



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

Facultad de Química e Ingeniería Química

Escuela Académico Profesional de Química

" Análisis Multielemental de restos óseos por Fluorescencia de
Rayos X para la reconstrucción de dietas del Periodo Temprano
en la Cultura Lima "

TESIS

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE

QUIMICO

PRESENTADO POR

ADRIAN MONTALVO BALAREZO

LIMA - PERU

1997

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, deseo expresar mi profundo agradecimiento al Instituto Peruano de Energía Nuclear, de manera especial a la Ing. Paula Olivera de Lescano, quien promovió gran parte de este Trabajo de Tesis. De no ser por sus conocimientos impartidos y la confianza brindada a mi persona, este Trabajo de Investigación no hubiera podido llevarse a cabo.

También deseo expresar mi agradecimiento a la Dra. Mercedes Delgado Agurto, por la confianza brindada a mi persona para el estudio de restos arqueológicos de gran valía para nuestro patrimonio nacional y por todo el material bibliográfico proporcionado para la elaboración del presente trabajo.

Deseo expresar mi agradecimiento a los Profesores de la Facultad de Química e Ingeniería Química, quienes me ayudaron a descubrir lo fascinante y maravillosa que es la Química. De manera especial deseo expresar mi agradecimiento a la Profesora M. Sc. Nancy Chasquibol Silva por el apoyo y los consejos impartidos para la mejora del presente trabajo.

Finalmente, deseo expresar mi agradecimiento a mis compañeros de estudio por su apoyo constante durante la realización del presente trabajo.

CONTENIDO

	Página
I RESUMEN	1
II INTRODUCCION	2
III OBJETIVO	3
IV ASPECTO TEORICO	4
1 Los restos óseos y su composición química	4
1.1 Fuentes aplicables al estudio de dietas	4
1.2 Oligoelementos en restos óseos	5
2 Fenómeno de Fluorescencia de rayos X	7
2.1 Origen y Clasificación de los rayos X	9
2.2 Propiedades de los rayos X	10
2.3 Análisis por Fluorescencia de rayos X	11
2.4 Análisis Cualitativo	11
2.5 Análisis Cuantitativo	12
2.5.1 Método de Parámetros Fundamentales	13
2.5.2 Pico Compton	15
2.5.3 Clasificación de las muestras	16
2.5.4 Intensidad de fondo	18
2.5.5 Determinación de la concentración	18
2.5.6 Límite de detección	19
2.5.7 Efecto de la matriz	20
V INSTRUMENTACION	21
1 Cadena de medición para el análisis por Fluorescencia de rayos X	21
2 Analizador Multicanal PCA-II Nucleus	23
2.1 Calibración del Analizador Multicanal	23

VI MATERIALES Y REACTIVOS	25
1 Material complementario para la técnica	25
2 Reactivos químicos y muestras estándar certificadas	25
VII ASPECTO EXPERIMENTAL	27
1 Preparación del material de trabajo	27
2 Preparación de las muestras	27
2.1 Restos óseos	28
2.2 Sedimentos	28
3 Análisis Cualitativo	30
3.1 Contaje de las muestras	30
3.1.1 Restos óseos	30
3.1.2 Sedimentos	31
3.2 Interpretación de espectros	32
4 Análisis Cuantitativo	42
4.1 Sistema integrado de análisis IAEA-AXIL-QXAS	42
4.2 Aplicación del programa IAEA-AXIL-QXAS	42
4.2.1 Formato de conversión de espectros	42
4.2.2 Análisis espectral	43
4.2.3 Análisis Cuantitativo Usando Parámetros Fundamentales	43
4.2.4 Análisis Cuantitativo Simple	46
VIII RESULTADOS	48
1 Determinación del límite de detección	48
2 Composición química de los restos óseos	50
3 Composición química de los sedimentos	54
4 Cálculos a partir de los resultados obtenidos	58
5 Control de calidad analítico	59
IX DISCUSION DE RESULTADOS	61
X CONCLUSIONES	68

XI REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

69

Lista de Figuras

Lista de Tablas

Lista de Gráficos

I RESUMEN

El trabajo de Tesis realizado es el análisis multielemental de restos óseos por Fluorescencia de Rayos X en Energía Dispersiva, para la reconstrucción de dietas en la antigua población de la zona de Villa el Salvador, como parte del estudio arqueológico de la Cultura Lima.

