento conductor. Se corrigieron estos efectos en los espectros medidos determinando la energía efectiva del haz incidente mediante el límite de Duane-Hunt.

En cuanto al procesamiento de imágenes BE, el análisis de la distribución radial de los electrones retrodispersados en función de la distancia a la interfase resultante de las simulaciones Monte Carlo permitió interpretar el efecto de exageración del contraste que suele verse en estas imágenes, y además, estudiar su dependencia con la energía del haz incidente y la diferencia en número atómico medio de las fases involucradas. En base a estos resultados se proponen criterios para determinar las condiciones de medición que optimizan la resolución de las señales detectadas. Por otro lado, se propuso un método para calibrar el contenido de anortita en imágenes de electrones retrodifundidos de una plagioclasa. Dicha calibración se basa en la cuantificación de mapas de rayos x adquiridos con detectores de alta tasa de conteo (SDD). Los resultados obtenidos representan un avance importante en la exactitud, confiabilidad y resolución para calibrar imágenes BE en función de la concentración de una fase.

Se adaptó el método de agrupamiento de características mean shift clustering (MSC) como una alternativa para realizar la clasificación de fases en imágenes multi espectrales, particularmente para XRM. Contrariamente a otras técnicas de análisis estadístico mutivariado, como análisis de factores o análisis de componentes principales, las técnicas de clustering asignan directamente una clase (fase) a cada píxel. La salida del proceso de clustering es una imagen segmentada, por lo cual, luego de aplicado el algoritmo no

es necesario realizar un procesamiento posterior para generar la imagen de distribución de fases. La metodología propuesta en esta tesis está basada en principios físicos que dan cuenta de los procesos inherentes a la adquisición de los XRM's tales como resolución, estadística de conteo, número de elementos mapeados, etc.





# Índice general

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. Introducción</b>  | <b>1</b>  |
| 1.1. Antecedentes sobre técnicas microanalíticas . . . . .                            | 3         |
| 1.2. Estructura de esta tesis . . . . .   | 5         |
| <b>2. Microanálisis con sonda de electrones (EPMA)</b>                                | <b>9</b>  |
| 2.1. Interacción de electrones con la materia . . . . .                               | 9         |
| 2.1.1. Volumen de interacción . . . . .   | 10        |
| 2.2. Generación de rayos x . . . . .  | 12        |
| 2.3. Análisis cuantitativo . . . . .  | 13        |
| 2.3.1. Correcciones basadas en la función distribución de ionizaciones . . . . .      | 14        |
| 2.4. Detectores de rayos x . . . . .  | 16        |
| <b>3. Formación de imágenes en un microscopio electrónico de barrido</b>              | <b>21</b> |
| 3.1. Introducción . . . . .   | 21        |
| 3.2. Digitalización de imágenes . . . . .   | 22        |
| 3.2.1. Imágenes de electrones secundarios . . . . .                                   | 23        |
| 3.2.2. Imágenes de electrones retrodifundidos . . . . .                               | 24        |
| 3.3. Métodos para prevenir efectos de carga en la superficie de la muestra . . . . .  | 26        |
| 3.4. Mapas de rayos x . . . . .   | 27        |
| 3.4.1. Efectos indeseados en XRM's . . . . .  | 30        |
| 3.5. Procesamiento básico de imágenes . . . . .                                       | 31        |
| <b>4. Clasificación de fases en muestras inhomogéneas utilizando mapas de rayos x</b> | <b>37</b> |
| 4.1. Análisis de componentes principales . . . . .                                    | 38        |
| 4.2. Análisis mediante métodos de clustering . . . . .                                | 40        |
| 4.3. Mean-Shift Clustering aplicado a XRM's . . . . .                                 | 43        |

|  |           |
|--|-----------|
| 4.3.1. Estimación de la función de densidad de datos y su gradiente . . . . .                      | 44        |
| <b>5. Métodos y equipamiento</b>   | <b>47</b> |
| 5.1. Refinamiento Rietveld de espectros DRX . . . . .  | 47        |
| 5.2. Simulaciones Monte Carlo . . . . .  | 49        |
| 5.2.1. Conceptos básicos . . . . .   | 50        |
| 5.2.2. El algoritmo de simulación PENELOPE . . . . .   | 52        |
| 5.3. Cuantificación con el software MULTI . . . . .  | 55        |
| 5.4. Implementación de MSC y PCA en Matlab . . . . .   | 55        |
| 5.5. Equipamiento . . . . .  | 56        |
| 5.5.1. Microscopía electrónica y Microanálisis . . . . .   | 56        |
| 5.5.2. Difracción de rayos x . . . . .   | 57        |
| <b>6. Aplicación de SEM-EDS y DRX a la caracterización de muestras arqueológicas</b>               | <b>59</b> |
| 6.1. Materiales . . . . .  | 60        |
| 6.2. Condiciones experimentales . . . . .  | 62        |
| 6.3. Resultados y discusión . . . . .  | 62        |
| 6.3.1. Pastas cerámicas . . . . .  | 62        |
| 6.3.2. Estudio de pinturas y tratamientos de superficie . . . . .                                  | 65        |
| 6.3.3. Imágenes SE y BE . . . . .  | 70        |
| 6.3.4. Espectros de rayos x característicos . . . . .  | 71        |
| 6.3.5. Procesamiento de imágenes BE aplicado a pinturas sobre cerámicas de estilo Ambato . . . . . | 74        |
| 6.4. Conclusiones . . . . .  | 77        |
| <b>7. Análisis por DRX y SEM-EDS en condiciones no convencionales</b>                              | <b>79</b> |
| 7.1. Introducción . . . . .  | 79        |
| 7.2. Muestras . . . . .  | 80        |
| 7.3. Análisis cualitativo de las muestras . . . . .  | 81        |
| 7.4. Cuantificación mineralógica mediante el método de Rietveld . . . . .                          | 84        |
| 7.5. Análisis SEM-EDS sin recubrimiento conductor . . . . .  | 88        |
| 7.5.1. Condiciones experimentales . . . . .  | 89        |
| 7.5.2. Simulaciones Monte Carlo . . . . .  | 90        |
| 7.5.3. Resultados y discusión . . . . .  | 91        |
| 7.6. Conclusiones . . . . .  | 95        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>8. Estudio de zonaciones en plagioclasas mediante imágenes BE, XRM's y simulaciones Monte Carlo</b> | <b>99</b>  |
| 8.1. Zonaciones en plagioclasas . . . . .  | 100        |
| 8.2. Materiales y métodos . . . . .  | 102        |
| 8.3. Resultados y discusión . . . . .  | 104        |
| 8.3.1. Simulaciones Monte Carlo . . . . .  | 104        |
| 8.3.2. Elaboración de mapas cuantitativos de An a partir de XRM's de Ca y Na . . . . .                 | 109        |
| 8.4. Calibración de imágenes BE utilizando XRM's . . . . .   | 111        |
| 8.5. Conclusiones . . . . .  | 114        |
| <b>9. Metodologías desarrolladas para el procesamiento de mapas de rayos x</b>                         | <b>117</b> |
| 9.1. Introducción . . . . .  | 117        |
| 9.2. Mapas analizados . . . . .  | 119        |
| 9.3. Resultados . . . . .  | 121        |
| 9.3.1. Comparación entre MSC y PCA . . . . .   | 124        |
| 9.3.2. Aplicación de PCA y MSC a la muestra A12 . . . . .  | 125        |
| 9.4. Conclusiones . . . . .  | 127        |
| <b>10. Conclusiones generales</b>  | <b>129</b> |
| <b>A. Culturas Aguada Ambato y Portezuelo</b>  | <b>131</b> |



# Lista de figuras

|  |    |
|--|----|
| 2.1. Interacción del haz de electrones con la muestra . . . . .  | 10 |
| 2.2. Simulación del volumen de interacción en una muestra de Pb,<br>verde PbL $\alpha$ , rojo PbM $\alpha$ . . . . .   | 11 |
| 2.3. Comportamiento de la función $\phi(\rho z)$ . . . . .   | 15 |
| 2.4. Esquema de un detector de Si(Li). . . . .   | 17 |
| 2.5. Esquema de un detector de SDD. . . . .  | 18 |
| 3.1. Estructura interna del SEM . . . . .  | 22 |
| 3.2. Espectro de energías para los electrones emitidos de la muestra   | 23 |
| 3.3. Comportamiento de $\eta$ en función de $Z$ . . . . .  | 24 |
| 3.4. Representación del incremento de contraste de la región $(u_1, u_2)$<br>a la $(v_1, v_2)$ . . . . .   | 32 |
| 3.5. Ejemplo de la imagen resultante luego de aplicar un filtro gau-<br>ssiano. Izquierda: original; derecha: procesada. . . . .   | 34 |
| 3.6. Ejemplo de la imagen resultante luego de aplicar un filtro para<br>realzar bordes. Izquierda: original; derecha: procesada. . . . .   | 35 |
| 4.1. XRM de una muestra metálica (izquierda) y espacio de ca-<br>racterísticas construido a partir de estos mapas (derecha). . . . .   | 41 |
| 4.2. La muestra es representada por una función de densidad de<br>datos estimada (izquierda), donde los picos corresponden a<br>regiones donde la conglomeración de datos en el espacio de<br>características es alta (derecha). . . . . | 43 |
| 4.3. Una iteración de Mean Shift. . . . .  | 45 |
| 4.4. Una iteración del algoritmo de Mean Shift clustering. . . . .   | 45 |
| 5.1. Esquema de la trayectoria de una partícula en un material<br>homogeneo. . . . .   | 51 |

|  |    |
|--|----|
| 5.2. Ejemplo de geometría cilíndrica, la cavidad (C) con paredes, con una fuente puntual fuera del eje $z$ . En este caso, la estructura del material tiene geometría cilíndrica alrededor del eje $z$ , pero las señales generadas dependen del ángulo azimutal. . . . .                              | 54 |
| 5.3. Portamuestra diseñado para el análisis de pigmentos con SEM-EDS. a) Base de soporte, b) camisa, c) contra molde, d) pistón, e) camisa de aluminio, f) émbolo. . . . .   | 57 |
| 6.1. Algunas de las muestras analizadas correspondientes al estilo Ambato. . . . .   | 61 |
| 6.2. Algunas de las muestras analizadas correspondientes al estilo Portezuelo. . . . .   | 61 |
| 6.3. Imágenes BEI y espectros de Aguada Portezuelo. Se observan texturas vítreas con abundantes canalículos y burbujas y nuevas fases formadas. Los espectros Sp. 16 y 17 corresponderían a hematita y gehlenita respectivamente. . . . .  | 63 |
| 6.4. Difractogramas de polvo de muestras totales sin orientar de tiestos de Portezuelo (A) y Ambato (B). Qz: Cuarzo, Mi: micas, Ge: gehlenita, Feld: feldespatos, Plag: plagioclasas, Alb: albita, Ilm: ilmenita, Hem: hematita; Di: diópsido; Tri: tridimita; Sp: espinela; Horn: hornblenda. . . . . | 65 |
| 6.5. Patrones de difracción de rayos x para las pinturas de Aguada Ambato. Qz, cuarzo; Mi, micas; Feld, feldespato; Anor, anortita; Alb, albita; Hat, hatchita; Angl, anglesita; Plum, plumalsita; Hem, hematita; Magn, magnetita; Holl, hollandita; Phyll, filosilicatos; Sp, espinela. . . . .       | 66 |
| 6.6. Patrones de difracción de pinturas de Aguada Portezuelo. Qz, cuarzo; Mi, micas; Ge, gehlenita; Cal, calcita; Feld, feldespatos; Plag, plagioclasa; Ana, analcima; Ilm, ilmenita; Hem, hematita; Sp, espinela; Tima, titanomagnetita; Holl, hollandita; Lith, lithiophorita . . . . .              | 69 |
| 6.7. comparación de imágenes SE y BE para el tiesto A11, Aguada Portezuelo. . . . .  | 70 |
| 6.8. Micrografías BE de la muestra B53 (Ambato). El tamaño de grano y la textura son muy diferentes en 1- rojizo (suave), 2- blanco (granular), y 3- El área negra. . . . .  | 71 |
| 6.9. Micrografías BE de los tiestos B7 y B53. . . . .  | 72 |

|  |    |
|--|----|
| 6.10. Imagen BE y mapa de rayos x de la sección transversal del tiesto Gui1 (izquierda), Aguada Portezuelo. La capa de pintura puede distinguirse de la pasta y se vuelve evidente en el mapa de Ca (derecha). . . . .   | 72 |
| 6.11. Imagen BE para del tiesto Aguada Ambato tricolor. W, blanco; B, negro; R, rojo; T, zona de transición. . . . .   | 73 |
| 6.12. Perfiles de electrones retrodifundidos para la muestra B53. . . . .  | 74 |
| 6.13. Aplicación de filtros de suavizados de diferentes tamaños en la muestra B7: a) imagen original, b) $3 \times 3$ , c) $4 \times 4$ y d) $5 \times 5$ . . . . .  | 75 |
| 6.14. B7 imagen suavizada (izquierda) e imagen obtenida luego de incrementar el contraste $((u_1, u_2) \rightarrow (v_1, v_2))$ . . . . .  | 76 |
| 6.15. Imagen BE sin procesar (izquierda) y optimizada (derecha) para la muestra B7. . . . .  | 76 |
| 6.16. Imagen BE sin procesar (izquierda) y optimizada (derecha) para la muestra B53. . . . .   | 77 |
| 7.1. Algunas de las muestras de pigmentos analizados. . . . .  | 80 |
| 7.2. Imágenes BE y espectros de rayos x correspondientes a los puntos indicados para la muestra W2. . . . .  | 81 |
| 7.3. Imágenes BE y espectros de rayos x correspondientes a los puntos indicados de la muestra R1. . . . .  | 82 |
| 7.4. Imagen BE de la muestra W3. . . . .   | 83 |
| 7.5. Imágenes BE y espectros EDS correspondientes a los puntos indicados correspondiente a la muestra W7. . . . .  | 83 |
| 7.6. Refinamiento Rietveld del espectro de XRD para la muestra W2. Las curvas de arriba son el espectro medido y el calculado respectivamente. La curva de abajo muestra la diferencia entre el patron observado y calculado . . . . .   | 84 |
| 7.7. Patrones de difracción correspondiente a los pigmentos blancos. Las fases identificadas también se muestran en la figura. Alb: albita; Ang: anglesita; Anor: anortita; Cer: aerusita; Gal: galena; Gyp: yeso; Hem: hematita; Lith: litargirio; Mic: mica; Ort: ortoclasa; Qz: cuarzo. . . . . | 86 |
| 7.8. Difractogramas corespondientes a pigmentos rojos. Alb: albita; Ang: anglesita; Cal: calcita; Cer: cerussita; Gal: galena; Gyp: yeso; Hem: hematita; Kaol: caolinita; Mic: mica; PF: feldespato potásico; Phy: filosilicatos; Qz: cuarzo; Tourm: turmalina. . . . .                            | 87 |

|  |     |
|--|-----|
| 7.9. Espectro de rayos x correspondientes a la muestra W2. Puede verse el fuerte solapamiento entre las líneas K del S y las M del Pb . . . . .  | 89  |
| 7.10. Determinación de la energía de incidencia efectiva a partir del límite de Duane-Hunt para el espectro correspondiente a la muestra R1. . . . .   | 91  |
| 7.11. Diferencias relativas (%) entre concentraciones obtenidas usando la energía nominal $E_o$ y la determinada con el límite de Duane-Hunt $E_o^*$ . . . . .   | 95  |
| 7.12. Diferencias relativas de intensidades de rayos x característicos para distintos valores de $E_o$ obtenidas a partir de simulaciones Monte Carlo para la muestra PM41. . . . .  | 96  |
| 7.13. Intensidades características obtenidas por simulaciones Monte Carlo, normalizadas a la obtenida para una densidad de 4 g/cm <sup>3</sup> . . . . .   | 97  |
| 8.1. Configuración utilizada para estudiar la resolución espacial de rayos x característicos de sodio y calcio, y el efecto de exageración de contraste de electrones retrodifundidos en las cercanías de una interfase que separa el material A (lado izquierdo) y material B (lado derecho) mediante simulaciones Monte Carlo. . . . .                     | 104 |
| 8.2. Distribución radial de la producción de electrones retrodispersados para una muestra de plagioclasa tipo Bytownita con An 60 % para incidencia de electrones de 5, 10 y 15 keV (izquierda). Resolución de la señal de electrones retrodifundidos como función de la energía de los electrones retrodifundidos para An 60 % y An 80 % (derecha). . . . . | 105 |
| 8.3. Intensidad de rayos x característicos de Na (arriba) y Ca (abajo) para una muestra constituida por An 60 % y An 100 % separadas por una interfase plana, para energías de incidencia de 5, 10 y 15 keV. . . . .   | 106 |
| 8.4. Variación del nivel de gris en un perfil correspondiente a una muestra de cuarzo con incrustación de rutilo, medido a una energía de incidencia a 15 keV. . . . .   | 107 |
| 8.5. Distribución de electrones retrodispersados para distintas distancias $x$ del punto de impacto del haz respecto a una interfase formada por Mg y Cu. La escala vertical de los tres primeros gráficos fue multiplicada por 7 para mejor visualización . . . . .   | 108 |



- 8.6. Perfiles de la fracción de electrones retrodispersados en función de la distancia relativa a la interfase para sistemas Mg|Cu, C|Pb irradiados con electrones de 20 keV y para 60 % An | 100 % An irradiada con electrones de 5, 10 y 15 keV. . . . . 109
- 8.7. Imágenes correspondientes al cristal 1. a) BEI de una zona completa del cristal. b) BEI de la zona donde se realiza la calibración. c) y d) corresponden a los XRM de Na y Ca, respectivamente, en la zona donde se realiza la calibración. . . 112
- 8.8. Imágenes correspondientes al cristal 2. a) BEI de una zona completa del cristal. b) y c) XRM correspondientes a Ca y Na, respectivamente, en la zona donde se realiza la calibración. 112
- 8.9. Curvas de calibración del porcentaje en peso de anortita en función del nivel de gris de la imagen para el cristal 1 (a) y el cristal 2 (b) . . . . . 113
- 8.10. Imágenes BE calibradas (derecha) y perfil cuantitativo obtenido mediante la calibración de anortita para el cristal 1. . . . 114
- 9.1. XRMs de una muestra de mica pulida. Los mapas individuales de rayos x o “mapas de puntos” muestran la distribución del correspondiente elemento en varios minerales en la muestra. . 119
- 9.2. Imagen óptica y XRMs para la muestra A12 (Aguada Portezuelo). . . . . 120
- 9.3. Combinación de las tres componentes más significativas obtenidas por PCA mostradas en una imagen RGB (parte superior derecha y gráficos de colocación de la componente 1 vs 2, 1 vs 3 y 2 vs 3 para la muestra mica. . . . . 122
- 9.4. Número de fases (clusters) detectados como función del valor elegido para el bandwidth y las desviaciones estándares promedios para los clusters. La línea horizontal indica 7 fases reales en la muestra. . . . . 123
- 9.5. Clusters (fases) obtenidos con MSC para la muestra de mica. . 123
- 9.6. Porcentaje obtenido para cada fase por MSC para el conjunto de mapas obtenido para la muestra de mica. Todos los clusters con porcentajes menores que el 0,5 % son descartados como fases. 124
- 9.7. Fases identificadas por MSC visualizadas en el gráfico de colocación obtenido por PCA (componente 1, 2 y 3). El color fue asignado de acuerdo al resultado de MSC mostrado en la figura 9.5. . . . . 125

|   |     |
|---|-----|
| 9.8. Comparación de MS y PCA para la muestra A12. . . . .                             | 126 |
| 9.9. Resultados para la muestra A12 de PCA (izquierda) y de MSC<br>(derecha). . . . . | 127 |
| A.1. Ejemplos de cerámica de estilo Ambato . . . . .                                  | 131 |
| A.2. Ejemplos de cerámica de estilo Portezuelo . . . . .                              | 132 |

# Lista de tablas

|  |     |
|--|-----|
| 3.1.   | 28  |
| 3.2. Calidad de los XRM's obtenidos como función de la tasa de conteo y el tiempo de medición.   | 29  |
| 6.1. Caracterización mineralógica a partir del método Rietveld de la pintura blanca, negra y de la pasta de la muestra B53.                                  | 67  |
| 7.1.   | 85  |
| 7.2. Concentraciones obtenidas para la muestra R1 usando la energía nominal(15 keV) y la determinada a través de el límite de Duane-Hunt (12,3 keV).         | 92  |
| 7.3. Concentraciones másicas obtenida para la muestra PM41 usando la energía nominal (15 keV) y la determinada a través del límite de Duane-Hunt (13,2 keV). | 93  |
| 7.4. Concentración elemental para los pigmentos rojos y blancos obtenidos con SEM-EDS.   | 94  |
| 8.1.   | 110 |
| 9.1. Porcentaje de relevancia para cada componente principal (CP) y los respectivos coeficientes obtenidos por PCA para la muestra de mica.                  | 121 |
| 9.2. Porcentaje de relevancia para cada componente principal (CP) y los respectivos coeficientes obtenidos por PCA para la muestra A12                       | 126 |



# Capítulo 1

## Introducción

El estudio de la interacción de la radiación con la materia está en continuo avance, no sólo por su interés básico intrínseco, sino también porque las posibles aplicaciones se extienden abarcando muchas áreas científicas y tecnológicas. En lo referente al análisis de materiales mediante microsonda de electrones, la mayoría de los desarrollos planteados encaran el problema de caracterizar materiales homogéneos a diferentes escalas [1], mientras que el análisis de muestras inhomogéneas no ha sido explorado en profundidad. Un avance sistemático en este sentido puede proporcionar herramientas sumamente útiles en la caracterización de materiales relacionados con diferentes áreas, tan diversas como geología, arqueología, restauración de obras de arte, metalurgia, microelectrónica, industria petroquímica, etc., es decir, que tendrá aplicaciones en estudios tanto de ciencias básicas como aplicadas.

Desde un punto de vista físico, decimos que un material es inhomogéneo cuando alguna de sus propiedades (composición química, estructura, propiedades eléctricas, etc.) varía de un punto a otro del mismo. Esta definición también depende de la escala en la que se observe el material. En esta tesis se abordará el estudio de materiales inhomogéneos a escala micrométrica. La complejidad de estos materiales inhomogéneos hace que no exista un procedimiento estándar para encarar su caracterización y en muchos casos, tampoco una metodología adecuada puesto que generalmente se estudia alguno de los aspectos o propiedades y no se los aborda en su conjunto.

Esta inhomogeneidad plantea problemáticas diversas para quienes deben obtener alguna información particular de estos materiales, especialmente en cuanto a su composición cristalina y química. Éste es el caso de muchos de los materiales a investigar en arqueología y geología, cuya caracterización brinda información muy significativa para estudios más abarcativos dentro de esas disciplinas.

La propuesta de esta tesis consiste en el desarrollo de metodologías más completas que atiendan a la complejidad de estos materiales mediante técnicas analíticas consideradas tradicionalmente como no destructivas (rayos x y microscopía electrónica de barrido) y métodos (de refinamiento, de simulaciones, de procesamiento de imágenes y estadísticos). Otro objetivo de esta investigación es discutir la aplicabilidad de las técnicas involucradas y reportar nuevos desarrollos.

Como punto de partida para el análisis y estudio micrométrico de materiales inhomogéneos se abordó el problema de caracterización de cerámicas, pinturas y pigmentos arqueológicos y de plagioclasas de origen volcánico para estudios geológicos combinando las técnicas de difracción de rayos x (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), de microanálisis con sonda de electrones (EPMA) e imágenes de rayos x (XRM). Para completar la información obtenida por estas técnicas se utilizaron los métodos de refinamiento Rietveld [2], de simulación Monte Carlo de la interacción de electrones y fotones con la materia [3], análisis de componentes principales [4] y Mean Shift Clustering [5,6] para el pos procesamiento de XRM. En este sentido, es fundamental la comprensión tanto los conceptos físicos involucrados en la interacción de la radiación con la materia, de las técnicas y métodos a aplicar, de los materiales y sus problemáticas. Podría entenderse este abordaje como una trama interdisciplinaria en la que cada desarrollo desde el punto de vista metodológico se complementa para lograr una resolución más abarcativa del problema en cuestión.

Los materiales arqueológicos y geológicos constituyen una variedad de materiales inhomogéneos tanto macroscópica como microscópicamente. En ellos se presentan todas las alternativas relacionadas con el desafío de la caracterización de materiales no homogéneos: fases microcristalinas que forman parte de pinturas y pigmentos o son producto de la reacción entre otras fases preexistentes debido a la cocción o procesos geológicos (alteración hidrotermal, diagénesis, metamorfismo), meteorización, pasajes entre minerales (transformaciones de un mineral a otro, etc.) que reflejan condiciones genéticas y evolución geológica de esa unidad litológica o de yacimientos minerales, zonaciones en minerales que puede informar sobre su origen y edad, etc.

Por otro lado, cuando se encara el estudio de materiales arqueológicos también se presentan algunos inconvenientes: muchas veces se trata de piezas únicas, se dispone de muy poca cantidad para realizar los análisis, y se debe procurar que sufran la menor perturbación posible. Además, sus superficies han sido gastadas por la exposición a los factores climáticos y el

soterramiento, sufriendo erosión y aquellas cerámicas con engobes y/o pinturas, también remoción parcial, por lo que el espesor de las capas de pintura no es uniforme, sus superficies suelen ser rugosas y no planas [7]. En el caso de pinturas, generalmente, la cantidad de material que se puede extraer es demasiado pequeña para realizar los análisis convencionales (por ejemplo difracción de rayos x).

La caracterización de materiales de interés geológico plantea distintas dificultades; en ocasiones, determinados minerales que ofrecen, a través de su composición química, información de las condiciones del magma en que cristalizaron o fisicoquímicas del ambiente en el que se formaron, presentan zonaciones o forman parte de soluciones sólidas en las que las diferencias composicionales son pequeñas y se producen en un rango submicrométrico. El problema de las zonaciones en cristales de plagioclasa ha sido abordado por varias técnicas. La microscopía óptica e interferencia de contraste Nomarski [8, 9] son muy utilizadas para la identificación y clasificación de politipos minerales, aunque no brindan información cuantitativa del contenido de minerales. La técnica de microscopía de interferencia láser ha sido usada en combinación con microanálisis con sonda de electrones para obtener perfiles cuantitativos de anortita [9, 10], aunque la resolución espacial de la primera no es muy buena. Las imágenes de electrones retrodifundidos (BE) son una alternativa interesante para el estudio de zonaciones en plagioclasas [9, 11, 12], ya que son muy sensibles a cambios en el número atómico medio. No obstante, como las imágenes BE no revelan información acerca de la composición, deben ser calibradas a los fines de poder interpretarlas en términos de variaciones composicionales de anortita.

Los estudios realizados teniendo en cuenta las dificultades mencionadas condujeron al desarrollo de procedimientos aplicables a estas y otros tipos de muestras inhomogéneas teniendo en cuenta las características inherentes a cada material.

## 1.1. Consideraciones generales y antecedentes sobre técnicas microanalíticas

La microscopia electrónica de barrido (SEM) como técnica microanalítica, en sus diversas modalidades, surge en forma experimental entre los años 1930 y 1940, en Alemania. Desde el primer instrumento comercial en 1965, se han realizado numerosos avances mejorando considerablemente tanto la

resolución (llegando los equipos actuales a resoluciones del orden del nm) como la detección de las diversas señales generadas como producto de la interacción de los electrones con los átomos de la muestra.

La difracción de rayos x en muestras en polvo (DRX) se puso de manifiesto primeramente en Alemania por P. Debye y P. Scherrer en 1916 y casi al mismo tiempo se desarrolló a través de los estudios de Hull en los Estados Unidos. El descubrimiento del fenómeno de la difracción en muestras cristalinas rápidamente se convirtió en una técnica experimental de extendido uso, debido principalmente a su amplio campo de aplicación. Actualmente esta técnica constituye una herramienta básica de trabajo en distintas disciplinas.

La popularidad de las técnicas mencionadas arriba radica no sólo en su carácter no destructivo (en el sentido que la muestra no se pierde al realizar el análisis) y costo relativamente bajo por análisis, sino también en otros dos aspectos: por un lado, la aplicación simultánea permite obtener tanto la composición mineralógica como química [13, 14] y, por otro lado, permiten analizar cantidades de muestras relativamente pequeñas.

Existen además, otras técnicas de caracterización elemental tales como espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (LA-ICP-MS) [15–18] y análisis por activación neutrónica (NAA), las cuales permiten hacer una caracterización química muy precisa en pequeñas cantidades de muestra (decenas de microgramos), con límites de concentración de pocas partes por billón (ppb=ng/g) [19–22]. Sin embargo, presentan la desventaja de ser muy costosas, además de que la instrumentación es de acceso limitado, como son los reactores nucleares de investigación para activación neutrónica [15, 18, 23]. Esas desventajas sumadas al hecho de ser destructivas dificultan su uso frecuente. La técnica de espectroscopía Mössbauer es comúnmente utilizada para determinar el estado de oxidación del hierro, siendo este un aspecto importante cuando se estudian pigmentos y pinturas en muestras arqueológicas [24] para determinar el origen del color. La fluorescencia de rayos x en todos sus modos, incluyendo reflexión total y la difracción de rayos x son técnicas comúnmente utilizadas para complementar los estudios por microscopía electrónica de barrido con sistema dispersivo en energías (SEM-EDS), y han sido muy utilizadas, aunque no con los cuidados suficientes, para el análisis de piezas arqueológicas [25–32].

Para el análisis de fases e identificación de compuestos, además de la técnica DRX, existen otras técnicas alternativas como la espectroscopía Raman, muy común en el área de química y física de la materia condensada. Esta técnica es muy útil a la hora de clasificar pinturas [33, 34] y presenta la



ventaja de que se pueden tomar espectros en regiones muy pequeñas de la muestra ( $< 1\mu\text{m}$  de diámetro), aunque en algunos casos pueden surgir problemas con la energía de la fuente de excitación [35], y no siempre es precisa para la determinación de minerales. La técnica de difracción de electrones retrodifundidos [36] brinda información de la estructura cristalina de las fases a escalas micrométricas y submicrométricas, pero presenta severas dificultades relacionadas a la preparación de las muestras.

Las técnicas analíticas como SEM, EPMA, DRX y fluorescencia de rayos x han sido aplicadas para el estudio de una gran variedad de materiales y han fomentado el trabajo interdisciplinario en diversas áreas del conocimiento, como ciencia de los materiales, biología, medicina, ciencia del medioambiente, arte y arqueología. Su carácter no destructivo, resulta especialmente interesante cuando se quieren caracterizar elementos artísticos y arqueológicos, pues de esta manera queda asegurada la integridad de las piezas a estudiar. Si bien las técnicas de rayos x han sido empleadas en numerosas oportunidades para el análisis de diversos materiales [27–30, 37, 38], todavía falta explorar y estudiar más a fondo su capacidad para el estudio de muestras inhomogéneas a escala micrométrica y submicrométrica.

## 1.2. Estructura de esta tesis

Uno de los objetivos de esta tesis es discutir la aplicabilidad de las técnicas involucradas, reportando nuevos desarrollos para contribuir a la caracterización mineralógica y química de materiales inhomogéneos. Cada capítulo de resultados presentados tendrá como eje el estudio de materiales considerados inhomogéneos a escala micrométrica con características particulares. En este sentido, además de las conclusiones relevantes al objeto de estudio, se hará especial énfasis en los procedimientos desarrollados para abordar la caracterización.

Antes de presentar los resultados propios es necesario dar algunas nociones tanto de las técnicas como de los métodos sobre los que se soporta esta tesis. En el capítulo 2 se darán algunos conceptos acerca de los fundamentos físicos de la interacción de la radiación con la materia, particularmente relacionados a la generación del espectro de emisión de rayos x.

El capítulo 3 se centra en la formación de imágenes en el SEM y en las características particulares de las señales detectadas, y algunos conceptos básicos de procesamiento de imágenes. En el capítulo 4 introduciremos algunos algoritmos más complejos de procesamiento de imágenes, utilizados en

esta tesis para el análisis de mapas de rayos x. Particularmente se explicará el método basado en análisis de componentes principales (PCA) y Mean Shift Clustering (MSC). El primer método ha sido utilizado previamente para el análisis de mapas de rayos x, mientras que esta tesis se propone aplicar el segundo método a la identificación y clasificación de fases a partir de estas imágenes.

El capítulo 5 se divide en dos partes: en la primera se explicarán los métodos estándares utilizados, como refinamiento Rietveld de difractogramas de polvos y simulación Monte Carlo; en la segunda parte mencionaremos los equipos donde se llevaron a cabo las mediciones para esta tesis y las condiciones experimentales generales.

En los capítulos 6 a 9 se mostrarán los resultados propios logrados en el marco de esta tesis. En el capítulo 6, se detallan las problemáticas que surgen a la hora de caracterizar muestras de cerámicas arqueológicas, como así también los avances metodológicos logrados en cuanto a la preparación de muestras y la elección de las condiciones experimentales cuando se estudian piezas de este tipo.

En el capítulo 7 se propone una metodología para la cuantificación a partir de espectros de emisión de rayos x inducidos por impacto de electrones para pequeñas cantidades de muestras sin recubrimiento conductor. La metodología propuesta es aplicada al estudio de pigmentos arqueológicos pertenecientes a la cultura Aguada, reportando por primera vez datos cuantitativos respecto de sus composiciones mineralógicas y químicas, ya que hasta el momento sólo se habían obtenido resultados cualitativos en esta área. [39–44].

En el capítulo 8 se propone una manera alternativa para la obtención de mapas del contenido de una fase a partir de la calibración de nivel de gris en una imagen BE mediante mapas cuantitativos de rayos x. Esta metodología se aplica al estudio de zonaciones en plagioclasas volcánicas. Con el método propuesto se logra discriminar zonas de composiciones muy similares, lo cual constituye un desafío importante para las técnicas microanalíticas [9, 45]. En este capítulo se presenta además un estudio detallado mediante simulaciones Monte Carlo de la resolución espacial de la señal de electrones retrodifundidos y de rayos x característicos. Este estudio permitió explicar un fenómeno de exageración de contraste en interfases, que suele aparecer en imágenes BE.

En el capítulo 9 se propone una herramienta para la identificación y cuantificación de fases utilizando XRM, adaptando la técnica de clasificación Mean Shift para el procesamiento de estos mapas. Se muestra allí la excelente

performance del método para el análisis de mapas de rayos x correspondientes a dos muestras de características muy diferentes, validando esta propuesta.



# Capítulo 2

## Microanálisis con sonda de electrones (EPMA)

### 2.1. Interacción de electrones con la materia

Cuando un haz de electrones interactúa con la muestra de estudio (figura 2.1), se producen señales que dan información sobre diferentes características de la muestra: composición química, topografía, etc. Los electrones incidentes desvían su trayectoria y arrancan electrones de la muestra debido a las colisiones con los átomos del material, las cuales pueden ser de tipo elásticas o inelásticas.

Las interacciones elásticas generalmente ocurren cuando el electrón se encuentra con un núcleo provocando una desviación respecto a su trayectoria original y sin pérdida apreciable de energía. La probabilidad de que un electrón del haz primario sea dispersado elásticamente aumenta con el número atómico medio de la zona irradiada. Este tipo de señal da origen a las imágenes de electrones retrodifundidos, las cuales serán tratadas en el capítulo siguiente.

En las interacciones inelásticas, el electrón pierde energía produciendo radiación de frenado, excitaciones atómicas, o ionizaciones. En este último caso, las ionizaciones pueden continuar con la emisión de rayos x característicos, los cuales dan información sobre la composición de la muestra irradiada. Los electrones arrancados del material con baja energía ( $<50$  eV) dan origen a la señal de electrones secundarios, la cual depende fuertemente de la inclinación de la muestra respecto al haz incidente y en menor grado del número atómico medio de la zona irradiada. Estas características de los electrones secundarios son aprovechados para formar imágenes topográficas.

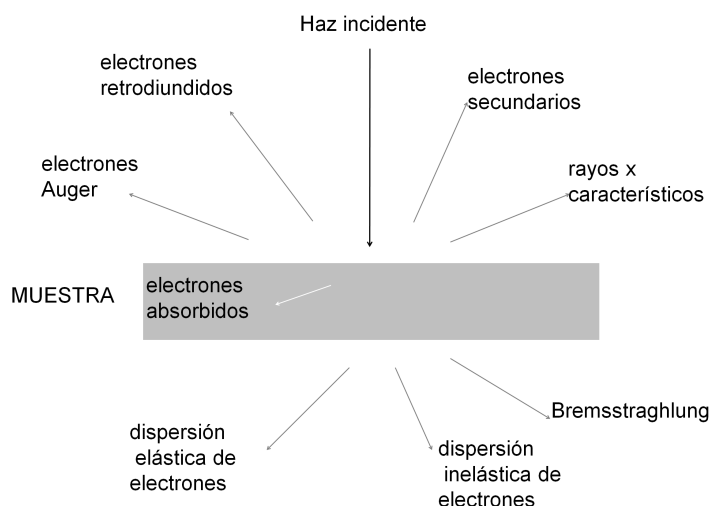


Figura 2.1: Interacción del haz de electrones con la muestra

### 2.1.1. Volumen de interacción

Los efectos combinados de las dispersiones elásticas e inelásticas limitan la penetración del haz incidente. Como resultado, existe una región finita donde los electrones interactúan, depositando su energía y produciendo señales secundarias. Esta región es conocida como “volumen de interacción”.

Caracterizar la forma y tamaño del volumen de interacción en función de la composición de la muestra y las condiciones experimentales (como la energía del haz incidente o ángulo de incidencia) es importante para entender e interpretar los resultados del microanálisis cuantitativo y para determinar la resolución espacial de cada señal. Si bien la sección transversal del haz de electrones que impacta en la muestra puede ser de algunos pocos  $\text{nm}^2$ , el volumen de interacción de los electrones puede llegar a ser de varios  $\mu\text{m}^3$ . En la figura 2.2 se muestran, a modo de ejemplo, los volúmenes de interacción obtenidos mediante simulaciones Monte Carlo para una muestra de Pb a diferentes energías de incidencia. Puede verse además el volumen del que provienen las señales de rayos x característicos para transiciones  $\text{PbL}\alpha$  y  $\text{PbM}\alpha$  [1].

Las simulaciones Monte Carlo constituyen un método directo para estimar el volumen de interacción para diferentes condiciones experimentales (ver figura 2.2). En estas simulaciones, los efectos de las dispersiones elásticas e inelásticas deben ser calculados con modelos apropiados para obtener ángulos de dispersión, distancia entre choques y pérdidas de energía por unidad de camino. Con estos parámetros se pueden simular las trayectorias de

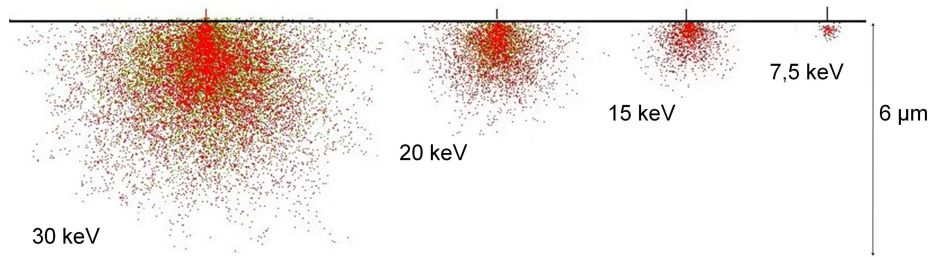


Figura 2.2: Simulación del volumen de interacción en una muestra de Pb, verde PbL $\alpha$ , rojo PbM $\alpha$

los electrones desde que ingresan a la muestra hasta que depositan la mayor parte de su energía o abandonan el material [46].

Otra alternativa menos precisa para tener una idea del volumen de interacción es usar el concepto de “rango” de los electrones, el cual básicamente representa la profundidad máxima atravesada dentro del sólido. Si bien la naturaleza compleja del volumen de interacción ha llevado a numerosas definiciones del rango, las dos expresiones más utilizadas son: las de Bethe [47] y el de Kanaya-Okayama [48].

Para determinar el rango de Bethe es necesario estimar el camino medio recorrido por los electrones. Para ello se usa la aproximación de que los electrones pierden energía de manera continua en su trayectoria dentro del material. Esta aproximación expresa la cantidad de energía depositada por unidad de longitud másica en una muestra con número atómico  $Z$  y densidad  $\rho$  como:

$$\frac{dE}{ds} = -\frac{4\pi e^4 \rho N_A}{mv^2 A} B(\nu, Z) \quad (2.1)$$

donde  $dE/ds$  representa la pérdida de energía por unidad de camino,  $e$  es la carga del electrón,  $N_A$  es el número de Avogadro,  $1/2mv^2$  la energía cinética del electrón,  $A$  el peso atómico expresado en gr/mol y  $B(\nu, Z)$  es el llamado número de frenado y se expresa como:

$$B(\nu, Z) = Z \ln \left( \frac{Kmv^2}{J} \right) - \ln \left[ 1 - \left( \frac{v}{c} \right)^2 \right] - \left( \frac{v}{c} \right)^2 \quad (2.2)$$

siendo  $K$  una constante, que en la fórmula original de Bethe toma el valor 2, y se aplica a iones pesados, mientras que para electrones toma el valor de  $\sqrt{e/2}$  [49] y  $J$  es el potencial medio de ionización que representa la energía media perdida por interacción inelástica. Luego el camino recorrido por los

electrones ( $d$ ) puede calcularse de la siguiente manera:

$$d = \int_{E_0}^{E=0} \frac{1}{dE/ds} dE \quad (2.3)$$

Reemplazando  $dE/ds$  por la expresión 2.1 y resolviendo la integral se obtiene el rango de Bethe.

En el rango de Kanaya-Okayama se consideran los efectos combinados de la dispersión elástica e inelástica [48], derivando una expresión que se aproxima a las dimensiones de profundidad del volumen de interacción:

$$R_{KO}(\mu m) = \frac{0,0276AE_0^{1,67}}{Z^{0,89}\rho} \quad (2.4)$$

donde:  $A$  está expresado en g/mol,  $E_0$  en keV y  $\rho$  en g/cm<sup>3</sup>. El rango  $R_{KO}$  corresponde al radio de un círculo centrado en el punto de impacto del haz en la superficie de la muestra cuya semicircunferencia encierra al volumen de interacción.

Las dos definiciones antes mencionadas y todas las expresiones existentes no dan cuenta de la distribución radial de la producción de las diversas señales respecto del punto donde incide el haz. Esto se debe a la fuerte dependencia con la composición del material irradiado. En este sentido las simulaciones Monte Carlo resultan de mucha utilidad como se mostrará en los siguientes capítulos.

## 2.2. Generación de rayos x

En las interacciones inelásticas los electrones pueden producir rayos x por dos procesos diferentes: uno de ellos consiste en la interacción con el campo coulombiano del núcleo dando lugar a la radiación de frenado o Bremsstrahlung. El otro mecanismo consiste en la ionización de electrones en las capas internas del átomo con el consiguiente decaimiento radiativo, dando lugar a las líneas de emisión o rayos x característicos.

Los fotones emitidos por radiación de frenado pueden tener energía en el rango desde cero hasta la energía de incidencia  $E_0$ , constituyendo la parte continua del espectro de rayos x. Para el caso de una muestra semi-infinita, una expresión cualitativa, desarrollada por Kramers, que muestra la dependencia con la energía del número de fotones del continuo  $I_c$  generado en la



muestra es:

$$I_c(E) = \frac{\kappa Z(E_0 - E)}{E} \quad (2.5)$$

donde  $\kappa$  es una constante,  $Z$  el número atómico medio de la muestra y  $E$  la energía de los fotones de Bremsstrahlung. Esta expresión diverge para energías cercanas a cero, aunque la intensidad observada tiende a cero en esa región de energías. Esto se debe a que los fotones de baja energía son fuertemente absorbidos en la muestra y en el sistema de detección.