El análisis químico de restos óseos del hombre prehispánico ha abierto la posibilidad de entender sus costumbres, economía y sociedad. Es posible tener un indicativo muy cercano de la dieta (tendencia carnívora, herbívora u omnívora), así como la detección de minerales esenciales y tóxicos que se incorporan en el cuerpo por contacto con el entorno [26]. Tanto el Sr como el Zn contenido en restos óseos humanos son utilizados para determinar la proporción relativa de alimentos vegetales y animales en dietas de antiguas poblaciones [3].

Los restos óseos y los sedimentos del entorno fueron analizados en un equipo de Fluorescencia de Rayos X en Energía Dispersiva, colectándose en una tarjeta multicanal PCA-II Nucleus. Los espectros se analizaron mediante el programa IAEA-AXIL-QXAS. La cuantificación se realizó con las opciones de Análisis Cuantitativo Usando Parámetros Fundamentales y Análisis Cuantitativo Simple.

Los resultados obtenidos de los oligoelementos (Ca, Sr y Zn) fueron aplicados a relaciones que indiquen la tendencia alimenticia de la población en estudio. Otros elementos reportados fueron Mn, Fe, Ni, Cu, Br, Rb, Zr, Pb y As en una de las muestras; en las muestras de entorno se reportaron una mayor cantidad de elementos. Los resultados cuantitativos tienen un nivel de confianza del 95,0 % y un porcentaje de error promedio menor del 5,0 %.

De acuerdo a los valores obtenidos para Sr, Zn (dieta rica en estos elementos), y al modelo regresional desarrollado, podemos concluir que los antiguos pobladores de Villa el Salvador manifestaron una alimentación omnívora con tendencia carnívora, debida posiblemente al consumo de productos de origen marino, al alcance de los antiguos pobladores por la ubicación geográfica de la zona en estudio. Esta conclusión nos muestra la importancia de la explotación de los recursos marinos, desde épocas ancestrales, en nuestro país.

II INTRODUCCION

En nuestro medio, el Instituto Nacional de Cultura es el organismo responsable del patrimonio cultural del país; es por ello que encomendó a un grupo de especialistas el Proyecto de Investigación en Villa el Salvador. Los especialistas procedieron a la recuperación del material arqueológico encontrado, para iniciar los estudios y resguardo de los yacimientos arqueológicos. Los estudios del presente trabajo de la Cultura Lima están centrados en el distrito de Villa el Salvador, debido a la ubicación de las zonas de excavación en el cerro Lomo de Corvina.

Ubicación geográfica : 12°16'37" latitud sur y 76°52'34" longitud oeste [9].

El gran arenal que encontró la primera generación de pobladores al llegar a la zona no siempre fue así, alrededor de 2 a 4 metros de arena cubren grandes recintos arquitectónicos, que al parecer fueron utilizados para fines administrativos. Por consiguiente, la población debió habitar los alrededores [10]. Las investigaciones desarrolladas a la fecha han podido diferenciar un área de cementerio, otra probablemente habitacional y zonas de campamentos de marisqueros [10]. Mediante una excavación arqueológica controlada podrá comprobarse dicha diferencia.

La importancia de la zona radica en lo temprano de su ocupación (considerado como Lima Temprano, cronológicamente 200 a.C. - 200 d.C.) y abarca la fase de transición del Formativo Superior a la etapa de Desarrollos Regionales (algunos investigadores prefieren llamarla Intermedio Temprano). Este periodo está caracterizado por aldeas de arquitectura compleja debido a la presencia de centros administrativos y grandes templos, incremento de población debido al adecuado manejo de los recursos disponibles, y desarrollo de las tecnologías metalúrgica y alfarera [8].

Las excavaciones en las zonas de cementerios han podido recuperar cerámica (huacos de diversas formas), objetos de metal (predominando el cobre dorado, similar al trabajado por la Cultura Moche), objetos de piedra y restos óseos de los individuos a los cuales pertenecían los objetos [10]. Lo característico del material arqueológico, es la presencia de vasijas de cerámica con diseños de serpientes y de peces, entre otros, en Rojo sobre fondo Blanco y viceversa, considerándose como la primera fase de la llamada Cultura Lima. Es por ello que se cataloga a la zona como de ocupación Lima Temprano [10].