Cuando un electrón incidente produce una ionización en una capa atómica interna, el átomo involucrado queda en un estado excitado. La relajación puede producirse por vías radiativas o no radiativas. En los procesos no radiativos un electrón de una capa más externa decae para llenar la vacancia y en el proceso se emite un electrón, este mecanismo se conoce como efecto Auger. Cuando la vacancia se llena por un electrón acompañado con la emisión de un fotón corresponde a la relajación radiativa, y la energía de ese fotón es igual a la diferencia energética de los niveles involucrados en la transición. No todas las transiciones electrónicas entre capas son posibles, las permitidas obedecen a las denominadas reglas de selección:  $\Delta n \geq 0$ ,  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta j = 0, \pm 1$ .

Los rayos x emitidos por cada átomo tienen energías bien definidas, de manera que su detección permite la identificación de los átomos presentes. En el caso de que la vacancia sea creada en la capa K se emite un rayo x  $K\alpha$  si un electrón decae desde la capa L hacia la vacancia y se emite un rayo x  $K\beta$  si el decaimiento ocurre desde la capa M o N.

Como consecuencia de todos los procesos que involucran emisión de rayos x, el espectro observado de rayos x tiene dos componentes: una característica (que identifica a los elementos presentes) y otra continua responsable de la existencia de un fondo para todas las energías.

## 2.3. Análisis cuantitativo

El primer paso en el análisis de una muestra desconocida es la identificación de los elementos presentes (análisis cualitativo). Como observación general, se puede decir que los constituyentes mayoritarios pueden ser identificados con un alto grado de confianza, pero los minoritarios y trazas requieren de una cuidadosa atención, pues se pueden cometer errores importantes debido a problemas de solapamiento de picos en el espectro, y picos espurios que aparecen como resultado del proceso de detección.

Otro punto importante es la sustracción del espectro continuo, ya que un

mal ajuste del fondo afectará a todas las intensidades calculadas, especialmente para elementos minoritarios.

En los métodos convencionales de cuantificación la intensidad característica  $I_i$  emitida por el elemento  $i$  de la muestra se compara con intensidad correspondiente  $I_i^o$  emitida por un estándar en el cual la concentración es  $C_i^o$ . En primera aproximación, el cociente de intensidades  $I_i/I_i^o$  puede tomarse como similar al cociente de concentraciones en la muestra y el estándar para el elemento considerado:

$$\frac{I_i}{I_i^o} \approx \frac{C_i}{C_i^o} \quad (2.6)$$

La comparación con un estándar permite cancelar factores geométricos (eficiencia y ángulo sólido subtendido por el detector) y parámetros físicos (secciones eficaces, producción de fluorescencia, probabilidades de transición, etc) que son muy difíciles de determinar [47]. La relación anterior es una aproximación gruesa y no tiene validez en general. Para relacionar correctamente la composición de la muestra con la del estándar a la expresión 2.6 deben incorporarse correcciones por efectos de matriz [1,47] que den cuenta de efectos de generación, dispersión, absorción, y reforzamientos por fluorescencia secundaria.

La magnitud de estas correcciones depende fuertemente de las condiciones experimentales, principalmente de la energía del haz incidente, del ángulo de salida de la radiación respecto a la superficie de la muestra (take-off) y de las diferencias entre la composición de la muestra y el estándar. Eligiendo adecuadamente las condiciones experimentales, en algunos casos es posible compensar estos efectos, haciendo que las correcciones sean cercanas a la unidad.

Básicamente existen dos métodos para modelar y calcular las correcciones por efectos de matriz: Las formulaciones *ZAF* y los métodos basados en la función distribución de ionzaciones  $\phi(\rho z)$ , que depende de la profundidad másica  $\rho z$ . En la sección siguiente se darán las características generales de los métodos basados en  $\phi(\rho z)$ , que fueron utilizados para realizar las cuantificaciones presentadas en esta tesis.

### **2.3.1. Correcciones basadas en la función distribución de ionzaciones**

Para una muestra de densidad másica  $\rho$ , es útil estudiar la distribución de producción de rayos x característicos  $\phi(\rho z)$ , donde  $z$  es la profundidad

lineal medida a partir de la superficie. Esta función está definida como el número de fotones característicos producidos por electrón incidente en una capa delgada a la profundidad  $\rho z$ , normalizada con respecto al número de fotones del mismo tipo originados en una capa aislada de idéntica composición y espesor. En virtud de esta normalización es equivalente referirse a  $\phi(\rho z)$  como “distribución de ionizaciones” ya que los decaimientos fluorescentes son prácticamente isotrópicos. La función  $\phi(\rho z)$  tiene el aspecto de la figura 2.3

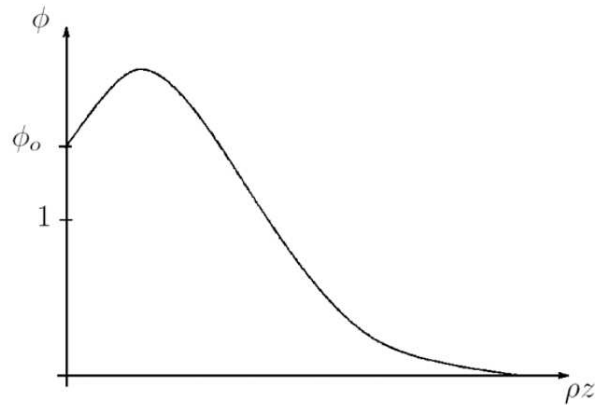


Figura 2.3: Comportamiento de la función  $\phi(\rho z)$

Los rasgos esenciales de esta curva pueden interpretarse en términos de la dispersión del haz incidente:

- En la capa superficial, la intensidad generada por los electrones incidentes resulta igual a la generada en la capa aislada, pero es además reforzada por los electrones retrodifundidos que viajan hacia afuera de la muestra con energía suficiente para producir ionizaciones, de manera que la ionización superficial es mayor que 1.
- El crecimiento inicial de la curva se debe al aumento progresivo de la dispersión de los electrones que penetran en la muestra; la deflexión angular hace que recorran mayor longitud en cada capa elemental  $d(\rho z)$  aumentando la probabilidad de ionizar los átomos un poco más alejados de la superficie. Por otra parte, la sección eficaz de ionización alcanza su valor máximo cuando la energía de los electrones ha disminuido hasta aproximadamente el doble de la energía de excitación de la capa de interés, contribuyendo a elevar la producción de radiación cuando el electrón comienza a perder energía durante los primeros pasos dentro del material.

- Una vez alcanzada la isotropización del haz, la intensidad generada decae a medida que se absorben los electrones.
- Cuando aumenta la energía de incidencia  $E_0$ , la forma de  $\phi(\rho z)$  se conserva, pero las curvas se expanden a lo largo del eje  $z$  debido al aumento en el rango de los electrones.

Es posible escribir la razón de intensidades entre la muestra y el estándar ( $K_i$ ) para el elemento  $i$  en términos de la función distribución de ionizaciones:

$$K_i \equiv \frac{C_i \int_{E_0}^{E=\infty} \phi(\rho z) e^{-\chi_i \rho z} d(\rho z)}{C_i^0 \int_{E_0}^{E=\infty} \phi^0(\rho z) e^{-\chi_i^0 \rho z} d(\rho z)} \quad (2.7)$$

donde  $C_i$  y  $C_i^0$  son las concentraciones del elemento  $i$  en la muestra y el estándar respectivamente,  $\chi_i$  se define como:

$$\chi_i = \mu_M(E_i) \operatorname{cosec}(\psi) \quad (2.8)$$

siendo  $\mu_M(E_i)$  el coeficiente de absorción másico de la muestra a la energía característica  $E_i$ , y  $\psi$  el ángulo de take-off. El segundo factor del miembro derecho de la ecuación 2.7 tiene en cuenta las correcciones por número atómico, por dispersión y por absorción ( $ZA$ ). La corrección por fluorescencia es una expresión más compleja que tiene en cuenta el reforzamiento por fluorescencia  $F$  debido a fotones del continuo y a fotones característicos con energía suficiente para ionizar al elemento considerado. Generalmente la contribución a la fluorescencia del continuo es despreciable, mientras que el aporte de la radiación característica es importante cuando existen fotones característicos de algún elemento mayoritario cuya energía es levemente mayor al borde de ionización del elemento considerado. Algunos modelos para la corrección  $F$  pueden encontrarse en [47, 50].

## 2.4. Detectores de rayos x

Existen dos tipos de sistemas de detección de rayos x: dispersivos en energía (EDS) y dispersivos en longitudes de onda (WDS). Debido a que todos los espectros de rayos x procesados en esta tesis fueron adquiridos con espectrómetros EDS, solo se describirá este tipo de espectrómetro.

En los detectores de estado sólido, el medio de detección de rayos x es un semiconductor (de silicio o germanio), en el cual la banda de valencia está normalmente llena. La energía de separación entre la banda de valencia

y la de conducción (gap) es de 1,1 eV para Si y 0,7 eV para Ge. A temperatura ambiente muy pocos electrones tienen suficiente energía térmica para saltar este gap: la conductividad es entonces, normalmente lenta. Cuando un fotón es absorbido genera electrones Auger y fotoelectrones, los cuales disipan su energía parcialmente excitando electrones hacia la banda de conducción. La llegada de cada fotón genera un pulso de corriente causado por los electrones en la banda de conducción y los huecos en la de valencia, los cuales se mueven en direcciones opuestas bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado.

La energía media necesaria para crear un par electrón-hueco es 3,8 eV para Si (2,9 eV para Ge). El tamaño del pulso resultante depende del número de pares generados que está dado por la energía del fotón dividido por la energía media. Por ejemplo, un fotón  $AlK\alpha$  produce en promedio 391 pares electrón-hueco en un detector de Si. Aún el cristal más puro de silicio contiene un nivel de impurezas que introduce efectos indeseados. Esos efectos son contrarrestados introduciendo litio en un proceso conocido como “drift” o dopado (de allí el nombre de Si(Li) o detector de Si dopado con Li). Los cristales de Ge son en general altamente puros y no requieren la adición de litio. La superficie frontal del detector se cubre con capa de oro o aluminio que sirve de contacto. Los rayos x que llegan al detector deben atravesar una ventana que permite mantener el vacío dentro del mismo (ver figura 2.4). Esta ventana puede ser de polímero ultradelgada (de cientos de nm de espesor) o de berilio (de decenas de micrones). La ventana limita la energía mínima de los fotones que pueden arribar al cristal.

El detector que se describió arriba comenzó a desarrollarse en el año 1968 por Fitzgerald et al. [51] y es el detector EDS que más se ha utilizado en la mayoría de los equipos. Actualmente, los nuevos incorporan otro tipo de detector EDS para aplicaciones que requieren altas tasas de conteo, que

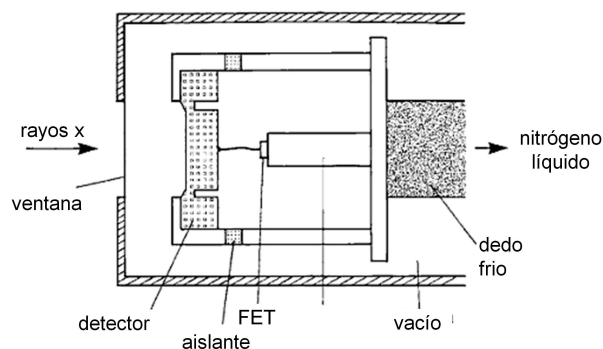


Figura 2.4: Esquema de un detector de Si(Li).

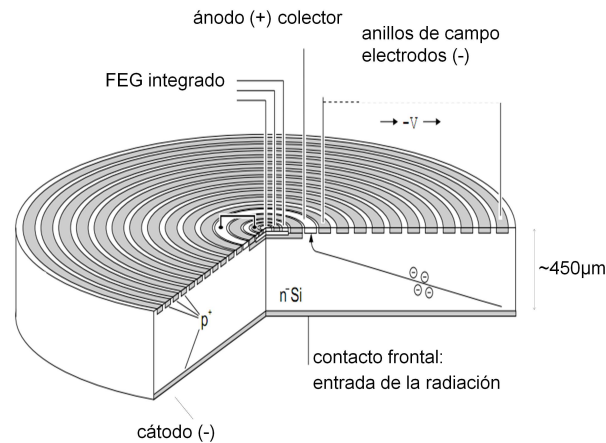


Figura 2.5: Esquema de un detector de SDD.

comenzó a desarrollarse en el año 1983 por Gatti y Rehak [52]. Este detector, denominado SDD (silicon drift detector) se basa en el mismo principio físico que el que se mencionó anteriormente, pero tiene otro diseño y otras ventajas asociadas. En este caso no se dopa con litio (la denominación drift en este caso hace referencia al movimiento de los portadores de carga en el cristal). El SDD consiste de un cilindro de silicio tipo *n*, con propiedades diferentes en sus caras frontales: la superficie donde los fotones de rayos x ingresan al detector es una juntura tipo *p-n* homogénea y el lado opuesto consiste de una estructura de anillos circulares concéntricos dopados para formar un semiconductor tipo *p* (ver figura 2.5).

Aplicando un voltaje negativo en la cara del lado homogéneo (donde entra la radiación) y un voltaje negativo en los anillos creciente del centro hacia afuera del cilindro, se crea un potencial dentro del detector de manera tal que los electrones generados por la absorción de la radiación son conducidos hacia el pequeño ánodo colector localizado en el centro del dispositivo. Las principales ventajas son su capacidad de operar a tasas de conteo por encima de  $10^5$  cuentas por segundo y el hecho de que requiere de un enfriamiento moderado, que se obtiene termoelectricamente, lo cual elimina la necesidad de usar nitrógeno líquido.

El número de pares electrón-hueco generado por un fotón incidente está sujeto a ciertas fluctuaciones estadísticas, esto hace que los fotones de determinada energía produzcan pulsos de alturas variables respondiendo a una distribución gaussiana. El ancho asociado a un pico está dado por:

$$\Delta E^2 = k E + \Delta E_n^2$$

donde la constante  $k$  es aproximadamente 2,53 eV para Si [53]. El primer término se debe a la estadística y el segundo representa el efecto del ruido electrónico en el detector y en el preamplificador. Este último término varía para los diferentes detectores, y además tiene una dependencia creciente con la tasa de conteo. La resolución convencional, definida con el FWHM para la línea  $\text{MnK}\alpha$  es de 128 eV para un detector de Si a bajas tasas de conteo.





# Capítulo 3

## Formación de imágenes en un microscopio electrónico de barrido

### 3.1. Introducción

En un microscopio electrónico de barrido (scanning electron microscope, SEM) se obtienen imágenes de una muestra generadas a partir de las distintas señales que ocurren debido a interacciones entre los electrones del haz incidente y los átomos del material irradiado. Las señales más importantes corresponden a la emisión de electrones secundarios, de electrones retrodispersados y de rayos x. Básicamente, para la formación de una imagen, el haz incidente recorre la superficie de la muestra deteniéndose cierto tiempo en cada píxel de la misma para coleccionar sincronizadamente la señal en cada punto.

El SEM se compone de varios elementos básicos: un cañón emisor de electrones, lentes magnéticas que dirigen y focalizan el haz de electrones sobre la muestra, bobinas de barrido, portamuestras móvil y con giro universal, sistemas de obtención y análisis de la imagen (ver figura 3.1). Para analizar una muestra en el SEM se requieren generalmente condiciones de alto vacío ( $10^{-7}$  Torr) en el interior de la cámara. Actualmente existen microscopios electrónicos que no requieren operar en alto vacío ni de preparación especial de la muestra, denominados microscopios electrónicos ambientales. Por lo general, este tipo de microscopio tiene menor resolución que los de alto vacío. Una descripción más en detalle del SEM puede encontrarse en [54].

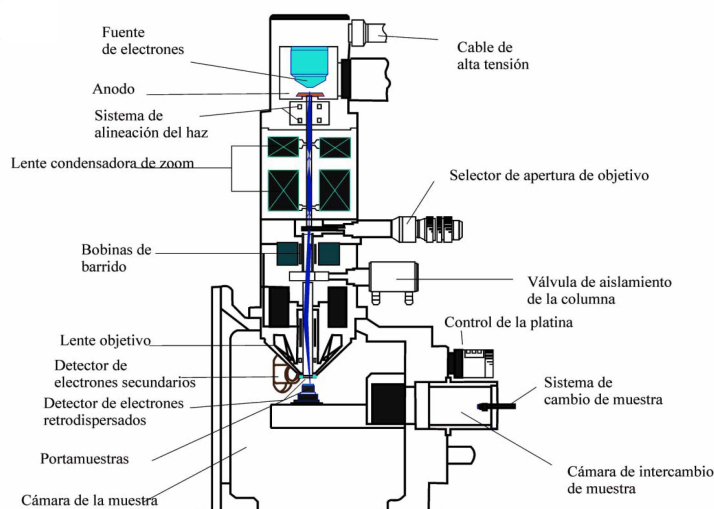


Figura 3.1: Estructura interna del SEM

## 3.2. Digitalización de imágenes

Una imagen digital puede pensarse como una función  $I(x, y)$  en la que han sido discretizadas tanto sus coordenadas espaciales como su intensidad. Esta imagen puede ser representada por una matriz cuyos índices de fila y columna identifican un punto en la imagen (píxel) y el elemento de matriz es el nivel de gris en ese punto. Para crear una imagen digital, el conjunto  $x$ - $y$  de localizaciones barridas se hace corresponder a un arreglo matricial. Cada posición de barrido es generada como una dirección digital y convertida en un voltaje por un circuito analógico-digital. El número de posiciones discretas se especifica como la resolución digital, por ejemplo,  $512 \times 512$ ,  $1024 \times 1024$ , etc. Cuando el haz ha sido posicionado sobre la muestra, la intensidad de la señal analógica es medida por el detector. Luego de que la señal es amplificada se ajusta para que el rango de la señal cubra la región de aceptación de entrada del conversor analógico digital. Típicamente la intensidad es digitalizada en un mínimo de 8 bits, lo cual da  $2^8 = 256$  niveles discretos.

El píxel de la imagen relacionado con el píxel de la muestra por la acción del barrido y la magnificación  $M$  es crítico para interpretar las imágenes de SEM. El píxel de la imagen corresponde al tamaño del área más pequeña sobre la muestra (píxel de la muestra) desde la cual se transfiere información al detector. Usualmente, el píxel de la imagen se considera como un cuadrado, descrito por una medida lineal de longitud del lado. La magnificación  $M$  está definida por el cociente de la longitud de un píxel en la imagen y la

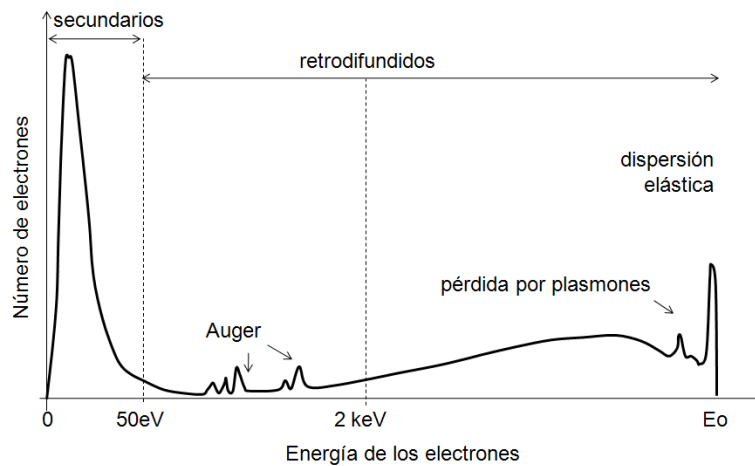


Figura 3.2: Espectro de energías para los electrones emitidos de la muestra correspondiente longitud en la muestra.

### 3.2.1. Imágenes de electrones secundarios

El espectro en energías de los electrones que salen de la muestra tiene el aspecto de la figura 3.2. Como no es posible identificar los electrones secundarios de los retrodifundidos, es usual definir como electrones secundarios aquéllos que poseen energías menores que 50 eV. Las imágenes de electrones secundarios son muy utilizadas en un SEM ya que contienen información sobre la topografía de la muestra. Un cambio de inclinación de la superficie de una muestra con respecto al haz incidente, aun de pocos grados, produce una variación apreciable en el número de electrones secundarios. Así, un borde agudo o una protuberancia sobre la superficie genera un gran número de electrones secundarios. Las hendiduras o depresiones producen menos electrones detectables. Si la muestra es rugosa, cada zona producirá un número de electrones secundarios diferente dependiendo de la inclinación de cada sector; en la imagen se apreciarán zonas más iluminadas (que producen muchos electrones secundarios), otras zonas de sombra (donde se producen pocos electrones secundarios). Es precisamente esta asociación de zonas iluminadas y oscuras lo que da una sensación de relieve en este tipo de imagen, además de la gran profundidad de foco. Por estos motivos, los electrones secundarios son ideales para estudios morfológicos, alcanzando resoluciones del orden de 1 nm en los equipos más modernos.

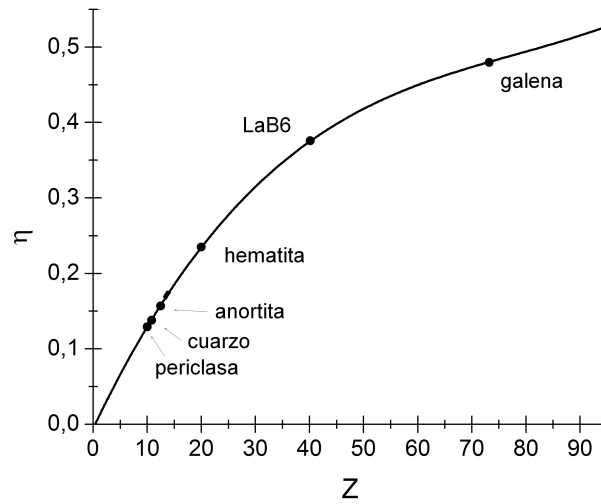


Figura 3.3: Comportamiento de  $\eta$  en función de  $Z$ .

### 3.2.2. Imágenes de electrones retrodifundidos

Los electrones retrodifundidos son aquellos electrones del haz incidente que son reflejados por la muestra tras sufrir pocas interacciones elásticas e inelásticas, por lo cual pueden tener energía comparable a la del haz primario. Los detectores de estos electrones deben subtender un ángulo sólido respecto a la muestra lo más grande posible, ya que los electrones energéticos no pueden ser deflectados por campos electrostáticos débiles.

**Contraste por número atómico:** El coeficiente  $\eta$  representa la fracción de los electrones del haz incidente que son retrodifundidos. Tiene una dependencia creciente con el número atómico  $Z$  [55], como se muestra en la línea continua de la figura 3.3. En el caso de materiales multicomponentes, el coeficiente de electrones retrodispersados  $\bar{\eta}$  puede calcularse como el promedio de los  $\eta$  de los elementos constituyentes pesado por las concentraciones másicas correspondientes [56]:

$$\bar{\eta} = \sum_{k=1}^n C_i \eta_i, \quad (3.1)$$

donde  $C_i$  es la concentración en peso de cada elemento en el compuesto,  $\eta_i$  es el coeficiente de electrones retrodifundidos para el elemento  $i$  y  $n$  el número de elementos presentes. A modo de ejemplo, en la figura 3.3 se muestran los

valores de  $\bar{\eta}$  para algunos minerales.

Cuanto más alto sea el número atómico medio de la zona irradiada de la muestra, mayor será el número de electrones retrodifundidos y por consiguiente, el tono de gris de la zona asociada en la imagen de electrones retrodifundidos (imagen BE) será mas claro. Si la muestra es perfectamente plana y pulida, el contraste  $\delta$  entre dos fases  $A$  y  $B$  en una imagen BE está dado por:

$$\delta = \frac{|\bar{\eta}_A - \bar{\eta}_B|}{\bar{\eta}_A + \bar{\eta}_B} \quad (3.2)$$

De acuerdo a los valores de  $\bar{\eta}$  mostrados en la figura 3.3, puede verse que para minerales, en general, los contrastes son típicamente menores que el 15 %. Para observar contraste por número atómico es importante además eliminar el contraste debido a otras fuentes como la topografía. Para algunas muestras particulares, aun satisfaciendo la condición de superficie pulida, pueden aparecer en las imágenes BE contrastes conocidos como channelling de electrones [57] o contraste de tipo magnético [58].

**Análisis cuantitativo de imágenes BE:** hay dos métodos muy utilizados para la cuantificación directa de las fases en una imagen BE. Ambos métodos se basan en la manipulación del histograma de niveles de grises. El método más implementado en los software incorporados a los equipos consiste en la segmentación de la imagen a partir del histograma. La segmentación implica asignar un rótulo a cada píxel de la imagen, de modo que los píxeles que compartan el mismo rótulo tendrán ciertas características similares. En este caso puede asignarse un mismo color a todos los píxeles que tengan nivel de gris dentro de un intervalo. La elección de los intervalos de niveles de grises dependen fuertemente del criterio del usuario, y funcionan bien cuando no hay solapamientos de picos en el histograma, es decir, los niveles de gris característicos de cada fase son fácilmente distinguibles entre ellos. Esto se da cuando las fases tienen números atómicos suficientemente separados como para que el contraste sea apreciable. El método mencionado tiene la desventaja de que la selección de umbrales depende del criterio de cada usuario; además hay casos en los que no se puede aplicar, tales como soluciones sólidas, materiales no estequiométricos, etc.

Otro método más sofisticado basado en el uso del histograma fue desarrollado por Borges Da Costa et al. [59], y consiste en interpretar el histograma total de la imagen BE como una combinación lineal de los histogramas de

cada una de las fases que componen la muestra. Los coeficientes de la combinación lineal son las fracciones de área de cada fase. Este método funciona mejor que el anterior cuando hay solapamiento de picos en el histograma.

Cuando se analizan soluciones sólidas ninguno de los dos métodos anteriores se aplican satisfactoriamente. En algunos casos es posible realizar una calibración del contenido de una fase en función del nivel de gris de la imagen BE. Esto fue realizado como parte de esta tesis para una muestra de plagioclasa volcánica (capítulo 7).

### 3.3. Métodos para prevenir efectos de carga en la superficie de la muestra

En SEM y en EPMA es usual realizar un recubrimiento conductor de algunos nm de espesor en la superficie de muestras no conductoras para evitar daños por calentamiento y efectos indeseados en la imagen y en el espectro de rayos x. Si este recubrimiento no es bueno o no existe, las zonas salientes de la superficie de la muestra se verán saturadas en las imágenes. Otro efecto que puede ocurrir es una deflexión del haz incidente debido al exceso de electrones en la superficie de una muestra sin metalizar; el resultado en la imagen se observa como un corrimiento o deriva de la muestra. Por otro lado, el potencial repulsivo debido al exceso de electrones en la muestra afecta a los electrones incidentes que llegarán a la superficie con una energía menor a la nominal. Los elementos mayormente usados para el recubrimiento son carbono, oro, plata, platino, paladio y osmio. El oro particularmente tiene una alta tasa de emisión de electrones secundarios, lo cual mejora la calidad de las imágenes SE. No obstante, la principal desventaja de los recubrimientos con oro y plata es su tendencia a migrar de la superficie de la muestra y formar islas o partículas, lo cual degrada la conductividad y puede enmascarar algunos detalles de la superficie. Para imágenes de alta resolución suele utilizarse platino o cromo, aunque el mejor material es el osmio ya que el espesor mínimo para lograr conductividad es del orden de 1nm, a diferencia de los varios nm necesarios para lograr conductividad con los otros recubrimientos. En microanálisis, el recubrimiento suele realizarse con carbono debido a su baja absorción de rayos x y a su buena conductividad eléctrica [47]. Los otros materiales absorben cantidades significativas de rayos x y causan la aparición de líneas características en regiones del espectro que pueden superponerse con líneas características emitidas por los elementos de la muestra.

De todas maneras, la deposición de una capa conductora en la muestra es, en cierta medida, invasiva y puede alterar las propiedades de la muestra. Esto puede no ser importante en algunos casos, pero resulta de vital interés en muestras arqueológicas o forenses [60–62]. Por este motivo suele evitarse el recubrimiento en este tipo de muestras.

### 3.4. Mapas de rayos x

La producción de imágenes que muestran la distribución elemental a pequeña escala es una contribución importante de la microscopía electrónica de barrido en investigaciones científicas. Como todas las señales en el SEM, los mapas de rayos x (XRM) se obtienen colectando los rayos x característicos de los elementos presentes en la muestra de manera sincronizada mientras el haz de electrones escanea la superficie. El primer XRM adquirido en un SEM fue realizado en los años 50 [63], desde entonces se han hecho progresos extraordinarios. Durante los primeros 25 años los mapas de distribución elemental fueron cualitativos. Luego, los mejoramientos en el control electrónico del haz y la electrónica asociada permitieron implementar estos sistemas en todos los equipos comerciales. Los electrones son apropiados para generar XRM composicionales ya que pueden ser focalizados y deflectados eficientemente. Cualquier haz de naturaleza diferente podría ser utilizado para excitar un elemento específico, sin embargo suelen tener más dificultades en cuanto a la preparación de la muestra, resolución espacial pobre o problemas de cuantificación. En la tabla 3.1 se compara la performance de XRM adquiridos utilizando electrones con otros métodos para obtener imágenes composicionales. De acuerdo a los parámetros analíticos mostrados en la tabla puede verse que los XRM son muy convenientes para producir imágenes composicionales.

Los XRM difieren de las imágenes de BE y de electrones secundarios (SE) en dos aspectos fundamentales: primero, la resolución espacial para las imágenes SE es de alrededor del diámetro del haz incidente, mientras que para los XRM esta resolución está determinada por el diámetro del volumen de interacción, el cual, como se dijo en el capítulo 1, depende de la energía del haz incidente y la composición de la muestra, siendo entre 2 y 5  $\mu\text{m}$  un valor aproximado en condiciones normales. Segundo, el tiempo de adquisición para registrar un XRM con incertezas estadísticas razonables es mucho mayor que para una imagen BE o SE. Por ejemplo, la probabilidad de que un electrón primario produzca un fotón dentro del ángulo sólido subtendido por el detector es alrededor de 10000 veces más chica que la probabilidad de colectar un

Tabla 3.1:

Tabla 3.1: Comparación entre XRM y otras técnicas de mapeo elemental.

| Método <sup>a</sup> | Part. inci. haz                   | Señal generada | Resolución lateral | Limite de detección | Comentarios   |
|---------------------|-----------------------------------|----------------|--------------------|---------------------|---|
| XRMs                | SEM-EDS                           | Electrones     | 1 $\mu$ m          | 1%                  | Preparación de muestra rápida<br>XRM cuantitativos<br>Muestras muy delgadas       |
|                     | EPMA-WDS                          | Electrones     | 1 $\mu$ m          | 0.1%                |   |
|                     | AEM-EDS                           | Electrones     | 2-5 nm             | 1%                  |   |
| Otros               | AEM-PEELS                         | Electrones     | 1 nm               | 0.1%                | Muestras muy delgadas<br>Análisis superficial-perfiles<br>Perfiles de profundidad |
|                     | SAM-AES                           | Electrones     | 50 nm              | 1 at%               |   |
|                     | SIMS                              | Iones          | 1 $\mu$ m          | 100 ppb             |   |
| PIXE                | H <sup>+</sup> , He <sup>++</sup> | Rayos x        | 2 $\mu$ m          | 0.01%               | Sensibilidad analítica  |
| Sonda de átomos     | Volt. de estracción               | Rayos x        | 5 $\mu$ m          | 0.1%                | Se requiere muestra en forma de aguja   |
| Micro IR            | Luz IR                            | Luz IR         | 10 $\mu$ m         | N/A                 | Espectroscopía molecular  |

<sup>a</sup>SEM/EDS: Microscopía electrónica de Barrido/espectrómetro dispersivo en energías.  
 EPMA/WDS: microanálisis con sonda de electrones/espectrómetro dispersivo en longitudes de onda.  
 AEM/EDS: Análisis por microscopía electrónica de transmisión/espectrómetro dispersivo en energías.  
 AEM/PEELS: Análisis por microscopía electrónica de transmisión/espectrómetro de colección paralela por pérdida de energía de electrones.  
 SAM/AES: Microscopía Auger de Barrido/espectrómetro de electrones Auger.  
 SIMS: espectrómetro de masas.  
 PIXE: emisión de rayos x inducida por protones.



Tabla 3.2: Calidad de los XRM's obtenidos como función de la tasa de conteo y el tiempo de medición.

| Tamaño de la imagen | Tiempo     | 2000 cps  | 20000 cps | 60000 cps |
|---------------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| 256                 | 10 minutos | pobre     | pobre     | razonable |
| 256                 | 30 minutos | pobre     | razonable | bueno     |
| 256                 | 1 hora     | razonable | bueno     | excelente |
| 256                 | 8 horas    | bueno     | excelente | –         |
| 256                 | 64 horas   | excelente | –         | –         |

electrón secundario o retrodifundido. Por este motivo, si una imagen de BE o de SE de  $1024 \times 768$  píxeles demora algunos segundos, un XRM de  $256 \times 256$  requiere de 30 minutos para una tasa de conteo de 20 kcps [64]. Una mejor resolución de  $512 \times 512$  es más aceptable, pero desafortunadamente el tiempo se incrementa un factor 4. La tabla 3.2 muestra la calidad de un XRM como función del tiempo de medición.

Normalmente es posible definir una ventana en energías alrededor de cada línea espectral de interés, y las cuentas integradas en esa ventana son usadas para asignar un valor a cada píxel de la imagen, obteniendo así un mapa de distribución de cada elemento en la muestra. La resolución en energías de un detector EDS crece cuando se incrementa la tasa de conteo (ver capítulo 2). En la actualidad se obtienen mapas con mejor estadística utilizando detectores SDD (silicon drift detector), los cuales son capaces de procesar hasta 500000 cps [65]. Los espectrómetros dispersivos en longitudes de onda tienen una resolución 10 veces mejor que los EDS, pero tienen menor eficiencia. Los espectrómetros WDS colectan el mapa de un elemento por espectrómetro; entonces, si el número de elementos a mapear es mayor al número de espectrómetros, los mapas extra deben ser colectados posteriormente. En el caso que los picos se superpongan, o que se quiera mapear elementos traza, los espectrómetros WDS son más convenientes [1].

Para evitar falsas magnificaciones, los mapas deben colectarse con magnificaciones tales que el tamaño del píxel no sea más chico que el volumen de interacción del haz para las condiciones experimentales seleccionadas (este aspecto se discutirá en el capítulo 3). La máxima magnificación puede ser estimada como:

$$M = \frac{L}{RN_P} \quad (3.3)$$

Donde  $L$  es el ancho del monitor en una dimensión,  $R$  es el rango de penetración de los electrones en el material de estudio, y  $N_p$  es el número de píxeles en una línea de la imagen.

La mínima concentración detectable, o límite de detección para un XRM será peor que la de espectros puntuales, porque el tiempo de medición por píxel en un XRM es menor que en un espectro puntual. En el caso de XRM de muestras “bulk” los límites de detección para la mayoría de los elementos son aproximadamente de 2-5 % si se utiliza un detector EDS, mientras que puede ser de 0.5-1 % para espectrómetros WDS [1].

En mapas obtenidos con espectrómetros EDS la detección de cada elemento se realiza mediante el conteo de los fotones con energías comprendidas en una ventana en torno a una línea espectral. Para lograr una mejor detectabilidad es decir, para optimizar la relación señal/ruido [66], la ventana debe ser un factor 1.2 del ancho medido a mitad de altura (FWHM) para la línea característica del elemento a mapear [67, 68]. Con esta ventana se abarca el pico hasta que la intensidad decae a 0.1 del máximo y se colecta el 95 % de la intensidad total. Sin embargo, cuando el pico de interés se solapa con algún pico de otro elemento, la ventana debe ser más estrecha, reduciendo la tasa de conteo y la detectabilidad para este elemento. Para mapear elementos de concentración minoritaria conviene tomar una ventana de ancho menor (aproximadamente igual al FWHM del pico) para optimizar las cuentas por píxel minimizando el fondo.

### 3.4.1. Efectos indeseados en XRM

**Rescaleo automático:** En mapeos con sistemas EDS, el rescaleo automático (ajuste del brillo) de la intensidad es una manera conveniente para visualizar el mapa cuando el número de cuentas es alto. Cuando se está operando en este modo es posible percibir las zonas de diferente concentración (brillos en la imagen diferentes) aunque la colección del mapa no haya finalizado. Sin embargo, si no se conocen los factores de escala utilizados por el programa es difícil hacer comparaciones entre mapas de diferentes elementos y o en diferentes áreas del espécimen [69].

**Radiación del continuo:** En mapas de elementos de baja concentración, las cuentas del pico correspondiente a ese elemento serán inferiores a las del fondo. Esto implica que, el valor de intensidad mostrado en la imagen no será representativo de la distribución de dicho elemento en las zonas don-

de cambia bruscamente la composición, ya que la radiación del continuo es función del número atómico medio de la muestra. Una prueba sencilla para establecer la validez de un mapa es tomar un XRM de un elemento que no esté presente en la muestra cuya línea característica sea próxima a la del elemento que se desea estudiar (“prueba del elemento nulo”): si los mapas se comportan de manera similar es un indicio de que hay una fuerte influencia de la radiación del continuo. Es una buena práctica tomar espectros puntuales para confirmar la presencia de los elementos minoritarios, además de tomar mapas del fondo de cada elemento [70].

**Efectos de alto conteo:** En mapas adquiridos con detector EDS, el número de cuentas por píxel es función del número de fotones que llegan al detector. En el caso de un detector de Si(Li), cuando la tasa de conteo es menor a 2000 cps esta función es prácticamente lineal. Sin embargo, para altas tasas de conteo la curva deja de ser lineal y se produce una saturación, y por lo tanto, los fotones correspondientes a elementos mayoritarios (altas tasas de conteo) serán contados por defecto, resultando en concentraciones menores que las reales [68].

**Especies móviles:** El bombardeo por un haz de electrones causa el movimiento de ciertas especies de átomos. En muestras de vidrio los iones de  $\text{Na}^+$  migran hacia superficies de carga negativas, y los aniones pueden ser desorbidos en la superficie en fluoruros, cloruros, y óxidos [71, 72]. Esos efectos pueden ser observados en XRM y espectros de rayos x característicos. Para evitar este efecto hay que tomar las precauciones para que la muestra no acumule cargas en su superficie (un adecuado metalizado) y para que el tiempo de barrido sea el menor posible.

### 3.5. Procesamiento básico de imágenes

Los procesamientos digitales de las imágenes consisten en aplicar operadores sobre la función  $I(x, y)$ . Estas operaciones pueden clasificarse de acuerdo al efecto que producen sobre la imagen original (modificación del brillo o contraste, reducción de ruido, mejora del enfoque o realce de bordes, detección de bordes, etc.).

En esta tesis se utilizan operaciones basadas en transformaciones lineales e implementación de filtros de convolución. Las operaciones lineales modifican el nivel de gris de cada píxel de la imagen de manera lineal e indepen-

dientemente del valor de los píxeles vecinos. Estas transformaciones son muy utilizadas para modificar el histograma de niveles de grises en un rango de interés [73,74]. Por ejemplo, si se desea incrementar el contraste entre dos zonas de una imagen de 8 bits, haciendo que un intervalo de histograma definido por un nivel de gris mínimo  $u_1$  y un máximo  $u_2$  se expanda en un intervalo mayor definido por  $v_1$  y  $v_2$  (ver figura 3.4), la transformación lineal  $T(i, j)$  que asigna un nuevo valor al píxel  $(i, j)$  de la imagen original está definida como:

$$T(i, j) = \begin{cases} I(i, j) v_1/u_1 & \text{si } I(i, j) \leq u_1 \\ [I(i, j) - u_1] (v_2 - v_1)/(u_2 - u_1) + v_1 & \text{si } u_1 \leq I(i, j) \leq u_2 \\ [I(i, j) - u_2] (255 - v_2)/(255 - u_2) + v_2 & \text{si } I(i, j) \geq u_2 \end{cases}$$

Donde  $I(i, j)$  es el valor del píxel  $(i, j)$  de la imagen original. La desventaja de esta operación es la saturación parcial del nivel de gris y la pérdida de información fuera de la zona de interés.

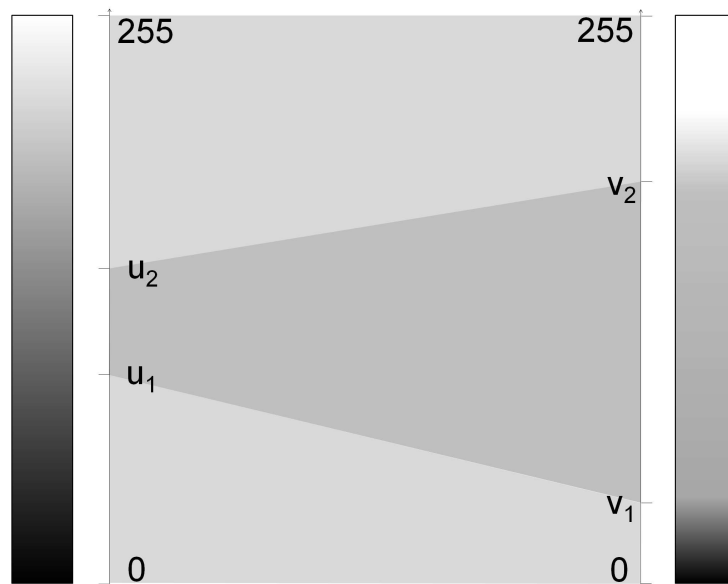


Figura 3.4: Representación del incremento de contraste de la región  $(u_1, u_2)$  a la  $(v_1, v_2)$ .

Un filtro de convolución para una imagen digital [75] en el espacio real  $(x, y)$  puede representarse como una matriz cuadrada o rectangular (matriz de convolución), de dimensiones  $m \times n$  mucho más pequeñas que las dimensiones de la imagen. La matriz de convolución se desplaza sobre la imagen de tal forma que el elemento central de la matriz de convolución coincida con

cada uno de los píxeles de la imagen. En cada posición  $(i, j)$  se multiplica el valor de cada píxel de la imagen que coincide en posición con el elemento correspondiente de la matriz de convolución. El píxel de la imagen  $(i, j)$ , que coincide con el elemento central de la matriz de convolución, es sustituido por la siguiente suma:

$$\tilde{I}(i, j) = \sum_{h=1}^n \sum_{k=1}^m G(h, k)I(i - h, j - k) \quad (3.4)$$

donde  $G(h, k)$  es el elemento de matriz del filtro. Según sean los elementos de la matriz  $G(h, k)$ , los filtros pueden ser usados para resaltar diversas características de la imagen. En esta tesis se utilizan filtros de suavizado y de realce de bordes.

Los filtros de suavizado disminuyen las diferencias de los valores de los píxeles respecto de sus vecinos, reduciendo el ruido y fluctuaciones bruscas de contraste [75]. En una imagen de SEM es posible aplicar filtros de suavizado, ya que los detalles composicionales y topográficos de la muestra no están asociados a píxeles aislados; aunque es importante tener en mente que las operaciones de suavizado siempre implican pérdida de información. Por este motivo no hay un criterio general establecido para el suavizado más conveniente. También hay que notar que hay filtros de suavizado que introducen un ruido no deseado, como es el caso del filtro bien conocido de Savitzky-Golay [76], el cual no es apropiado para bordes abruptos. Los principales filtros de suavizado son el de media y gaussiano.