III OBJETIVO

De acuerdo a estudios previos realizados por arqueólogos y especialistas, se partió de la hipótesis que los antiguos pobladores de la zona de Villa el Salvador tenían una alimentación omnívora (probablemente por el consumo de productos propios de la zona como maíz, yuca, camote, ají, pimiento, etc. [8] [9]) con tendencia carnívora debida a la explotación de recursos marinos (mariscos, peces, etc. [8] [9]) al alcance de los antiguos pobladores por la ubicación geográfica de la zona en estudio. El objetivo del presente Trabajo de Tesis es confirmar dicha hipótesis.

Dicha información, en manos de arqueólogos y especialistas, permitirá reconstruir la historia del pueblo que habitó esta zona. Así, este trabajo tratará de apoyar técnicamente a especialistas que intentan rescatar y reconstruir parte de nuestro patrimonio cultural.

Finalmente, este trabajo mostrará un campo de acción, relativamente nuevo en nuestro medio, que permita ampliar nuestra formación profesional.

IV ASPECTO TEORICO

1 LOS RESTOS OSEOS Y SU COMPOSICION QUIMICA

* Los restos óseos son considerados el más importante registro para la investigación arqueológica y antropológica. De la composición de los restos óseos el especialista puede concluir la edad de los huesos, la edad del individuo, las costumbres y hábitos alimenticios, además de las enfermedades de las personas o los pueblos [25].

1.1 FUENTES APLICABLES AL ESTUDIO DE DIETAS

Existen cuatro diferentes tipos de muestras que están a disposición del estudio químico; cada cual muestra un cuadro algo distinto del individuo y su dieta. Estas son los dientes secundarios, huesos trabeculares, huesos corticales y cabello [26]. Los huesos difieren, de las otras fuentes, en que presentan una continua renovación del contenido químico, el hueso trabecular cambia de 3 a 10 veces más rápido que el hueso cortical, con una renovación completa cada 6 años. Los dientes son un registro químico permanente de la juventud debido a que no presentan cambios durante la vida, por lo tanto, ellos reflejan la dieta de un individuo desde el momento de la erupción del mismo (aproximadamente a los seis años) hasta los veinte años. El cabello difiere de las fuentes anteriores en que refleja cambios químicos en el cuerpo de sólo unos meses y, en muchos de los casos, con mayores concentraciones cerca de la piel del cuero cabelludo que en los terminales.

Los huesos son, por lo tanto, el material indicado para un estudio de dietas por su gran disponibilidad y por la elevada dinámica de sus constituyentes.

En el suelo, el hueso puede experimentar una transformación química intensiva debido a la interacción con el medio ambiente. Este proceso puede resultar en cambios significativos en la composición del hueso. Por ejemplo, algunos restos de hidroxiapatita pueden ser reemplazados parcialmente por yeso [4]. Estas alteraciones pueden adulterar la información obtenida de los individuos.

1.2 OLIGOELEMENTOS EN RESTOS OSEOS

La determinación de la concentración de Ca, Sr y Zn en restos óseos es una técnica eficaz para el estudio de dietas y medio ambiente. Los niveles de estos oligoelementos en la composición mineral del hueso pueden brindarnos información sobre la variación de producción y distribución de alimentos dentro de una población [3]. El método de análisis de oligoelementos en restos óseos se basa en tres grandes principios:

1. Las proporciones de Ca, Sr y Zn en la composición mineralógica del tejido óseo corresponden a los niveles de dichos elementos ingeridos en la dieta.
2. Los alimentos son diferenciables según la proporción de Sr y Zn.
3. El registro de los oligoelementos no se altera por procesos diagenéticos.

El Sr y el Zn son elementos rastro de especial interés, dadas las relaciones postuladas entre la abundancia de estos elementos y la orientación marina o terrestre de la dieta en restos humanos provenientes de sitios arqueológicos [3].