**Filtro de media y gaussianos:** El resultado de la aplicación de filtro de media es la asignación al píxel central de la imagen el valor correspondiente a la media aritmética del valor de gris de los  $n \times m$  píxeles determinados por la submatriz correspondiente (el píxel central y sus 8 vecinos para un filtro de  $3 \times 3$ , el central y los 24 vecinos cuando el filtro es  $5 \times 5$  y los 48 vecinos cuando el filtro es  $7 \times 7$ ). La representación matricial de un filtro de media  $3 \times 3$  es:

$$\begin{pmatrix} 1/9 & 1/9 & 1/9 \\ 1/9 & 1/9 & 1/9 \\ 1/9 & 1/9 & 1/9 \end{pmatrix}$$

Cuando se aplica este filtro a un área de la imagen muy homogénea, donde los valores de gris son muy semejantes en todos los píxeles vecinos, el valor del píxel de la nueva imagen no se modifica considerablemente. Pero aquellos

lugares en los que un píxel oscuro se encuentra rodeado por píxeles vecinos claros, las diferencias entre los valores de gris se reducen. Como consecuencia, la imagen resulta suavizada y el ruido tiende a desaparecer. Sin embargo, los bordes de los objetos también se suavizan, por lo que la imagen queda como desenfocada. En la figura 3.5 se muestra a modo de ejemplo el resultado de la aplicación de un filtro gaussiano a una imagen óptica.



Figura 3.5: Ejemplo de la imagen resultante luego de aplicar un filtro gaussiano. Izquierda: original; derecha: procesada.

Estos filtros producen un resultado semejante al de la media, pero aquí se le da más peso al píxel central que a sus vecinos (ver figura 3.5). Dicho de otra manera, el peso de un píxel es proporcional a la distancia respecto al píxel central. La representación matricial de un filtro gaussiano  $3 \times 3$  es:

$$\begin{pmatrix} 1/16 & 2/16 & 1/16 \\ 2/16 & 4/16 & 2/16 \\ 1/16 & 2/16 & 1/16 \end{pmatrix}$$

Las operaciones matriciales de filtrado también pueden ser utilizadas para enfatizar las diferencias de nivel de gris, en lugar de suavizarlos. Es indicado aplicar estos filtros cuando el contraste entre los objetos y el fondo es muy bajo. En las imágenes BE y XRM las transiciones de una región a otra con diferentes niveles medios de gris denotan cambios en la composición. Por este motivo es necesario distinguir las variaciones de intensidades debidas a cambios composicionales de las variaciones que surgen de las imperfecciones de la superficie o bordes de granos.

**Filtros de realce de borde:** La característica general de estos filtros de realce de bordes es que el coeficiente del píxel central es positivo, mientras que los píxeles vecinos son negativos o cero. La aplicación de estos filtros

puede dar lugar a valores negativos o mayores que 255, por lo que se requiere un reescalado del histograma de niveles de gris para prevenir este hecho. Por otro lado, la aplicación de estos filtros a zonas de nivel de gris homogéneo, no varía en absoluto la imagen. Actualmente hay muchos algoritmos y filtros para la identificación y realce de bordes [75]. En esta tesis se implementaron filtros de tipo Laplacianos [77], los cuales pueden ser modificados para cada caso particular. La representación matricial para uno de estos filtros 3x3 es:

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 5 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

Un ejemplo del efecto de este filtro en una imagen óptica puede verse en la figura 3.6.



Figura 3.6: Ejemplo de la imagen resultante luego de aplicar un filtro para realzar bordes. Izquierda: original; derecha: procesada.





## Capítulo 4

# Clasificación de fases en muestras inhomogéneas utilizando mapas de rayos x

El objetivo de la clasificación de fases a partir de mapas de rayos x es determinar la distribución espacial de los componentes o fases en materiales heterogéneos y complejos. Por su naturaleza, esta tarea se realiza normalmente utilizando mapas de composición química, o imágenes cuya intensidad está relacionada con la composición química. Existen otras técnicas para determinar la distribución de fases en una muestra, tales como difracción de electrones retrodifundidos [36] y microscopía electrónica de transmisión. Sin embargo, los costos y dificultades asociadas a la preparación de muestras impiden su uso frecuente.

Los XRM's pueden considerarse como imágenes hiperespectrales, es decir que todas las imágenes corresponden a la misma zona de la muestra y se diferencian en la longitud de onda que se utiliza para construirlas. Si se quiere analizar la distribución de elementos o fases en una muestra, usualmente se adquiere el mayor número de XRM's posible. Sin embargo, inmediatamente surge el problema de cómo correlacionar la información contenida en un mapa con la que provee el resto para un píxel particular, y cómo ligar esa información entre los píxeles. Si se adquieren hasta tres XRM's, la correlación entre todos los mapas puede visualizarse fácilmente asignando cada XRM a un canal rojo (R), verde (G) o azul (B) de una imagen a colores RGB [75]. La combinación de las diferentes intensidades que resultan en distintos colores mostrará la presencia de diferentes fases, y su distribución espacial podrá observarse en la imagen RGB. Sin embargo, si hay más de tres mapas no es

posible visualizar simultáneamente la información de todos ellos. En este caso es necesario recurrir a otros métodos de procesamiento. Para abordar esta problemática existen diversas técnicas, entre las que se pueden mencionar el análisis de componentes principales (PCA) [75], análisis de factores [78–80], K-means [81], Support Vector Machines [82], etc. Todos los métodos mencionados son asistidos y en ocasiones es necesario conocer el número y forma de las fases. Existen otros métodos que han sido utilizados para el procesamiento de imágenes hiperespectrales basados en técnicas de agrupamiento (clustering). En trabajos recientes, Stork and Keenan [83] han señalado las ventajas del clustering en la clasificación de fases a partir de imágenes hiperespectrales. Ellos aplicaron el método de fuzzy cluster means para la clasificación de fases a partir de XRM*s* de electrodos y soldaduras. Otro método conocido como Mean Shift Clustering, ha mostrado ser de gran utilidad para la segmentación de imágenes a colores y para el reconocimiento de patrones. Sin embargo, no había sido aplicado previamente para el análisis de XRM*s*. En esta tesis se desarrolla una metodología para la identificación y cuantificación de fases utilizando XRM*s*, adaptando la técnica de clasificación Mean-Shift. Se mostrará en los capítulos siguientes que esta metodología, a diferencia de las mencionadas, permite detectar fases minoritarias, y además no requiere hacer suposiciones sobre el número o la distribución de fases. Para evaluar la performance del método propuesto, los resultados serán comparados con la técnica de reducción de variables más utilizada (PCA). Para una mejor comprensión del método propuesto, a continuación se describe en detalle el método de PCA y el de clasificación Mean-Shift.

## **4.1. Análisis de componentes principales**

El método PCA se utiliza para reducir el número de variables. La técnica fue inicialmente desarrollada por Pearson [84] a finales del siglo XIX y posteriormente fue estudiada por Hotelling [85] en los años 30 del siglo posterior. Sin embargo, el método comenzó a popularizarse cuando aparecieron las primeras computadoras.

La idea básica del método es que, para estudiar las relaciones entre  $p$  variables correlacionadas (que miden información común), se puede transformar el conjunto original de variables en otro conjunto de nuevas variables independientes entre sí (que no tienen repetición o redundancia en la información), llamadas componentes principales. Las nuevas variables son combinaciones lineales de las anteriores, se construyen y ordenan de acuerdo al porcentaje

de información que guardan de las variables originales.

En un caso general, se buscan  $m < p$  variables que sean combinaciones lineales de las  $p$  originales y que sean independientes, reduciendo al máximo el número de variables. En el caso de un conjunto XRM's el número  $p$  es el número de mapas y se buscarían  $m$  nuevas imágenes independientes (formadas por combinaciones lineales de los XRM's originales). Luego, es posible seleccionar tres de estas nuevas imágenes, las cuales contengan la mayor cantidad de información, para asignarlas a cada uno de los canales RGB de una imagen a colores.

Para comprender el proceso de búsqueda de los coeficientes de las combinaciones lineales, denotemos a la serie de variables por  $\{x_1, x_2, \dots, x_p\}$ , el nuevo conjunto de variables  $\{y_1, y_2, \dots, y_p\}$  son independientes entre sí (ortogonales), y con varianzas decreciendo progresivamente. Cada  $y_j$  (donde  $j = 1, \dots, p$ ) es una combinación lineal de las  $\{x_1, x_2, \dots, x_p\}$  originales, es decir:

$$y_j = a_{j1}x_1 + a_{j2}x_2 + \dots + a_{jp}x_p = \mathbf{a}'_j \mathbf{X} \quad (4.1)$$

donde  $\mathbf{a}'_j = (a_{j1}, a_{j2}, \dots, a_{jp})$  es un vector de coeficientes a determinar. Para mantener la ortogonalidad de la transformación se impone que el módulo del vector  $\mathbf{a}'_j$  sea 1. Es decir:

$$\mathbf{a}'_j \mathbf{a}_j = \sum_{k=1}^p a_{kj}^2 = 1 \quad (4.2)$$

La primera componente principal se calcula eligiendo el conjunto de  $\mathbf{a}_1$  para que  $y_1$  tenga varianza máxima, aunque, sujeta a la restricción de que  $\mathbf{a}'_1 \mathbf{a}_1 = 1$ . La segunda componente principal se calcula obteniendo  $\mathbf{a}_2$  de modo que la variable obtenida  $y_2$  sea linealmente independiente con  $y_1$ . Del mismo modo se eligen  $y_1, y_2, \dots, y_p$ , linealmente independientes entre sí y además con varianza decreciente.

Para la determinación de los coeficientes  $\mathbf{a}'_1$  se utiliza el formalismo de multiplicadores de Lagrange. Para la obtención de  $\mathbf{a}'_2$  se realiza un cálculo similar pero se impone además la condición de que la covarianza entre  $y_1$  e  $y_2$  debe ser nula (esto asegura que sean linealmente independientes). De manera análoga se procede para el cálculo del resto de los coeficientes  $\mathbf{a}_i$ .

Cada componente  $y_i$  tiene cierto grado de "relevancia" es decir cierto porcentaje de información del conjunto original  $\{x_i\}$ . Esto permite determinar el porcentaje de varianza total que posee cada componente principal: mientras mayor sea el porcentaje de varianza, mayor será la información que contien-

ga la componente. Luego de este proceso, para visualizar las componentes principales, suelen utilizarse las de mayor porcentaje de significancia para representarlas en dos o tres dimensiones con gráficos de colocación [75]. Es importante tener en cuenta que las componentes principales no se corresponden a fases y que los coeficientes no representan la abundancia relativa de los elementos. La clasificación píxel a píxel requiere un procesamiento y análisis posterior.

## 4.2. Análisis mediante métodos de clustering

Dado un conjunto de  $N$  imágenes hiperespectrales de una zona de la muestra, puede definirse un espacio  $N$ -dimensional de características, en el cual cada píxel de la muestra es representado como un punto en este espacio. En la figura 4.1 se muestra el espacio de características tridimensional, asociado a tres XRM de una muestra cuyos principales constituyentes son de Al, Ni y Fe. La dimensión del espacio (en este caso 3) está determinada por el número de características o XRM utilizados. Cada píxel de la muestra está representado por un vector en el espacio de características, y las coordenadas  $(x, y, z)$  de ese vector corresponden a las intensidades de los mapas de Al, Fe y Ni, respectivamente. Como se observa en la figura 4.1 todos los puntos de la muestra que poseen características similares forman grupos (clusters) en el espacio de características. En este caso pueden distinguirse a simple vista cuatro conglomeraciones de puntos, por lo que podemos decir que existen por lo menos cuatro fases en la muestra.

Una vez construido el espacio de características para un conjunto de XRM, el objetivo del análisis es encontrar todos los clusters (fases) y rotular cada píxel de la muestra con algún cluster. Para el caso de XRM cada cluster representa una fase diferente, ya que está formado por una combinación particular de intensidades de rayos x de cada elemento. El método no requiere del conocimiento del número ni de la forma de los clusters, lo cual representa una ventaja cuando se trabaja con XRM porque en general las características de las fases no son totalmente conocidas a priori.

El problema de clustering consiste en encontrar grupos cuyos elementos sean similares entre sí en el espacio de características, y a la vez diferentes de los elementos de los otros grupos. Los grupos con esas características son los que se denominan clusters. Los objetos son representados por  $N$  atributos descriptores en forma de vectores en el espacio  $N$ -dimensional, y con una medida de comparación de la similitud, como la distancia, se conforman los

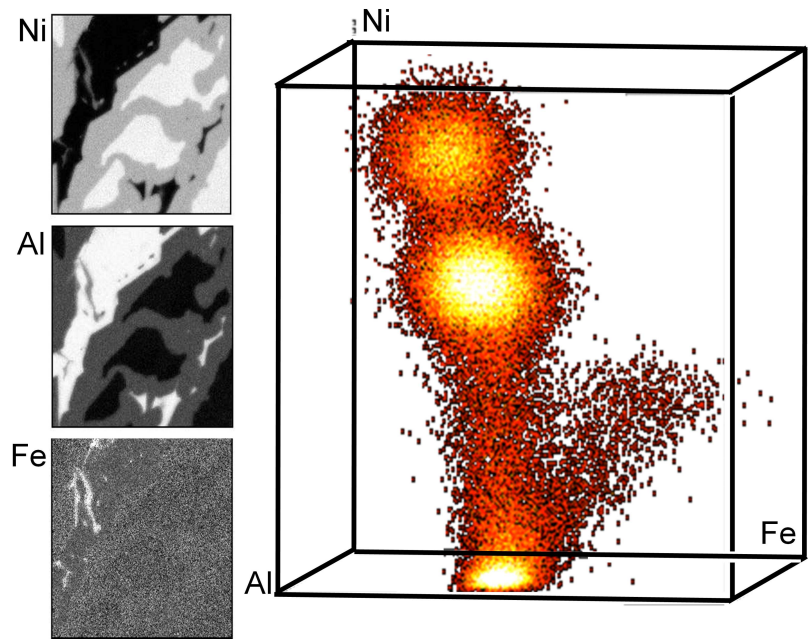


Figura 4.1: XRM de una muestra metálica (izquierda) y espacio de características construido a partir de estos mapas (derecha).

clusters con objetos similares.

Dado un conjunto de  $p$  variables denotados por  $\mathbf{X} = \{x_1, x_2, \dots, x_p\}$ , el problema del clustering consiste en encontrar una partición:

$\mathbf{C} = \{\mathbf{C}_1, \mathbf{C}_2, \dots, \mathbf{C}_k\}$  de  $\mathbf{X}$ , siendo cada  $\mathbf{C}_j$  un cluster conformado por objetos similares.

Para medir la similitud entre dos objetos  $x_a$  y  $x_b$  se usa una función de distancia denotada por  $d(\mathbf{x}_a, \mathbf{x}_b)$ , siendo la distancia euclídea la más usada en este contexto. Así la distancia entre dos diferentes elementos  $\mathbf{x}_i = \{x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ip}\}$  y  $\mathbf{x}_j = \{x_{j1}, x_{j2}, \dots, x_{jp}\}$  es:

$$d(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) = \sqrt{\sum_{l=1}^p (x_{il} - x_{jl})^2} \quad (4.3)$$

Los objetos de un cluster son similares cuando las distancias entre ellos es mínima; esto permite formular la función objetivo  $f$ , como:

$$\sum_{j=1}^k \sum_{x_i \in \mathbf{C}_j} d(\mathbf{x}_i, \bar{\mathbf{x}}_j)^2 \quad (4.4)$$

Luego, se desea minimizar la función 4.4. Donde  $\bar{\mathbf{x}}_j$ , es el elemento representativo del cluster  $j$ , definido como la media de los elementos del cluster  $\mathbf{C}_j$  con  $n_j$  elementos:

$$\bar{\mathbf{x}}_j = \frac{1}{n_j} \sum \mathbf{x}_i \in \mathbf{C}_j \quad (4.5)$$

y corresponde al centro del cluster. Bajo esas características, el clustering es un problema de optimización combinatoria. No existe conocimiento previo a cerca de cómo se debe conformar un cluster; por tal motivo, el proceso de clustering es también conocido como clasificación no supervisada.

El algoritmo K-Means es una técnica de clustering ampliamente usada y capaz de encontrar rápidamente una solución. Sin embargo, depende fuertemente de la elección de los centros iniciales y puede converger a mínimos locales, por lo cual no es posible aplicarlo eficientemente a XRM. Por otro lado, la segmentación por umbrales de imágenes multispectrales de imágenes de cátodo luminiscencia ha sido aplicado a la determinación cuantitativa de la abundancia de minerales en muestras geológicas [86,87], y para la identificación de fases en cementos con XRM [88]. Estos métodos son supervisados, ya que dependen de la decisión de un experto en varios pasos del análisis. Cada valor de umbral es la coordenada de un hiperplano perpendicular al respectivo eje en un espacio de características multidimensional, y cada píxel es asignado a una fase si éste está dentro de un hiperparalelepípedo limitado por esos planos. Entonces, se hace la suposición implícita a cerca de la forma de los clusters en el espacio de características (ellos deben estar separados por hiperplanos perpendiculares a los ejes de características), haciendo que esas técnicas sean inapropiadas para minerales no estequiométricos o soluciones sólidas. Las variaciones en las concentraciones de algunos elementos estirarán los clusters a lo largo de la dirección correspondiente y producirán solapamiento de las proyecciones de diferentes clusters sobre los ejes, perjudicando la partición del espacio de características en hiperparalelepípedos. Entonces, cada hiperparalelepípedo puede encerrar píxeles de los “extremos” de clusters vecinos.

Los datos pueden ser también representados en el espacio de características (a partir de los píxeles de una imagen), estimando una función de densidad de probabilidad (ver figura 4.2) parametrizada solamente por un kernel y su bandwidth, los cuales serán definidos más adelante. Las regiones con gran cantidad de datos en el espacio de características corresponden a los máximos locales de la función densidad. Para detectar los máximos de la función densidad de probabilidad utilizamos en esta tesis la técnica de Mean Shift.

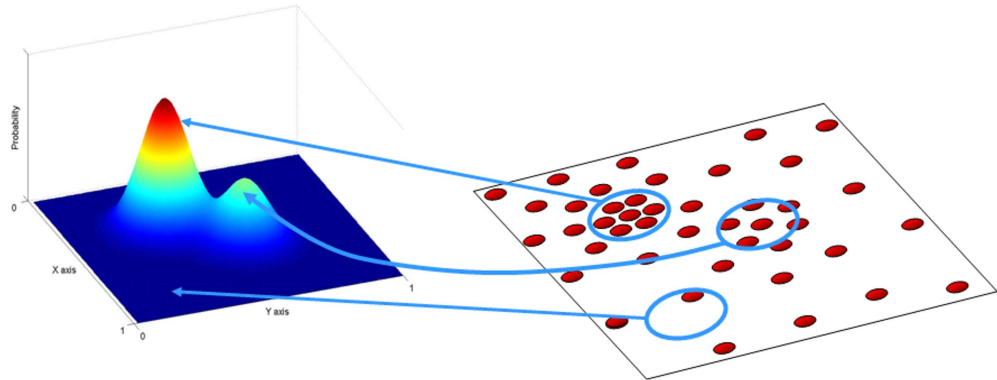


Figura 4.2: La muestra es representada por una función de densidad de datos estimada (izquierda), donde los picos corresponden a regiones donde la conglomeración de datos en el espacio de características es alta (derecha).

### 4.3. Mean-Shift Clustering aplicado a XRM

Mean shift es un procedimiento general para encontrar clusters de datos, es decir todos los grupos de datos multivariados con características espectrales similares. Este método fue descrito por primera vez por Fukunaga y Hostetler [89], y más tarde generalizado por [5]. El método de clasificación Mean-Shift (MSC) fue usado primeramente para la segmentación de imágenes en colores por Comaniciu y Meer [6], y más recientemente ha sido aplicado al procesamiento de imágenes de sensores remotos [90, 91] y la segmentación de granos de hematita en imágenes de luz polarizada multirradial [59].

Cuando se adquieren los XRM, para cada pico característico de energía  $E$  la intensidad detectada  $I(E, \Delta E, x, y)$  corresponde a la intensidad integrada en un rango de energías desde  $E - \Delta E/2$  a  $E + \Delta E/2$ , donde  $\Delta E$  es el ancho a mitad de altura (FWHM) de la línea característica, y su valor está relacionado con la resolución del detector para la energía  $E$ .

En general no se adquiere un solo mapa de rayos x, sino que se miden  $n$  mapas, uno para cada elemento que se desea estudiar. De esta manera, el conjunto de intensidades para las diferentes energías características (o diferentes elementos) y para cada píxel de la imagen  $\{I(E, \Delta E, x, y)\}$  está directamente relacionado a la composición química en esa posición.

El píxel  $i$ -ésimo de la muestra tiene asociado un vector  $\mathbf{x}_i = [x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{ni}]^T$  en el espacio de características, cuya componente  $x_{ki}$  corresponde a la intensidades de ese píxel en el mapa  $k$ -ésimo. Debido a que las diferentes fases presentes en la muestra constituyen objetos homogéneos aislados, sus píxeles correspondientes presentan componentes de intensidades similares, luego, los

vectores  $\mathbf{x}$  asociados a píxeles de una misma fase tienden a agruparse (formar un cluster) en el espacio de características.

### 4.3.1. Estimación de la función de densidad de datos y su gradiente

Para hallar la función densidad se utiliza un método de estimación basado en kernels, conocido en la literatura como Ventanas de Parzen [92–94]. El estimador de densidad multivariado queda definido como:

$$f(x) = \frac{1}{nh^d} \sum_{i=1}^p K\left(\frac{\mathbf{x} - \mathbf{x}_i}{h}\right) \quad (4.6)$$

donde  $p$  es el número total de puntos en el espacio de características (número total de píxeles en la muestra),  $K$  es una función kernel que representa el peso asociado a cada punto dentro de la hiperesfera de radio o bandwidth  $h$  en el espacio de características.

Se denomina Mean Shift o corrimiento hacia la media, al desplazamiento de un punto inicial  $\mathbf{x}$  en el espacio de características a otro que resulta del promedio de los pesos de los datos  $\mathbf{s}$  dentro de una hiperesfera de volumen  $\mathbf{S}$  centrada en  $\mathbf{x}$ . Los pesos asociados a los datos dentro de la hiperesfera  $\mathbf{S}$  están dados por la función kernel cuyo valor decrece con la distancia al centro de la hiperesfera.

El vector desplazamiento  $\mathbf{m}_k(\mathbf{x})$  queda entonces definido como la diferencia entre el punto de mayor densidad de datos y el inicial  $\mathbf{x}$ .

$$\mathbf{m}_k(\mathbf{x}) = \frac{\sum_{\mathbf{s} \in \mathbf{S}} K(\mathbf{s} - \mathbf{x}) \cdot \mathbf{s}}{\sum_{\mathbf{s} \in \mathbf{S}} K(\mathbf{s} - \mathbf{x})} - \mathbf{x} \quad (4.7)$$

El numerador del cociente del miembro derecho de la ecuación es la suma ponderada de cada uno de los datos  $\mathbf{s}$  dentro del volumen  $\mathbf{S}$  centrado en  $\mathbf{x}$ , mientras que el denominador normaliza la sumatoria. La figura 4.3 muestra un esquema del primer desplazamiento hacia la media para un espacio de características bidimensional. La función kernel toma valores diferentes de cero dentro del círculo ( $\mathbf{S}$ ) mostrado en línea punteada.

El algoritmo de mean shift posiciona luego  $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{m}(\mathbf{x})$ , y repite la estimación hasta que  $\mathbf{m}(\mathbf{x})$  converge a un  $\bar{\mathbf{x}}_j$ .

En resumen, para cada punto  $\mathbf{x}$  del espacio de características, el procedimiento de Mean Shift (ver figura 4.4) funciona de la siguiente manera:

- A partir de un punto  $\mathbf{x}$  en el espacio de características se genera el



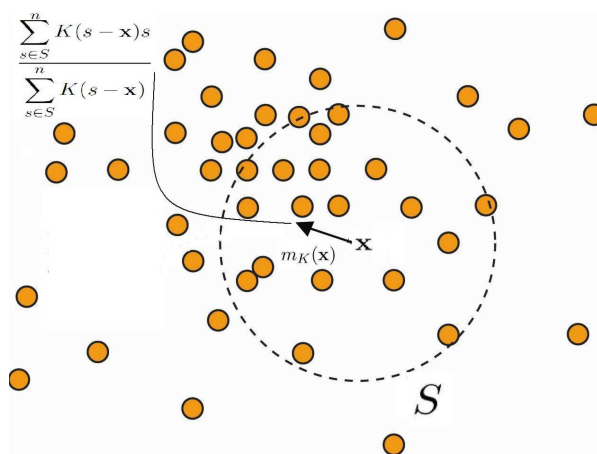


Figura 4.3: Una iteración de Mean Shift.

vector de desplazamiento hacia la media  $\mathbf{m}_{h,K(x)}$  a partir de los datos contenidos en la región  $S$ .

- Una vez obtenido el nuevo punto, se corre el centro de la hiperesfera hacia éste.
- Se repite el procedimiento hasta que el desplazamiento sea menor que una tolerancia  $\epsilon$  dada.

La figura 4.4 muestra el corrimiento de un punto hacia la media luego de

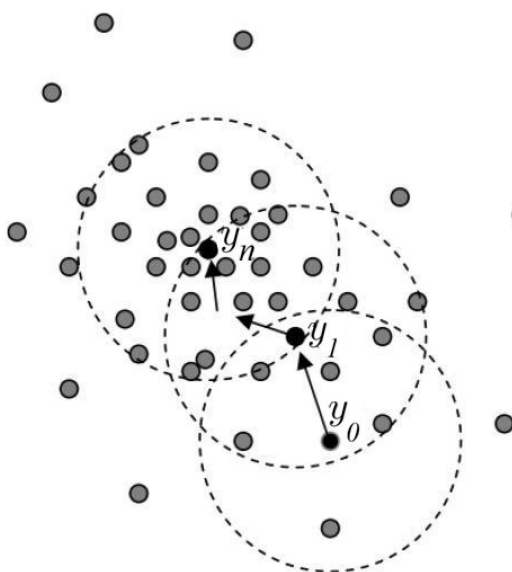


Figura 4.4: Una iteración del algoritmo de Mean Shift clustering.

$n$  pasos del algoritmo.

El procedimiento descrito se utilizará en el capítulo 9 para la detección y cuantificación de fases utilizando XRM<sub>s</sub>.

# Capítulo 5

## Métodos y equipamiento

### 5.1. Refinamiento de espectros DRX por el método Rietveld

El refinamiento Rietveld consiste en la minimización por el método de cuadrados mínimos de la diferencia entre el difractograma experimental y el difractograma predicho. Los diferentes parámetros involucrados en la predicción de los espectros se refinan hasta lograr la mayor similitud entre el perfil medido y el calculado [2]. El modelo utilizado para calcular el espectro involucra parámetros estructurales (grupo espacial, posiciones de los átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, parámetros de red, etc), microestructurales (concentraciones, tamaño de cristalito, microdeformaciones, etc.) e instrumentales (anchos de picos, tamaños de colimadores, tamaño de la muestra, etc.).

Este método fue originalmente desarrollado para el refinamiento de espectros de difracción de neutrones en polvo y luego aplicado a los de rayos x. En este campo se ha vuelto muy popular por su habilidad para determinar estructuras cristalinas en materiales que no poseen cristales suficientemente grandes como para separar un monocristal. Si bien esto lo haría ideal para estudiar argilominerales (de tamaño promedio menor a  $4 \mu\text{m}$ ) su aplicabilidad se ve limitada por el hecho de que estos minerales suelen presentar diversos grados de desórdenes en su estructura (especialmente de apilamiento) [95] y sustituciones catiónicas en las capas por lo que su composición química y sitios de ocupación no se conocen con precisión.

En esta tesis el refinamiento y la cuantificación de fases fueron realizados mediante el software comercial DiffracPlus TOPAS<sup>®</sup>. Para modelar la intensidad del fondo del espectro se empleó una función polinómica de grado 6. Los

parámetros relacionados con las fluctuaciones térmicas no fueron refinados, ya que su influencia es despreciable comparada con la incerteza introducida por el refinamiento de factores de ocupación. Las fichas con los datos cristalográficos fueron extraídas de la base de datos de Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)<sup>1</sup>. Los efectos de orientación preferencial fueron contemplados para las fases fácilmente orientables (filosilicatos y feldespatos).

**Perfil de picos:** Para todas las fases se modeló el perfil de pico utilizando el método de parámetros fundamentales. Este modelo incluye tanto las funciones que representan las aberraciones del difractómetro como así también las contribuciones al ensanchamiento de pico producidos por la muestra. En la mayoría de los software de refinamiento Rietveld, las contribuciones al ensanchamiento de pico por efectos instrumentales y los debidos a la muestra son convolucionados de manera separada. El método elegido aquí se basa en la convolución directa de varias funciones para representar al perfil observado. Para una convolución de  $n$  funciones este proceso puede ser escrito como:

$$\tilde{I}(2\theta) = W \otimes F_1(2\theta) \dots F_n(2\theta) \quad (5.1)$$

donde  $\tilde{I}(2\theta)$  es el perfil calculado,  $W$  es la función que describe el perfil de emisión de la fuente de rayos x y  $\otimes$  denota el proceso de convolución. Las funciones  $F_i(2\theta)$  representan las diferentes contribuciones al perfil de pico debidos al difractómetro y a la muestra. Una de las principales ventajas del software TOPAS<sup>®</sup> es que permite convolucionar de manera precisa una amplia variedad de perfiles con cualquier dependencia en el ángulo y dirección  $hkl$ , con todos los parámetros involucrados refinables.

**Perfil de emisión de la fuente:** El conocimiento exacto del perfil de emisión de rayos x del tubo es importante para describir correctamente el perfil de pico observado en el espectro. Cuando no hay otros efectos instrumentales el perfil del tubo es el mayor limitante de la resolución angular. En la región angular  $2\theta \leq 40^\circ$  el perfil de emisión de las líneas es dominado por las aberraciones geométricas [96], en  $2\theta \geq 60^\circ$  el efecto total de las aberraciones geométricas es relativamente pequeño y el perfil de emisión de la fuente tiende a dominar sobre los otros efectos geométricos y para  $2\theta \geq 100^\circ$  el perfil de pico puede aproximarse por el perfil de la fuente. La forma del perfil de

---

<sup>1</sup><http://icsd.fiz-karlsruhe.de/icsd>

emisión  $K\alpha_{1,2}$  no es puramente lorentziano, sino que presenta una asimetría con largas colas hacia altos ángulos. Otro aspecto a tener en cuenta para describir de manera precisa el perfil de la fuente es la estructura debida a la presencia de líneas satélites en la región de altas energías. Para un tubo de cobre la estructura satélite tiene una intensidad de aproximadamente el 0,6 % de la intensidad de la línea principal  $K\alpha_1$ . Una ventaja importante de utilizar parámetros fundamentales es que se pueden tener en cuenta fácilmente las contribuciones de dispersión adicionales que provienen de los picos satélites. En esta tesis se utilizaron cinco líneas para modelar el perfil de emisión del tubo de cobre.

En un refinamiento Rietveld, la calidad del ajuste suele verse en una serie de parámetros que miden cuán apartado está el espectro predicho del medido. En esta tesis utilizamos como estimador de la calidad de ajuste el factor  $GOF$  y  $R_{wp}$ :

$$GOF = \sqrt{\frac{1}{N - P} \sum_{i=1}^N \frac{(I_i - \tilde{I}_i)^2}{I_i}},$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (I_i - \tilde{I}_i)^2}{\sum w_i I_i}},$$

donde  $\tilde{I}_i$  e  $I_i$ : corresponden a la intensidad predicha y medida para el canal  $i$ -ésimo, respectivamente,  $N$  es el número de canales involucrados en el refinamiento y  $P$  el número de parámetros libres en el ajuste [2]. Desde un punto de vista puramente matemático,  $GOF$  y  $R_{wp}$  es la función que mejor refleja la evolución del refinamiento, ya que el numerador es la función residuo que está siendo minimizada.

La calidad estadística del ajuste se representa a través del parámetro  $R_e$ , dado por:

$$R_e = \sqrt{\frac{N - P}{\sum I_i}}$$

## 5.2. Simulaciones Monte Carlo

Como se mencionó en el capítulo 2, cuando un electrón de alta energía penetra en la materia sufre múltiples interacciones transfiriendo energía a los átomos y moléculas de la muestra. El conocimiento de los mecanismos de transporte de la radiación en la materia es requerido en el empleo de numerosas técnicas como espectroscopía de electrones [97,98] y positrones [99],

microscopía electrónica [54], espectroscopía de pérdida de energía de electrones [100], microanálisis con sonda de electrones [101], etc. Para caracterizar el volumen de interacción y la resolución espacial de cada señal es importante contar con información detallada que muestre la evolución de la trayectoria de las partículas. Como la naturaleza de las trayectorias de las partículas es básicamente aleatoria, las técnicas de simulación Monte Carlo pueden ser utilizadas como una alternativa en la resolución de problemas de transporte de radiación.

### 5.2.1. Conceptos básicos

El estudio de problemas de transporte de radiación fue inicialmente encarado en base a las ecuaciones de transporte de Boltzmann. Sin embargo, este procedimiento tiene problemas considerables cuando hay geometrías limitantes o interfases, y los métodos de resolución numérica tienen éxito solo en geometrías simples finitas o semi infinitas [102].

Las técnicas Monte Carlo presentan la ventaja de que pueden tratar con éxito problemas de geometría arbitraria, siempre que el número de trayectorias simuladas sea lo suficientemente grande para obtener bajos errores estadísticos. Actualmente estas técnicas se han convertido en una alternativa de gran utilidad para el estudio de problemas de transporte de radiación.

En la simulación Monte Carlo del transporte de radiación, la historia de una partícula es vista como una secuencia al azar de caminos libres, los cuales finalizan con un evento de interacción, donde la partícula cambia su dirección de movimiento, pierde energía, y ocasionalmente produce partículas secundarias. Para un dado arreglo experimental (energía del haz incidente, muestra, ángulo de incidencia, etc.) la simulación Monte Carlo consiste en la generación numérica de una serie de “historias” o trayectorias de las partículas incidentes. Para simular estas trayectorias se necesita un modelo de interacción, es decir, un conjunto de secciones eficaces diferenciales que describan toda la física involucrada en los diversos mecanismos de interacción. Estas secciones eficaces determinan las distribuciones de probabilidad de las variables aleatorias que caracterizan: el camino libre entre dos eventos de interacción sucesivos, el tipo de interacción que ocurre en cada evento, la cantidad de energía perdida y el ángulo de deflexión en cada evento particular. La historia de cada partícula es considerada hasta que no puede contribuir más a las cantidades de interés.

Como mencionamos anteriormente, la característica esencial de la simula-

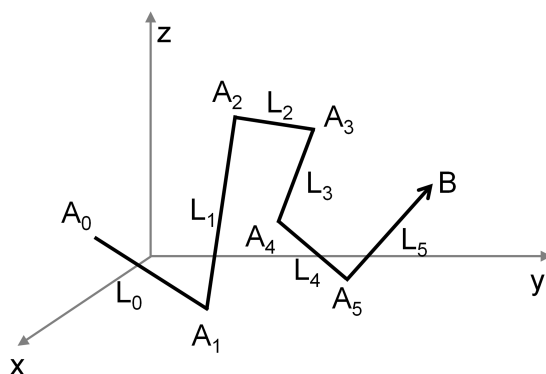


Figura 5.1: Esquema de la trayectoria de una partícula en un material homogéneo.

ción Monte Carlo es el uso de números al azar y de variables aleatorias. Una variable aleatoria es aquella cantidad que resulta de procesos repetitivos cuyo valor no puede ser predicho con certeza. Computacionalmente, las variables aleatorias se generan por transformaciones numéricas de números al azar, los cuales son generados mediante algoritmos computacionales.

Debido a que las determinaciones experimentales proveen cantidades que representan a muchos eventos simples, una simulación Monte Carlo debe considerar muchas trayectorias individuales para obtener resultados razonables con bajo error estadístico. Los resultados obtenidos por simulación Monte Carlo son los mismos que los de la ecuación de transporte si el modelo de dispersión utilizado en ambos es el mismo. Sin embargo, la simulación lleva asociados errores estadísticos que representan el mayor inconveniente de la técnica.

La trayectoria de una partícula a medida que avanza en un medio homogéneo será del tipo mostrado en la figura 5.1. Se origina en el punto  $A_0$  con dirección y energía conocidas. Recorre libremente un camino  $L_0$  hasta que sufre una colisión con algún átomo del medio ( $A_1$ ). Esta colisión puede dar como resultado la absorción o la dispersión de una partícula. Si sufre una dispersión, su dirección y energía cambiarán de acuerdo a la correspondiente distribución de probabilidades que gobiernan el proceso estadístico de la dispersión. Luego de la dispersión la partícula realiza otro recorrido libre ( $L_1$ ) hasta la próxima colisión ( $A_2$ ). El proceso continúa hasta que la partícula es absorbida ( $B$ ). La longitud de las trayectorias entre colisiones ( $L_i$ ) también es determinada estadísticamente de una función de probabilidad, la cual es una distribución de Poisson centrada en el camino libre medio elástico.

Para electrones de energías de algunas decenas de keV es posible aplicar

algoritmos de simulación “detallada”, es decir, simular las interacciones una por una a lo largo de la trayectoria. Los resultados son exactos, excepto por las incertezas estadísticas propias. Dado que el número de colisiones que sufre un electrón hasta que se detiene aumenta con su energía inicial, los algoritmos de simulación detallada se vuelven muy ineficientes para electrones de alta energía.

Debido a esta dificultad práctica, la mayoría de los programas de simulación para altas energías utilizan algoritmos “condensados”, que resumen en un solo paso el efecto global de las interacciones producidas en una porción de trayectoria [103] utilizando teorías de dispersiones múltiples. Sin embargo, las aproximaciones introducidas pueden influir en los resultados [104]. Los algoritmos “mixtos” combinan ambas ideas, y si se eligen adecuadamente los parámetros para realizar los cálculos, los resultados son tan precisos como los de la simulación detallada pero economizando el tiempo de cálculo considerablemente.

### 5.2.2. El algoritmo de simulación PENELOPE

El paquete de subrutinas PENELOPE (Penetratrion and ENergy LOss of Positron and Electrons) [3] fue desarrollado inicialmente para simular cascadas de electrones y positrones en medios materiales. Posteriormente se extendió la descripción al transporte de fotones. Es utilizable en el rango de energías entre 100 eV y 1 GeV, y permite considerar medios materiales arbitrarios y geometrías complejas. Debido a su precisión y flexibilidad, PENELOPE ha conseguido una difusión notable, con numerosas aplicaciones.

La generación de trayectorias se realiza mediante un algoritmo mixto para electrones y positrones. Se considera que en cada colisión inelástica dura se emite un electrón secundario en la dirección de la transferencia de momento. La trayectoria de este electrón secundario es considerada al completarse la simulación de la partícula primaria.

La dispersión inelástica se simula utilizando el modelo W2D descrito por Baró et al. [105]. Este modelo emplea el hecho de que las distribuciones espaciales y angulares de la dispersión múltiple están determinadas por unas pocas propiedades integrales de la sección eficaz diferencial de dispersión múltiple [106]. Por esta razón, la sección eficaz diferencial del modelo W2D está completamente determinada por los valores de los caminos libres medios elástico y de transporte. Se calculan estas longitudes características (que son funciones de la energía del electrón) para cualquier material de número



atómico  $Z$  mediante la fórmula de Mott apantallada [107], la cual produce valores con una precisión del 1 % para energías mayores que  $Z$  keV.

Para poder emplear PENELOPE se debe construir un programa principal, el cual se encargará de llamar de manera adecuada a las subrutinas de PENELOPE, e irá almacenando la información sobre las trayectorias de las partículas simuladas. Este programa principal debe dar a PENELOPE unos archivos de entrada con información sobre la geometría del sistema y de los materiales a utilizar. También se deben proporcionar a las subrutinas de PENELOPE los parámetros necesarios para su funcionamiento: tipo de partícula a simular, posición y dirección de la misma, energía inicial y energía de absorción para ellas.

El paquete PENELOPE 2008 incluye tres programas principales que permiten hacer las simulaciones para distintas geometrías de la muestra: penslab (para simular el transporte de electrones y fotones en una capa), pencyl (para geometría cilíndrica) y penmain (permite incluir geometrías descritas por funciones cuadráticas). En esta tesis se utiliza el programa pencyl. Este programa simula el transporte de electrones, fotones y positrones en estructuras de geometría cilíndrica. El sistema material consiste de una o varias capas de diferentes espesores. Cada capa puede contener un número arbitrario de anillos concéntricos de diferente composición y radio (y espesor igual al de la capa). Las capas son perpendiculares al eje  $z$  y el centro de cada anillo en cada capa están especificados por coordenadas  $x$  e  $y$ . Cuando todos los centros están sobre el eje  $z$ , la estructura geométrica es simétrica bajo rotaciones alrededor del eje  $z$  (ver figura 5.2).

Una consideración importante que tiene en cuenta PENELOPE es cuando una partícula cruza una interfase. Si el camino libre sorteado para una partícula indica que debe cruzar una interfase, el algoritmo detiene la partícula donde el camino interseca la interfase y considerando las propiedades del nuevo material sortea un nuevo camino libre, tipo de interacción, etc. Cuando hay interfases cuya separación es menor al camino libre medio, el programa fuerza a que haya interacciones en cada material. De esta manera se asegura que la partícula no cruce todas las interfases sin interactuar.

La simulación para electrones con PENELOPE incluye los siguientes tipos de interacciones:

- Dispersión elástica fuerte: deflexión angular importante ( $\theta > \theta_c$ ).
- Dispersión inelástica fuerte:  $\theta > \theta_c$  ó pérdida de energía significativa ( $W > W_c$ ).

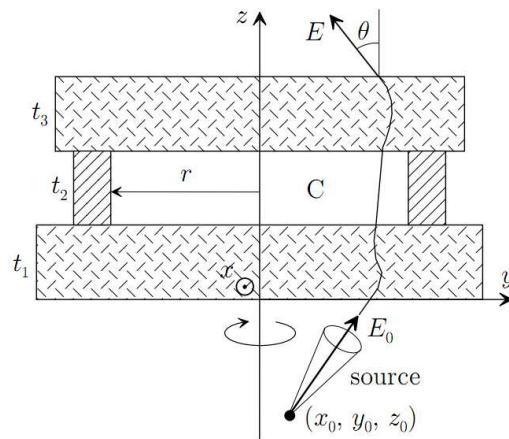


Figura 5.2: Ejemplo de geometría cilíndrica, la cavidad (C) con paredes, con una fuente puntual fuera del eje  $z$ . En este caso, la estructura del material tiene geometría cilíndrica alrededor del eje  $z$ , pero las señales generadas dependen del ángulo azimutal.

- Emisión por Bremsstrahlung (radiación de frenado).
- Interacción delta (artificial).
- Interacción débil ( $\theta < \theta_c$  y  $W < W_c$ )
- Ionización de capas internas.
- Interacciones auxiliares (mecanismos adicionales de interacción que pueden ser definidos por el usuario, por ejemplo, interacciones fotonucleares)

Donde  $\theta$  es el ángulo polar respecto a la dirección que poseía la partícula antes de interactuar, y  $\theta_c$  es el ángulo crítico a partir del cual puede darse la interacción.

La simulación de fotones generados incluye los siguientes tipos de interacciones:

- Dispersión elástica ó Rayleigh.
- Dispersión inelástica.
- Efecto fotoeléctrico
- Producción de pares.
- Interacción delta.

En el caso del microanálisis con sonda de electrones, siempre la simulación es detallada.

### 5.3. Cuantificación con el software MULTI

Como se mencionó en el capítulo 2, el cociente de las intensidades características de un elemento en la muestra y en el patrón se relaciona con el cociente de concentraciones correspondiente a través de las correcciones por efecto de matriz. Los efectos de matriz involucran todos los elementos de la muestra, con una dependencia compleja en las concentraciones. En el programa MULTI [108] utilizado en esta tesis, se implementa un proceso iterativo para obtener el conjunto de concentraciones  $\{C_j\}$ . Este algoritmo permite la cuantificación de una muestra con hasta 18 elementos, los cuales pueden ser comparados con varios estándares en cualquier conjunto de combinaciones, desde un estándar conteniendo todos los analitos hasta un estándar por analito. Además, también es posible cuantificar los elementos livianos no detectados si se conocen las relaciones estequiométricas. El programa permite seleccionar varios modelos para las correcciones  $ZAF$ . En los análisis realizados en esta tesis se utilizó el modelo de correcciones  $ZA$  basado en la función de distribución de ionizaciones de tipo Gaussiana modificada con coeficientes obtenidos por Riveros et al. [109], y el factor de corrección  $F$  de Reed [56].

### 5.4. Implementación del algoritmo Mean-Shift y PCA en entorno Matlab

En esta tesis se implementaron los algoritmos de Mean Shift Cluster (MSC) y Principal Component Analysis (PCA) en entorno Matlab. El algoritmo de MSC es una extensión del código de Bart Finkston, que se obtuvo de la página de Matlab Central bajo el título “Cluster data by using the Mean Shift Algorithm”. Se hicieron modificaciones para que el algoritmo acepte matrices  $N \times M$  donde  $N$  es el número de imágenes y  $M$  el número de píxeles en cada imagen. Para formar las filas de la matriz de entrada a cada imagen de 8-bit se le aplica una transformación de 2D a 1D. Esta transformación consiste en colocar las filas que componen la imagen una al lado de la otra.

En el caso de PCA, las matrices de entrada son construidas de la misma manera. En este caso se utilizaron las funciones de las bibliotecas estándar de Matlab. Con la función *princomp* el programa Matlab realiza el análisis

PCA en la matriz  $N \times M^T$ , y retorna los coeficientes de las componentes principales, ordenados en orden de varianza decreciente.

## 5.5. Equipamiento

### 5.5.1. Microscopía electrónica y Microanálisis

La adquisición de imágenes BE, SE y espectros puntuales se realizó en el microscopio electrónico de barrido LEO modelo 1450 VP del Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis (LabMEM) de la Universidad Nacional de San Luis. Este microscopio tiene acoplado un EDS marca EDAX modelo Genesis 2000 con una resolución de 129 eV para la línea  $MnK\alpha$  (5,893 keV). El detector dispersivo en energías es un Si(Li) SUTW Sapphire con ventana ultradelgada de polímero.

Los XRM's mostrados en el capítulo 8, los espectros puntuales, y las imágenes BE fueron adquiridos en un microscopio electrónico de barrido FEI<sup>®</sup>, modelo Quanta 200, de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata. El mismo cuenta con sistema Genesis Apex y está equipado con detector de rayos x SDD Apollo 40 de EDAX<sup>®</sup>.

Para obtener imágenes de electrones secundarios y retrodifundidos las muestras fueron recubiertas con una capa de carbono de aproximadamente 30 nm para evitar el efecto de carga superficial. En el caso de los análisis cuantitativos de pigmentos arqueológicos (capítulo 7) no se realizó recubrimiento debido a la escasa cantidad de muestra y a la necesidad de preservarla para otros estudios. En el capítulo 7 se describe el procedimiento para tener en cuenta las debidas correcciones.

#### **Portamuestras utilizado para cuantificar pequeñas cantidades de muestras en polvo**

Dado que se dispuso de muy poca cantidad de pinturas y pigmentos para los análisis, se diseñó y construyó un portamuestras especial para realizar los análisis cuantitativos con SEM-EDS satisfaciendo condiciones de muestra plana y homogénea. Las muestras de pigmentos fueron molidas y luego compactadas en el portamuestra construido. La compactación fue realizada en una camisa de aluminio y la presión trasferida por un émbolo de teflón (20 ton/cm<sup>2</sup> durante 20 minutos). Luego de la compactación, el émbolo de teflón queda adherido a la camisa de aluminio sirviendo de soporte a la muestra. Por este procedimiento se pudo compactar una pequeña cantidad de muestra

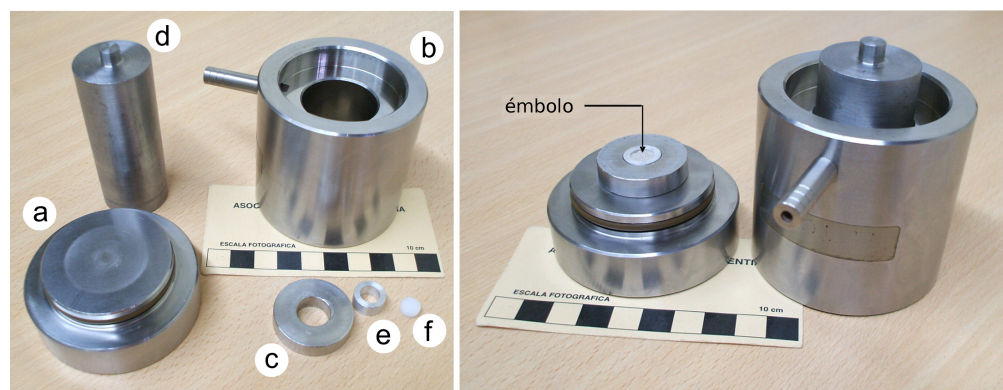


Figura 5.3: Portamuestra diseñado para el análisis de pigmentos con SEM-EDS. a) Base de soporte, b) camisa, c) contra molde, d) pistón, e) camisa de aluminio, f) émbolo.

(10 mg) cubriendo un área de  $0,5 \text{ cm}^2$ , lo que permitió realizar análisis en varias zonas de cada muestra. En la figura 5.3 se muestran los principales componentes del portamuestras.

### 5.5.2. Difracción de rayos x

Los espectros de difracción de rayos x de muestras en polvo de pinturas, pigmentos y cerámicas arqueológicas estudiados en esta tesis fueron adquiridos utilizando los difractómetros Philips X'Pert PRO modelos PW1710, PW3040/60 de la Facultad de Ciencias Químicas y de la Facultad de Matemática, Astronomía y Física de la UNC, respectivamente. La irradiación se realizó con radiación  $\text{Cu K}\alpha$  a 40 kV y 30 mA, con monocromador de Si. En todos los casos el paso angular fue de  $0,02^\circ 2\theta$ , a una velocidad de barrido de  $1^\circ/\text{min}$  para la identificación mineralógica y de  $1/4^\circ$  para refinamiento. En el caso de las pinturas y pigmentos se utilizó un monocristal de silicio de bajo fondo como portamuestra, ya que se disponía de poco material.



## Capítulo 6

# Aplicación de SEM-EDS y DRX a la caracterización de muestras arqueológicas

En este capítulo abordaremos el problema de la caracterización mineralógica y química de pinturas y cerámicas arqueológicas de la Cultura Aguada (ver apéndice). Si bien las metodologías aquí presentadas son aplicadas a este tipo de materiales, la idea global del procedimiento puede ser extendida para el estudio de otro tipo de materiales con otras características. Por este motivo, además de mostrar los resultados relevantes desde el punto de vista arqueológico, se hace especial énfasis en las condiciones de aplicabilidad de las diferentes técnicas, y los principales problemas a resolver en vista a la caracterización de materiales a escala micrométrica.

El análisis mineralógico y químico de las pastas cerámicas y de las superficies externas pintadas se llevó a cabo combinando básicamente XRD, SEM-EDS e imágenes SE y BE. Estas técnicas tienen diferentes fortalezas y debilidades cuando se aplican a este tipo de estudio. Como es frecuente en todo material arqueológico, las piezas de cerámicas han sido gastadas y expuestas a los factores climáticos por más de 1000 años, sufriendo erosión y remoción parcial de la superficie, por lo que el espesor de las capas de pintura no es uniforme, además sus superficies suelen ser rugosas y no planas [7]. Por otro lado, en el caso de pinturas, generalmente, la cantidad de material que se puede extraer es demasiado pequeña para realizar los análisis convencionales (por ejemplo DRX).

Además de optimizar las condiciones de medición y tratamiento de las muestras, se desarrollaron procedimientos para el procesamiento de las señales

detectadas. También se describirá en este capítulo una metodología para el procesamiento de imágenes BE a los fines realzar detalles de contraste químico y en el capítulo siguiente se abordará el problema de la cuantificación mediante SEM-EDS de pequeñas cantidades de pigmentos arqueológicos sin recubrimiento conductor.

## 6.1. Materiales

Se analizaron diferentes muestras de cerámicas con y sin pintura decorativa, todas correspondientes a la Cultura Aguada (600-900 AD), estilos Ambato y Portezuelo (ver apéndice). Las muestras de estilo Aguada Ambato fueron colectadas del sitio arqueológico de Piedras Blancas, en el Valle de Ambato; pertenecen a la colección del Museo de Antropología (FFyH,UNC) y fueron provistas por el Dr. A. Laguens y su grupo de investigación. Las muestras estilo Aguada Portezuelo fueron encontradas en los sitios de Portezuelo y Tiro Federal, localizados en el Valle de Catamarca, aproximadamente 80 Km al sur de Piedras blancas. Estas últimas fueron seleccionadas de la colección perteneciente a la Escuela de Arqueología de Universidad Nacional de Catamarca y provistas por el Dr. G. De la Fuente. En ambos casos los criterios de selección de las muestras a analizar se basaron en el grado de representatividad de cada tipo ya fuera por ser únicas o muy frecuentes en su clase tecnológica.

Las muestras de cerámica analizadas correspondientes al estilo Ambato monocromo se designaron con los códigos B4, B7, B11, B27 y B52, y Aguada tricolor B2, B22, B33, B39, B44, B49, B53, B54 y C1. Las muestras pertenecientes al primer grupo tienen un acabado fino de muy buena calidad, con detalles bajo relieve de figuras zoomorfas, atropomorfas, y con motivos fantásticos. Este tipo de cerámica ha sido encontrado en muchos lugares fuera del Valle de Ambato, por lo que se entiende que fueron bienes de intercambio [110,111]. El segundo grupo tiene terminación mas rústica, y corresponden a vasijas grandes utilizadas para el almacenamiento y producción de bebidas, las que también, en algunas ocasiones están decoradas con motivos humanos y fantásticos, y pintadas en blanco, rojo y negro [112–114]. Junto con estos dos tipos, hay otros con diferentes acabados de las cuales se eligieron las muestras B32, B36 y B37. En la figura 6.1 se muestran algunas de las cerámicas del estilo Ambato estudiadas.

Las muestras de estilo Portezuelo son cerámicas de terminación muy fina, con decorados complejos muy variados [42,115–117], siendo una de las





Figura 6.1: Algunas de las muestras analizadas correspondientes al estilo Ambato.

características más destacadas la notable policromaticidad en los decorados. Los motivos son pintados en color borraño, rojizo, negro y amarillo (un color muy atípico de las cerámicas del noroeste argentino [116]) sobre blanco, combinado con fondos muy elaborados que representan motivos tanto en positivo como negativo. En algunos casos, el color no ha sido fijado quizás por el proceso de cocción de la cerámica y aparece suavizado y sin brillo, también presentan pinturas pre y pos cocción. Otras técnicas de decorado poco estudiadas para estas cerámicas es una pintura resistente negra [116]. Las muestras seleccionadas, de la zona central del Valle de Catamarca pertenecen a “negro sobre blanco” (Gui1, Gui2, GTF6) o tipo “policromo sobre blanco” (A11, A12, GP1, GTF5) (figura 6.2), con interiores también blanco o sin tratar.



Figura 6.2: Algunas de las muestras analizadas correspondientes al estilo Portezuelo.

## 6.2. Condiciones experimentales

**Imágenes BE y SE:** Se adquirieron imágenes BE y SE en superficies frescas transversales para estudiar las pastas y en las superficies externas, en zonas pintadas y en las del sustrato (pasta) y engobes. Las muestras fueron recubiertas con oro (11 nm de espesor) o carbono (25-30 nm de espesor). Las imágenes fueron adquiridas en el microscopio electrónico de barrido del LaBMEM (ver capítulo 5). La energía del haz incidente fue de 15 keV y corriente de sonda de 300-400 pA. El tiempo seleccionado para el escaneo dependió de la conductividad de cada muestra.

**Espectros de emisión de rayos x:** Fueron adquiridos en la zona de las pinturas y en las pastas para las muestras preparadas en las mismas condiciones mencionadas en el párrafo anterior. En el primer caso (estudio de pinturas), se tomaron varios espectros en una área de  $100 \mu\text{m}^2$  para tener información cualitativa de la composición química de todas las pinturas. Todos los espectros fueron adquiridos en el microscopio electrónico de barrido del LabMEM con el sistema EDS (ver capítulo 4), con una energía de 15 keV y corriente de sonda de 400-600 pA. El tiempo vivo de medición por espectro fue típicamente de 200 s. En cada pintura o fases de interés se realizaron análisis semicuantitativos mediante el software de cuantificación sin estándares incorporado en el equipo.

**Difracción de rayos x:** En los casos en los que fue posible, la pintura fue extraída raspando una pequeña cantidad del tiesto. El material extraído fue sólo desagregado, y no molido debido a la poca cantidad disponible. Para el análisis de pasta se molió una pequeña porción del tiesto libre de pintura.

Los difractogramas fueron adquiridos en el difractómetro de la Facultad de Matemática, Astronomía y Física (ver capítulo 5) en la región de  $2\theta$  5-70°. Para la cuantificación del espectro correspondiente a la muestra B53 se utilizó el software TOPAS.<sup>®</sup>

## 6.3. Resultados y discusión

### 6.3.1. Pastas cerámicas

Se estudiaron las pastas de muestras pertenecientes a Aguada Ambato del tipo tricolor (B53), negro sobre rojo (B54) y con pintura blanca (B52 y B7) y

muestras de Aguada Portezuelo, del tipo polícromo y tricolor con fondo blanco (G1, G2, A11, A12). Las imágenes de microscopía electrónica, se tomaron sobre cortes transversales y fracturas frescas de los tiestos mencionados.

La difracción de rayos x se efectuó sobre las pastas molidas, previa separación de las superficies pintadas o recubiertas.

En las muestras de ambos estilos de Aguada observa la presencia de agregados irregulares de partículas muy pequeñas, eventualmente inferiores a  $200\ \mu\text{m}$ , en las paredes de las vesículas o formando parte de la matriz (ver figura 6.3).

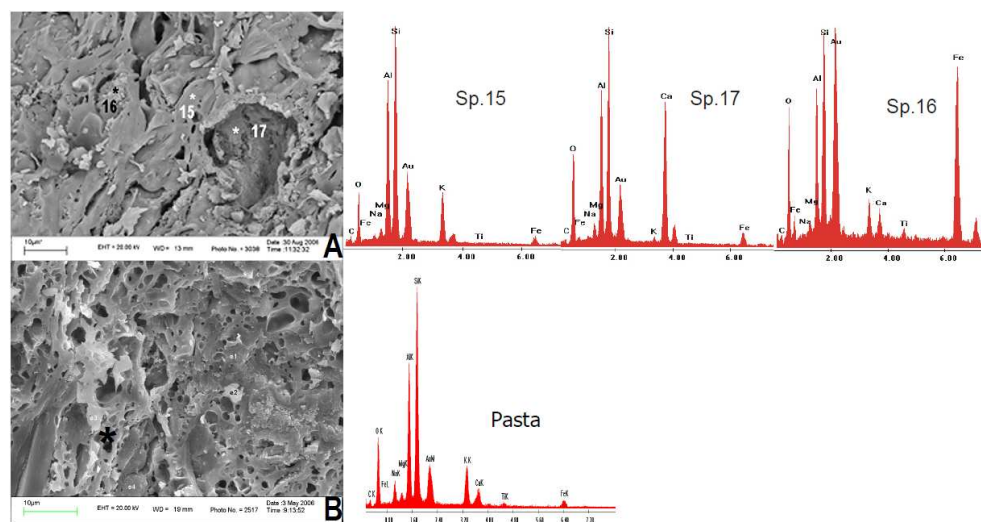


Figura 6.3: Imágenes BEI y espectros de Aguada Portezuelo. Se observan texturas vítreas con abundantes canalículos y burbujas y nuevas fases formadas. Los espectros Sp. 16 y 17 corresponderían a hematita y gehlenita respectivamente.

Las muestras de Portezuelo presentan texturas vítreas, están casi completamente fundidas y muy vesiculadas con abundantes burbujas y canalículos provocados por los escapes de gases al fundirse la pasta. En los poros se distinguen materiales de grano muy fino compuestos por Ca, Fe o Si (figura 6.3, esp. 16 y 17) y que se interpretan como nuevas fases producto de la reacción de los componentes minerales con la temperatura. El material fundido, generalmente contiene cierta proporción de Ca superior a la observada en las pastas de Ambato.

En los difractogramas en la figura 6.4 se observa la baja intensidad de las reflexiones de las micas y feldespatos, la presencia de nuevas fases de alta temperatura como: varios tipos de espinelas (Al y Mg), hematita, gehlenita y otras fases de Ca y Si no identificadas por ser fases minoritarias.

La gehlenita es un aluminosilicato que se forma por mezclas de calcita con

minerales de arcillas (que conforman la pasta) a temperaturas entre 850-900 °C [118] y 1050°C [119]. Más allá de esas temperaturas esta fase reacciona y forma anortita [117]. Buxeda i Garrigós y Cau Ontiveros [118] describen esta reacción y las nuevas fases ricas en Ca (CaO, gehlenita) producidas en cerámicas calcáreas, aunque hay que tener en cuenta que las fases que se forman también dependen del proceso de cocción, temperatura máxima alcanzada, tamaño de los granos de calcita, etc. Durante esta reacción, si la disociación de la calcita no fue completa (usualmente debajo de 750°C), en la reacción de secuencia de la gehlenita pueden coexistir calcita y óxido de calcio (CaO) en el rango de 700-900°C. Luego de la cocción, el CaO libre metaestable puede transformarse en portlandita (con humedad ambiente) y este mineral puede transformarse en calcita secundaria, con la adición de CO<sub>2</sub> de la atmósfera.

La presencia de gehlenita y de Ca en las pastas parece indicar que estas piezas habían alcanzado y eventualmente superado los 900-1000°C y podría además ser un indicio de que la materia prima utilizada contendría calcita. Este mineral sirve de fundente en mezclas cerámicas contribuyendo a la vitrificación y a la formación de vesículas al liberar CO<sub>2</sub>. En una de estas muestras (A11) las láminas de arcilla persisten en la pasta y pueden individualizarse muy bien por SEM; las micas tienen reflexiones de XRD de intensidad media y las texturas generales no muestran el mismo grado de vitrificación que las demás. Esta muestra habría sido cocida a una temperatura algo menor.

En las piezas de Ambato las texturas vítreas no son tan frecuentes e incluso es posible identificar las partículas laminares de arcilla que conforman la pasta. Suelen encontrarse algunas áreas fundidas y vesiculadas pero lo más característico es que se pueden individualizar las láminas y otros componentes junto con agregados pulverulentos microgranulares cuyas composiciones determinadas por EDS corresponden a Fe (hematita), Ca, y Si. En los diagramas de XRD (figura 6.4) las reflexiones de las micas están aún bien definidas y con una intensidad moderada a alta (excepto la muestra B52 en la que es muy baja), al igual que los feldespatos; se han identificado dióxido y hornblenda como minerales accesorios, que se estima componían también la materia prima. Se observa asimismo, la presencia, aunque incipiente, de nuevas fases como espinelas de Al y Mg y de Mn, Fe y Ti. En los espectros EDS de las pastas el Ca está ausente o en muy bajas proporciones. Las piezas de Ambato, muestran diversos grados de cocción. Es posible que estas muestras no hayan llegado a los rangos de temperatura de las de Portezuelo. Sin embargo, considerando que la presencia de calcita en el crudo actúa co-

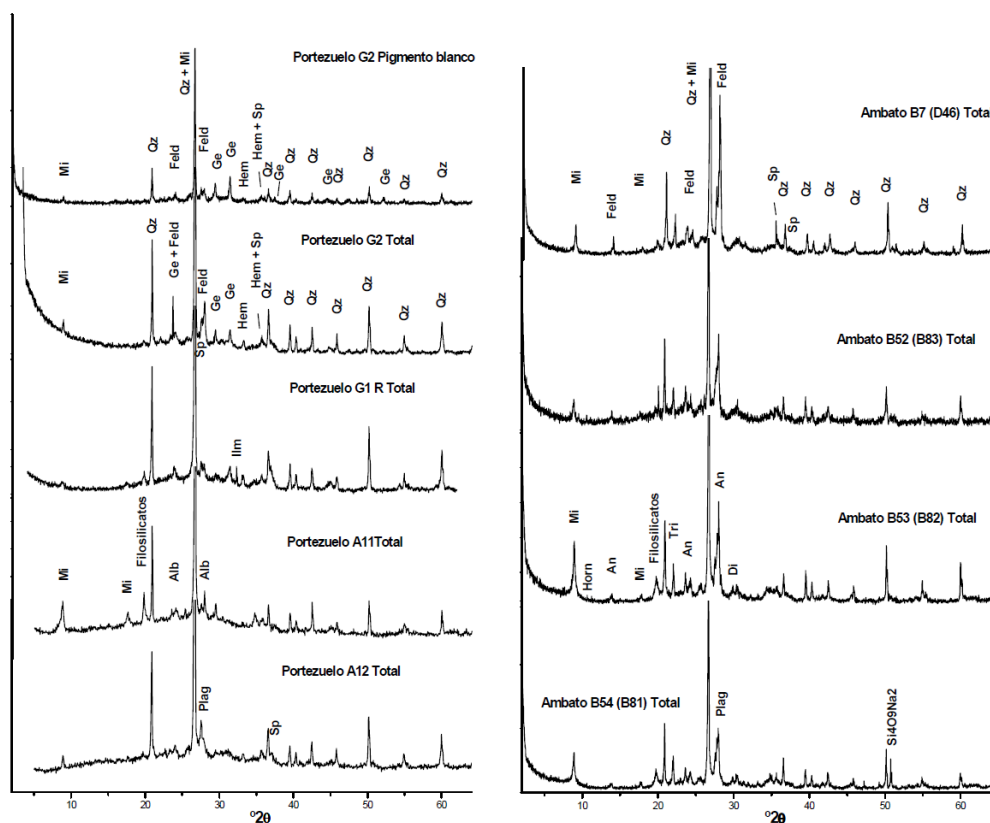


Figura 6.4: Difractogramas de polvo de muestras totales sin orientar de tiestos de Portezuelo (A) y Ambato (B). Qz: Cuarzo, Mi: micas, Ge: gehlenita, Feld: feldespatos, Plag: plagioclasas, Alb: albita, Ilm: ilmenita, Hem: hematita; Di: diópsido; Tri: tridimita; Sp: espinela; Horn: hornblenda.

mo fundente disminuyendo las temperaturas de vitificación de mezclas con componentes como cuarzo, feldespatos y filosilicatos y existiendo la sospecha de que esto ocurre en los tiestos de Portezuelo y no en los de Ambato, se plantea la posibilidad de que las temperaturas máximas alcanzadas en Ambato sean próximas a las de Portezuelo ya que en ambos casos encontramos fases nuevas en grupos irregulares de pequeñas partículas muchas inferiores a  $200\mu\text{m}$  formadas por los procesos de cocción.

### 6.3.2. Estudio de pinturas y tratamientos de superficie

#### Difracción de rayos x

**Aguada Ambato:** En las pinturas blancas de Ambato tricolor, se encontró calcita en la muestra B49 y trazas de este mineral en la B2, mientras que en las muestras restantes los componentes principales del color son minerales de plomo (ver figura 6.5) como hatchita (B2, B49, B53, C1) y/o anglesita y trazas de plumalsita (B2). La mineralogía de las pinturas rojizas

es similar a la de la pasta pero con menores cantidades de cuarzo y feldespato; esto sugiere que para generar este color en la superficie las piezas fueron solamente pulidas (sin la adición de material); de esta manera los granos grandes fueron eliminados, dando así una terminación suave; se encontraron minerales ricos en Fe como hematita y trazas de goethita, frecuentes en las

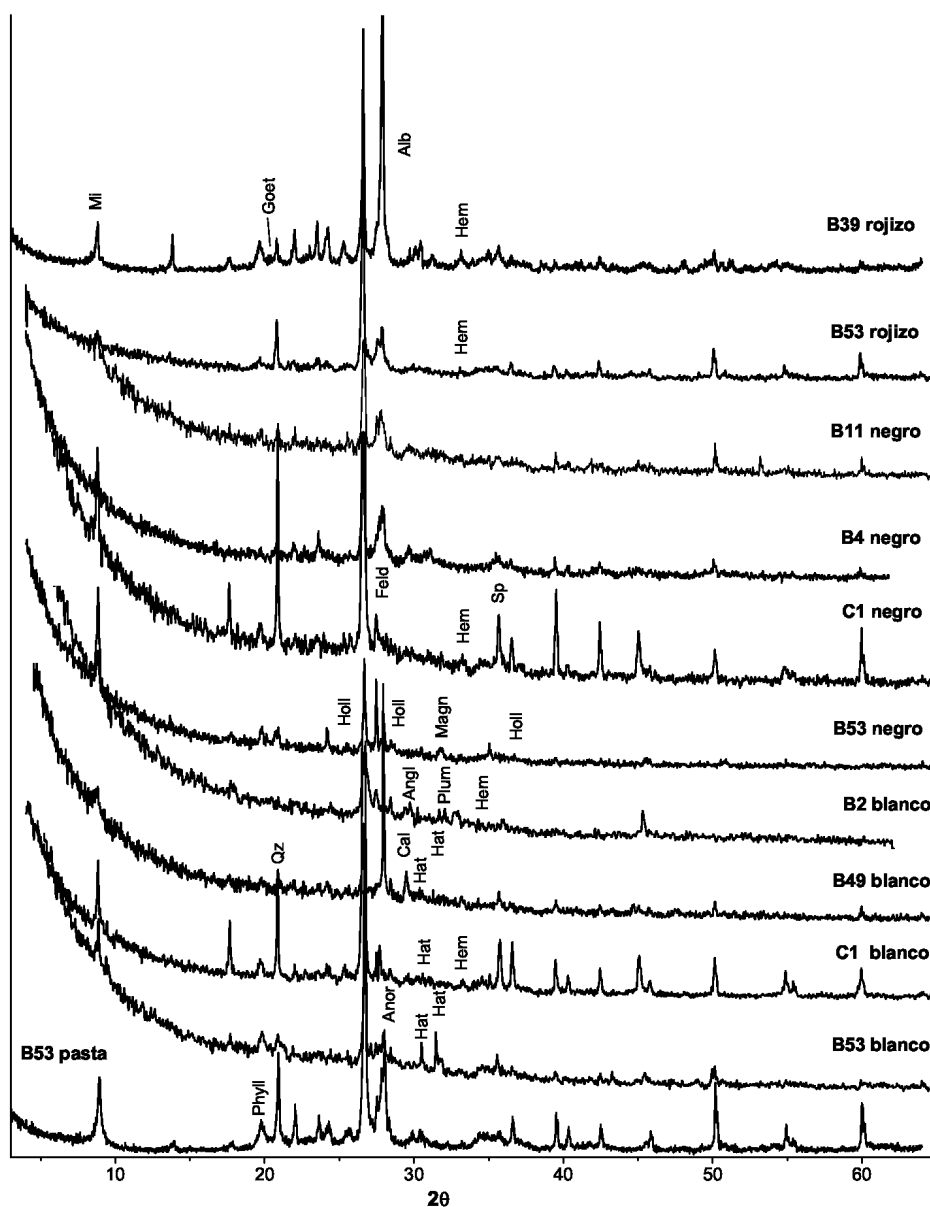


Figura 6.5: Patrones de difracción de rayos x para las pinturas de Aguada Ambato. Qz, cuarzo; Mi, micas; Feld, feldespato; Anor, anortita; Alb, albита; Hat, hatchita; Angl, anglesita; Plum, plumalsita; Hem, hematita; Magn, magnetita; Holl, hollandita; Phyll, filosilicatos; Sp, espinela.

pastas. Las pinturas negras en cerámicas tipo tricolor están compuestas de minerales de Mn y Fe como holandita, magnetita y hematita.

Las superficies negras de tipo incisas (bajo relieve, B4 y B11) no muestran minerales que puedan provocar ese color (como los ricos en Mn por ejemplo), por lo que es probable que el color de esas superficies esté dado por materiales orgánicos (como ser “carbon black” derivado de la combustión de madera o huesos) o sea producto de las técnicas de cocción [43], tal como ocurriría en las superficies negras internas de las cerámicas estilo Portezuelo estudiadas por De la Fuente [34], en las que se identificó carbono por espectroscopía Raman y se lo interpretó como de origen biogénico.

La cantidad de pintura extraída de la muestra B53 fue suficiente como para satisfacer las condiciones mínimas necesarias (muestra molida, cantidad suficiente de cristalitos, etc) para aplicar el método Rietveld y de este modo estimar el  $Z$  medio de cada color para su empleo al analizar las imágenes BE. La tabla 6.1 muestra la cuantificación de las fases presentes en la pintura blanca, negra y en la pasta para esta muestra. Las fórmulas estructurales y los números de las fichas ICSD utilizadas como modelo de entrada para cada fase se agregan también en la tabla.

Tabla 6.1: Caracterización mineralógica a partir del método Rietveld de la pintura blanca, negra y de la pasta de la muestra B53.

| Mineral  | Código ICSD | Estructura   | $\bar{Z}$ | tiesto | Negro | Blanco |
|--|-------------|--|-----------|--------|-------|--------|
| Cuarzo   | 174         | SiO <sub>2</sub>   | 10.0      | 27.0   | 50.3  | 54.8   |
| Hematita   | 56372       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 15.2      | ≤0.5   |       |        |
| Muscovita  | 4368        | KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>   | 8.7       | 3.5    | 1.8   | 6.7    |
| Hollandita                                       | 60787       | Ba <sub>1,12</sub> Al <sub>2,24</sub> Ti <sub>5,76</sub> O <sub>16</sub> | 12.6      | 4.0    |       |        |
| Anortita   | 86331       | Ca(Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )                      | 10.6      | 69.0   | 44.0  | 42.0   |
| Hatchita   | 27304       | PbTlAg(As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> )                                  | 45.0      | ≤0.5   |       |        |
| $Z$ medio resultante por XRD para la muestra B53 |             |  |           | 10.40  | 10.37 | 10.34  |

La mineralogía identificada señala que la pintura blanca contiene de trazas de hatchita (mineral con Pb), el color rojizo una mezcla de hematita y arcillas ferruginosas, mientras que el negro se caracteriza por la presencia de hollandita. En todos los casos se encontraron minerales comunes a la pasta como cuarzo, micas y feldespatos en diversas proporciones. Hay casos en los que el color de la pintura viene dado por fases minoritarias: por ejemplo, es bien conocido que incluso pequeñas cantidades de plomo mezclado en medios

translúcidos resultan en un buen pigmento blanco [43], por lo que puede considerarse que la escasa proporción de hatchita sería la causante de ese color en un medium translúcido compuesto en este caso de cuarzo y feldespatos.

Puede verse que los números atómicos medios asociados a cada región son muy similares. Debe mencionarse que los patrones de difracción pueden contener información de remanentes del cuerpo cerámico (provenientes del raspado), lo cual podría enmascarar diferencias un poco mayores en  $Z$  medio. Aunque esto puede influir de forma sistemática en los resultados de este análisis, hay que tener en cuenta que las incertidumbres causadas por el refinamiento Rietveld son despreciables en este caso, por lo que estos resultados son fiables.

**Aguada Portezuelo:** La técnica de difracción de rayos x se aplicó a la mayoría de las pinturas blancas del estilo Portezuelo, pero sólo fue posible aplicarla a pocas muestras de pintura negra, debido a la escasa cantidad de material disponible. Como dijimos anteriormente, la pintura fue extraída mediante el raspado de la superficie y el material obtenido puede contener granos de la pasta. Esto se refleja en la mineralogía, principalmente por la presencia de cuarzo, feldespatos, hematita, micas (como trazas) y algunas espinelas (figura 6.6) que corresponden a fases características de las pastas. Sin embargo, como se verá más adelante, estas muestras de pintura raspadas de la superficie permitieron identificar los componentes responsables del color.

Los minerales de calcio son el principal componente en todas las pinturas blancas de Portezuelo. La gehlenita está siempre presente, acompañada por analcima (Gui1) y/o calcita, y en algunos casos de CaO. La muestra GTF6 solo contiene analcima.

La mineralogía encontrada dominada por fases metaestables de Ca y la presencia de gehlenita, sugieren que habrían sido cocidos y que el pigmento blanco usado por los artesanos fue originalmente calcita (excepto en GTF6). Puede decirse entonces que en este conjunto de muestras, por lo menos la pintura blanca fue aplicada antes de la cocción. La gehlenita (GP1, GTF5) señala que las temperaturas de cocción pueden haber alcanzado los 900°C. Estas temperaturas están de acuerdo con las sugeridas por las características de las pastas. No es posible tener la certeza sobre el origen de la calcita detectada por DRX. Un origen secundario es más probable, ya que CaO se encuentra en trazas y sería de esperar mayor cantidad de CaO y menos contenido de calcita, si la reacción hubiera sido detenida antes de la disociación completa de la calcita. Debe tenerse en cuenta que en las muestras con cal-



cita, las micas están presentes en mayor proporción que en las demás; con el aumento de temperatura de cocción (a unos 900°C) esta estructura se perderá [120]), lo que apoya la idea de que estas muestras fueron cocinadas a temperaturas más bajas.

Con respecto a las pinturas negras, los análisis por DRX permiten concluir que contienen hematita, titanomagnetita (GTF5) y trazas de holandita y litioforita (Gui1).

No hay correlación entre la mineralogía o composición química y los tipos de cerámica analizadas: “negro sobre blanco” o “policromo sobre blanco”

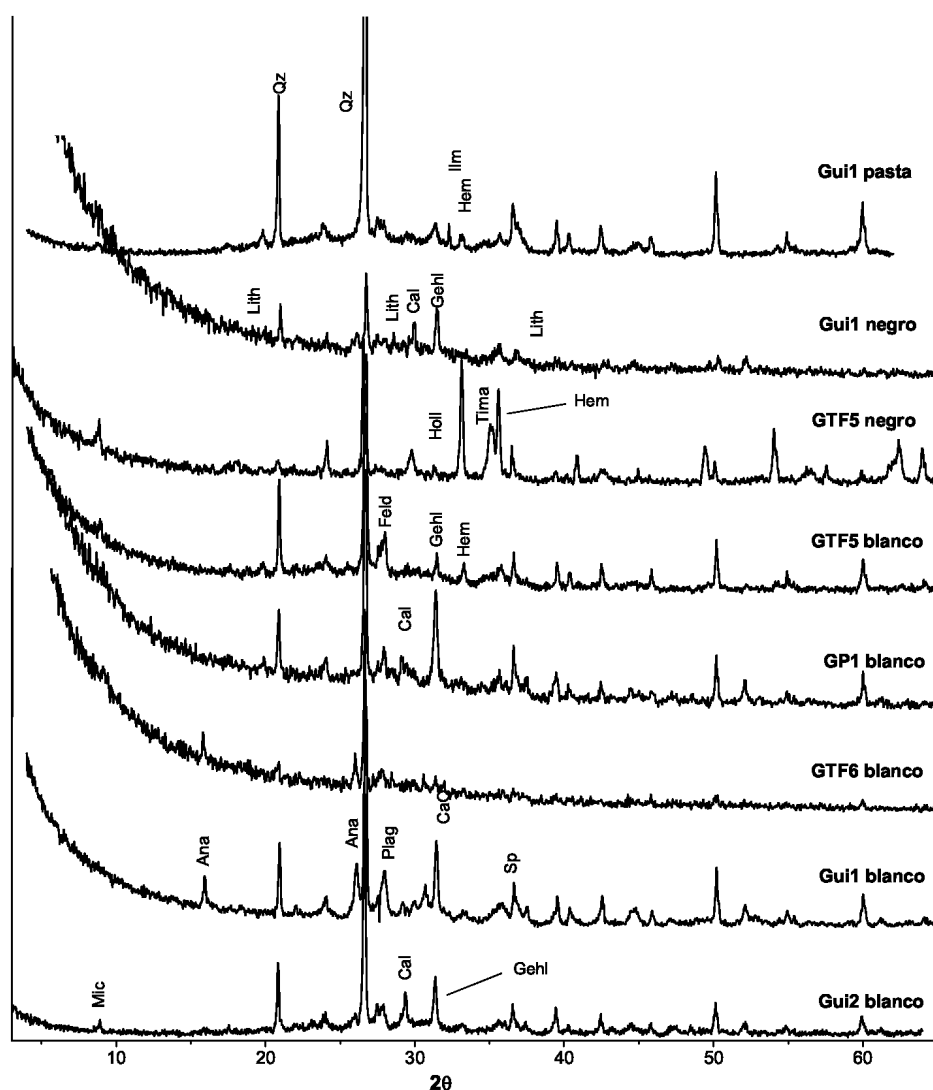


Figura 6.6: Patrones de difracción de pinturas de Aguada Portezuelo. Qz, cuarzo; Mi, micas; Ge, gehlenita; Cal, calcita; Feld, feldespatos; Plag, plagioclasa; Ana, analcima; Ilm, ilmenita; Hem, hematita; Sp, espinela; Tima, titanomagnetita; Holl, holandita; Lith, lithiophorita

tanto con interior negro o marrón.

### 6.3.3. Imágenes SE y BE

Las imágenes topográficas (SE) y de contraste químico (BE) (figura 6.7) de la superficie obtenidas para los tiestos muestran claramente las diferencias composicionales de las pinturas blancas y negras del estilo portezuelo. Como se explico en el Capítulo 2, las imágenes SE, aunque tienen información mayormente topográfica, contienen leve información de contraste químico producida por la emisión de electrones secundarios generados por los electrones retrodifundidos. Esto es fácil de comprobar mirando las imágenes BE, donde es posible distinguir no solo contornos de diseño sino también diferencias en número atómico de las pinturas, por lo tanto, la pintura negra es vista en color más claro porque tiene un número atómico medio  $Z$  más alto.

Estas imágenes se emplearon para distinguir áreas de distinta composición y tratamientos de la superficie (alisados, textura de los pigmentos y posibles engobes). Fueron especialmente útiles cuando la superficie pintada se encontraba erosionada y la pintura era muy tenue.

Las imágenes SE de tiestos Ambato tricolor presentan diferencias texturales entre los distintos colores, resultado de los pigmentos utilizados y del tratamiento dado a su superficie. La figura 6.8 muestra el acabado fino de la pintura rojiza (zona 1), mientras que la pintura blanca (zona 2) presenta granos más gruesos y un acabado superficial rugoso; la pintura negra (zona 3) tiene características intermedias [41]. En este caso, hay indicios de que las pinturas negras y blancas fueron aplicadas sobre la base de color rojizo, ya que en las zonas rojizas tienen un acabado suave y presentan huellas de

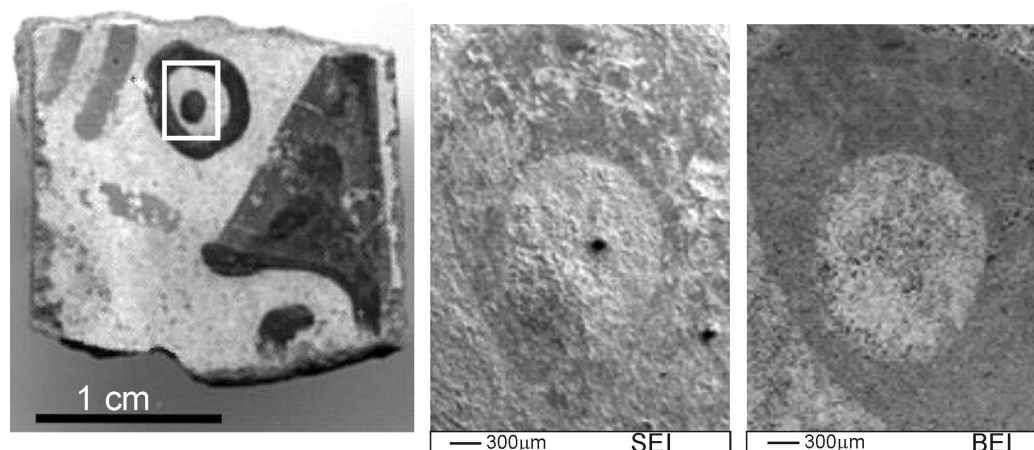


Figura 6.7: comparación de imágenes SE y BE para el tiesto A11, Aguada Portezuelo.

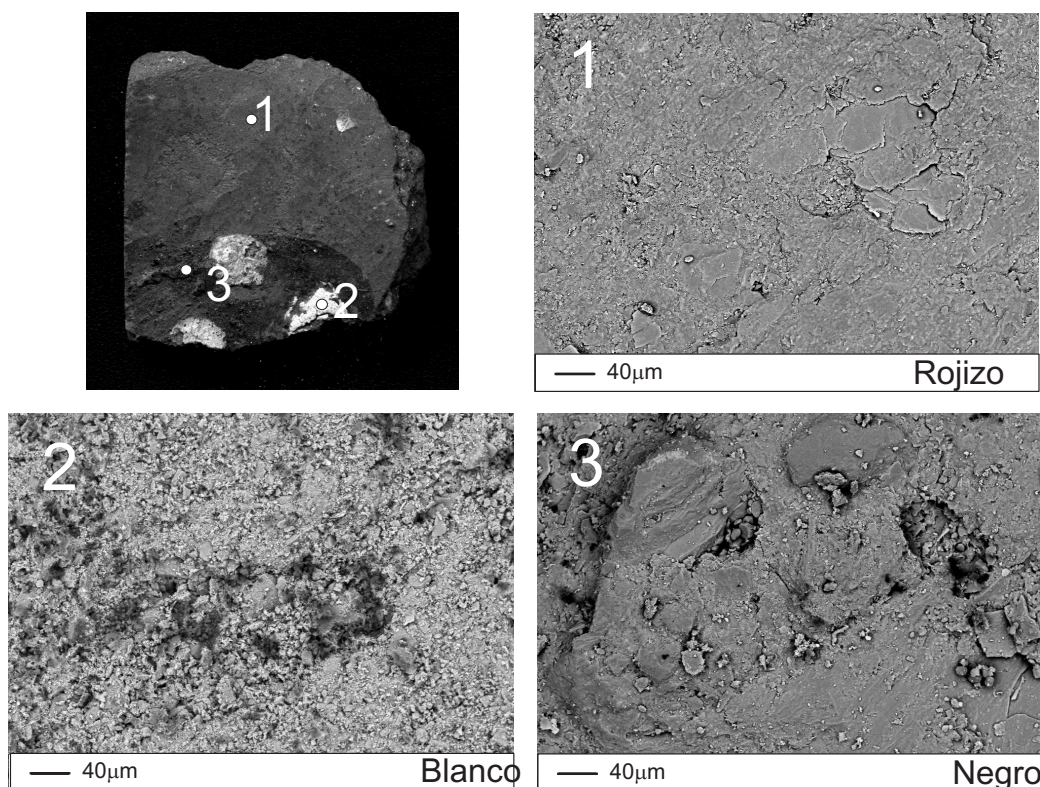


Figura 6.8: Micrografías BE de la muestra B53 (Ambato). El tamaño de grano y la textura son muy diferentes en 1- rojizo (suave), 2- blanco (granular), y 3- El área negra.

herramienta de pulido.

En términos generales, a simple vista las imágenes BE de la superficie pintada de tiestos de estilo Ambato no presentan diferencias en el número atómico medio de las distintas pinturas. Solo en las muestras B7 y B53 las imágenes BE exhiben regiones con un débil contraste químico, como se observa en la figura 6.9. Por ejemplo, para B53, los resultados obtenidos por DRX (ver tabla 6.1). Este último motivo planteó la situación ideal para implementar una rutina que permitiera incrementar el contraste en esas imágenes como se describe en la siguiente sección.

#### 6.3.4. Espectros de rayos x característicos

Este análisis se efectúa sobre la base de información mineralógica obtenida por DRX para una mejor interpretación de la información química obtenida por SEM-EDS y fue especialmente útil cuando la cantidad de muestra de pintura superficial era insuficiente para el estudio mineralógico.