El Sr es un elemento traza que se encuentra presente en la cadena trófica. A medida que ascendemos en ésta, la disponibilidad del elemento Sr decrece. Las plantas son esencialmente discriminantes y tienen un contenido mineral similar al del suelo en que crecen. El Sr es discriminado por los vertebrados en favor del Ca mediante la excreción renal. El 99,0 % del Sr no excretado se incorpora en el hueso como reemplazo isovalente del Ca (proceso facilitado por la similitud del radio iónico e igualdad de carga eléctrica) en la porción mineral del hueso, sólo el 1,0 % del Sr ingerido se deposita en la carne. Dado que el 99,0 % de todo el Sr digerido se deposita en el esqueleto de los vertebrados (incluyendo vertebrados marinos), no existe ninguna correlación directa entre el contenido de Sr de los huesos humanos y la proporción de mamíferos marinos o teleósteos consumidos en la dieta humana [15]. Los herbívoros consumidores de plantas tienen una importante ingesta de Sr, el cual queda fijado en sus huesos. Los carnívoros consumidores de herbívoros y/o omnívoros tienen una dieta pobre en Sr. Por lo tanto, los niveles de este elemento en su estructura ósea son bajos. Los herbívoros terrestres depositan la tercera parte del Sr consumido de plantas en sus huesos, mientras que los carnívoros depositan en sus huesos entre la tercera y la sexta parte del Sr y Zn ingeridos, derivados de la carne de herbívoros y/o huesos [15].

Otro parámetro es la abundancia de Zn, ya que la cantidad de este elemento en huesos de vertebrados es directamente proporcional a la cantidad ingerida, contrario al Sr cuya ubicación trófica es inversamente proporcional a la cantidad ingerida. Así, los huesos de carnívoros contienen grandes concentraciones de Zn que los herbívoros (250 versus 100 ppm). La concentración de Zn en sangre y tejido carnosos puede considerarse como relativamente alta, debido en parte a que la excreción se realiza en este caso preferentemente a nivel intestinal. Dietas ricas en carnes aseguran alta ingesta de Zn, por el contrario los herbívoros tienen una ingesta pobre en este elemento. El Zn no se encontraría como reemplazo del Ca en el tejido óseo, sino que estaría relacionado a la mineralización de éste [3].

El hombre con dieta omnívora posee valores intermedios de Sr y Zn en relación a aquellos presentes en carnívoros y herbívoros. Dichos valores van a depender de la cantidad relativa de alimentos vegetales y animales en la dieta.

Los organismos marinos presentan niveles muy altos de Sr debido a la alta concentración de este elemento en las aguas oceánicas [15]. Igualmente, los crustáceos tanto de agua dulce como marinos tienden a concentrar más el Sr, presentando valores mayores a los registrados por las plantas, los peces de agua dulce tienen un menor índice de Sr que los marinos. Los alimentos de origen marino, como los mariscos, tienen como máximo 100 veces más Sr que los alimentos de origen terrestre debido a la concentración de este elemento en el agua de mar. El nivel de Sr en la carne de los teleósteos, como el caso del salmón, es en promedio 6 ppm, mientras que la piel y los huesos son de 50 a 100 veces mayores [15].

Se pueden apreciar diferencias entre especies de plantas; el maíz por ejemplo presenta bajos niveles de Sr mientras que las nueces y los frutos con almendras por el contrario presentan niveles muy altos de este elemento.

Adicionalmente, el Zn se encuentra en grandes concentraciones en alimentos como crustáceos y nueces (al igual que el Sr) [3].

Por lo tanto, los niveles de Sr están determinados por los diferentes tipos de alimentos ingeridos, pero no sólo pueden ser atribuidos a la relación carnes/vegetales en ésta. Los niveles ambientales de Sr pueden tener grandes variaciones regionales. Así, las cantidades absolutas de Sr presentes en los huesos dependen, en última instancia, de los factores ambientales.

2 FENOMENO DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Al irradiar una muestra con un haz de rayos X o γ se origina la emisión de los rayos X secundarios o fluorescentes. La radiación provocada está compuesta por fotones de energías características para cada elemento presente en dicha muestra.