Los espectros de rayos x tomados en la superficie tienen información de la composición global del volumen de interacción del haz de electrones [1],

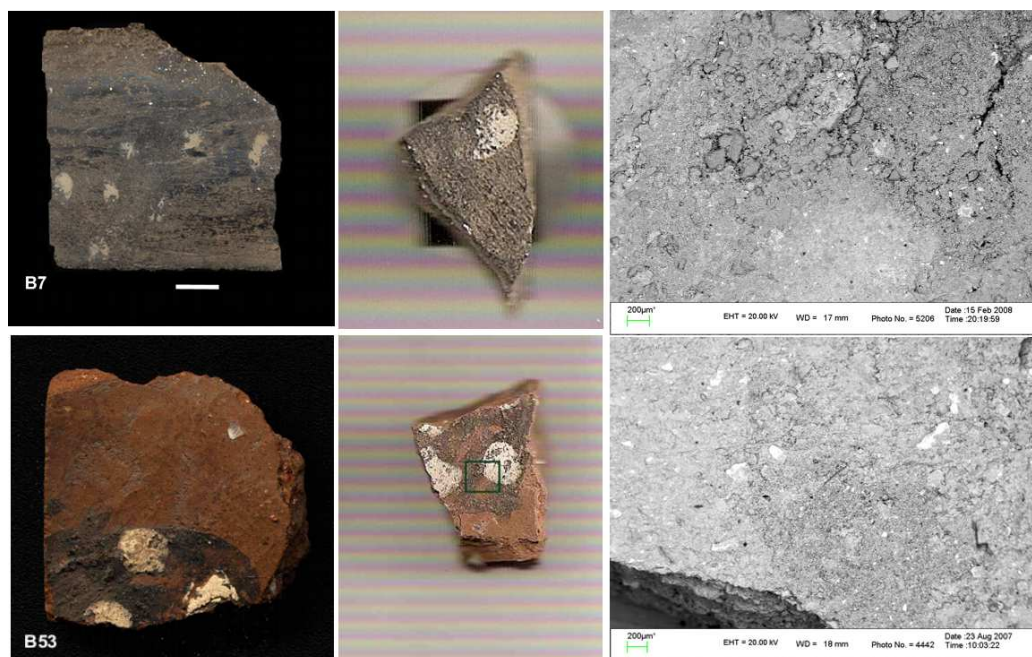


Figura 6.9: Micrografías BE de los tiestos B7 y B53.

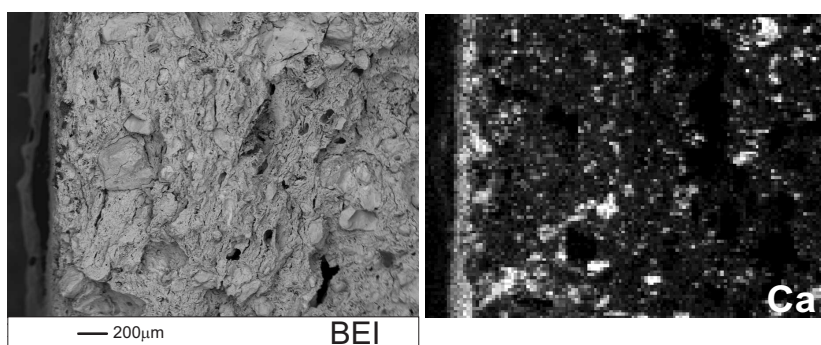


Figura 6.10: Imagen BE y mapa de rayos x de la sección transversal del tiesto Gui1 (izquierda), Aguada Portezuelo. La capa de pintura puede distinguirse de la pasta y se vuelve evidente en el mapa de Ca (derecha).

de 3- a 5- $\mu\text{m}$  de profundidad. Por lo tanto, no sólo contienen información de la superficie pintada sino también de la pasta en zonas donde la capa de pintura es muy delgada. Las superficies son rugosas y pueden tener cualquier ángulo de inclinación, por lo que la composición obtenida es sólo cualitativa.

En las muestras de estilo Portezuelo, todas las pinturas blancas tienen alto contenido de Ca; las negras, Fe y Mn (Ca como elemento minoritario); mientras que las de color borgoña, Fe, Mn y Ca. Las pinturas siempre tienen elementos mayoritarios como Si, Al, menor contenido de Mg, K, Na y trazas de Ti, en proporciones similares a la pasta. Esto puede ser debido a la presencia de gehlenita y el espesor y distribución irregular de la capa de pintura, como se observa en la figura 6.10.

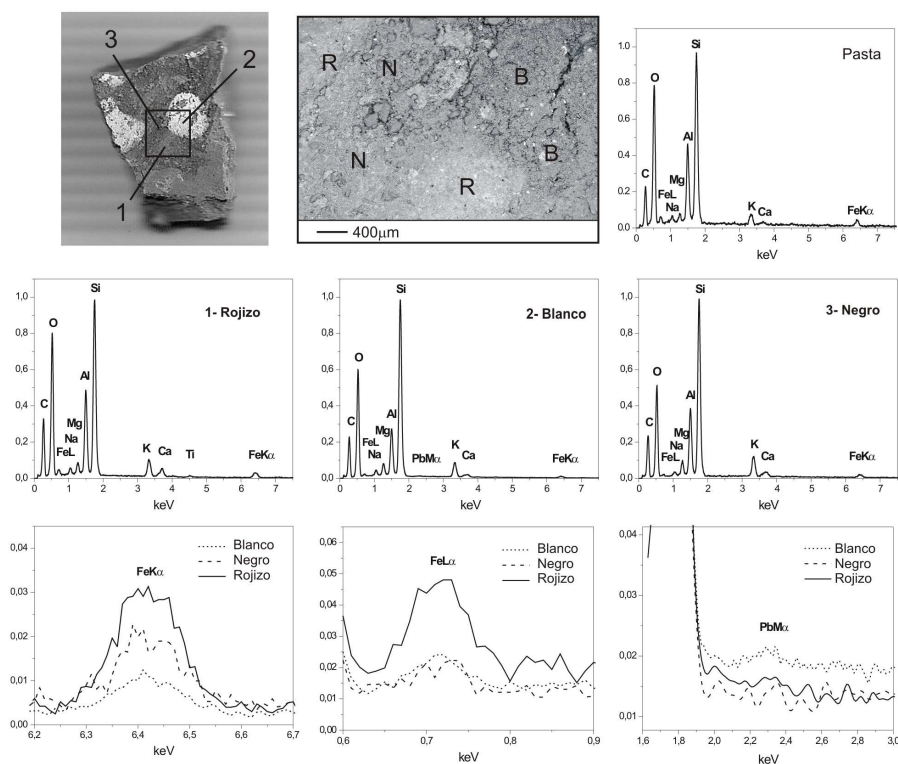


Figura 6.11: Imagen BE para del tiesto Aguada Ambato tricolor. W, blanco; B, negro; R, rojo; T, zona de transición.

Los espectros de rayos x correspondientes a estas muestras de estilo Ambato Tricolor o con pintura blanca presentan pequeñas variaciones (figura 6.11) entre las pinturas y todos contienen elementos identificados en las pastas. A diferencia de Portezuelo, el Ca es más abundante en las pinturas rojas y no en las blancas como se esperaba. En estas últimas, se detectaron débiles emisiones características de  $PbM\alpha$  en pinturas blancas. Esos fotones son absorbidos por elementos livianos como Si y Al (componentes mayoritarios), entonces es posible que el contenido de Pb sea un poco mayor al sugerido por los espectros de rayos x característicos. La composición de las pinturas negras no es fácilmente distinguible como en el caso de Portezuelo. Se observaron variaciones sólo en el pico de Fe como se muestra en la figura 6.11. Como se esperaba, el Fe es más abundante en las pinturas rojizas que en las otras, pero en todos los casos está presente en cantidades importantes. El contenido de Fe en las pinturas blancas es interpretado como una contaminación producida por la pasta. Las diferencias en el Fe son más notorias cuando se analiza con la línea  $FeL\alpha$ . Esto se debe a que de los fotones  $FeL\alpha$ , al tener baja energía, sólo pueden abandonar la muestra si son generados más cerca

de la superficie. En cambio, los fotones FeK al tener energía mayor provienen desde mayores profundidades, dando información de la pasta. Igual que en el caso de muestras de Portezuelo, el Si y el Al son mayoritarios y siempre se encuentra Mg, K, Na y trazas de Ti como en las pastas.

### 6.3.5. Procesamiento de imágenes BE aplicado a pinturas sobre cerámicas de estilo Ambato

La rutina de procesamiento para incrementar el contraste fue aplicada a las muestras B7 y B53, e implementada en entorno Matlab<sup>®</sup>. Para la adquisición de las imágenes BE las muestras fueron limpiadas con ultrasonido para eliminar contaminantes y polvo remanente y luego metalizadas con carbono para asegurar la conductividad. El metalizado con número atómico bajo no modifica de manera considerable la señal de electrones retrodifundidos [1].

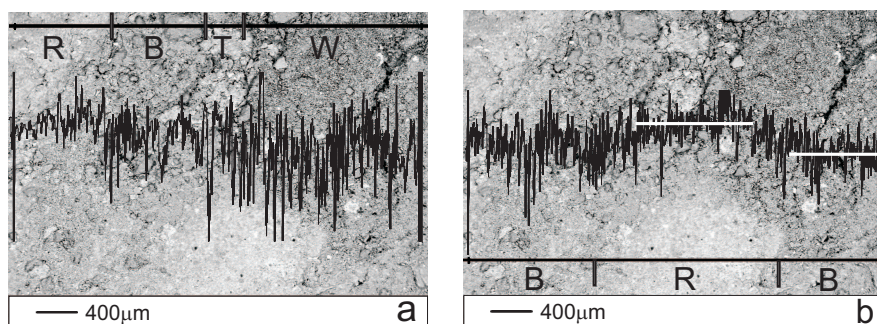


Figura 6.12: Perfiles de electrones retrodifundidos para la muestra B53.

En la figura 6.9 se muestran las imágenes BE sin procesar. Como se verificó en la sección 6.3.2, el alto contenido de cuarzo y feldspatos en ambas pinturas y tiestos de la muestra B53 impide obtener un buen contraste químico en esta imagen. Para evitar problemas por falta de contraste debido a las imperfecciones de la superficie se adquirieron perfiles lineales en imágenes BE colectadas a diferentes tiempos de adquisición. La figura 6.12 muestra un ejemplo de estos perfiles, en los cuales la línea blanca representa la fluctuación media del número atómico para las pinturas negra y rojiza; su altura diferente refleja las diferencias en los números atómicos medios. Esas fluctuaciones aparecen porque el espesor de la capa de pintura no es homogéneo, además de que las superficies presentan alta rugosidad, la cual es producida probablemente por la erosión durante los 1000 años de antigüedad en los que la pieza estuvo parcialmente enterrada y expuesta a los factores climáticos. El programa desarrollado incluye las transformaciones detalladas en el Capítu-

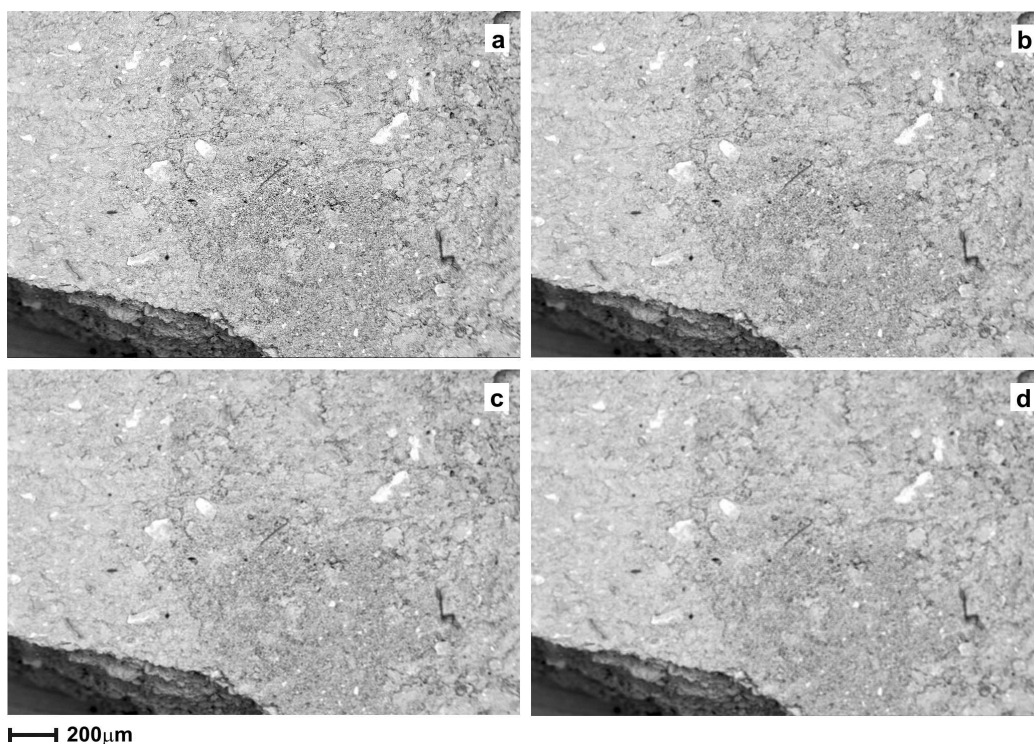


Figura 6.13: Aplicación de filtros de suavizados de diferentes tamaños en la muestra B7: a) imagen original, b)  $3 \times 3$ , c)  $4 \times 4$  y d)  $5 \times 5$ .

lo 2, y los parámetros involucrados pueden ser modificados para obtener la mejor imagen posible, de acuerdo a cada situación particular.

Para una adecuada interpretación de las imágenes, el primer paso es minimizar el ruido. Dependiendo de la naturaleza de las características de éste, se pueden elegir varios métodos para reducirlo [75,116]. En el caso de pinturas arqueológicas consideradas aquí, el ruido se origina por la rugosidad de la superficie (ruido aleatorio), de modo que el método óptimo para reducirlo es la implementación de matrices de convolución con elementos de matriz iguales. En la figura 6.13 se muestran las pruebas realizadas con matrices de diferente tamaño, demostrando que para este caso el más apropiado es una matriz de tamaño  $3 \times 3$ , ya que un suavizado mayor conduce a pérdidas de detalles de bordes.

Luego del suavizado, es necesario incrementar el contraste entre aquellos niveles de grises que quieren ser discriminados. La función  $T(i, j)$  definida para este propósito es determinada por la elección del mínimo y máximo nivel de gris de la región de interés,  $u_1$  y  $u_2$ , y el máximo y mínimo nivel de gris deseado,  $v_1$  y  $v_2$  (ver capítulo 2). Un ejemplo del resultado obtenido aplicando esta transformación se muestra en la figura 6.14, donde los niveles de grises  $u_1$  y  $u_2$  se obtienen realizando promedios en las distintas regiones.

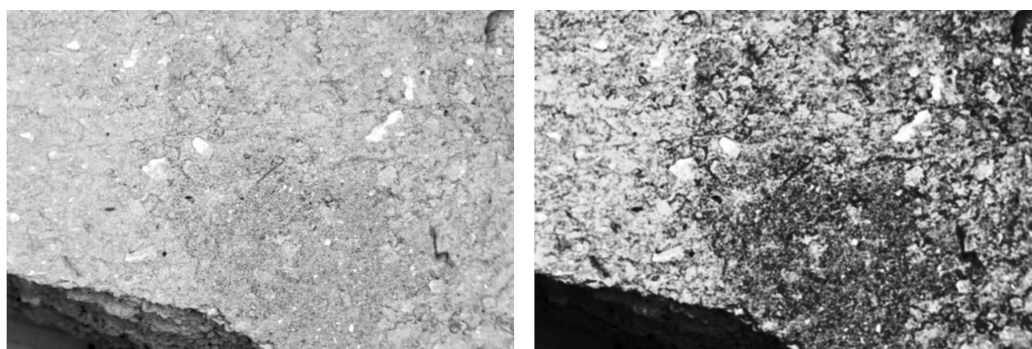


Figura 6.14: B7 imagen suavizada (izquierda) e imagen obtenida luego de incrementar el contraste  $((u_1, u_2) \rightarrow (v_1, v_2))$ .

Los valores obtenidos fueron  $u_1 = 175$  y  $u_2 = 195$ .

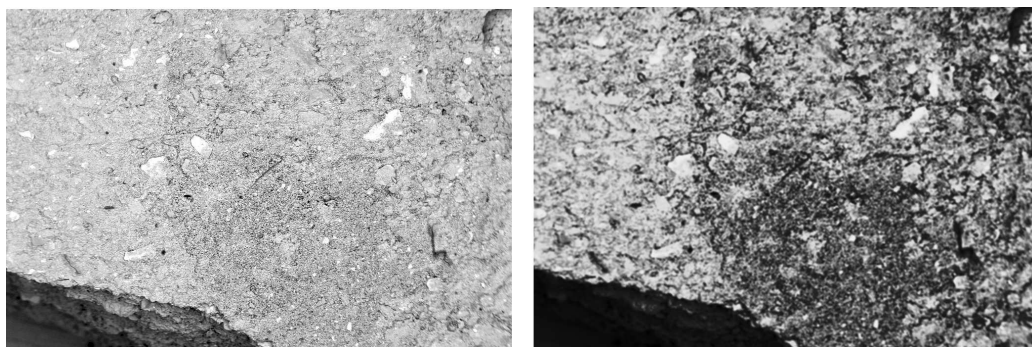


Figura 6.15: Imagen BE sin procesar (izquierda) y optimizada (derecha) para la muestra B7.

El último paso consiste en el realce de bordes por medio de la aplicación de filtros laplacianos, los cuales son adecuados para las imágenes procesadas. Las figuras 6.15 y 6.16 muestran las imágenes sin procesar y las obtenidas luego de implementar los tres pasos para las muestras B7 y B53 respectivamente.

Luego del procesamiento de la imagen BE de la muestra B7, pueden distinguirse con mayor claridad las regiones correspondientes a cada pintura. El contraste entre la pasta (color rojizo), la pintura blanca y la negra ha sido enfatizado, y la última transformación a conducido a un adecuado realce de bordes.

Si bien la aplicación de estas transformaciones empeora la información que puede obtenerse fuera de la región de interés, aunque siempre se puede retornar a la imagen original y comenzar nuevamente el proceso para cada región de interés.



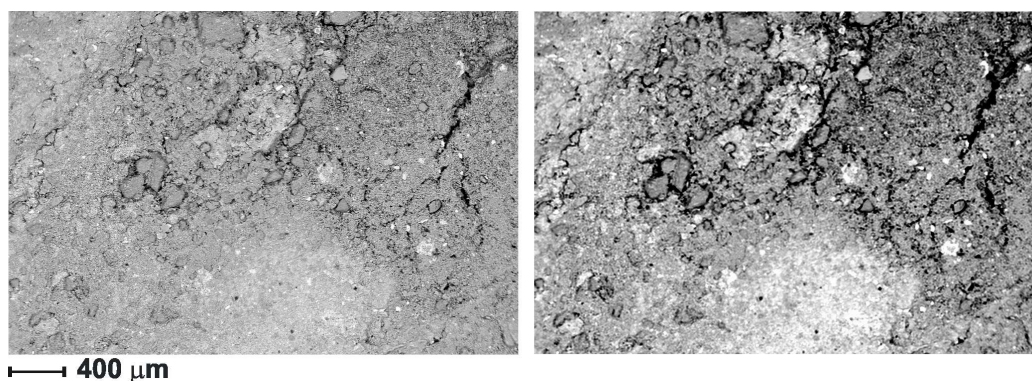


Figura 6.16: Imagen BE sin procesar (izquierda) y optimizada (derecha) para la muestra B53.

## 6.4. Conclusiones

Las fortalezas y debilidades de las técnicas SEM-EDS y XRD fueron discutidas cuando se aplican a la caracterización de las superficies pintadas de cerámicas arqueológicas pertenecientes a la Cultura Aguada. Esas técnicas son complementarias, ya que individualmente, pueden conducir a falsas interpretaciones, pero combinándolas y considerando todos los datos juntos fue posible obtener características mineralógicas, químicas y tecnológicas de los materiales estudiados.

El estudio comparativo realizado permite verificar diferencias entre Aguada Ambato y Portezuelo dentro del grupo de muestras analizadas, que reflejan aspectos tecnológicos como: temperaturas de cocción, materias primas y tipos de pigmentos utilizados. Estas diferencias son notorias tanto en las texturas observadas por SEM como en la mineralogía. Las imágenes de SEM combinadas con DRX muestran que hay una marcada diferencia entre las muestras de estos dos estilos: las de Portezuelo están casi completamente fundidas, vitrificadas y muy vesiculadas mientras que en las de Ambato es, posible en general, diferenciar las láminas de arcilla que la componen aunque algunos pequeños sectores estén vitrificados. En ambos casos se observan fases nuevas en agregados de pequeñas partículas. Químicamente son parecidas aunque las de Portezuelo suelen contener algo más de calcio que las de Ambato. Las muestras de Portezuelo contienen cuarzo, escasos filosilicatos, plagioclasa, eventualmente gehlenita, hematita y espinelas que indican temperaturas de cocción entre 900-1000°C. En Ambato los filosilicatos y plagioclasa son más abundantes, contienen tridimita, espinelas mientras que la gehlenita está ausente.

Las composiciones mineralógicas y químicas de las pinturas de Portezuelo

y Ambato son muy diferentes, principalmente las blancas. En el primer caso, el blanco fue aplicado antes de la cocción; el color es dado principalmente por fases metaestables ricas en Ca (gehlenita, CaO) y analcima (ocasionalmente) que sugiere temperaturas de cocción variables (de  $< 900^{\circ}\text{C}$  a  $1000^{\circ}\text{C}$ ). En el caso de Ambato, en algunas muestras el blanco se debe a la presencia de pequeñas cantidades de minerales de plomo. Hay heterogeneidad dentro de este grupo, pero esto no afecta las características composicionales identificadas en cada estilo. En las muestras de estilo Ambato, las imágenes BE no mostraron diferencias en las pinturas, aún cambiando las condiciones experimentales. Esto alentó el desarrollo de una rutina en entorno Matlab<sup>®</sup> para incrementar el contraste de las imágenes BE.

Podemos concluir que las piezas cerámicas de estilo Ambato y Portezuelo son dos entidades propias y fueron realizadas de maneras muy diferentes; ellas no solo difieren en los diseños, sino también en los materiales empleados y la tecnología aplicada por los antiguos artesanos.

# Capítulo 7

## Análisis por DRX y SEM-EDS en condiciones no convencionales

### 7.1. Introducción

En el presente capítulo se realizan análisis cuantitativos mineralógicos y químicos de pequeñas cantidades de muestra mediante DRX y SEM-EDS. Particularmente, se estudian pigmentos pertenecientes a la cultura Aguada (ver apéndice). Para los análisis por DRX es necesario el uso de un portamuestras que no presente señal en el rango angular de interés y tener en cuenta la corrección por tamaño de la muestra para las reflexiones  $hkl$  de bajos ángulos.

En el caso de SEM-EDS se utiliza un portamuestras especialmente diseñado (ver capítulo 5) para producir, con muy poca cantidad de muestra, una superficie plana y homogénea para realizar los análisis cuantitativos. Además, no se efectúa recubrimiento conductor para no alterar la poca cantidad de muestra disponible. La baja conductividad eléctrica de las muestras da lugar a la acumulación de carga superficial, originando una importante modificación del espectro de emisión de rayos x. Para estudiar los efectos de carga superficial y del recubrimiento conductor se realizan simulaciones Monte Carlo de los espectros de emisión de rayos x característicos para diferentes energías y espesores del recubrimiento.

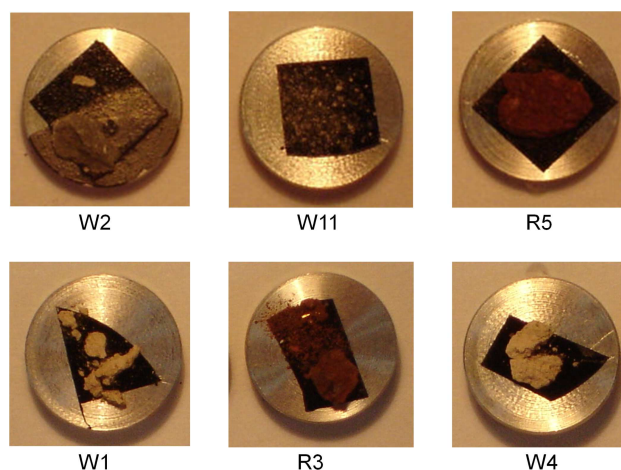


Figura 7.1: Algunas de las muestras de pigmentos analizados.

## 7.2. Muestras

Las muestras de pigmentos consisten de agregados finos de partículas (ver figura 7.1) encontradas dentro de pequeñas vasijas, en diferentes sectores del sitio arqueológico de Piedras Blancas (ver apéndice). Como ya se mencionó, sólo se dispuso de algunas decenas de miligramos para los análisis mineralógicos y químicos. Las muestras fueron identificadas de acuerdo al siguiente esquema: W1, W2, W3, W4, W5, W6 y W7 corresponden a los pigmentos blancos, mientras R1, R2, R3 y R4 a los rojos. Las muestras W2 (figura 7.2) y R1 (figura 7.3) son de particular interés, ya que fueron encontradas en un contexto funerario como parte del ajuar de un niño. El resto de las muestras de pigmentos fueron asociadas a sectores de diversas actividades (domésticos, de trabajo, etc).

Para validar los resultados de la cuantificación por SEM-EDS de las muestras de pigmentos sin recubrimiento conductor, una muestra de tiesto arqueológico fue analizada en Activation Laboratories Ltd. (Ontario, Canada), y luego cuantificada sin recubrimiento conductor utilizando el procedimiento que se describe en este capítulo. Esta muestra se identifica con el código PM41, y fue especialmente seleccionada ya que presenta composición similar a los pigmentos rojos estudiados.

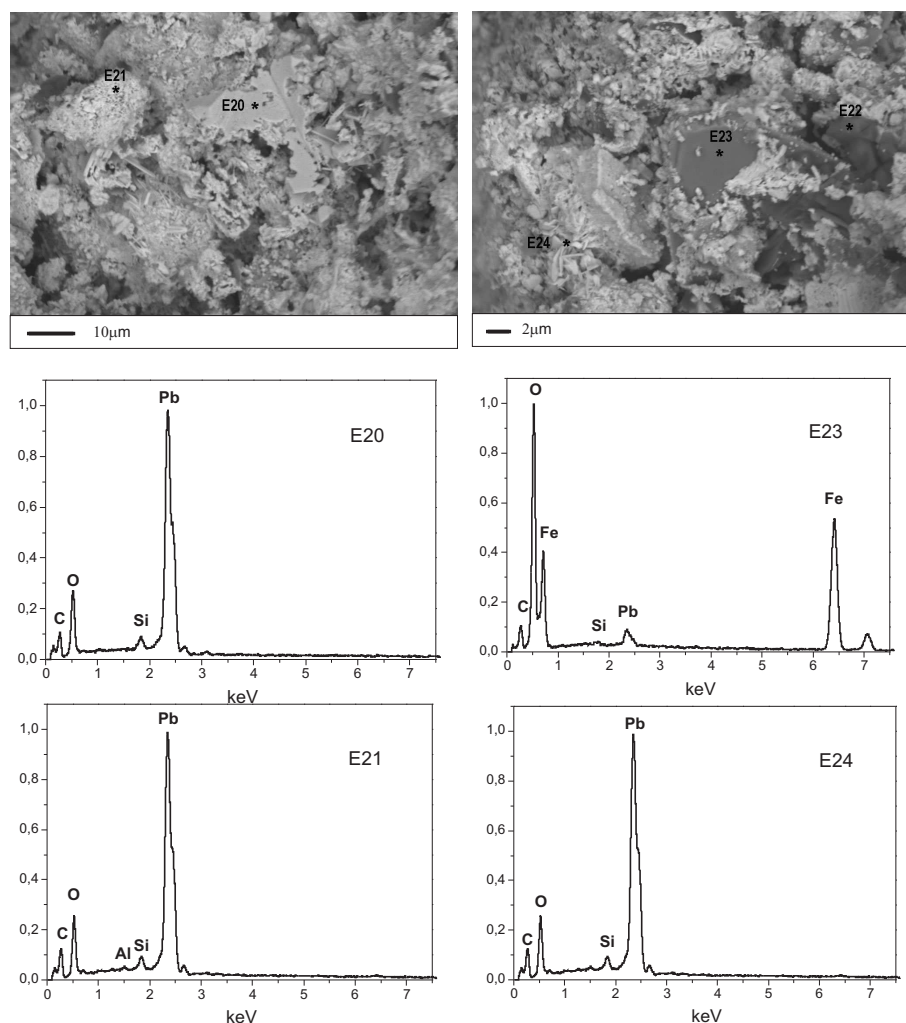


Figura 7.2: Imágenes BE y espectros de rayos x correspondientes a los puntos indicados para la muestra W2.

### 7.3. Descripción cualitativa mediante imágenes BE, SE y espectros EDS puntuales

En todas las muestras de pigmentos (blancos y rojos), previo a la adquisición de espectros EDS y de XRD, se realizaron imágenes SE, BE y espectros EDS puntuales de las muestras sin moler (ver figura 7.1). En estas muestras sin moler se analiza la distribución y tamaño de partículas, la microestructura y se detectan las fases minoritarias en cada pigmento, cuyas especies no pueden identificarse por DRX.

Se adquirieron imágenes BE para distinguir regiones con contraste químico notables, las cuales resultaron ser importantes para identificar las distintas fases presentes. También se tomaron espectros en alta magnificación para obtener la composición cualitativa de partículas aisladas. Estos espectros no son

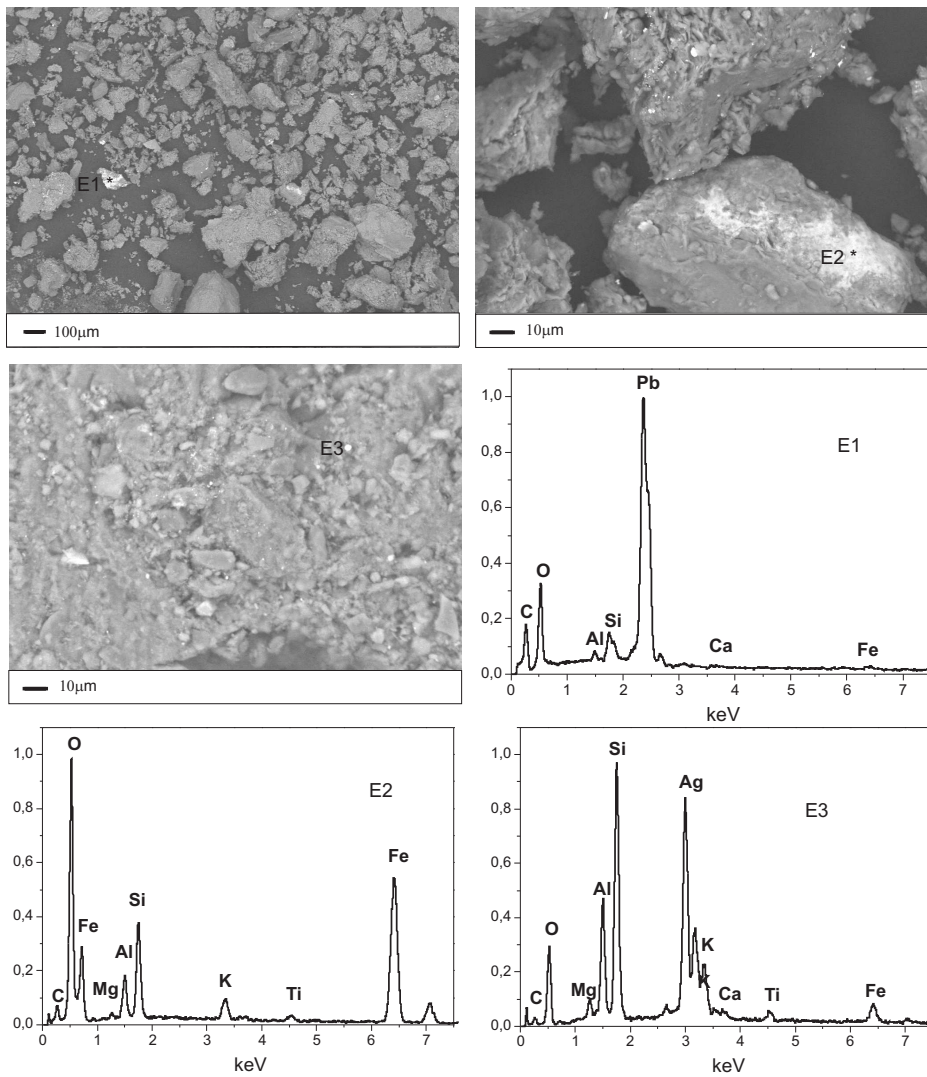


Figura 7.3: Imágenes BE y espectros de rayos x correspondientes a los puntos indicados de la muestra R1.

representativos de la muestra como un todo, pero ayudan a identificar las diferentes fases y brindan información relevante para la identificación de las materias primas y de sus posibles fuentes.

Las imágenes de SEM también son muy útiles para inferir información sobre tratamientos previos. Por ejemplo, en la figura 7.4, las imágenes BE correspondientes a la muestra W3 evidencian algunas estructuras de fibras (debajo a la izquierda), pero a pesar de tener Ca, estas estructuras no son calcita, ya que la intensidad de carbono en el espectro EDS puntual es demasiado baja. Esas fases no pudieron ser identificadas por DRX ya que están por debajo del límite de detección asociado a esta técnica, y además, el espectro EDS de esas fibras muestra la presencia de otros elementos (Si, Al, S,

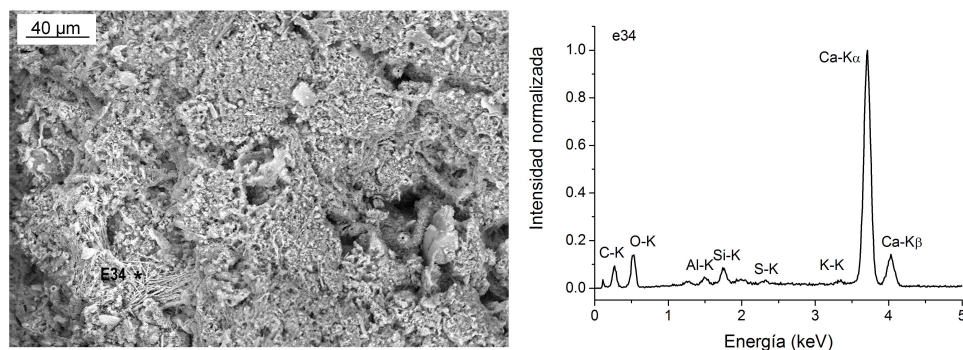


Figura 7.4: Imagen BE de la muestra W3.

Mg, P y K) que hacen muy difícil deducir a qué clase mineral corresponden. Es bien conocido que, cuando la calcita supera los  $650^{\circ}$  se produce  $\text{CaO}$  y  $\text{CO}_2$ , el cual puede tener aspecto fibroso; esto podría estar indicando que ese pigmento fue previamente cocido [43].

Con respecto a la muestra W7, la aparente desfocalización que se observa en la figura 7.5 puede deberse a la presencia de material orgánico. La grasa animal fue utilizada como vehículo o medium para la aplicación del pigmento por varias culturas pre incaicas. La naturaleza orgánica del medium coincide

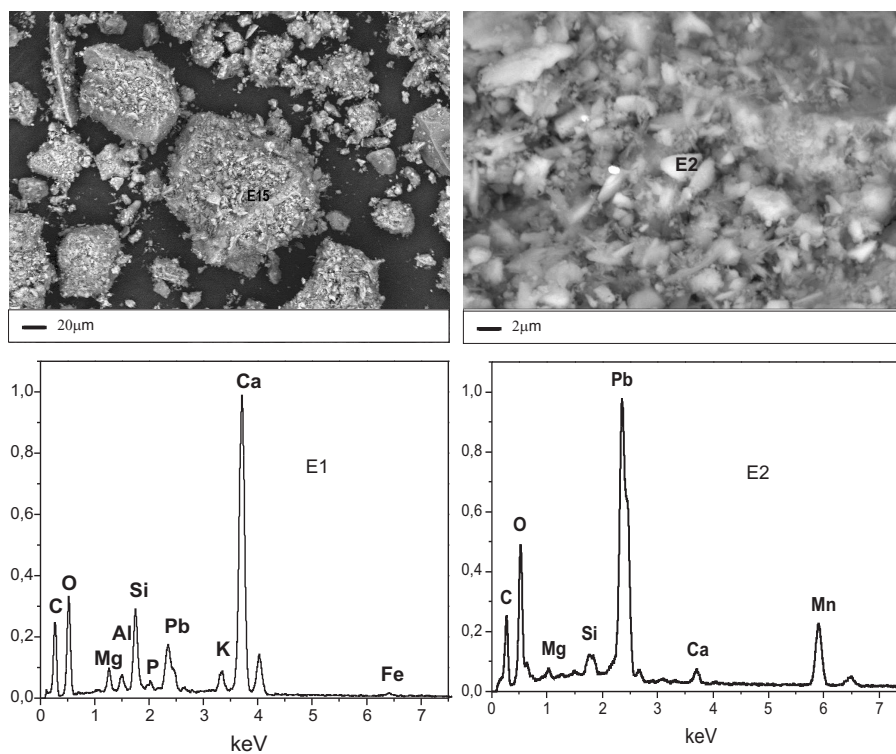


Figura 7.5: Imágenes BE y espectros EDS correspondientes a los puntos indicados correspondiente a la muestra W7.

con el elevado contenido de carbono revelado por el espectro EDS. Entonces, la muestra W7 podría corresponder a una pintura ya preparada para su aplicación.

En las imágenes BE correspondientes a los pigmentos blancos W1, W3, W7 y el rojizo R1 se observaron algunas partículas (alrededor de  $2\ \mu\text{m}$  de diámetro) conteniendo plomo (ver figura 7.5 y 7.3). En la muestra R1 también se observaron partículas de Ag (espectro E1 de la figura 7.3). Esos elementos, debido a su baja concentración no pueden ser detectados a través de espectros EDS globales ni de XRD. La muestra R2 tiene una textura muy fina ( $<10\ \mu\text{m}$ ) de arcillas y óxidos de Fe.

## 7.4. Cuantificación mineralógica mediante el método de Rietveld

Los espectros de DRX de las muestras de pigmentos molidos y sin orientar fueron adquiridos en un difractómetro Philips X'Pert PRO PW3040/60 (ver capítulo 5) en pasos en  $2\theta$  de  $0,02^\circ$ , y una velocidad de barrido de 4 s/paso. Debido a la poca cantidad de material se utilizó como portamuestras un monocristal de Si orientado de muy bajo fondo en el rango de interés ( $5\text{-}70^\circ 2\theta$ ). El refinamiento Rietveld fue llevado a cabo con el software comercial Diffrac Plus Topas<sup>®</sup>. Un ejemplo de la calidad de los ajustes logrados puede verse en la figura 7.6.

En el procedimiento de refinamiento Rietveld, las mayores dificultades se presentan al tratar con poca cantidad de muestra y en presencia de ar-

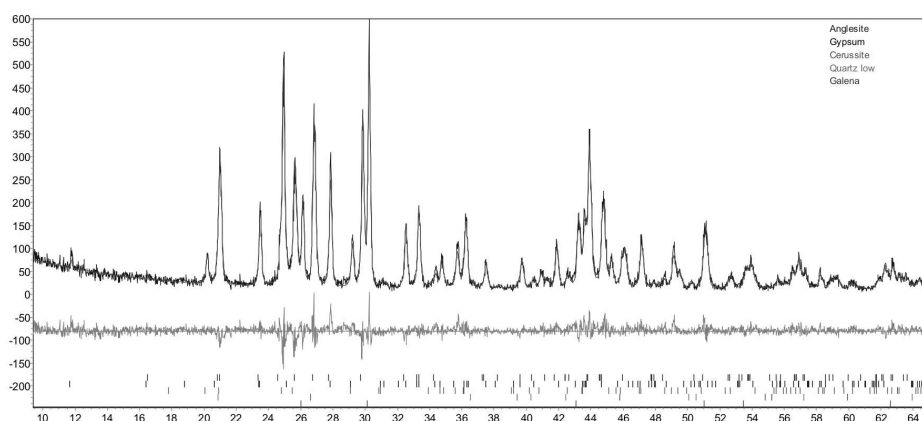


Figura 7.6: Refinamiento Rietveld del espectro de XRD para la muestra W2. Las curvas de arriba son el espectro medido y el calculado respectivamente. La curva de abajo muestra la diferencia entre el patron observado y calculado



Tabla 7.1: Cuantificación mineralógica obtenida por XRD.

|              |           | Concentración de fases (%)   |       |       |       |       |         |     |       |       |       |       |       |
|--------------|-----------|--|-------|-------|-------|-------|---------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
|              |           | Blancos  |       |       |       |       | Rojizos |     |       |       |       |       |       |
| Mineral      | ICSD code | Fórmula química del mineral  | W1    | W2    | W3    | W4    | W5      | W6  | W7    | R1    | R2    | R3    | R4    |
| calcita      | 80869     | CaCO <sub>3</sub>  | 96,0  |       |       |       |         |     | 71,4  |       | 5,9   |       |       |
| cuarzo       | 174       | SiO <sub>2</sub>   | 4,0   | 8,8   | 1,7   | 3,3   |         |     | 12,0  | 19,0  | 41,7  | 16,0  | 32,0  |
| albita       | 34917     | NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>   |       |       | 1,6   |       |         |     |       | 33,3  | 17,6  |       | 54,1  |
| hematita     | 56372     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |       |       |       |       |         |     | 3,8   | 2,7   | 11,7  | 56,3  | 2,3   |
| muscovita    | 4368      | KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>   |       |       |       | 7     |         |     |       | 45,0  |       | 8,2   | 11,6  |
| yeso         | 409581    | H <sub>4</sub> CaO <sub>6</sub> S  |       | 3,3   |       |       |         | 100 |       |       | 19,3  |       |       |
| feldespato K | 88896     | K (Al Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )   |       |       |       |       |         |     | 12,4  |       |       |       |       |
| anortita     | 86331     | Ca (Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )   |       |       |       | 31,9  |         |     |       |       |       |       |       |
| litargirio   | 15466     | PbO  |       |       |       |       |         |     | 0,4   |       |       |       |       |
| anglesita    | 100625    | PbSO <sub>4</sub>  |       | 49,7  |       |       |         |     |       |       |       |       |       |
| cerusita     | 36554     | PbCO <sub>3</sub>  |       | 27,7  |       |       |         |     |       |       |       |       |       |
| galena       | 38293     | PbS  |       | 10,5  |       |       |         |     |       |       |       |       |       |
| turmalina    | 156163    | NaFe <sub>3</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>3</sub> F |       |       |       |       |         |     |       |       | 3,9   | 19,6  |       |
| caolinita    | 63192     | Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> )  |       |       |       |       |         |     |       |       |       |       |       |
| $R_{wp}$ (%) |           |  | 12,42 | 16,8  | 14,55 | 15,86 | -       | -   | 16,31 | 18,59 | 22,98 | 21,72 | 18,67 |
| $R_e$ (%)    |           |  | 9,54  | 13,71 | 11,65 | 10,32 | -       | -   | 9,52  | 12,34 | 13,47 | 9,78  | 7,50  |
| GOF          |           |  | 1,30  | 1,23  | 1,25  | 1,53  | -       | -   | 1,71  | 1,51  | 1,71  | 2,22  | 2,49  |

gilominerales que por ser laminares es prácticamente imposible evitar algún grado de orientación. Por otro lado, las arcillas suelen presentar importantes grados de desorden estructural en el apilamiento y sustituciones elementa-

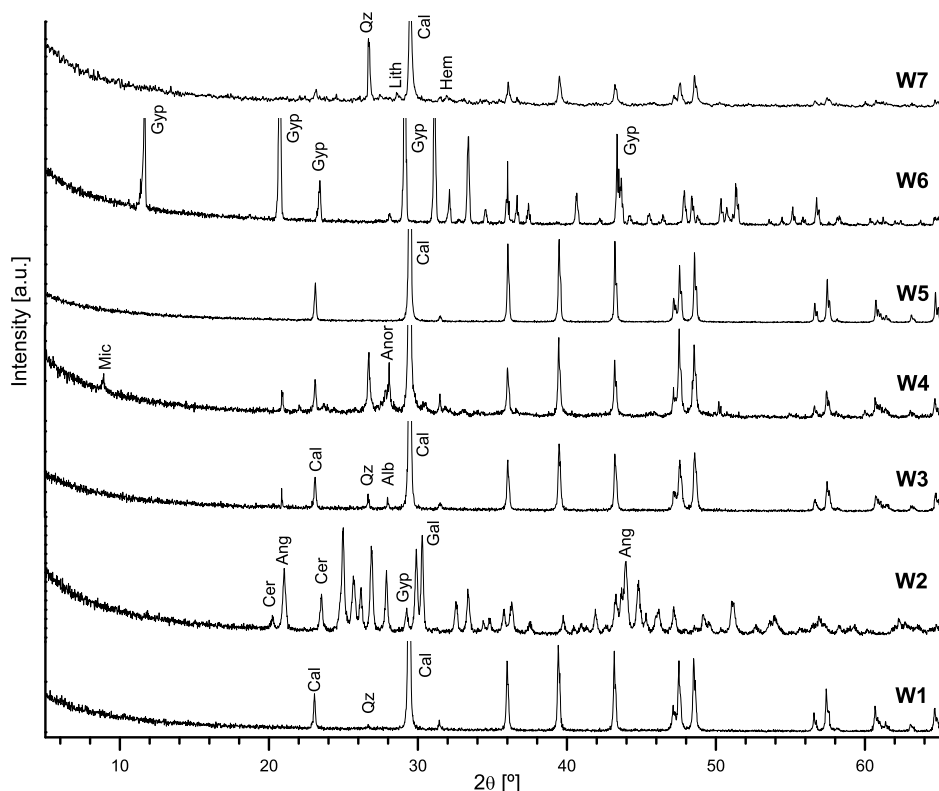


Figura 7.7: Patrones de difracción correspondiente a los pigmentos blancos. Las fases identificadas también se muestran en la figura. Alb: albita; Ang: anglesita; Anor: anortita; Cer: aerusita; Gal: galena; Gyp: yeso; Hem: hematita; Lith: litargirio; Mic: mica; Ort: ortoclasa; Qz: cuarzo.

les que dificultan conocer su composición química. Como era de esperarse, las mayores obstáculos se presentan para los pigmentos rojizos, debido a la presencia de fases con Fe (como arcillas ferruginosas) para las cuales no se conoce con exactitud la concentración de  $\text{Fe}^{+2}$  con respecto a  $\text{Fe}^{+3}$ , y tampoco sus factores de ocupación. Además, en algunos casos, los picos de fases mayoritarias se solapan con picos principales de fases minoritarias; estas dificultades hacen que los errores de esta técnica sean de hasta un 20% para las fases minoritarias. Los resultados de la cuantificación, junto con factores  $R$  que indican la calidad del ajuste (ver capítulo 5) obtenidos para los refinamientos se muestran en la tabla 7.1. Los valores relativamente altos de  $R_e$  y de  $R_{wp}$  evidencian los problemas mencionados arriba para la caracterización de los pigmentos rojizos.

Como se muestra en la tabla 7.1 y figura 7.7, los pigmentos blancos W1, W3 y W5 están caracterizados por contener más del 90% de calcita. Esto sugiere que este mineral podría ser la fuente del color. El pigmento W6 es yeso puro, mientras que los pigmentos W4 y W7 contienen, además de calcita

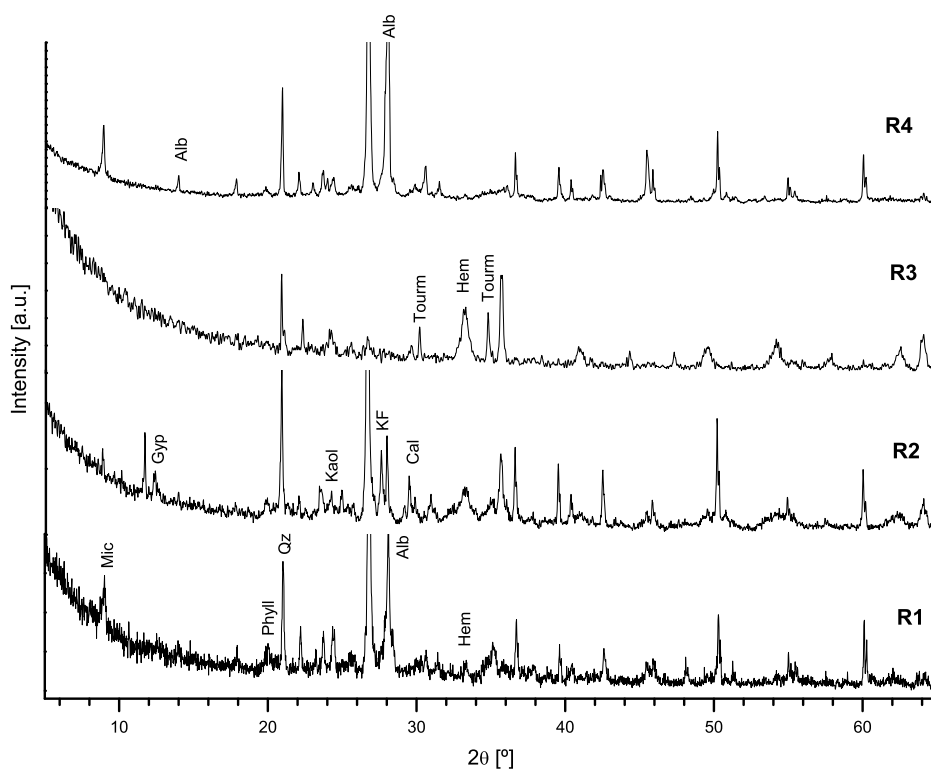


Figura 7.8: Difractogramas correspondientes a pigmentos rojos. Alb: albita; Ang: anglesita; Cal: calcita; Cer: cerusita; Gal: galena; Gyp: yeso; Hem: hematita; Kaol: caolinita; Mic: mica; PF: feldespato potásico; Phy: filosilicatos; Qz: cuarzo; Tourm: turmalina.

(en concentraciones menores que el 50 %), cuarzo, micas y feldespatos. Esas fases actúan como fundentes, de modo que si este pigmento se aplicara antes del proceso de cocción daría a la superficie un acabado vidrioso.

La muestra W2 encontrada en un contexto funerario presenta una composición mineralógica muy diferente. Contiene una alta concentración de plomo distribuido en anglesita, cerusita y galena. El plomo también se encuentra en la muestra W7 pero en proporciones minoritarias. La presencia de fases de plomo podría mejorar la calidad del blanco del pigmento. Los picos característicos de esas fases en los espectros de difracción pueden verse en la figura 7.6.

Con respecto a los pigmentos rojizos, como se muestra en la tabla 7.1 y la figura 7.8, el color se debe a la presencia de óxidos de hierro principalmente en forma de hematita, y en mezclas con diferentes arcillas. Los pigmentos R1 y R4 tienen concentraciones similares de hematita (2-3 %), mientras que el R2 tiene porcentajes mayores de este mineral (11 %), y también contiene calcita y yeso. Finalmente, la muestra R3 contiene turmalina (20 %) y altas

concentraciones de hematita (56 %).

## 7.5. Análisis mediante SEM-EDS de muestras de pigmentos sin recubrimiento conductor

En mediciones con SEM-EDS, es usual realizar un recubrimiento conductor en materiales aislantes, para evitar los efectos de acumulación de carga y calentamiento en el punto de impacto del haz de electrones. Sin embargo, dependiendo del material utilizado y del espesor del recubrimiento conductor, esta capa puede causar inconvenientes tales como la alteración de la composición de la muestra, absorción de los rayos x de bajas energías, generación de fotones característicos no deseados en el material conductor y desviación y atenuación de los electrones del haz primario [121]. En las rutinas de cuantificación comúnmente utilizadas, estos efectos no son tenidos en cuenta, ya que el espesor del recubrimiento conductor no es conocido con precisión y la mayoría de los software de cuantificación no pueden hacer frente a muestras estratificadas. Los efectos no deseados mencionados arriba podrían compensarse cuando se compara con estándares de composición conocida siempre que el recubrimiento conductor en la muestra y el patrón se realice de la misma manera, lo cual en la mayoría de los casos no es posible. Por otro lado, en algunos casos es muy importante conservar la muestra inalterada, por lo que un recubrimiento conductor no es permitido. Éste es el caso de los pigmentos arqueológicos caracterizados en este capítulo.

Para adquirir los espectros de rayos x característicos las muestras fueron molidas y compactadas en el portamuestra descrito en el capítulo 5. Los espectros fueron adquiridos sin recubrimiento conductor, por lo que el acumulamiento de cargas negativas en la superficie analizada genera un potencial repulsivo a los electrones del haz incidente, disminuyendo la energía con la que impactan en la superficie. La energía efectiva del haz incidente fue determinada utilizando el límite de Duane-Hunt, el cual representa la máxima energía del espectro continuo de rayos x producido por el haz que impacta en la superficie de la muestra [122]. Los cambios en la intensidad de los picos característicos del espectro de rayos x debidos a los efectos de carga superficial son estudiados más abajo por simulaciones Monte Carlo.

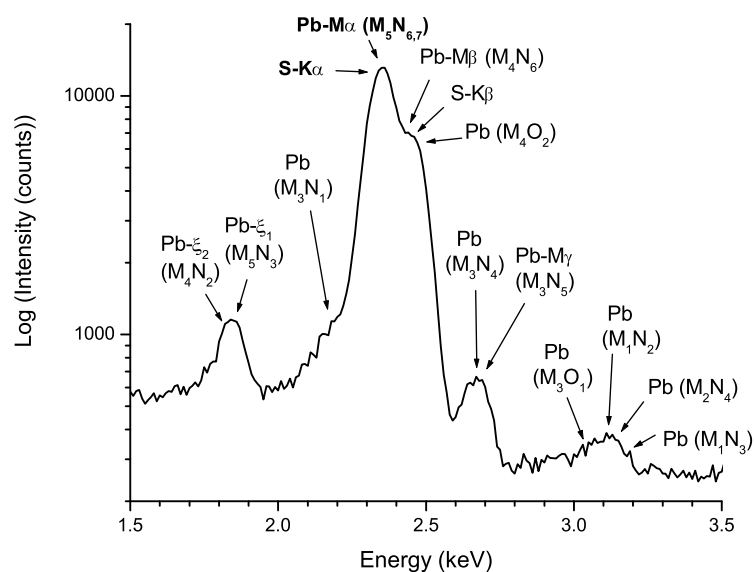


Figura 7.9: Espectro de rayos x correspondientes a la muestra W2. Puede verse el fuerte solapamiento entre las líneas K del S y las M del Pb

### 7.5.1. Condiciones experimentales

Los espectros fueron adquiridos en el microscopio electrónico de barrido del LaBMEM (ver capítulo 5). En todos los casos se utilizó un tiempo vivo de 200 s, energía nominal ( $E_o$ ) igual a 15 keV, corriente de sonda de 500 pA, distancia de trabajo de 15 mm y ángulo de take-off de  $33,42^\circ$ . Para obtener resultados confiables se monitoreó la corriente del haz al comienzo y al final de cada medición con un copa de Faraday; lo cual permitió verificar que las variaciones de corrientes fueron alrededor del 1%. Para la cuantificación se utilizaron patrones minerales SPI<sup>®</sup> 02753-AB, los cuales están recubiertos con carbono. Los espectros fueron adquiridos a baja magnificación, escaneando toda el área seleccionada para el análisis.

Los espectros fueron procesados con el programa AXIL [123] para obtener las intensidades características. Un aspecto importante que debió tenerse en cuenta para lograr resultados confiables fue la correcta deconvolución del espectro. Por ejemplo, en el caso de Pb, el detector dispersivo en energías no puede separar las líneas Pb-M de la línea S-K $\alpha$ , como se ejemplifica en la figura 7.9 para la muestra W2. Las líneas M del Pb tienen menos incertezas estadísticas, ya que son más intensas que las líneas L para la energía de excitación utilizada. Esto es una buena razón para el uso de la línea M del Pb en la cuantificación de la muestra W2, a pesar de las dificultades asociadas a su deconvolución. En esta tesis, realizamos dicha deconvolución teniendo

en cuenta las probabilidades de transición relativas de los decaimientos hacia las capas M dados por Perkins et al. [124].

Para los elementos livianos, las concentraciones fueron determinadas utilizando relaciones estequiométricas. En la mayoría de los casos el oxígeno se determinó suponiendo la presencia de óxidos, mientras que la concentración de carbono fue asociada a la fase de calcita (previamente identificada en los espectros de difracción de rayos x) [44].

### 7.5.2. Simulaciones Monte Carlo

Se realizaron simulaciones Monte Carlo con el objetivo de estudiar las variaciones en el espectro de rayos x con la carga superficial acumulada en las muestras sin metalizar y el efecto del recubrimiento de carbono en los patrones utilizados para la cuantificación. Para ello, utilizamos el programa PENCYL del paquete PENELOPE (ver capítulo 5). Con el objetivo de reducir las incertezas estadísticas de la simulación, y sabiendo que, para incidencia normal de electrones, la radiación emergente es isotrópica para cada ángulo de salida (take-off), se integró la radiación emitida en todos los ángulos acimutales para el ángulo de salida de la radiación correspondiente a la configuración experimental usada.

En primer lugar, se realizó un conjunto de simulaciones a incidencia normal y para distintas energías del haz (13; 13,5; 14; 14,5 y 15 keV) para una muestra de composición idéntica a la PM41, previamente caracterizada en Activation Laboratories Ltd. (Ontario, Canadá). Teniendo en cuenta que todas las muestras analizadas en este capítulo consisten en aglomerados de partículas compactadas bajo presión mecánica, su densidad puede diferir según las condiciones de compactación, y esto puede afectar las intensidades de rayos x característicos [7]. Para estudiar este efecto, se realizó un segundo conjunto de simulaciones para la misma muestra mencionada en el párrafo anterior, variando la densidad entre 2 g/cm<sup>3</sup> y 6 g/cm<sup>3</sup>, quedando así incluidas todas las densidades posibles de las muestras estudiadas en esta tesis.

En las simulaciones realizadas, las trayectorias de los electrones son seguidas hasta que alcanzan una energía umbral, para la cual la ionización deja de ser posible. Este criterio se implementa para reducir el tiempo de simulación, manteniendo incerteza estadística razonable. Con estas restricciones, los errores relativos fueron de alrededor del 1 % para todas las intensidades características. El número de electrones primarios simulados fue de  $5 \times 10^9$  para cada corrida del programa.

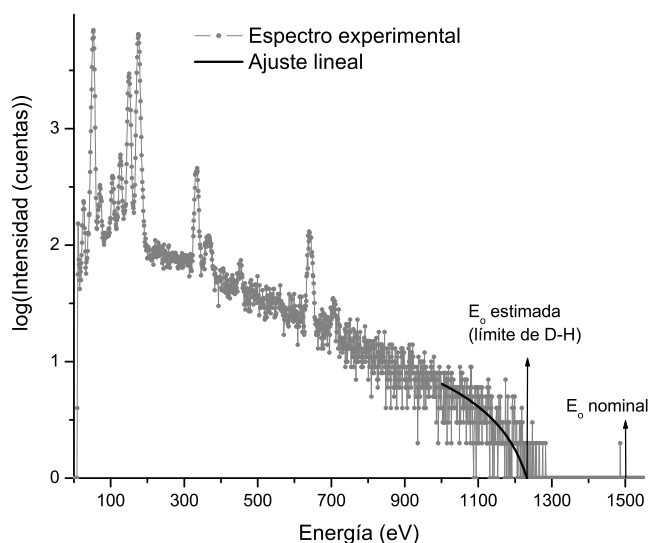


Figura 7.10: Determinación de la energía de incidencia efectiva a partir del límite de Duane-Hunt para el espectro correspondiente a la muestra R1.

### 7.5.3. Resultados y discusión

En el programa MULTI utilizado para la cuantificación de los espectros de emisión de rayos x, los valores de energía del haz incidente fueron tomados como las energías dadas por el límite de Duane-Hunt  $E_o^*$ . Esta energía fue determinada a partir del ajuste de la zona de altas energías de la parte continua de los espectros. Un ejemplo del procedimiento de ajuste puede verse en la figura 7.10 para el pigmento R1. Los valores obtenidos para  $E_o^*$  pueden verse en la tabla 7.4. Para tener una idea la influencia del valor usado para la energía de incidencia en las concentraciones, en la tabla 7.2 se muestran las concentraciones obtenidas para la muestra R1 usando la energía nominal y el valor dado por el límite de Duane-Hunt. Puede verse que la dependencia de las correcciones por efectos de matriz con la energía de incidencia no es igual para todos los elementos ya que sólo algunas concentraciones son alteradas considerablemente cuando la energía  $E_o$  cambia levemente.

Con el objetivo de estudiar cuán buena es la determinación de las concentraciones a partir de la energía dada por el límite de Duane-Hunt, se determinaron con el programa MULTI las concentraciones de la muestra PM41 sin recubrimiento conductor utilizando la energía nominal y el valor de  $E_o^*$ . Estos resultados se compararon con los arrojados por análisis de alta precisión realizados por Activation Laboratories Ltd. (Ontario, Canada). Los resultados, presentados en la tabla 7.3, muestran que el procedimiento propuesto aquí es conveniente para este tipo de muestras. Puede verse, además,

Tabla 7.2: Concentraciones obtenidas para la muestra R1 usando la energía nominal(15 keV) y la determinada a través de el límite de Duane-Hunt (12,3 keV).

| Muestra R1 (%) |                        |                            |
|----------------|------------------------|----------------------------|
| Elemento       | $E_o = 15 \text{ keV}$ | $E_o^* = 12,3 \text{ keV}$ |
| C              | 3,06                   | 2,87 <sup>a</sup>          |
| O              | 46,02 <sup>a</sup>     | 50,41 <sup>a</sup>         |
| Na             | 1,02                   | 1,14                       |
| Mg             | 1,37                   | 1,69                       |
| Al             | 7,12                   | 9,03                       |
| Si             | 18,22                  | 23,78                      |
| K              | 4,47                   | 6,63                       |
| Ca             | 0,31                   | 0,5                        |
| Ti             | 0,24                   | 0,43                       |
| Fe             | 2,31                   | 4,62                       |
| Total          | 84,16                  | 101,1                      |

<sup>a</sup> Calculado por estequiometría

que las discrepancias mayores se dan para los elementos minoritarios, como es esperable. Es importante remarcar que en la cuantificación no se normalizaron las concentraciones. La suma de las concentraciones cercana al 100 % es un indicador importante de la confiabilidad de los resultados.

En la tabla 7.4 se muestran las cuantificaciones obtenidas con el programa MULTI para los pigmentos rojos y blancos, considerando los efectos de acumulación de carga, como se describió más arriba. Debido al recubrimiento de carbono de los estándares utilizados para la cuantificación, este elemento no pudo cuantificarse de manera directa a partir de la intensidad del pico de C. Por otro lado, las variaciones en el espesor del metalizado afectan notablemente la intensidad característica del O. Por estos motivos, la cuantificación de oxígeno y carbono fue asociado a la presencia de los otros elementos a través de relaciones estequiométricas.

Una manera sencilla de observar las variaciones en las concentraciones asociadas a los cambios en la energía incidente debido a la acumulación de carga es a través de las diferencias de concentraciones relativas:

$$\frac{C(E_o) - C(E_o^*)}{C(E_o^*)} \quad (7.1)$$

donde  $C(E_o)$  y  $C(E_o^*)$  son, respectivamente, las concentraciones obtenidas a partir de la energía nominal y con la energía determinada a partir del límite de Duane-Hunt. Las diferencias relativas de concentraciones para algunas



Tabla 7.3: Concentraciones máxicas obtenida para la muestra PM41 usando la energía nominal (15 keV) y la determinada a través del límite de Duane-Hunt (13,2 keV).

| Muestra PM41 (%) |                |                    |         |
|------------------|----------------|--------------------|---------|
| Elemento         | $E_o = 15$ keV | $E_o^* = 13,2$ keV | ActLabs |
| O <sup>a</sup>   | 34,54          | 46,17              | 46,8    |
| Na               | 2,02           | 2,35               | 3,14    |
| Mg               | 0,64           | 0,8                | 0,61    |
| Al               | 7,85           | 10,28              | 10,79   |
| Si               | 21,77          | 28,92              | 28,57   |
| K                | 2,02           | 3,04               | 2,16    |
| Ca               | 0,49           | 0,76               | 0,59    |
| Ti               | 0,25           | 0,40               | 0,48    |
| Mn               | 0,09           | 0,16               | 0,06    |
| Fe               | 2,84           | 5,20               | 4,85    |
| Total            | 72,54          | 98,11              | 99,8    |

<sup>a</sup>Calculado por estequiometría

muestras se pueden verse en la figura 7.11.

Estas diferencias relativas son negativas en la mayoría de los casos, es decir, las concentraciones son subestimadas cuando se utiliza la energía nominal en la cuantificación. Esto es consistente con el hecho de que la suma de las concentraciones obtenidas es considerablemente menor que el 100% cuando se utiliza  $E_o$ .

**Simulaciones Monte Carlo** Para estudiar la influencia del valor de  $E_o$  en las intensidades características, se realizaron simulaciones Monte Carlo de los espectros de rayos x a distintas energías de incidencia, para la muestra PM41. Para cada valor de  $E_o$  se obtuvieron valores para las intensidades características, las cuales fueron comparadas con las intensidades obtenidas para una energía de incidencia de 15 keV (energía nominal utilizada para la adquisición del espectro experimental). Las intensidades relativas simuladas, definidas como

$$\frac{I(E_o) - I_{15}}{I_{15}} \quad (7.2)$$

donde  $I(E_o)$  y  $I_{15}$  son las intensidades para las energías  $E_o$  y 15 keV, respectivamente. Los resultados se muestran en la figura 7.12. Allí puede verse claramente que, para los mayores números atómicos, las diferencias relativas

Tabla 7.4: Concentración elemental para los pigmentos rojos y blancos obtenidos con SEM-EDS.

| CONCENTRACIONES ELEMENTALES (%) |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Muestra                         | R1   | R2   | R3   | R4   | W1   | W2   | W3   | W4   | W5   | W6   | W7   |
| $E_o^*$ (keV)                   | 12,3 | 13,7 | 13,5 | 12,9 | 14,6 | 14,6 | 15,0 | 14,0 | 14,8 | 14,8 | 13,1 |
| Element                         |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| C <sup>a</sup>                  | 2,9  | 0,7  |      |      | 11,4 | 1,2  | 10,9 | 10,0 | 13,9 |      | 9,9  |
| O <sup>a</sup>                  | 50,4 | 44,3 | 43   | 44,1 | 47,6 | 20,6 | 46,3 | 51,3 | 43,7 | 60,9 | 44,1 |
| Na                              | 1,1  | 0,6  | 0,4  | 5,0  |      | 0,7  | 0,1  |      | 0,1  |      | 0,3  |
| Mg                              | 1,7  | 0,8  | 0,6  | 0,8  | 0,2  |      | 0,5  | 1,5  | 0,2  |      | 1,7  |
| Al                              | 9,0  | 6,6  | 7,0  | 7,4  | 0,3  | 0,9  | 0,4  | 2,4  | 0,4  |      | 1,8  |
| Si                              | 23,8 | 21   | 22,8 | 27,7 | 1,0  | 4,9  | 1,7  | 8,0  | 1,1  |      | 8,5  |
| P                               |      |      |      |      |      |      | 0,1  |      |      |      | 0,1  |
| S                               |      | 2,7  |      |      |      | 5,8  | 0,8  |      |      | 17,7 |      |
| K                               | 7    | 5    | 5,2  | 7,3  | 0,3  | 0,6  | 0,5  | 1,5  | 0,4  |      | 3,8  |
| Ca                              | 0,5  | 2    | 2    | 1,1  | 38,2 | 1,6  | 36,1 | 23,1 | 37,2 | 21,3 | 26,6 |
| Mn                              |      |      |      |      |      | 1,0  |      |      |      |      |      |
| Fe                              | 4,6  | 17,4 | 19   | 4,1  | 0,2  | 2,3  | 0,3  | 1,7  | 0,26 |      | 1,8  |
| Pb <sup>b</sup>                 |      |      |      |      |      | 63,2 |      |      |      |      | 0,3  |

<sup>a</sup>Calculado por estequiometría

<sup>b</sup>Calculado usando la intensidad de la línea  $M\alpha$

son más importantes. Esto explica las grandes diferencias relativas que se observan para el Fe en la figura 7.11.

Las simulaciones realizadas para las diferentes densidades fueron utilizadas para estudiar el efecto de la variación de la presión en la preparación de las muestras. Los cocientes correspondientes a las intensidades características obtenidas para cada densidad respecto a la intensidad correspondiente a una densidad de  $4 \text{ g/cm}^3$  se muestran en la figura 7.13. Puede verse que todos los cocientes son muy próximos a 1, excepcionalmente las diferencias llegan al 2% y siempre son menores que las incertezas estadísticas de las simulaciones. Entonces, las posibles variaciones de densidad a causa de variaciones de presión de compactación claramente no deberían afectar los resultados de la cuantificación. Además, el valor del límite de Duane-Hunt no se verá afectado por variaciones de la densidad ya que depende básicamente de la conductividad del material de estudio.

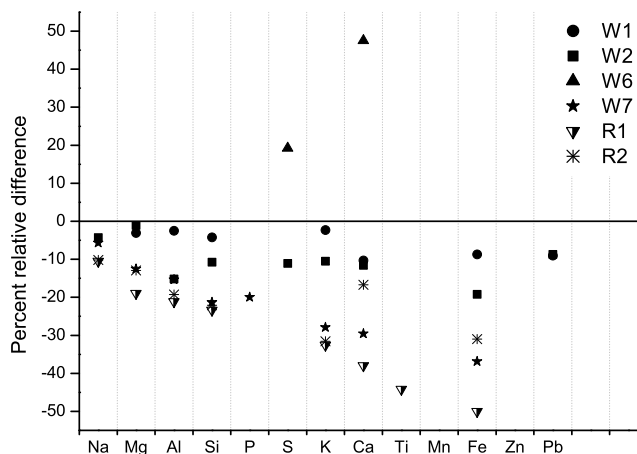


Figura 7.11: Diferencias relativas (%) entre concentraciones obtenidas usando la energía nominal  $E_o$  y la determinada con el límite de Duane-Hunt  $E_o^*$ .

## 7.6. Conclusiones

En este capítulo, se implementó una rutina para la cuantificación mineralógica y química de pequeñas cantidades de muestra. En cuanto a la composición de los pigmentos podemos concluir que los pigmentos W1, W3 y W9 son constituidos fundamentalmente por calcita, el W10 por yeso y el W6 por hematita, turmalina y Ccarzo. Esto sugiere que son materiales extraídos directamente de los yacimientos de la zona. La presencia en algunas muestra (W1, W3, W4, y W11) de partículas de Pb en muy bajas cantidades, de Ag en W4 y Zn en bajas concentraciones en W2 podrían darnos indicios de la procedencia de este material.

En la cuantificación mediante SEM-EDS sin realizar recubrimiento conductor, los efectos de acumulación de carga fueron tenidos en cuenta a través del límite de Duane-Hunt. Este límite se utilizó como estimación de la energía efectiva del haz incidente. Para validar el método propuesto, las concentraciones obtenidas para una muestra conocida fueron comparados con las obtenidas a partir de la cuantificación de los espectros de emisión de rayos x utilizando la energía de incidencia nominal y efectiva, obteniendo mejores resultados cuando se utiliza la energía efectiva.

El procedimiento se aplicó para caracterizar químicamente pigmentos arqueológicos pertenecientes a la cultura Aguada, para los cuales se obtuvieron composiciones razonables, comparadas con las determinaciones por DRX. En el caso de las muestras analizadas, cuando los efectos de acumulación de carga son ignorados, las incertezas introducidas por los software de cuantifi-

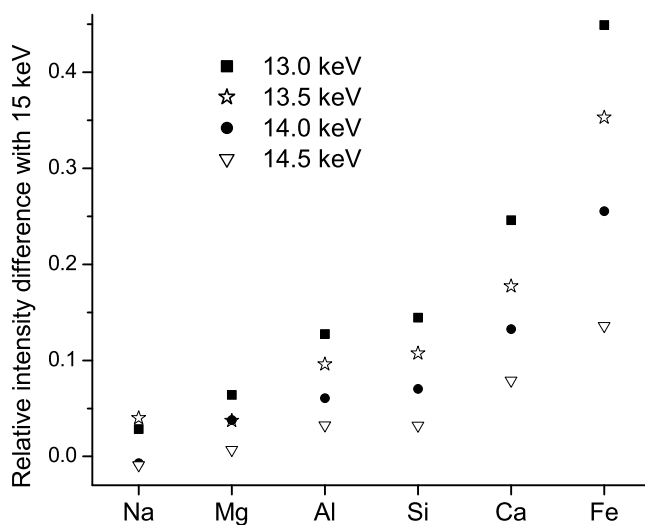


Figura 7.12: Diferencias relativas de intensidades de rayos x característicos para distintos valores de  $E_o$  obtenidas a partir de simulaciones Monte Carlo para la muestra PM41.

cación pueden llegar al 50 %. Por otro lado, las imágenes BE proporcionaron información complementaria, ya que con ellas y con espectros puntuales se pudieron encontrar fases o partículas que por su concentración no son detectadas en un espectro global o en un difractograma. Es importante notar que la ventaja principal de la técnica SEM-EDS para la caracterización de este tipo de muestras radica en que la cantidad requerida para el análisis es muy pequeña (dos órdenes de magnitud menor que para fluorescencia de rayos x convencional).

Las simulaciones Monte Carlo permitieron corroborar que las diferencias de las intensidades relativas son mayores para mayores números atómicos (Fe en el caso de las muestras estudiadas). Esto está directamente relacionado con la mayor variación de la sección eficaz de ionización de la capa K para este elemento en el rango de energías utilizado.

Los resultados obtenidos para los pigmentos arqueológicos constituyen el primer reporte completo sobre la composición química y mineralógica de pigmentos pertenecientes a la cultura Aguada. Permitirán avanzar en la identificación de las materias primas empleadas por esta cultura y en ciertos casos identificar los posibles usos para los que estaban destinados estos pigmentos (cerámicas, muros, rituales, etc.), así como analizar la circulación de materias primas y bienes, además de contribuir a elaborar una base de datos que

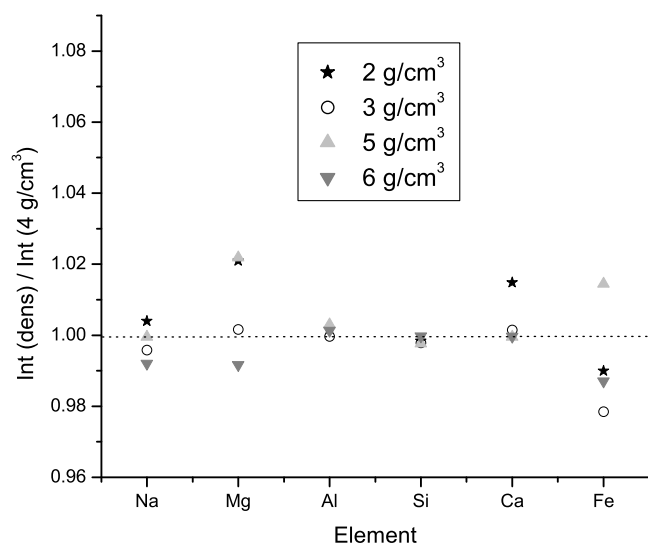


Figura 7.13: Intensidades características obtenidas por simulaciones Monte Carlo, normalizadas a la obtenida para una densidad de  $4 \text{ g/cm}^3$ .

facilite las tareas tanto de restauración como de certificación de autenticidad de diversas piezas. El análisis de muestras sin recubrimiento conductor representa un avance importante para la cuantificación de materiales cuando se dispone de pequeñas cantidades de material, y se requiere mantener las muestras sin perturbar. En este sentido, estos estudios serán de utilidad para el estudio de muestras forenses, piezas paleontológicas, objetos de arte, pinturas y pigmentos arqueológicos, entre otras.



## Capítulo 8

# Estudio de zonaciones en plagioclasas mediante imágenes BE, XRFs y simulaciones Monte Carlo

Los materiales geológicos presentan distintas dificultades para las técnicas microanalíticas. En el caso de plagioclasas, las sutiles variaciones de composición química en zonas de los cristales brindan información de las condiciones del magma en el que cristalizaron y de las propiedades fisicoquímicas del ambiente en el que se formaron. Las muestras analizadas en este capítulo consisten en cristales de plagioclasa volcánica, las cuales presentan zonaciones y soluciones sólidas.

En las interfases definidas por dos regiones de diferente número atómico medio (por ejemplo una zonación) se produce una exageración del contraste en las imágenes BE, cuya magnitud depende de la energía del haz de electrones incidente, de la composición de los medios que definen la interfase y de su inclinación respecto de la superficie analizada. Estas dificultades hacen que sea necesario conocer exactamente la resolución de cada señal para optimizar las condiciones experimentales y la correcta interpretación de los resultados.

En este capítulo se realiza un estudio detallado mediante simulaciones Monte Carlo de la resolución espacial de las señales de electrones retrodifundidos y de los rayos x característicos para una muestra de plagioclasa zonada. También se explican, en término de las simulaciones para éste y otros materiales, los cambios que se producen en la señal de electrones retrodifundidos cuando se hace un barrido perpendicular a una interfase entre dos

materiales de diferente número atómico medio. En base a estos estudios se establecieron las condiciones experimentales óptimas, tales como la energía del haz incidente y la resolución (número de píxeles por unidad de área) con la que se adquirieron los XRM's para la plagioclasa estudiada. Por otro lado, se desarrolló un método para obtener mapas cuantitativos de concentración de anortita en base a la calibración de imágenes BE con mapas cuantitativos de rayos x.

## 8.1. Zonaciones en plagioclasas

El grupo de las plagioclasas está constituido por una serie continua de minerales cuya composición varía de un extremo sódico (conocido como albita  $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ ) hasta uno cálcico (denominado anortita  $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ ). Mediante el monitoreo de las variaciones composicionales de las plagioclasas se puede reconstruir la historia del sistema petrogénico, ya que estos minerales contienen información sobre la composición del medio en el cual crecieron [9].

A altas temperaturas, las series de plagioclasas pueden formar soluciones sólidas entre albita y anortita (An). De acuerdo al contenido de anortita, las plagioclasas se dividen en seis grupos: albita (0-10 % An), oligoclasa (10-30 % An), andesina (30-50 % An), labradorita (50-70 % An), bytownita (70-90 % An) y anortita (90-100 % An).

Una zonación en una plagioclasa indica variaciones composicionales del contenido de anortita en la dirección de crecimiento del cristal. Típicamente, el contenido de anortita en una zonación varía en un rango de 1-30 % [9]. Las plagioclasas son muy comunes en magmas, por lo que, monitoreando las variaciones de anortita en estas muestras, es posible reconstruir la historia del sistema petrogénico [125,126]. Por ejemplo, si el enfriamiento del magma es lento, los procesos difusivos hacen que los cristales sean de composición homogénea. Si el enfriamiento es más rápido, el reajuste composicional entre los cristales y el fundido es incompleto y los cristales quedan zonados. Por último, si el enfriamiento es muy rápido, la mezcla fundida queda fuertemente sobreenfriada y da lugar a cristales no zonados que reflejan la misma composición que la mezcla fundida original.

Con respecto a los distintos tipos de zonaciones que pueden ocurrir en plagioclasas, la mayoría de los estudios distinguen entre superficies de reabsorción, que a menudo presentan correlaciones entre diferentes cristales [127] y zonaciones oscilatorias, las cuales no pueden ser correlacionadas entre cristales. Muchos autores han intentado interpretar las zonaciones en plagioclasas



en términos de los procesos que ocurren en la cámara magmática [128, 129]. La mayoría de las superficies de reabsorción son atribuidas a cambios a gran escala en la temperatura, presión y composición del magma, causado, por ejemplo, por recarga del mismo [130, 131], mientras que las superficies de reabsorción de menor tamaño son usualmente atribuidas a efectos locales y cambios menores en las condiciones del magma. Las zonaciones oscilatorias se atribuyen generalmente a efectos cinéticos locales producidos en la interfase entre el cristal y el magma fundido. Si bien los efectos dinámicos y los procesos de recarga de magma son bien conocidos, los detalles de cada proceso son aún poco entendidos. Los efectos cinéticos son incluso más difíciles de vincular y han sido modelados numéricamente [132–135]. A pesar de la vasta bibliografía sobre el tema, las interpretaciones de las zonaciones oscilatorias son controversiales, debido a la variación de cada patrón de zonación en diferentes plagioclasas y a las dificultades analíticas para el estudio de patrones de zonación a pequeña escala.

El problema de las zonaciones en cristales de plagioclasa ha sido abordado por varias técnicas. La microscopía óptica e interferencia de contraste Nomarski [8,9] son muy utilizadas para la identificación y clasificación de polipos minerales, aunque no brindan información cuantitativa del contenido de anortita. La técnica de microscopía de interferencia laser ha sido usada en combinación con microanálisis con sonda de electrones para obtener perfiles cuantitativos de anortita [9, 10], aunque la resolución espacial de la primera no es muy buena. Las imágenes BE son una alternativa interesante para el estudio de zonaciones en plagioclasas [9, 11, 12], ya que son muy sensibles a cambios en el número atómico medio ( $\bar{Z}$ ). No obstante, como las imágenes BE no revelan información acerca de la composición, deben ser calibradas a los fines de poder interpretarlas en términos de variaciones composicionales de An.

En el caso de plagioclasas, puede corroborarse de las fórmulas estequiométricas para una solución sólida de albita y anortita que, el cociente de concentraciones de calcio y sodio (Ca/Na) en cada punto de la muestra es proporcional a la concentración de anortita (An) en ese punto. Por otro lado, como los valores de  $\bar{Z}$  para una plagioclasa puramente sódica (100 % albita) y otra puramente cálcica (100 % anortita) son, respectivamente, de 10,77 y 11,85, el valor de  $\bar{Z}$  en una plagioclasa mixta será creciente con el contenido de anortita y por lo tanto el coeficiente de electrones retrodifundidos ( $\eta$ ) será también creciente con la concentración de anortita. Dado que el rango máximo de variación de  $\bar{Z}$  es pequeño, la calibración del nivel de gris y el contenido de

An puede realizarse mediante una función lineal. En el trabajo de Ginibre et al. [9] se obtiene una imagen cuantitativa del contenido de anortita a partir de la calibración de imágenes BE, realizando algunas pocas cuantificaciones puntuales a lo largo de una línea perpendicular a la dirección de crecimiento del cristal. Luego, la concentración de anortita en cualquier perfil de la imagen BE se obtiene a partir de la recta de calibración que liga los niveles de gris de la imagen BE con el contenido de anortita en la plagioclasa.

Si bien el método mencionado arriba ha sido aplicado en diferentes ocasiones [9, 136], presenta algunas dificultades experimentales y de procesamiento. Las cuantificaciones y, por ende, la calibración deben realizarse a lo largo del mismo perfil, el cual debe ser representativo de toda la imagen BE. Además, las interfases entre zonas de diferente  $\bar{Z}$  medio producen exageraciones del contraste en las zonaciones y esto puede hacer que los puntos se desvíen de la tendencia lineal en la calibración, lo cual puede traer problemas graves si se utilizan unos pocos puntos. Por otro lado, si el equipo de medición no cuenta con una rutina de adquisición automática de espectros de rayos x, el número de puntos analizados debe reducirse notablemente para optimizar tiempo.

En este capítulo se propone otra manera de realizar la calibración. Primero se cuantifica el contenido de Ca y Na en todo el cristal a partir de mapas de rayos x, lo cual genera una gran cantidad de puntos para la calibración. Luego, se realiza la calibración punto a punto en toda la imagen BE. La mayor cantidad de puntos utilizados minimiza las fluctuaciones generadas por el fenómeno de exageración de contraste mencionado en el párrafo anterior. Además, se estudia el comportamiento de este fenómeno de exageración de contraste de la imagen BE con la energía de incidencia de los electrones y con la composición en cada lado de la interfase. Por otro lado, las simulaciones permiten evaluar la resolución espacial de los rayos x en los mapas utilizados y de los electrones retrodispersados en la imagen BE. El conocimiento del volumen donde se originan las distintas señales debidas a la interacción del haz incidente con la muestra es muy importante ya que es uno de los aspectos que limita la resolución espacial con la que se determina la variación composicional en las zonaciones.

## **8.2. Materiales y métodos**

Una muestra correspondiente a una roca volcánica fue preparada en corte delgado y pulida siguiendo el procedimiento estándar para este tipo de materiales. Luego se le realizó un recubrimiento conductor de 30 nm de carbono

aproximadamente para evitar efectos de acumulación de cargas. Las imágenes BE, espectros puntuales y XRM fueron adquiridos en dos cristales de plagioclasa de la roca mencionada. Las mediciones se realizaron en el microscopio electrónico de barrido de la Universidad Nacional de La Plata (ver capítulo 5). Las imágenes de electrones retrodifundidos fueron tomadas con spot 4,5 a 1ms/píxel y con 1024×884 píxeles. Los espectros puntuales se adquirieron con un tamaño de spot 7, distancia de trabajo de 10 mm y take-off de 35,01°. Los XRM fueron medidos con una resolución de 128×100 píxeles, tiempo de adquisición de 1400  $\mu$ s por píxel, realizando 1000 barridos completos y a una tasa de conteo de aproximadamente 30000 cuentas/segundo. En todos los casos la energía del haz incidente fue de 10 keV y la corriente de sonda de 7 nA. Para corroborar las exageraciones de contraste de electrones retrodifundidos que pueden darse en la cercanías a una interfase, se adquirieron imágenes BE y perfiles de la señal de electrones retrodifundidos en el microscopio electrónico del LABMEM (ver capítulo 5) para una interfase en una muestra geológica de cuarzo con rutilo.

En cuanto a las simulaciones Monte Carlo, todas fueron realizadas con el programa PENCYL del paquete PENELOPE [3]. Como ya se mencionó en el capítulo 5, el sistema de coordenadas empleado por el programa PENCYL es cilíndrico, y la fuente de electrones incidentes se encuentra a lo largo de un eje perpendicular a la superficie de la muestra. Para determinar la resolución espacial de los electrones retrodispersados se modificó dicho programa para que guarde la coordenada radial de cada electrón inmediatamente antes de ser retrodifundido. Para este estudio se simuló la incidencia de un haz de electrones con energías desde 5 hasta 15 keV en pasos de 1 keV en una muestra de plagioclasa con concentraciones de anortita 60 %, 80 % y 100 %.

Se realizó un segundo conjunto de simulaciones para estudiar la resolución espacial de rayos x característicos de sodio y calcio, y el efecto de exageración de contraste de electrones retrodifundidos en las cercanías de una interfase en una plagioclasa. Para estudiar el comportamiento del segundo efecto mencionado con la energía y características de la interfase, se realizaron simulaciones utilizando interfases de distintos materiales. Los sistemas utilizados para estas simulaciones consistieron de materiales A y B con interfase perpendicular a la superficie. Para cada configuración A—B se obtuvieron los espectros de emisión de rayos x y la distribución radial de electrones retrodifundidos para incidencia de electrones en diferentes posiciones  $x_i$  respecto a la interfase (ver figura 8.1). Para simular este tipo de interfase, que respete la simetría cilíndrica impuesta por el programa PENCYL, los materiales A y B consti-

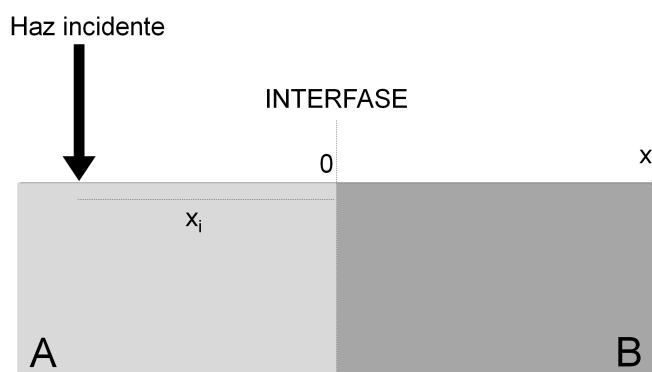


Figura 8.1: Configuración utilizada para estudiar la resolución espacial de rayos x característicos de sodio y calcio, y el efecto de exageración de contraste de electrones retrodifundidos en las cercanías de una interfase que separa el material A (lado izquierdo) y material B (lado derecho) mediante simulaciones Monte Carlo.

tuyen dos cilindros concéntricos de radio suficientemente grande para que la aproximación de interfase plana tenga validez.