Dicha emisión de fotones se produce debido a que la radiación proveniente de la fuente de excitación (en nuestro caso una fuente de Cd-109), al tener una energía suficientemente alta (fotón incidente), arranca electrones de las órbitas más internas dejando al átomo ionizado y excitado por el vacío generado en la órbita afectada; por lo que el átomo retornará a su estabilidad por sucesivas transiciones electrónicas desde estados de alta energía a estados de baja energía.

La radiación secundaria es emitida, en cada transición electrónica, con una energía igual a la diferencia entre las energías de enlace de los electrones de su respectiva capa (emisión de fotones de rayos X característicos). Así, la línea K (transición de la capa L a la capa K) tiene una energía igual a $E_L - E_K$, donde E_L y E_K son las energías de ionización de las órbitas L y K respectivamente. En general se observa dos líneas en la serie K (K_α y K_β) y de 6 a 10 líneas en la serie L .

Tanto la energía como la intensidad de los rayos X característicos pueden ser determinados detectando los fotones por medio de un sistema de Espectrometría de Rayos X en Energía Dispersiva, el detector semiconductor utilizado es el de Si(Li). Los fotones característicos emitidos por la muestra son absorbidos por el detector creando pares electrón hueco cuya carga total está directamente relacionada con la energía del fotón incidente. Esta carga eléctrica es barrida por el intenso campo eléctrico aplicado a través del detector y, al atravesar una resistencia, aparece entre los extremos de ésta un pulso de voltaje cuya amplitud es proporcional a la energía del fotón incidente, la cual ha sido totalmente disipada por el detector [24].

La Fluorescencia de rayos X se basa en la generación y medición de los rayos X característicos para elementos de Número Atómico mayor a 11 (dependiendo de la fuente utilizada, este valor puede variar) en una gran variedad de materiales, en un rango de trabajo de 1,0 a 100,0 KeV. Es una técnica multielemental capaz de cuantificar niveles mayores, menores y trazas de elementos comprendidos, debido al uso de la fuente de excitación Cd-109, en el rango del K al Mo y del Sn al U.