Para el estudio de plagioclasas, el material B fue constituido por An 100 %, mientras que para A se seleccionaron tres concentraciones diferentes de An (60 %, 80 % y 100 %). El punto de impacto del haz ( $x_i$ ) se varió desde  $-7 \mu\text{m}$  hasta  $7 \mu\text{m}$  en pasos de  $0,25 \mu\text{m}$ . Para el estudio de la exageración de contraste de electrones retrodifundidos cerca de una interfase se simularon otros materiales A|B como Mg|Cu y C|Pb con puntos de impacto del haz iguales a los mencionados previamente.

## 8.3. Resultados y discusión

### 8.3.1. Simulaciones Monte Carlo

#### Resolución espacial de imágenes BE y XRM

En la parte izquierda de la figura 8.2 se muestra, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos a partir de las simulaciones para la densidad de probabilidad de que un electrón incidente genere un electrón retrodifundido a una distancia  $r$  y  $r + \delta r$  del punto de impacto del haz para una plagioclasa con An 60 % irradiada con electrones de 5, 10 y 15 keV. Las distribuciones presentan un pico agudo centrado en el punto de impacto del haz montado sobre una distribución más ancha. El pico central representa los electrones que han sufrido muy pocas interacciones ya que su ancho es del orden del

camino libre medio de los electrones en el material. La curva total puede representarse como suma de una distribución lorentziana de ancho pequeño y una distribución gaussiana de ancho mayor. Teniendo esto en mente, una estimación para la resolución espacial de los electrones retrodifundidos puede obtenerse como el ancho a mitad de altura (FWHM) de la distribución gaussiana (distribución más ancha). De acuerdo a esta definición, puede verse en la parte derecha de la figura 8.2 que las resoluciones espaciales de la señal son de  $0,2 \mu\text{m}$ ,  $0,7 \mu\text{m}$  y  $1,3 \mu\text{m}$  para energías de incidencia de 5, 10 y 15 keV, respectivamente. Como es esperable, la resolución es creciente con la energía de incidencia y prácticamente no varía con la concentración de An debido a que  $\bar{Z}$  cambia muy poco para una plagioclasa con diferentes concentraciones de anortita.

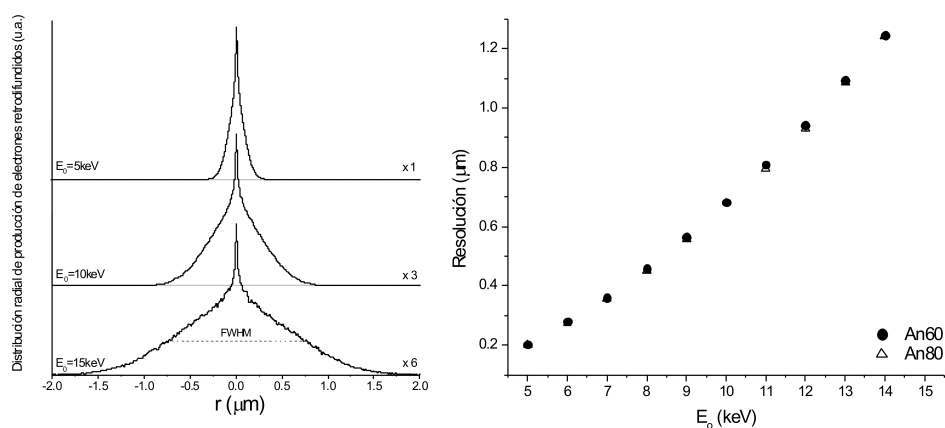


Figura 8.2: Distribución radial de la producción de electrones retrodispersados para una muestra de plagioclasa tipo Bytownita con An 60 % para incidencia de electrones de 5, 10 y 15 keV (izquierda). Resolución de la señal de electrones retrodifundidos como función de la energía de los electrones retrodifundidos para An 60 % y An 80 % (derecha).

Para determinar la resolución espacial de la señal de rayos x característicos no fue posible modificar el programa de simulación para guardar la coordenada del punto donde fueron generados cada uno de los fotones debido a la gran complejidad asociada a la modificación del código. Como alternativa para evaluar la resolución espacial de la señal rayos x característicos, se optó por determinar las intensidades de rayos x característicos generadas cuando el haz incidente impacta en cada punto  $x_i$  relativo a la interfase constituida por un material A|B (ver figura 8.1) y estimar la resolución teniendo en cuenta las variaciones de estas intensidades. La figura 8.3 muestra las intensidades de rayos x característicos de Na y Ca para una muestra An 60 % | An 100 % en cada punto de impacto del haz para energías de 5, 10 y 15 keV. Para

estimar la resolución de los rayos x de Na (Ca) puede tomarse el doble de la distancia a la interfase para la cual la intensidad de rayos x característicos decrece (crece) un 25 % dentro del material con An 60 %. Teniendo esto en mente, puede verse que, para una energía de 10 keV, la resolución para los rayos x característicos de Na y Ca resulta de 3  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$ , respectivamente. De manera similar a las imágenes BE, la resolución de la señal de rayos x característicos depende fuertemente de la energía de los electrones incidentes. Para energías mayores que 10 keV se observa que las resoluciones del Ca y del Na comienzan a empeorar considerablemente llegando a ser 5  $\mu\text{m}$  para Na y 3  $\mu\text{m}$  para Ca a energía de incidencia de 15 keV.

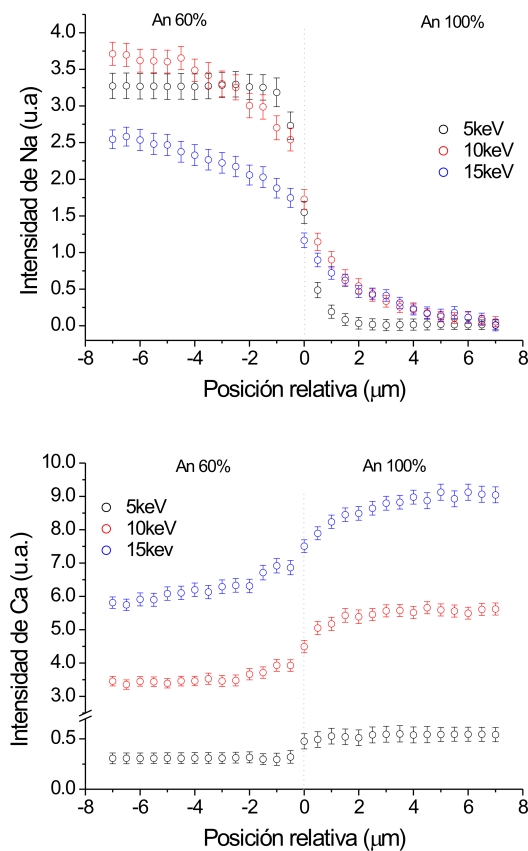


Figura 8.3: Intensidad de rayos x característicos de Na (arriba) y Ca (abajo) para una muestra constituida por An 60% y An 100% separadas por una interfase plana, para energías de incidencia de 5, 10 y 15 keV.

### Efecto de contraste en imágenes BE debido a interfases

En la figura 8.4 se muestra una imagen BE correspondiente a una muestra de cuarzo con inclusiones de rutilo. En este caso se puede considerar que la interfase es perfecta, ya que el cuarzo y el rutilo son dos minerales inmiscibles.

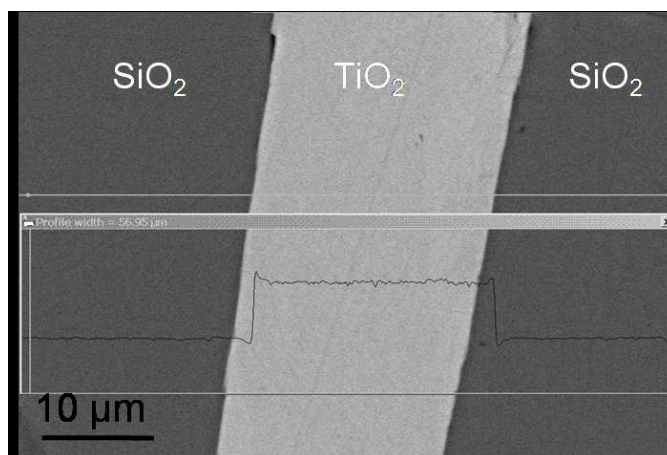


Figura 8.4: Variación del nivel de gris en un perfil correspondiente a una muestra de cuarzo con incrustación de rutilo, medido a una energía de incidencia a 15 keV.

Si se observa con detalle la figura, se puede apreciar un marcado contraste en la interfase. Esto puede verse más claramente en el perfil que se muestra en la misma imagen.

El incremento y decrecimiento de la señal (comportamiento no lineal) cerca de la interfase puede explicarse en términos de la forma y tamaño del volumen de interacción, el cual presenta un cambio abrupto en esta región. En la figura 8.5 se muestra la distribución radial de los electrones retrodifundidos como función de la distancia  $r$  del punto de impacto del haz para una muestra constituida por Mg y Cu con una interfase perpendicular a su superficie para diferentes distancias  $x$  del punto de impacto del haz relativas a la interfase. Cuando el haz de electrones se encuentra en el medio de menor  $\bar{Z}$  y próximo a la interfase, se produce una disminución de la señal debido a que el medio de mayor  $\bar{Z}$  atenúa más eficientemente los electrones retrodispersados desde el  $\bar{Z}$  menor. Por el contrario, cuando el haz se encuentra próximo a la interfase pero del lado de mayor  $\bar{Z}$ , los electrones retrodispersados en ese material que logran atravesar al otro material pueden salir más fácilmente, produciendo un aumento de la señal.

En la figura 8.6, se muestran algunos perfiles de la fracción de electrones retrodispersados para interfaces compuestas de Mg|Cu, C|Pb irradiados con electrones de 20 keV y para An 60 % | An 100 % a distintas energías de incidencia. La exageración del contraste puede llegar hasta un 30 % en algunos casos (Mg|Cu). Por otro lado, el comportamiento con la distancia relativa a la interfase del incremento/disminución de la señal del lado de mayor/menor  $\bar{Z}$  depende fuertemente del sistema y de las diferencias de  $\bar{Z}$  entre los ma-

teriales. Por ejemplo, del lado de mayor número atómico medio la señal se vuelve constante a una distancia de la interfase de aproximadamente  $0,75 \mu\text{m}$ ,  $1 \mu\text{m}$  para Cu y Pb, respectivamente y  $0,2 \mu\text{m}$  para An 100 % irradiada a 5 keV.

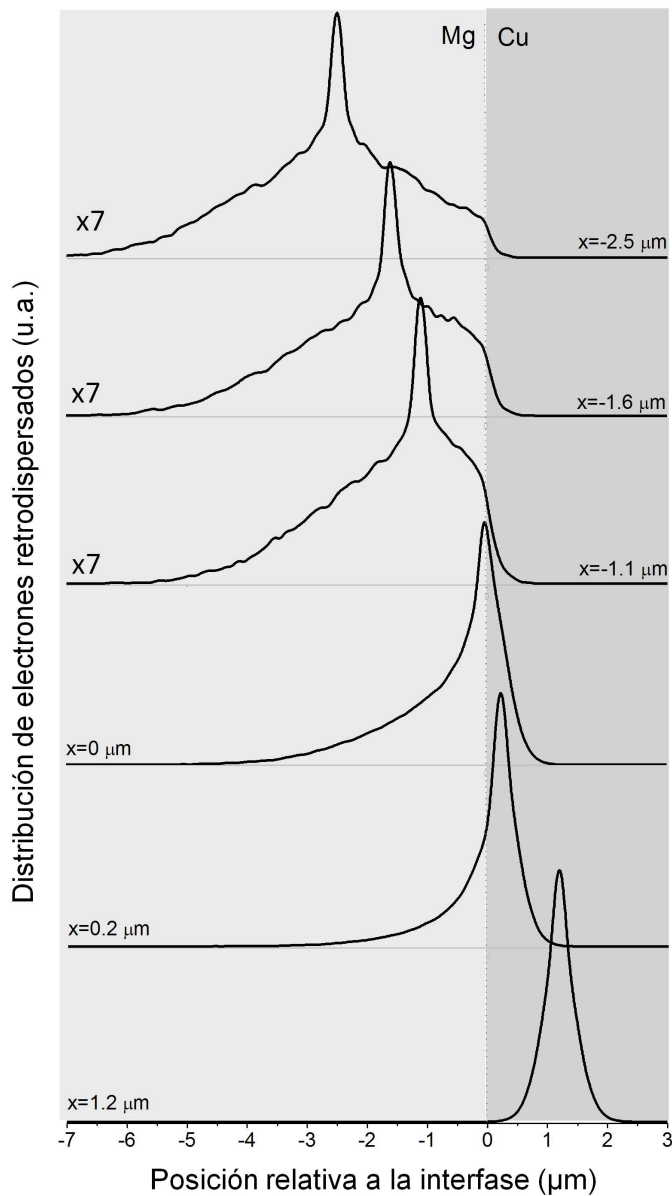


Figura 8.5: Distribución de electrones retrodispersados para distintas distancias  $x$  del punto de impacto del haz respecto a una interfase formada por Mg y Cu. La escala vertical de los tres primeros gráficos fue multiplicada por 7 para mejor visualización



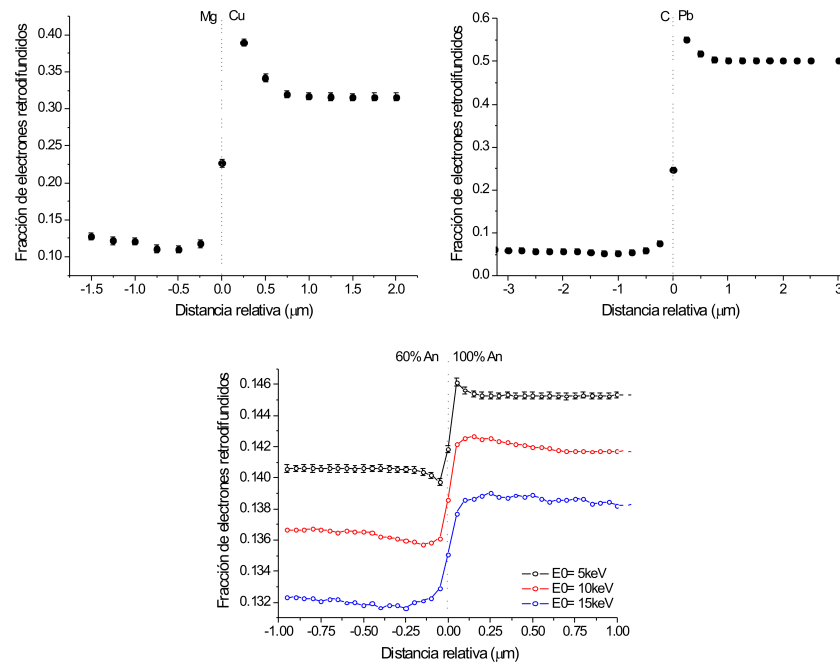


Figura 8.6: Perfiles de la fracción de electrones retrodispersados en función de la distancia relativa a la interfase para sistemas Mg|Cu, C|Pb irradiados con electrones de 20 keV y para 60 % An | 100 % An irradiada con electrones de 5, 10 y 15 keV.

### 8.3.2. Elaboración de mapas cuantitativos de An a partir de XRM de Ca y Na

Para cada cristal de plagioclasa seleccionado, los XRM de colectados corresponden a las intensidades netas de rayos x característicos de Ca y Na. Dado que en este trabajo se estudiaron plagioclasas de tipo bytownita (70-90 % An), se utilizó como patrón para las cuantificaciones un estándar comercial SPI de plagioclasa con An 60 %.

El contenido de Ca/Na es indicativo del contenido de anortita y albita en una plagioclasa. Haciendo uso de la ecuación 1.7 se puede calcular el cociente de concentraciones Ca/Na de la siguiente manera:

$$\frac{C_{Ca}}{C_{Na}} = \frac{C_{Ca}^0 I_{Ca} I_{Na}^0 (ZAF)_{Na}}{C_{Na}^0 I_{Na} I_{Ca}^0 (ZAF)_{Ca}} \quad (8.1)$$

Donde  $I_{Na}$  e  $I_{Ca}$  son las intensidades netas integradas para Na y Ca, respectivamente; y las intensidades y concentraciones correspondientes al patrón están indicadas con el supraíndice 0. Obtener el cociente de concentraciones Ca/Na en vez de las concentraciones de manera separada minimiza errores asociados al modo en el que el software determina las intensidades y a varia-

ciones en la corriente de sonda y en el ángulo de take-off. El uso del patrón de plagioclasa de características similares a los cristales analizados (medido bajo las mismas condiciones experimentales) sumado al hecho de que la concentración de anortita no varía más de un 30 % permite considerar las correcciones por efecto de matriz como constantes y cercanas a la unidad en todos los puntos de la muestra. Los valores utilizados para las correcciones  $ZAF$  fueron determinados a partir de la cuantificación mediante 5 espectros puntuales en uno de los cristales de plagioclasa estudiados. Esta cuantificación se realizó con el software incorporado en el equipo y con el patrón mencionado anteriormente. En la tabla 1 se muestran los valores de las correcciones  $ZAF$  obtenidos para esos puntos y el promedio utilizado en la expresión 8.1. Como puede verse, para cada elemento, las correcciones varían poco de un punto a otro.

Tabla 8.1:  $ZAF$ .

| CORRECCIÓN $ZAF$ |       |       |       |       |       |          |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| Pto.             | P1    | P2    | P3    | P4    | P5    | PROMEDIO |
| Ele.             |       |       |       |       |       |          |
| O                | 1,000 | 1,037 | 1,054 | 1,040 | 1,071 | 1,051    |
| Na               | 1,000 | 0,991 | 0,992 | 0,990 | 0,994 | 0,992    |
| Al               | 1,000 | 0,993 | 0,991 | 0,992 | 0,990 | 0,992    |
| Si               | 1,000 | 1,001 | 1,002 | 1,000 | 1,003 | 1,001    |
| Ca               | 1,000 | 0,999 | 0,998 | 0,998 | 0,997 | 0,998    |

Para cada punto  $(i, j)$  del XRM la concentración de anortita en términos del cociente de intensidades para ese punto  $(i, j)$  se puede expresar como:

$$An(i, j) = 8,30 \times \frac{\frac{Ca}{Na}(i, j)}{13,72 + 8,30 \times \frac{Ca}{Na}(i, j)} \times 100; \quad (8.2)$$

Donde 8,30 y 13,72 son las concentraciones (porcentaje en peso) de Na en la albita y Ca en la anortita, respectivamente.

Para construir un mapa de la concentración de anortita a partir de los XRM de Ca y Na se desarrolló un rutina en entorno Matlab<sup>®</sup> donde se evalúa las expresiones 8.1 y 8.2 en cada píxel de los XRM.

## 8.4. Calibración de imágenes BE utilizando XRMs

A partir de los XRMs de Ca y Na y de las expresiones 8.1 y 8.2 es posible producir una imagen composicional de anortita, aunque la resolución de dicha imagen estará limitada al volumen de interacción del que provienen los rayos x característicos de los dos elementos considerados. Como se mostró en la sección 8.3.1 esta resolución es del orden de  $3 \mu m$  para Na ( $1 \mu m$  para Ca) para una energía de incidencia de 10 keV, mientras que para los electrones retrodifundidos para la misma energía la resolución llega a ser de  $0,7 \mu m$ . Esta particular diferencia hace especialmente atractiva la idea de obtener un mapa cuantitativo de anortita utilizando la imagen BE.

Como ya se mencionó, es posible calibrar de manera lineal el nivel de gris de la imagen BE en función del contenido de anortita. En este sentido, mientras mayor número de puntos cuantitativos se disponga para la calibración, se obtendrán mejores resultados, porque además de minimizar fluctuaciones estadísticas, también se compensan efectos de exageración de contraste cerca de las interfaces en la imagen BE. Si se toman espectros puntuales a lo largo de un perfil (método aplicado por Ginibre et al.) se corre el riesgo de que el perfil no sea representativo de todo el cristal, además de que la cantidad de puntos no podrá ser muy grande (dependiendo del tiempo que se disponga para realizar las mediciones). En esta tesis, se propone una nueva forma para realizar la calibración, utilizando la mayoría de los puntos cuantitativos del un mapa de concentración de anortita derivado de los XRMs de Ca y Na.

Los resultados arrojados por las simulaciones permitieron seleccionar la energía de incidencia  $E_0$  óptima para medir. Teniendo en cuenta que al aumentar la energía de incidencia  $E_0$  la intensidad de las señales de electrones retrodifundidos y de rayos x crece, pero la resolución empeora, seleccionamos para medir una energía intermedia de 10 keV. De esta manera, se minimizan eficientemente los efectos en la imagen BE de zonas próximas a interfaces y se excitan relativamente bien las capas K de los elementos de interés (Na y Ca), manteniendo una resolución espacial aceptable para las dos señales. Además es importante remarcar que, para cada imagen BE de alta resolución (1024píxeles), se adquirieron los XRMs de exactamente la misma zona de la muestra y en las mismas condiciones experimentales.

En las figuras 8.7 y 8.8 se muestran las imágenes BE y los XRMs de Ca y Na sin procesar de los dos cristales estudiados. A partir de los mapas de intensidades netas de Ca y Na para cada cristal y utilizando las correcciones

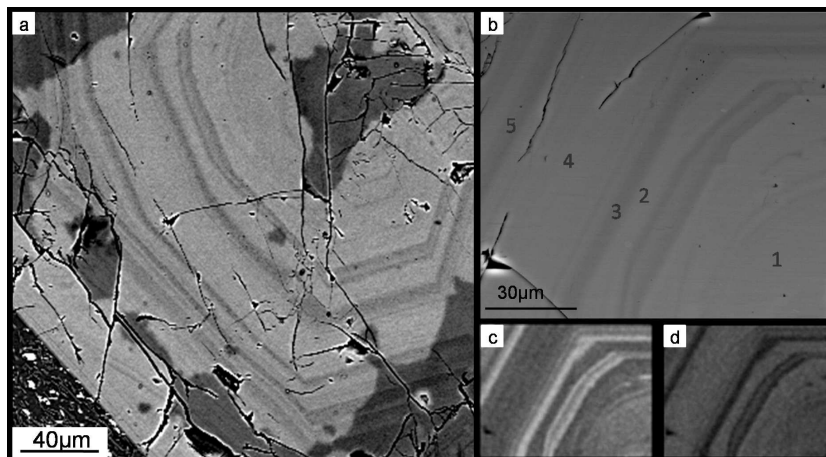


Figura 8.7: Imágenes correspondientes al cristal 1. a) BEI de una zona completa del cristal. b) BEI de la zona donde se realiza la calibración. c) y d) corresponden a los XRM de Na y Ca, respectivamente, en la zona donde se realiza la calibración.

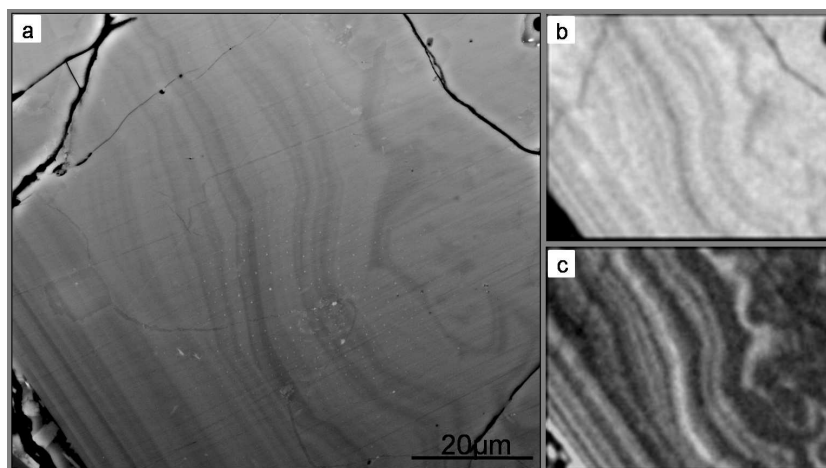


Figura 8.8: Imágenes correspondientes al cristal 2. a) BEI de una zona completa del cristal. b) y c) XRM correspondientes a Ca y Na, respectivamente, en la zona donde se realiza la calibración.

$ZAF$  mostradas en la tabla 1 y la ecuaciones 8.1 y 8.2, se obtuvieron los correspondientes mapas de composición de anortita (de resolución igual a la de los mapas de rayos x).

Para realizar la calibración entre el nivel de gris de la imagen BE y el contenido de anortita, es necesario hacer una correspondencia uno a uno entre el nivel de gris en la imagen BE y una concentración de anortita. Para obtener esta correspondencia las imágenes BE adquiridas con  $1024 \times 768$  píxeles son reducidas al tamaño del mapa de concentración de anortita ( $128 \times 100$  píxeles). En base a los valores de niveles de grises en la imagen BE se des-

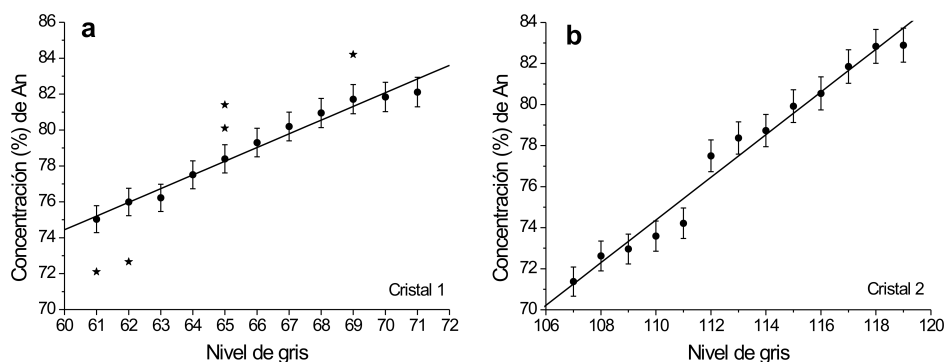


Figura 8.9: Curvas de calibración del porcentaje en peso de anortita en función del nivel de gris de la imagen para el cristal 1 (a) y el cristal 2 (b)

cartaron todos aquellos puntos cuyos niveles de gris están asociados a huecos u otras fases (niveles muy claros o muy oscuros). El número de puntos no descartados resultó ser de aproximadamente 90000.

Para cada nivel de gris existe una dispersión considerable de las concentraciones de anortita, estos apartamientos del comportamiento lineal son debidos principalmente a los efectos de interfase, mostrado en las simulaciones Monte Carlo (ver figura 8.6). Además, la resolución diferente de las señales también produce dispersión de los puntos. Por este motivo, el paso próximo consistió en promediar todas las concentraciones asociadas al mismo nivel de gris. Los resultados se muestran en la figura (ver 8.9). La desviación de los puntos fue obtenida como la desviación estándar de las concentraciones asociadas al mismo nivel de gris. A modo de comparación se agregaron a la figura (ver 8.9) los puntos obtenidos a partir de los cinco espectros puntuales adquiridos en el cristal 1, claramente la recta de ajuste que se obtendría con estos 5 datos se apartan de la tendencia general. La ventaja del procedimiento propuesto en esta tesis radica en que el error asociado a la recta de ajuste es considerablemente menor que el que se obtendría si se tomaran puntos en un perfil (ver 8.9).

Luego de obtener los coeficientes de la recta de ajuste, se aplica la transformación lineal a cada pixel de la imagen BE de alta resolución, obteniendo un mapa de concentración de An en alta resolución. La figura 8.10 muestra la distribución de anortita y algunos perfiles para cada cristal analizado.

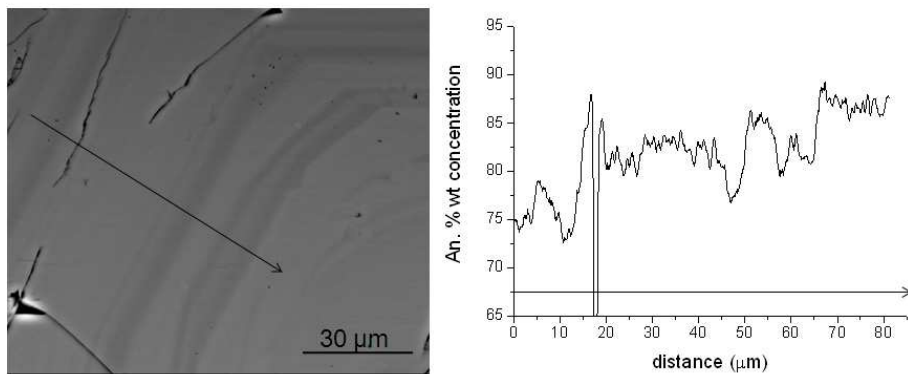


Figura 8.10: Imágenes BE calibradas (derecha) y perfil cuantitativo obtenido mediante la calibración de anortita para el cristal 1.

## 8.5. Conclusiones

A partir de los estudios de las señales de electrones retrodifundidos y de rayos x realizados mediante simulaciones Monte Carlo se determinó que, en muestras de plagioclasas, la resolución para energía de incidencia de 10 keV es de  $0,7 \mu\text{m}$  y  $1 \mu\text{m}$  para las señales de electrones retrodifundidos y de rayos x característicos de Ca, respectivamente. Éste es el primer estudio completo de la resolución espacial de las señales mencionadas en zonaciones de plagioclasa. Particularmente, la obtención de distribuciones radiales de electrones retrodifundidos respecto al punto de incidencia permitió explicar y cuantificar los efectos de exageración de contraste cerca de interfases.

El método propuesto para la calibración de imágenes BE permitió obtener mapas cuantitativos de la distribución de anortita con la resolución de la imagen BE. La dispersión de los puntos utilizados para la calibración y los errores asociados son menores a los del método de calibración utilizando espectros puntuales (detallado en trabajo de Ginibre et al. [9]) debido a que, al incrementar al menos tres órdenes de magnitud el número de puntos involucrados en el análisis y luego promediar todas las concentraciones de anortita obtenidas para el mismo nivel de gris, las dispersiones producidas por las interfases se suavizan, y por ende los errores disminuyen. Además, con el método propuesto es posible calcular los errores asociados a la concentración de An para cada nivel de gris.

El uso de detectores de rayos x de alto conteo (SDD) permite obtener en tiempos razonables intensidades de rayos x con la misma calidad estadística que resultaría de espectros puntuales tomados con detectores tradicionales de

Si(Li), potencializando esta metodología cuando se dispone de este detector.





# Capítulo 9

## Metodologías desarrolladas para el procesamiento de mapas de rayos x

### 9.1. Introducción

Los mapas de rayos x (XRM), obtenidos colectando fotones característicos son particularmente útiles para obtener la distribución de los elementos que componen una muestra. Si bien esta distribución elemental se relaciona con la distribución de fases, esa relación por lo general no es obvia. El objetivo principal de este capítulo es la implementación de un método para el procesamiento de XRM con el fin de identificar y clasificar fases, basado en la adaptación del algoritmo de Mean Shift (ver capítulo 4). Aquí se demostrará la potencialidad y aplicabilidad del método propuesto para el procesamiento de XRM, aún para muestras donde otros métodos presentan grandes dificultades tales como pinturas sobre cerámicas arqueológicas y minerales no estequiométricos. En este sentido, se analizan dos conjuntos de XRM y se comparan los resultados con los obtenidos por el método de análisis multivariado PCA, frecuentemente utilizado.

Como se explicó en el capítulo 3, MSC se basa en un proceso iterativo en el cual se desplaza un kernel en el espacio de características para construir los diferentes clusters. En el caso de XRM, el mapa de cada elemento define una dimensión en el espacio de características, y la intensidad de cada píxel  $(i, j)$  del  $n$ -ésimo mapas es una coordenada de un punto en el espacio de características. Entonces, si se colectan  $M$  mapas de rayos x, cada uno con  $n \times m$  píxeles, definirán un espacio de dimensión  $M$  con  $n \times m$  puntos. El

kernel es una hiperesfera de radio  $w$  (de 10 a 100 píxeles de radio), dentro del cual todos los puntos tienen igual peso. Luego de un número finito de iteraciones (ver capítulo 4), y con la precisión definida por el usuario, el kernel se detendrá cuando el centro de éste se encuentre en la máxima densidad de puntos. Para el  $k$ -ésimo cluster el programa agrupa todos los píxeles que son similares en el espacio de características. Este procedimiento es repetido para todos los puntos del espacio de características con el kernel, de manera que cada punto (píxel de la muestra) es asignado a una clase (fase). Como resultado de este proceso se obtiene una imagen con las fases identificadas y su distribución espacial.

Para aplicar el método de MSC no es necesario hacer suposiciones sobre el número y forma de los clusters. Es sencillo de implementar y muy robusto en cuanto a la repetitividad de resultados. La única variable externa es el bandwidth (radio de la hiperesfera); normalmente ese radio debe modificarse a medida que se evalúan los resultados. Esto no es una tarea trivial, ya que una elección inadecuada puede causar que diferentes clusters se fusionen, o convertir las fluctuaciones locales en clusters. El uso de un bandwidth variable, fue propuesto por [92, 94] como una solución general a la sobre segmentación. En XRM también se podría dar la sobre segmentación si éstos poseen mucho ruido, o son adquiridos en muestras con textura de superficie importante; en ese caso detalles topográficos de la muestra podrían interpretarse como fases diferentes. Si bien un bandwidth variable podría ayudar en esos casos, seguramente eliminaría las fases minoritarias. Se propone entonces en esta tesis, un método para la elección del parámetro bandwidth basado en un criterio independiente del usuario: Teniendo en mente que la dispersión de los datos para una dada fase en el espacio de características se debe principalmente a incertezas asociadas a las intensidades de rayos x característicos, puede tomarse como una estimación del bandwidth el promedio de la incerteza asociada a cada punto en el espacio de características. Dado un punto  $X_i$  del espacio de características, una cota superior para su error puede calcularse como:

$$\sigma_{X_i} = \sqrt{\sum_{j=1}^N \sigma_{X_j}^2} \quad (9.1)$$

Donde  $\sigma_{X_j}$  es la incerteza de la  $j$ -ésima intensidad (coordenada) de  $X_j$ , y como los mayores errores en las intensidades en un XRM son de origen estadístico, el valor tomado para  $\sigma_{X_j}$  es la raíz cuadrada de la intensidad

correspondiente.

El algoritmo de MSC utilizado en esta tesis fue validado analizando imágenes construidas especialmente para ese propósito. También se estudió la dependencia del número de clusters encontrados por MSC para diferentes valores del bandwidth.

## 9.2. Mapas analizados

Se analizan dos conjuntos de XRM's para evaluar la calidad del algoritmo de MSC para la identificación y clasificación de fases. Para cada conjunto de mapas se aplicó MCS y PCA para obtener el número y distribución de fases y comparar los resultados. El primer grupo de XRM's (figura 9.1) consta de nueve mapas (O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti y Fe) correspondientes a una muestra de un corte delgado pulido de mica, proporcionada por el Dr. J. Russ, quien publicó los resultados de PCA para esta muestra en una

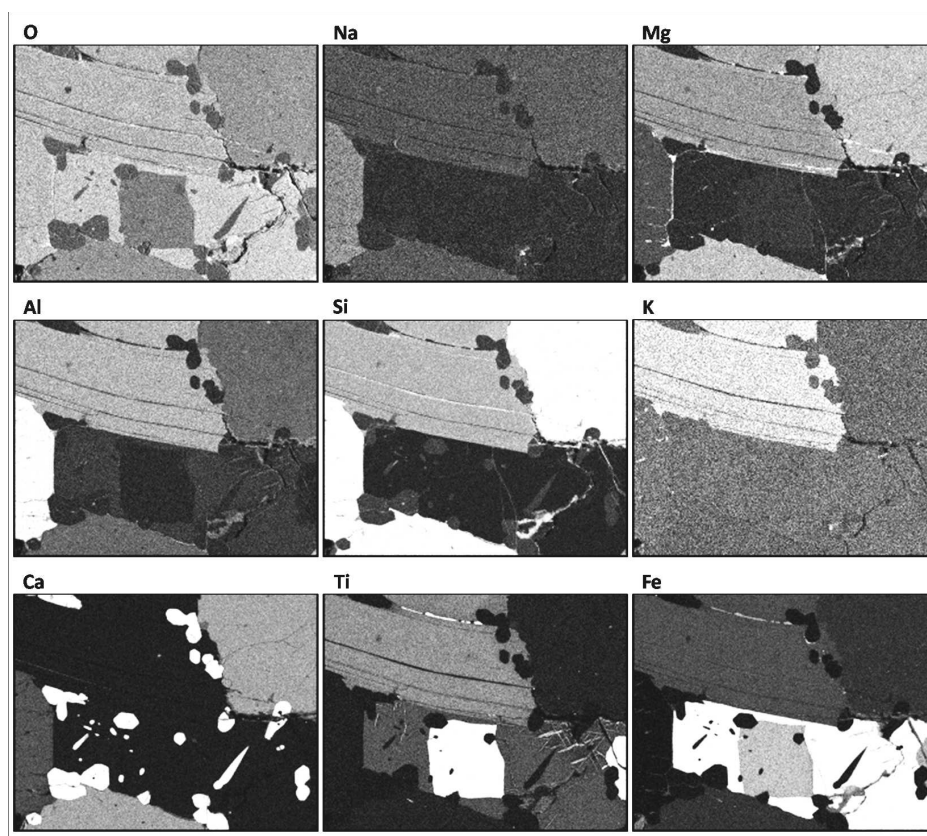


Figura 9.1: XRM's de una muestra de mica pulida. Los mapas individuales de rayos x o "mapas de puntos" muestran la distribución del correspondiente elemento en varios minerales en la muestra.

publicación anterior [137]. Esos mapas tienen muy buena estadística, y seis fases mayoritarias. El segundo conjunto de mapas (figura 9.2) corresponde a la pieza de cerámica arqueológica estudiada en el capítulo 5 (A11). Esta pieza está decorada con pintura blanca, negra, roja y borra vino, y pertenece al estilo Portezuelo. Los XRM (Al, Si, Ca, Fe, Mn) fueron adquiridos en el microscopio electrónico de barrido de la Universidad de San Luis (ver capítulo 4). Es importante aclarar que las muestras arqueológicas ofrecen uno de los mayores desafíos para la identificación y clasificación de fases, ya que, como ya se mencionó en otros capítulos su superficie es usualmente rugosa y deteriorada. Por ejemplo, cuando las pinturas se aplican a tiesto antes de su cocción, aparecen nuevas fases que complican aún más la identificación y clasificación por las técnicas convencionales (DRX y espectros de rayos x característicos puntuales).

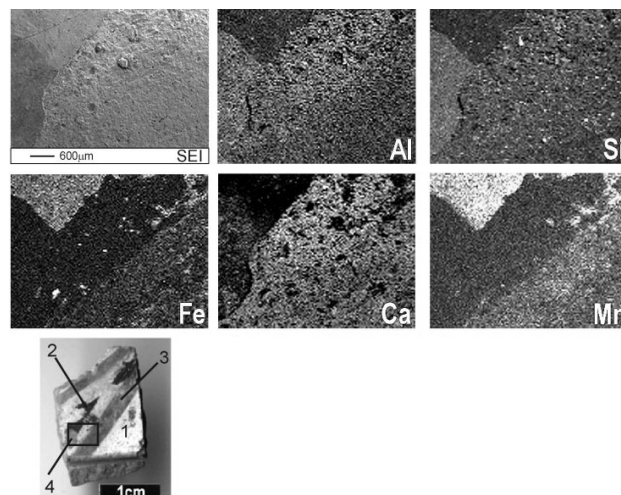


Figura 9.2: Imagen óptica y XRFs para la muestra A12 (Aguada Portezuelo).

### Visualización de los resultados obtenidos con MSC y PCA

La implementación del algoritmo de MSC y PCA para el procesamiento de XRFs fue explicada en los capítulos 3 y 4. Luego de correr el algoritmo de MSC, todos los píxeles de la muestra (puntos del espacio de características) pertenecientes al mismo cluster (fase) son rotulados con un mismo color definido por el usuario. A pesar de la arbitrariedad de la elección particular de los colores, el número y distribución de fases es invariante por los cambios de color elegidos para la visualización.

Por otro lado, para visualizar el resultado del algoritmo de PCA se asignan las componentes más significativas a los tres canales de una imagen

RGB. Cada componente de color de cada píxel de la imagen RGB resultante está determinada por la combinación lineal (coeficientes determinados por PCA) de los niveles de grise de los XRM. Esas combinaciones deben ser reescaladas para mantener los valores de intensidad dentro de los rangos permitidos en una imagen a color (entre 0 y 255 para cada canal). En el caso de PCA los colores no representan directamente los clusters (fases), y por lo tanto, debe hacerse un análisis posterior para clasificar los píxeles de colores similares para identificar las fases. Por lo tanto, el número y distribución de fases depende de las componentes principales seleccionadas y del algoritmo de segmentación para el post procesamiento.

### 9.3. Resultados

En la figura 9.1 se muestra el primer conjunto de nueve mapas elementales para líneas K de O, Na, Mg, Al, Si K, Ca, Ti, y Fe, proporcionados por Russ [137] correspondiente a la muestra de mica. En la tabla 9.1 se muestran los coeficientes obtenidos por PCA. La segunda columna indica la significancia de cada componente principal, y las otras columnas indican la contribución de cada XRM a cada componente principal. No es posible visualizar un gráfico en un espacio de nueve dimensiones con las nueve componentes principales. Sin embargo, como lo indica Russ [137] el número de fases puede ser inferido por gráficos de colocalización, es decir por proyecciones bidimensionales del espacio de nueve dimensiones. En los gráficos de colocalización correspondientes a la componente principal #1 vs componente

Tabla 9.1: Porcentaje de relevancia para cada componente principal (CP) y los respectivos coeficientes obtenidos por PCA para la muestra de mica.

|    |        | Mapa original |         |         |         |         |         |         |         |         |
|----|--------|---------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|    |        | Al            | Ca      | Fe      | K       | Mg      | Na      | O       | Si      | Ti      |
| PC | Sig. % |               |         |         |         |         |         |         |         |         |
| 1  | 49.46  | -0.2383       | -0.2216 | 0.5983  | -0.0422 | -0.2565 | -0.1127 | 0.0533  | -0.6361 | 0.2201  |
| 2  | 20.92  | 0.3972        | -0.6744 | 0.0739  | 0.4054  | 0.1637  | 0.0813  | 0.2241  | 0.1778  | 0.3200  |
| 3  | 12.86  | -0.0605       | 0.1422  | -0.5689 | 0.2791  | -0.0427 | -0.0498 | -0.2829 | -0.3731 | 0.5925  |
| 4  | 7.08   | 0.3949        | 0.1649  | -0.0958 | 0.5195  | -0.2579 | 0.0264  | 0.1498  | -0.4030 | -0.5346 |
| 5  | 4.77   | -0.5062       | 0.1995  | 0.1847  | 0.5539  | 0.5782  | -0.0824 | 0.1267  | 0.0240  | -0.0728 |
| 6  | 2.21   | 0.2866        | 0.6191  | 0.3105  | 0.0617  | -0.1341 | 0.1606  | 0.3906  | 0.1801  | 0.4534  |
| 7  | 1.33   | -0.1283       | 0.0086  | 0.2676  | 0.4098  | -0.4902 | -0.0292 | -0.5645 | 0.4290  | 0.0116  |
| 8  | 0.79   | 0.4612        | 0.1416  | 0.3165  | -0.0833 | 0.4931  | 0.1472  | -0.5976 | -0.1954 | -0.0042 |
| 9  | 0.57   | -0.2415       | -0.0739 | -0.0394 | 0.0234  | -0.0575 | 0.9604  | -0.0115 | -0.0830 | -0.0369 |

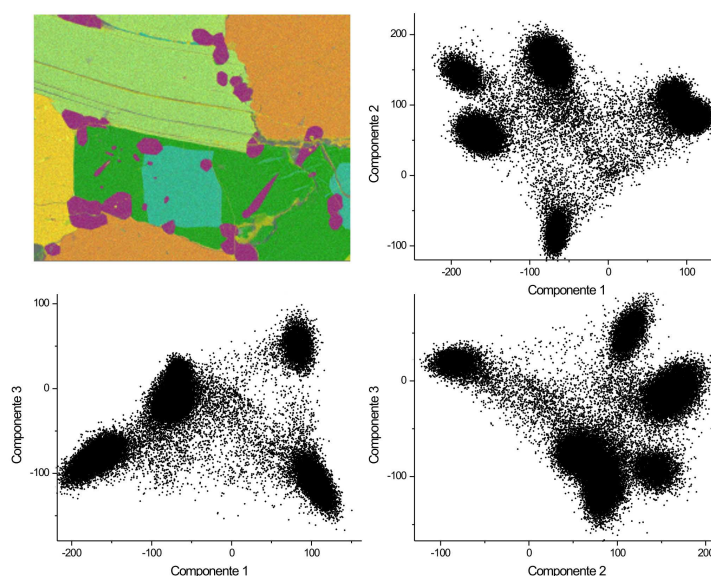


Figura 9.3: Combinación de las tres componentes más significativas obtenidas por PCA mostradas en una imagen RGB (parte superior derecha) y gráficos de colocación de la componente 1 vs 2, 1 vs 3 y 2 vs 3 para la muestra mica.