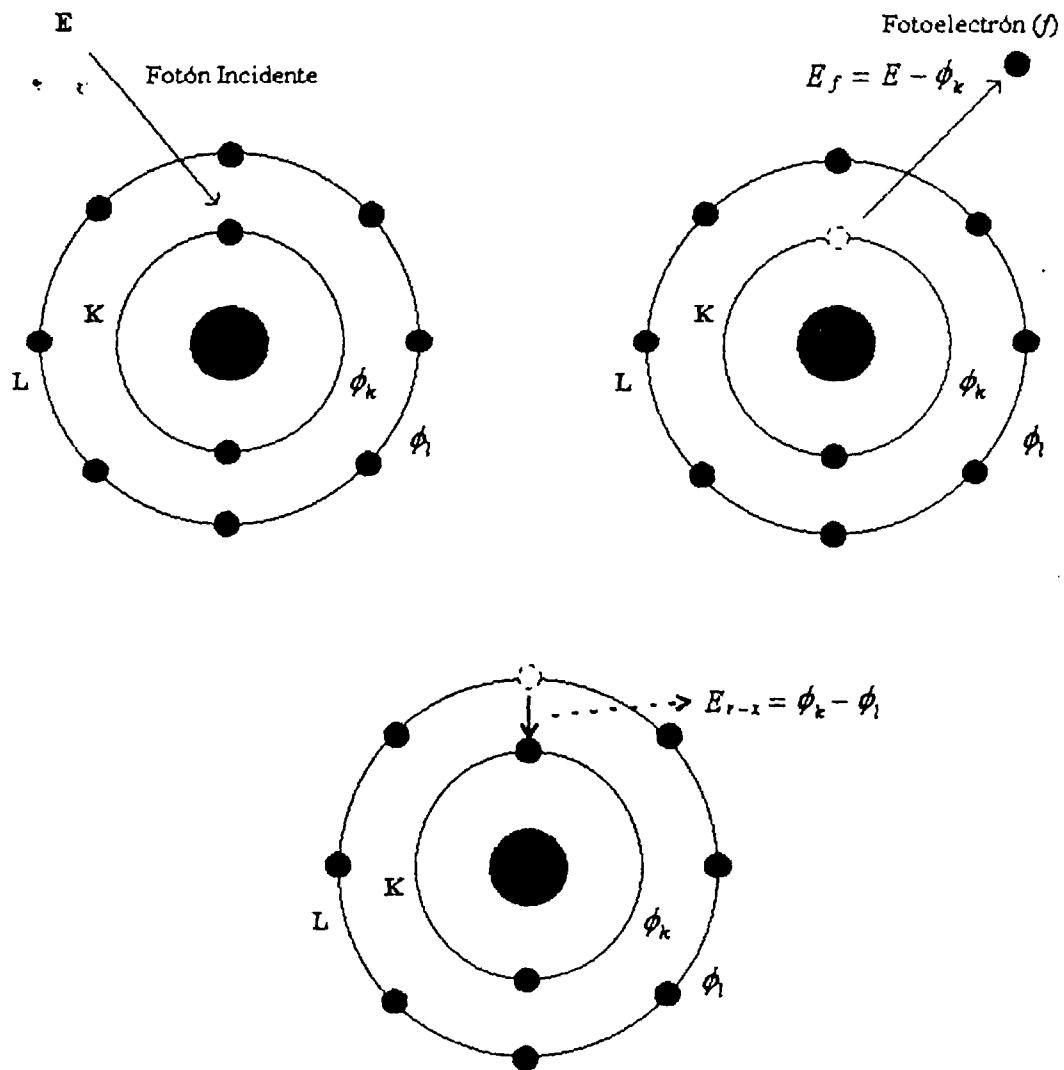


Figura 1. Interacción fotoeléctrica

2.1 ORIGEN Y CLASIFICACION DE LOS RAYOS X

Los rayos X característicos son originados por la transición de electrones entre las capas internas de los átomos. La energía de dichos rayos X es igual a la diferencia energética de las capas de los electrones involucrados en la transición, estas intensidades corresponden a la transición probable ($\alpha > \beta > \gamma$).

Las líneas son designadas por los símbolos K , L , M , etc. Esta notación indica que las líneas son originadas por el traslado inicial de un electrón de las capas K , L , M respectivamente. Una línea particular en las series es designada por las letra griega α , β , γ etc., representando la subcapa del electrón involucrado en la transición. Finalmente, un subíndice numérico indica la intensidad de cada línea de una serie particular ($K_{\alpha 1}$ es más intensa que $K_{\alpha 2}$) [12].