#2 y componente #2 vs componente #3 de las figuras puede distinguirse las 6 fases reportadas por Russ [137] (ver figura 9.3).

El método PCA reduce el número de variables al condensar la información en combinaciones lineales de las imágenes originales. Usualmente, la mayor parte de la información está contenida en las primeras componentes; en el caso de los mapas de la muestra de mica, el 83% de la información está en las primeras tres componentes principales. El otro 17% está repartido en las otras seis componentes. La imagen RGB resultante para las tres componentes más significativas se muestra en la figura 9.3. Como se dijo anteriormente esta imagen no está segmentada, ya que los atributos de cada píxel no son rótulos de clase, sino una combinación lineal de las intensidades de los mapas. Dado que el proceso de emisión de rayos x es estocástico y el tiempo de adquisición es limitado, los XRM's naturalmente presentan fluctuaciones estadísticas. Por este motivo, los colores en la imagen RGB presentan fluctuaciones que hacen difícil reconocer todas las fases.

Los resultados de método MSC dependen de la elección del bandwidth. La dependencia del número de fases obtenida por MSC como función del bandwidth utilizado se muestra en la figura 9.4. Como puede esperarse, valores pequeños de bandwidth sobreestiman el número de clusters, ya que el desplazamiento medio de la hipersfera rápidamente encuentra mínimos lo-

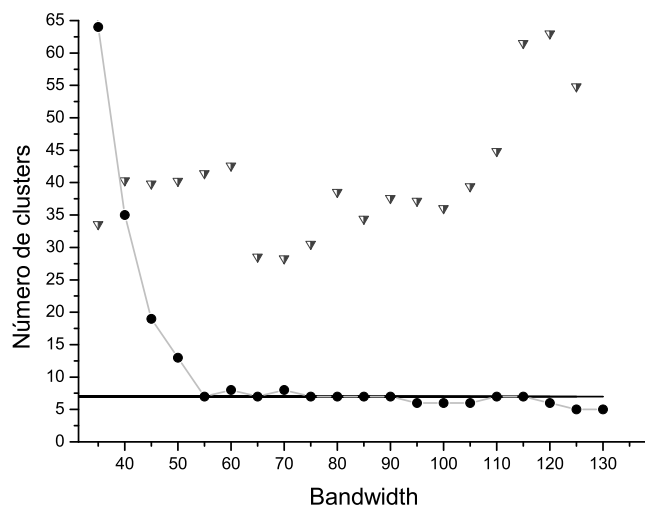


Figura 9.4: Número de fases (clusters) detectados como función del valor elegido para el bandwidth y las desviaciones estándares promedio para los clusters. La línea horizontal indica 7 fases reales en la muestra.

cales. Para bandwidths muy grandes la hipersfera encierra muchos puntos del espacio de características, subestimando el número de fases. Existe un rango de valores para el bandwidth para el cual el número de clusters casi no varía. La pregunta radica en cómo elegir valor del bandwidth para tener el mejor resultado, y la respuesta debe darse en términos de las incertezas asociadas a las intensidades de rayos x y la composición de las fases presentes. Además, el volumen de interacción puede incluir bordes de grano y defectos



Figura 9.5: Clusters (fases) obtenidos con MSC para la muestra de mica.

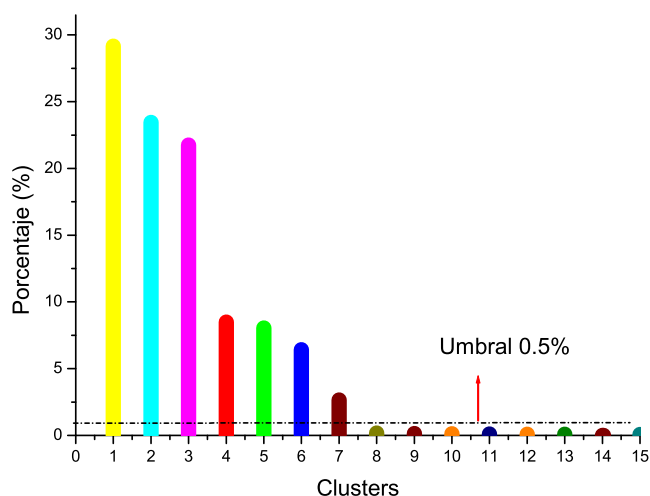


Figura 9.6: Porcentaje obtenido para cada fase por MSC para el conjunto de mapas obtenido para la muestra de mica. Todos los clusters con porcentajes menores que el 0,5 % son descartados como fases.

introduciendo incertezas extras. Teniendo en cuenta la contribución al error estadístico a través de la ecuación 9.1, el bandwidth obtenido es de 60, y el análisis por MSC da como resultado siete fases. La imagen correspondiente se muestra en la figura 9.5. Es importante aclarar que todos los clusters con área relativa menor que 0,5 % son considerados fluctuaciones estadísticas, por lo que no son contados como una fase real de la muestra. Una ventaja de MSC es que la cuantificación es inmediata, en la figura 9.6 se indica el porcentaje de área correspondiente a cada fase.

### 9.3.1. Comparación entre MSC y PCA

Con el objetivo de comparar los resultados obtenidos por MSC y PCA para la muestra de mica, se realizaron mapas de colocalización con las tres componentes más significativas obtenidas por PCA (ver figura 9.3). Cada píxel de coordenada  $(i, j)$  en el gráfico de colocalización fue rotulado con el mismo color de cluster asignado por MSC, como se muestra en la figura 9.5. Como puede verse en la figura 9.7, las seis fases mayoritarias son claramente distinguibles, mientras que la séptima (borravino) no puede ser identificada claramente en este gráfico (por tener pocos puntos), esto era de esperarse, ya que para PCA sólo tienen importancia las fases mayoritarias.



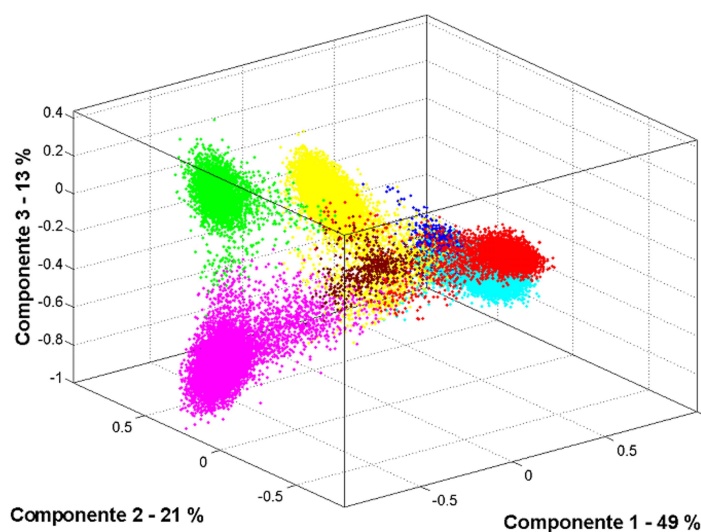


Figura 9.7: Fases identificadas por MSC visualizadas en el gráfico de colocación obtenido por PCA (componente 1, 2 y 3). El color fue asignado de acuerdo al resultado de MSC mostrado en la figura 9.5.

### 9.3.2. Aplicación de PCA y MSC a la muestra A12

Como se observa en la figura 9.2 se pueden distinguir cuatro colores de pintura a simple vista en el tiesto de Portezuelo (muestra A12): negro en la esquina superior izquierda, blanca en la región media, borgoña en la zona izquierda y roja en el lado derecho. A partir de los espectros puntuales en zonas específicas de cada color, los XRM's permiten concluir que el color blanco tiene alto contenido de Ca, el negro está asociado a la presencia de Fe y Mn (con poco Ca), el color borgoña lo debe al Fe y Mn, mientras que el rojizo contiene Ca y Fe. Los XRM's pertenecientes al tiesto A12 son más difíciles de analizar, ya que presentan considerables fluctuaciones debido a las características intrínsecas de la muestra (porosidad, rugosidad, espesor de las pinturas variables, etc).

El resultado del análisis por PCA de los XRM's de las líneas K de los elementos Al, Si, Fe, Ca, y Mn para la muestra A12 se muestran en la tabla 9.2. En este caso el 93 % de la información está contenida en las primeras tres componentes. De acuerdo a los gráficos de colocación más representativos mostrados en la figura 9.8, no pueden ser distinguidas claramente más de dos fases. La imagen RGB que contiene las componentes más significativas se muestra en la figura 9.9, con el canal rojo representando la primera

Tabla 9.2: Porcentaje de relevancia para cada componente principal (CP) y los respectivos coeficientes obtenidos por PCA para la muestra A12

|    |        | Mapa de rayos x |         |         |         |         |
|----|--------|-----------------|---------|---------|---------|---------|
|    |        | Al              | Ca      | Fe      | Si      | Ti      |
| PC | Sig. % |                 |         |         |         |         |
| 1  | 51.4   | -0.5597         | -0.6068 | 0.2269  | 0.1577  | -0.4921 |
| 2  | 28.9   | 0.2293          | -0.7280 | 0.0072  | 0.0175  | 0.6458  |
| 3  | 12.2   | -0.7917         | 0.1902  | -0.2426 | -0.1606 | 0.5025  |
| 4  | 6.0    | 0.0866          | -0.2555 | -0.7782 | -0.4831 | -0.2970 |
| 5  | 1.5    | 0.0012          | -0.0184 | 0.5329  | -0.8460 | -0.0042 |

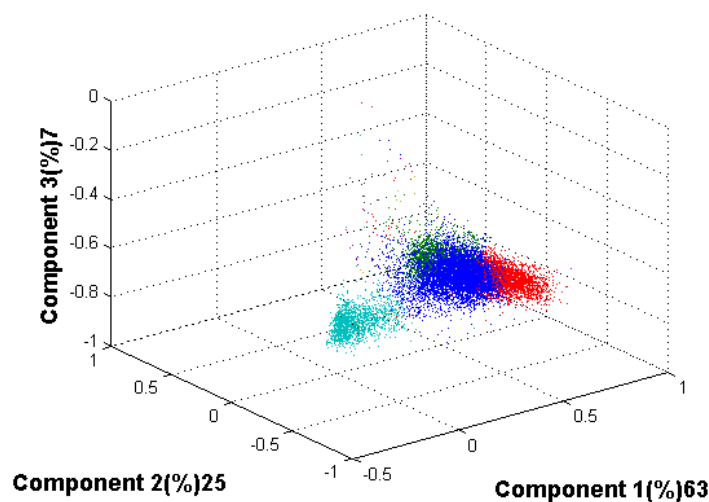


Figura 9.8: Comparación de MS y PCA para la muestra A12.

componente, el verde la segunda y el azul la tercera. Aumentar el tiempo de adquisición no mejora la resolución de los gráficos de colocalización ya que, como se mencionó más arriba, la estadística de los XRMes también está relacionada con las características intrínsecas de la muestra.

Por otro lado, mediante el análisis por MSC con un bandwidth de 10 determinado con la ecuación 9.1, se detectaron 4 fases, como puede verse en la figura 9.9. Esto es consistente con la imagen óptica. En las regiones aisladas asignadas al cluster correspondiente a la pintura blanca se observan zonas donde la capa de pintura no es homogénea, incluso pareciera estar saltada. En esas zonas con faltante de pintura blanca se asocia un cluster de características similares al de color borgoña. Esto se debe que este último color surge como un alisado del tiesto antes de aplicar los otros colores. La presencia de regiones aisladas asociadas al cluster correspondiente a la

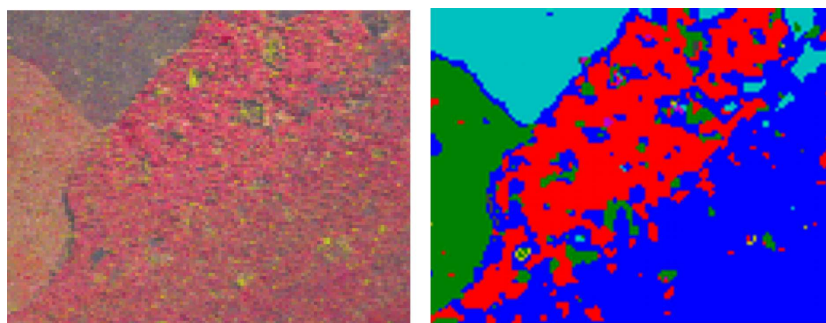


Figura 9.9: Resultados para la muestra A12 de PCA (izquierda) y de MSC (derecha).

pintura blanca en regiones con pinturas de otros colores, es un indicio de que antes de aplicar los colores, la superficie fue pintada de blanco. En la imagen RGB obtenida por PCA esto es imposible de ver estos detalles. A los fines de mostrar las dificultades para identificar las fases con PCA en este tipo de superficies, en la figura 9.8 se muestra el gráfico de colocalización con las tres componentes principales. Al igual que para la muestra de mica, a cada punto del gráfico se le ha asignado el color de rótulo obtenido con MSC. Si bien el 93 % de la información de los XRMes está contenida en este gráfico, los clusters se encuentran muy cerca unos de otros, impidiendo visualizar las fronteras de cada uno.

## 9.4. Conclusiones

En este capítulo implementamos exitosamente la rutina de Mean Shift Clustering para determinar el número de fases y su distribución espacial a partir de XRMes. El algoritmo de procesamiento de las imágenes fue desarrollado en entorno Matlab<sup>®</sup>. El programa fue desarrollado con una interfaz gráfica amigable con ventanas desplegadas, y se agregó además la posibilidad de trabajar con más de 10 imágenes de entrada de cualquier resolución espacial.

La performance de la metodología propuesta fue comparada con la del método PCA propuesto por Russ para el análisis de XRMes [137]. El método propuesto fue aplicado a dos conjuntos de XRMes, el primer grupo de mapas analizados fue provisto por Russ y corresponden a un corte delgado y pulido de mica. Los resultados obtenidos en este trabajo con el método de MSC presentan un buen acuerdo con los resultados presentados por Russ. Además, con el método de MSC pudimos identificar una fase minoritaria difícil de

obtener por PCA.

El segundo grupo de imágenes corresponde a pinturas arqueológicas de un tiesto de la cultura Aguada. El análisis realizado por MSC permite una identificación clara de los clusters correspondientes a diferentes colores en la muestra. Por el contrario, los gráficos de colocación de PCA no arrojaron información relevante acerca de los colores, principalmente debido a las incertezas y a que los clusters se encuentran demasiado juntos como para visualizarlos en esos gráficos.

La visualización e interpretación de los resultados es simple para MSC, ya que la información contenida en la imagen de salida no depende de ninguna elección arbitraria de un mapa de colores RGB, usualmente utilizada en PCA. Además, a diferencia de otros métodos de clasificación basados en clustering (linear discriminant analysis ó support vector machines) y k-means, MSC no requiere conocimiento previo ni del número ni de la forma de los clusters. Otra ventaja de MSC es la posibilidad de estimar las incertezas asociadas y el análisis multimodal de imágenes compuestas de diferentes señales. La desventaja es de MSC es de tipo computacional, ya que el tiempo de ejecución, depende fuertemente del bandwidth utilizado y del número y tamaño de las imágenes analizadas. A los fines de hacer el método más robusto, y reducir tiempo de cálculo, se propuso una estimación para el valor del bandwidth en función de las incertezas asociadas a las mediciones de los XRM. Es importante remarcar que los principios e ideas que se presentaron son aplicables a otras combinaciones de imágenes producidas por otras técnicas [138, 139].

# Capítulo 10

## Conclusiones generales

En esta tesis se abordó la problemática de la caracterización mineralógica y química de pequeñas cantidades de materiales inhomogéneos mediante microscopía electrónica de barrido y técnicas de rayos x.

Se hicieron importantes avances metodológicos tanto desde el punto de vista de la física como de los materiales geológicos y arqueológicos analizados, brindando valiosa información a los distintos campos disciplinares.

En el estudio de cerámicas, pinturas y pigmentos pertenecientes a la Cultura Aguada, el aporte al conocimiento ha sido sobre aspectos composicionales y las materias primas involucradas. Del mismo modo, en las muestras geológicas se brindó información de valor para estudios petrológicos y genéticos.

Los desarrollos metodológicos para la caracterización de materiales inhomogéneos incluyeron las siguientes temáticas:

- Aplicabilidad de las técnicas de difracción de rayos x, de microscopía electrónica de barrido y microanálisis con sonda de electrones al estudio de pastas, pinturas y pigmentos arqueológicos.
- Cuantificación de pequeñas cantidades de muestras en polvo mediante microanálisis con sonda de electrones. Se propuso un método para tener en cuenta los efectos de carga superficial a través del límite de Duane-Hunt que fue validado mediante la cuantificación de una muestra de cerámica previamente analizada por técnicas químicas convencionales. El procedimiento fue aplicado satisfactoriamente a la caracterización química y mineralógica de pigmentos arqueológicos conjuntamente con el método Rietveld y se pudieron sortear las dificultades que ofrecía el material a investigar. Los efectos de absorción de la radiación y los debidos al tamaño de la muestra fueron implementados exitosamente, ya

que el portamuestra de silicio monocristalino utilizado no genera señal de difracción en el rango angular de interés. Este estudio constituye el primer reporte completo sobre la composición química y mineralógica de pigmentos pertenecientes a la cultura Aguada; siendo de particular interés la detección de metales preciosos como plata y plomo en contextos funerario indicando su utilización con fines rituales o religiosos.

- Estudio de la resolución espacial de la señal de electrones retrodifundidos y de rayos x característicos aplicado a zonaciones en plagioclasas volcánicas, para lo cual se diseñaron e implementaron simulaciones Monte Carlo. Fue posible explicar las exageraciones de contraste que suelen observarse en las imágenes de electrones retrodifundidos en términos de la forma y tamaño del volumen de interacción. Las simulaciones Monte Carlo fueron de mucha utilidad para escoger las condiciones experimentales óptimas para la adquisición de espectros de rayos x, mapas de rayos x e imágenes de electrones retrodifundidos con la mejor resolución y en tiempos razonables. Además, se propuso un procedimiento para la elaboración de mapas y perfiles cuantitativos de anortita en cristales zonados realizando calibraciones de imágenes de electrones retrodifundidos con mapas cuantitativos de rayos x.
- Identificación y cuantificación de fases a partir de mapas de rayos x adaptando el algoritmo de Mean Shift. Este método presenta notables ventajas frente a los ya existentes (análisis de componentes principales o K-means): el resultado del proceso es una imagen segmentada, por lo cual no son necesarios post procesamientos adicionales; a diferencia del análisis de componentes principales, en este caso la visualización es directa e independiente de la elección de un mapa de colores. El algoritmo de Mean Shift fue implementado en Matlab y permitió identificar correctamente las zonas de diferente composición en una pieza de cerámica decorada con pinturas.

Si bien los métodos de análisis y procesamiento fueron aplicados a muestras con características específicas, los desarrollos propuestos en esta tesis podrían ser utilizados en otros tipos de materiales inhomogéneos, teniendo en cuenta las características inherentes a cada material.

# Apéndice A

## Las culturas Aguada Ambato y Portezuelo

Entre los años 300 y 1000 DC, en el noroeste de Argentina se desarrolló un proceso de cambio social relevante. Estos cambios implicaron, entre otros, nuevas relaciones entre las personas, su cultura material y la naturaleza. Comenzó un proceso creciente de complejización social y económica, que dio como resultado una nueva organización, denominada arqueológicamente como cultura Aguada. Los últimos estudios indican que este proceso se inició en el valle de Ambato, alrededor del año 100 de la Era cristiana. Esta cultura



Figura A.1: Ejemplos de cerámica de estilo Ambato

tuvo una dispersión geográfica amplia, abarcando varias provincias de la región andina de Argentina, con manifestaciones regionales muy características en cada zona.

En particular, en el valle de Ambato, tiene un estilo propio conocido como “Aguada Ambato”, materializado en una cerámica con un alto grado de desarrollo tecnológico y artístico (figura A.1), que la identifica más allá del ámbito geográfico del valle [111,140], con las clases Aguada Negro inciso y Aguada Negro grabado; la cerámica ordinaria incluye dos clases, lisa y pintada tricolor [113,141]. Un elemento a tener en cuenta y que se destaca en comparación con otros estilos Aguada, es que la cerámica Aguada Ambato se encuentra en regiones fuera del Valle, asociada a otros estilos regionales, hecho que no ocurre a la inversa. Esto plantea una serie de interrogantes en términos de relaciones inter-étnicas aún por resolver.

En el área de Portezuelo, en la salida del valle de Ambato (al S), también predomina el estilo Aguada (ca. 600-900 AD), que se conoce como “Aguada Portezuelo”, con una gran variación y complejidad en las técnicas de manufactura [115,117]. Una de las características más relevantes es su marcada policromía (figura A.2). Los motivos son elaborados en negativo y positivo y los colores utilizados en su decoración oscilan entre el borravino —o rojo púrpura—, rojizo, negro y amarillo, siendo este último color único entre las cerámicas arqueológicas del Noroeste Argentino. Algunas veces, los colores no han sido bien fijados por la cocción y aparecen como suaves y sin brillo presentando también pinturas pre- y postcocción. Otro de los aspectos técni-



Figura A.2: Ejemplos de cerámica de estilo Portezuelo



cos decorativos muy poco estudiados para esta cerámica es la existencia de pinturas negativas resistentes. La distribución geográfica de Aguada Portezuelo, se presenta como muy bien definida dentro del valle de Catamarca, con manifestaciones materiales en el faldeo oriental de la sierra de Ancasti y el norte de la provincia de La Rioja. Su casi total ausencia al oeste de la sierra de Ambato resulta particularmente evidente [116].



# Bibliografía

- [1] Goldstein, J.; Newbury, D.; Echlin, P.; Joy, D.; Romig, A.; Lyman, C.; Fiori C.; Lifshin, E. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists*, New York: Plenum Press, 1992.
- [2] Young, R. *The Rietveld Method*, International Union of Crystallography, Oxford: Oxford University Press, 1993.
- [3] Salvat, F.; Fernandez-Varea, J.M.; Sempau, J. *PENELOPE, A Code System for Monte Carlo Simulation of Electron and Photon Transport*, Francia, OECD Nuclear Energy Agency, Issy-les-Moulineaux, 2003.
- [4] Harris, R.J. *A Primer of Multivariate Statistics*. 3rd. Ed., Mahwah, NJ: Lawrence Erlbaum Publishers, 2001.
- [5] Cheng, Y. *IEEE Trans Pattern Anal Machine Intell*, 17 (8), 790-799, 1995.
- [6] Comaniciu, D.; Meer, P. *IEEE Proceedings Conf. Computer Vision and Pattern Recog. (CVPR'97)*, Puerto Rico, 750-755, 1997.
- [7] Sorbier, L.; Rosenberg, E.; Merlet, C. *Microsc. Microanal.*, 10, 745-752, 2004.
- [8] De la Rosa, J. D.; Quintero, M. *Geogaceta*, 18, 165-168, 1995.
- [9] Ginibre C.; Kronz A.; Worner G. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 142, 436-448, 2002.
- [10] Graham, C. M.; Powell, R. *J. Metamorphic Geology*, 2, 13-31, 1984.
- [11] Pearce, T. H.; Kolisnik, A. M. *Earth Sci. Rev.*, 29, 9-26, 1990.
- [12] Higgman S. L.; Pearce, T. H. *Geophys. Res. Lett.*, 20, 1935-1938, 1993.

- [13] Appolonia, C. R.; Espinoza Quiñones, F. R.; Aragão P. H. A.; dos Santos, A. O.; da Silva, L. M.; Barbieri, P. F.; do Nascimento Filho, V. F.; Coimbra, M. M. *Radiat. Phys. Chem.*, 61, 711-712, 2001.
- [14] Craig, N.; Speakman, R.; Popelka-Filcoff, R.; Glascock, M.; Robertson, J.; Shackley, M.; Aldenderfer, M. *J. Archaeol. Sci.*, 34, 2012-2024, 2007.
- [15] Papadopoulou, D. N.; Zachariadis, G. A.; Anthemidis, A. N.; Tsirliganis, N. C.; Stratis, J. A. *Spectrochim. Acta Part. B Atom. Spectrosc.*, 59, 1877-1884, 2004.
- [16] Bao-Ping, L.; Jian-Xin, Z.; Greig, A.; Collerson, K.D.; Zhen-Xi, Z.; Yue-Xin, F. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 240, 726-732, 2005.
- [17] Cochrane, E.; Neff, H. *J. Archaeol. Sci.*, 33, 378-390, 2006.
- [18] Pérez-Arantegui, J.; Resano, M; García-Ruiz, E.; Vanhaecke F.; Roldán, C.; Ferrero, J.; Coll, J. *Talanta*, 74, 1271-1280, 2008.
- [19] Habicht-Mauche, J.; Glenn, S. T.; Milford, H.; Flegal, A. R. *J. Arch. Sci.*, 29, 1043-1053, 2002.
- [20] Speakman, R. J.; Neff, H. *Am. Antiq.*, 67, 137-144, 2002.
- [21] Neff, H. *J. Arch. Sci.*, 30, 21-35, 2003
- [22] Vaughn, K. J.; Conlee, C. A.; Neff, H.; Schreiber, K. *J. Archaeol. Sci.*, 33, 681-689, 2006.
- [23] Odell, H. *Lithic Analysis*, 3rd ed.; New York: Springer, 2006.
- [24] Molera, J.; Pradell, T.; Vendrell-Saz, M. *Appl. Clay Sci.*, 13, 187-202, 1998.
- [25] Buxeda i Garrigós, J. *J. Archaeol. Sci.*, 26, 295-313, 1999.
- [26] Mirti, P. *X-Ray Spectrom.*, 29, 63-72, 2000.
- [27] Cariati, F.; Fermo, P.; Gilardoni, S.; Galli, S.; Milazzo, M. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 58, 177-184, 2003.
- [28] Fernández-Ruiz, R.; García-Heras, M. *Spectrochim. Acta Part. B At. Spectrosc.*, 62, 1123-1129, 2007.
- [29] Schleicher, L.; Miller, J.; Watkins-Kenney, S.; Carnes-McNaughton, L.; Wilde-Ramsing, M. *J. Archaeol. Sci.*, 35, 2824-2838, 2008.

- [30] Barrios Neira, J.; Montealegre, L.; López L.; Romero, L. *Appl. Clay Sci.*, 42, 529-537, 2009.
- [31] Druc, I. In *Archaeology and clays*; Druc, I.; Ed.; British Archaeological Report International Series 942; Oxford, 2001.
- [32] Iordanidis A.; Garcia-Guines, J.; Karamitrou-Mentessidi, G. *Mater. Charact.*, 60, 292-302, 2009.
- [33] Smith, G. D.; Clark, R. J. H. *J. Archaeol. Sci.*, 31, 1137-1160, 2004.
- [34] De La Fuente, G. A.; Pérez Martínez J. M. *Intersecciones en Antropología*, 9, 173-186, 2008.
- [35] Edwards, H. G. M.; Chalmers, J. M. *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*; Cambridge: Royal Society Of Chemistry, 2005.
- [36] Humphreys, F. J. *J. Mat. Science*, 36, 3833-3854, 2005.
- [37] Aloupi, E.; Karydas, A. G.; Paradellis, T. *X-Ray Spectrom.*, 29, 18-24, 2000.
- [38] Fortina, C.; Memmi Turbanti, I.; Grassi, F. *Archaeom.*, 50, 30-47, 2008.
- [39] Bertolino, S. R.; Fabra, M. *Appl. Clay Sci.*, 24, 21-34, 2003.
- [40] De La Fuente, G.; Kristcautzky, N.; Toselli, G.; Riveros, A. *Estudios Atacameños*, 30, 61-78, 2005.
- [41] De La Fuente, G. *Glass Ceram. Conserv.*, 14, 3-6, 2006.
- [42] Cremonte, M. B.; Baldini, M.; Botto, I. L. *Intersec. en Antropol.*, 4, 3-16, 2003.
- [43] Bertolino, S. R.; Galván, V.; Carreras, A.; Laguens, A.; De La Fuente, G.; Riveros, A. *X-Ray Spectrom.*, 38, 95-102, 2009.
- [44] Galván Josa, V.; Bertolino, S. R.; Riveros, J. A.; Castellano, G. *Micron*, 40, 794-799, 2009.
- [45] Wallace, G.; Bergantz, G., *Earth Planet. Sci. Lett.*, 202, 133-145, 2002.
- [46] Baró, J., *Ph. D. Thesis Universitat de Barcelona*, España, 1993.
- [47] Reed, S. *Electron Probe Microanalysis*, 2nd ed.; Cambridge: Cambridge University Press, 1993.

- [48] Kanaya, K.; Okayama S. J.; In *Phys. D. Appl. Phys*, 5, 43-58, 1972.
- [49] Bethe, H.; Ashkin J. *Experimental Nuclear Physics*, New York: John Wiley and Sons, 1953.
- [50] D. Ugarte; G. Castellano; J. Trincavelli; M. del Giorgio; J. Riveros. *X-Ray Spectrometry*, 16, 249-254, 1987.
- [51] Fitzgerald, R; Keil, K.; Heinrich, K. *Science*, 159, 528-530, 1968.
- [52] Gatti, E.; Rehak, P. *Nucl. Instr. and Meth.*, 225, 608-614, 1984.
- [53] Reed, S. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscope in Geology* Cambridge: Cambridge University Press, 1996.
- [54] Reimer L. *Scanning Electron Microscopy*, Berlin: Springer, 1985.
- [55] Oatley, C. W. *The scanning electron microscope*. Cambridge: Cambridge University Press, 1972.
- [56] Reed, S. J. B. *Br. J. Appl. Phys.*, 16, 913-926, 1965.
- [57] Schulson, E. M. *J. Materials Science*, 12, 1071-1087, 1977.
- [58] Holt, D. B.; Muir, M. D.; Grant, P. R.; Boswarva, I. M. *Quantitative scanning electron microscopy*, Academic Press, 1974.
- [59] Borges da Costa, J.A.T.; Rosa, M.; Takehara, L.; Ornellas, M.C.; Vasconcellos, M.A.Z. *VIII Simpósio Brasileiro de Minerio de Ferro*, Sao Paulo, SP: Associacao Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007.
- [60] Krüsemann, H. *Sems and Forensic Science*, 47, 110-121, 2001.
- [61] Hortola, P. *J. Microsc*, 218, 94-103, 2005.
- [62] Schwoeble, A.; Exline, D. *Current methods in forensic gunshot residue analysis*, 1st. Ed., Boca Ratón: CRC Press, 2000.
- [63] Cosslett, V.E.; Duncumb, P. *Nature*, 177, 1172-1173, 1956.
- [64] Procop M.; Hübner W.; Wäsche R.; Nieland S.; Ehrmann O. *Microsc. Anal.*, 336, 17-18, 2002.
- [65] Struder, L.; Meidinger, N.; Stotter, D.; Kemmer, J.; Lechner, P.; Leutenegger, P.; Soltau, H.; Eggert, F.; Rohde, M.; Schülein, T. *Microsc. Microanal.*, 4, 622-631, 1999.

- [66] Ziebold, T. *Anal Chem*, 39, 858-861, 1967.
- [67] Sutfin, L.; Ogilvie, R. *Energy Dispersion X-ray Analysis: X-ray and Electron Probe Analysis*, Russ, J.C. Ed., Philadelphia: ASTM, 1971.
- [68] Fiori, C.; Leapman, R.; Swyt, C.; Andrews, S.;. *Ultramicroscopy* 24, 237-249, 1988.
- [69] Goldstein, J.; Newbury, D.; Joy, D.; Lyman, C.; Echlin, P.; Lifshin, E.; Sawyer, L.; Michael, J.; *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. NewYork: Kluwer Academic, Plenum Publishers, 2003.
- [70] Myklebust, R.; Newbury, D.; Marinenko, R.;. *Anal. Chem.*, 61, 1612-1618, 1989.
- [71] Jbara, O.; Cazaux, J.; Trebbia, P. *J Appl Phys*, 78, 868-875, 1995.
- [72] Cazaux, J. *X-ray Spectrom*, 25, 265-280, 1996.
- [73] Chen, S.; Ramli, A. *Trans. Consumer Electron.*, 49, 1310-1319, 2003.
- [74] Jafar, I.; Ying, H. *Integr. Comput.-Aid. Eng.*, 15, 131-147, 2008.
- [75] Russ, J. C. *The Image Processing Handbook*, 3rd. ed., Boca Raton: CRC Press, 1998.
- [76] Savitzky, A.; Golay, M. *Anal. Chem.*, 36, 1627-1639, 1964.
- [77] Neycenssac, F. *Graph. Models Image Process.*, 55, 447-463, 1993.
- [78] Kotula, P. *Microsc. Microanal.*, 8, (Suppl. 2), 440-441, 2002.
- [79] Kotula, P.; Keenan, M.; Michael, J. *Microsc. Microanal.*, 9, 1-17, 2003.
- [80] Kotula, P.; Keenan, M. *Microsc. Microanal.*, 12, 538-544, 2006.
- [81] Jain, A. K. *Patt. Recog. Lett.*, 31, 651-666, 2010.
- [82] Lizarazo, I. *International Journal of Remote Sensing*, 29 (24), 7277-7283, 2008.
- [83] Stork, C. L.; Keenan, M. *Microsc. Microanal.*, 47, 1-17, 2010.
- [84] Pearson, K. *Philosophical Magazine*, 2 (6), 559-572, 1901.
- [85] Hotelling, H. *J. Ed. Phych.*, 26, 139-142, 1935.

- [86] Goetz, A.; Curtiss, B. 438-445. *Field Analytical Chemistry and Technology*, 1, 67-76, 1996.
- [87] Goetz, A.; Boardman, J.; Kindel, B.; Heidebrecht, K. *Atmospheric corrections: On deriving surface reflectance from hyperspectral imagers*, Proceedings SPIE Annual Meeting, 3118, 14-22, 1997.
- [88] Bentz, D.; Stutzman, P.; Haecker, C.; Remond, S. *SEM/X-ray Imaging of Cement-Based Materials*, Proceedings of the 7th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials, Pietersen, H.S., Larbi, J.A. & Janssen, H.H.A. Eds., The Netherlands: Delft University of Technology. 457-466, 1999.
- [89] Fukunaga, K.; Hostetler, L. *IEEE Trans Info Theory*, 21 (1), 32-40, 1975.
- [90] Cellier, F.; Oriot, H.; Nicolas, J. *Introduction of the Mean Shift algorithm in SAR imagery: application to shadow extraction*, Global Developments in Environmental Earth Observation - Proceedings of the 25th Annual Symposium of the European Association of Remote Sensing Laboratories, A. Marãal, A. (Ed.), Portugal: EARSeL, 2005.
- [91] Bo, S.; Ding, L.; Li, H.; Di, F.; Zhu, C. *Int. J. Rem. Sen.*, 30 (4), 817-827, 2009.
- [92] Comaniciu, F.; Ramesh, V.; Meer, P. *The Variable Bandwidth Mean Shift and Data-Driven Scale Selection*, Proceedings of the Eighth International Conference on Computer Vision, V.1, Washington: IEEE, 438-445, 2001.
- [93] Comaniciu, D.; Meer P. *IEEE Trans Pattern Anal Machine Intell*, 24, 603-619, 2002.
- [94] Comaniciu, D. *IEEE Trans Patt Anal Mach Intell*, 25 (2), 281-288, 2003.
- [95] Reynolds, R.C.; Walker, J.R. *Computer applications to X-ray power diffraction analysis of clay minerals*. CMS workshop lectures, 5, 80-121. 1996
- [96] Stokes, A. R.; Wilson, A. J. C. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 38, 313-322, 1942.
- [97] Jablonski A. *Surf. Science*, 188, 164-180, 1987.
- [98] Tofterup, A. *Surf. Science*, 167, 70-100, 1986.



- [99] Schultz P.; Lynn, K. *Rev. Mod. Phys.*, 60, 701-770, 1988.
- [100] Reimer, L.; Zepke, U.; Moesch, J.; Schulze-Hillert, St.; Ross-Messemer, M.; Probst, W.; Weimer, E., *EEL Spectroscopy* (Carl Zeiss, Oberkochen), 1992.
- [101] Heinrich, K.; Newbury, D. *Electron Probe Quantitation*, New York: Plenum Press, 1991.
- [102] Zheng-Ming, L.; Brahme, A. *Radiat. Phys. Chem.* 41, 673-703, 1993.
- [103] Berger, M. J. *Methods in Computational Physics*, New York: Academic Press, 1963.
- [104] Bielajew, A; Rogers, D. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 18, 165-171, 1986.
- [105] Baró, J.; Sempau, J.; Fernandez-Varea, J.; Salvat, F. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 84, 465-483, 1984.
- [106] Fernandez-Varea, J.; Mayol, R.; Baró, J.; Salvat, F. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 73, 447-473, 1993.
- [107] Fernandez-Varea, J.; Mayol, R.; Salvat, F. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 82, 39-45, 1993.
- [108] Trincavelli, J.; Castellano, G.; Riveros, J. *X-Ray Spectrom.*, 27, 81-86, 1998.
- [109] Riveros, J.; Castellano, G.; Trincavelli, J. *Mikrochim. Acta*, Suppl. 12, 99-105, 1992.
- [110] Fabra, M. *La Cultura de la Aguada y su Dispersión*, Costa, M.; Llagostera, A. Eds., San Pedro de Atacama: Inst. Investigaciones Arqueológicas y Museo, Universidad Católica del Norte, 7-18, 2006.
- [111] Laguens, A.; Juez, M. *Actas del XIII Congreso Nacional de Arqueología Argentina*, II, 489-504, 1999.
- [112] Laguens, A.; Bonnin, M. *La Cultura de la Aguada y sus expresiones regionales*, La Rioja: EUDELAR, 23-34, 2005.
- [113] Laguens, A. *Relaciones*; Soc. Arg. Antropología, Vol. textitXXIX, 137-162, 2005.

- [114] Pérez Gollán, J.; Bonnin, M.; Laguens, A.; Assandri, S.; Federici, L.; Gudemos, M.; Hierling, J.; Juez, S. *Shincal*, 6, 115-124, 2000.
- [115] Kusch, M. F. *El Arte Rupestre en la Arqueología Contemporánea*, Podesta M.; Llosas M. I. H.; Renard de Coquet S. Eds., Buenos Aires: FECIC, 14-24, 1991.
- [116] González A. R. *Arte Precolombino. Cultura La Aguada. Arqueología y sus diseños*, Buenos Aires: Filme Ediciones Valero, 1998.
- [117] Kusch, M. F. *Shincal*, 6, 241-248, 1996.
- [118] Buxeda, J; i Garrigos, M. A. *Cau Ontiveros Complutum*, 6, Madrid: Editorial Complutense, 1995.
- [119] Bruni, S.; Cariti, F.; Bagnasco Gianni, G.; Bonghi Jovino, M.; Artioli, G.; Russo, U. *Archaeology and Clays*, Druc, I. Ed, BAR International Series 942, 2001.
- [120] Grim, R. E. *Applied Clay Mineralogy*, New York: McGraw Hill Book Co., 1962.
- [121] Limandri, S. P.; Carreras, A.; Trincavelli, J. *Microsc. Microanal.*, 16, 583-593. 2010.
- [122] Newbury, D. E. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 107, 567-603, 2001.
- [123] Vekemans, B.; Janssens, K.; Vincze, L.; Adams, F.; Van Espen, P. *textitX-Ray Spectrom.*, 23, 278-285, 2005.
- [124] Perkins, S.; Cullen, D.; Chen, M.; Hubbell, J.; Rathkopf, J.; Scofield, J. *textitTables and graphs of atomic subshells and relaxation data derived from LLNL evaluated atomic data library (EADL), Z=1-100*, Lawrence Livermore National Laboratory, Report UCRL-50400, vol. 30, 1991.
- [125] Grove, T.; Baker, M.; Kinzler, R.; *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 2113-2121, 1984.
- [126] Morse, S. A. *Science*, 225, 504-509, 1984.
- [127] Loomis, T. P. *Contr. Mineral. Petrol.*, 81, 219-229, 1982.
- [128] Pearce, T. *Feldspar and Their Reactions: Recent work on oscillatory zoning in plagioclase* Parson, I. Ed., Kluwer, Dordrecht, 1994.

- [129] Shore, M.; Fowler, A. *Can. Mineral.*, 34, 1111-1126, 1996.
- [130] Nixon, G.; Pearce, T. *Am. Mineral.*, 72, 1144-1162, 1987.
- [131] Davidson, J.; Tepley, F. *Science*, 275, 826-829, 1997.
- [132] Haase, C.; Chadam, J.; Feinn, D.; Ortoleva, P. *Science*, 209, 272-274, 1980.
- [133] Allegre, C.; Provost, A.; Jaurpart, C. *Nature*, 294, 223-228, 1981.
- [134] Lasaga, A. *Am. J. Sc.*, 282, 1264-1288, 1982.
- [135] L'Heureux, I.; Fowler, A.; *Can. Mineral.*, 34, 1137-1147, 1996.
- [136] Triebold, S.; Kronz, A.; Worner, G. *J. Volcan. and Geotherm. Res.*, 154, 117-130, 2006.
- [137] Russ, J. *The Image Processing Handbook*, 5th Ed., Boca Raton, FL.: CRC Press, 2006.
- [138] MacRae, C.; Wilson, N.; Brugger, J. *Microsc Microanal* 15, 222-230, 2009.
- [139] Ding, Q.; Colpan, M. *Int J Inform Math Sci* , 2, 169-175, 2006.
- [140] Laguens, A.; M. Bonnin. En: La Cultura de la Aguada y sus expresiones regionlaes, EUDELAR, Universidad Nacional de La Rioja, La Rioja, pp. 23-34 (2005).
- [141] Perez Gollan, J. A. ; Bonnin, M.; Laguens, A.; Assandri, S.; Federici, L.; Gudemos, M.; Hierling, J.; Juez.y S. Shincal IV, U.N.Ca. (2000).