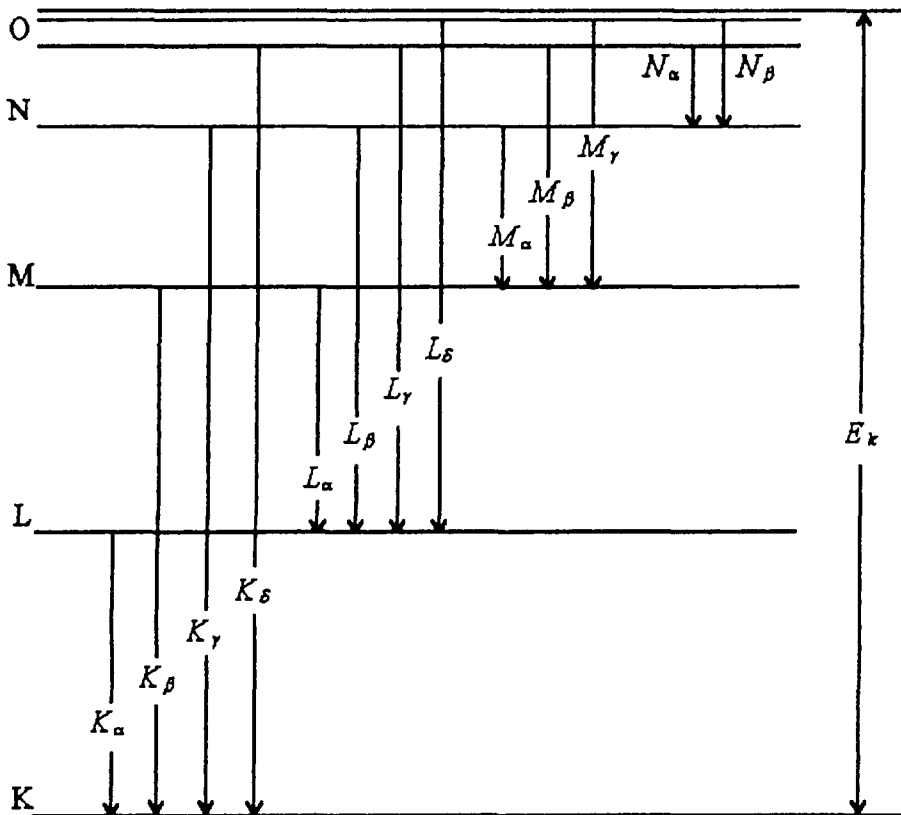


Figura 2. Transiciones electrónicas que originan espectros característicos de los rayos X

2.2 PROPIEDADES DE LOS RAYOS X

El carácter dual de los rayos X está claramente demostrado por el efecto de ionización (naturaleza corpuscular) por un lado, y por los fenómenos de polarización y difracción (onda característica) por otro lado.

La interacción de los rayos X con la materia comprende tanto la absorción fotoeléctrica y el efecto Scattering (dispersión), como el fenómeno de difracción.

Una interacción común de los rayos X con la materia es el efecto Scattering, el cual es de dos tipos :

1. Scattering elástico (coherente o Rayleigh) sin transferencia de energía
2. Scattering inelástico (incoherente o Compton) con transferencia parcial de energía

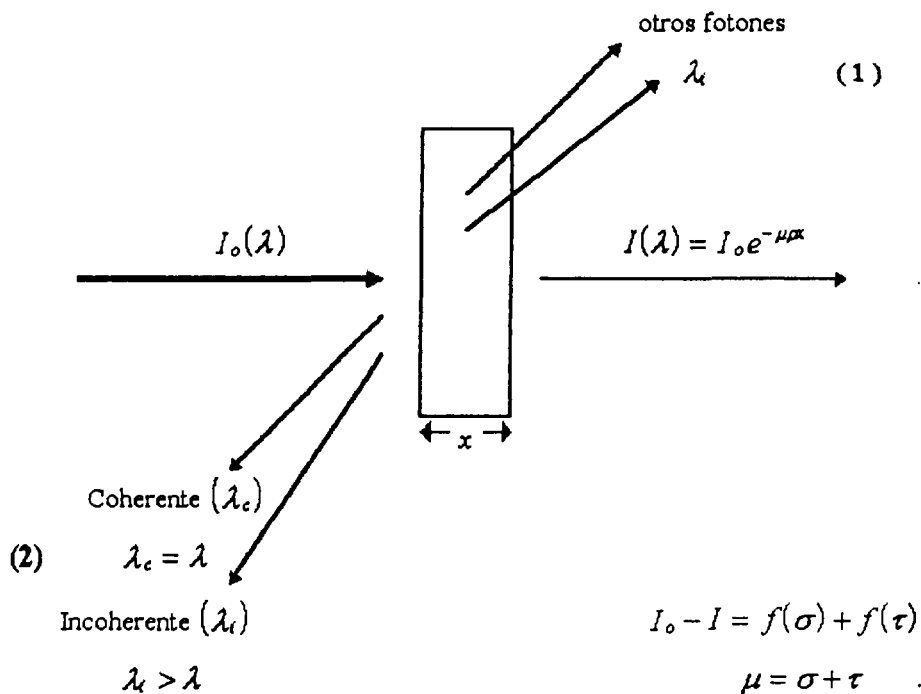


Figura 3. Interacción de los rayos X con la materia

2.3 ANALISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

El análisis por Fluorescencia de rayos X se basa en la generación y medición de los rayos X característicos para elementos de Número Atómico mayor a 11 en una gran variedad de materiales y en un rango de trabajo de 1,0 a 100,0 KeV.

A continuación algunas características principales de la técnica :

1. Es un método analítico específico para la determinación de elementos, aplicable a muestras tanto sólidas como líquidas.
2. Es principalmente una técnica no destructiva.
3. Este método no depende de los enlaces químicos, estados de valencia y la composición isotópica de los elementos.
4. Mide las líneas *K* y *L* de elementos de Número Atómico mayor a 11.
5. Los espectros de rayos X son esencialmente simples en estructura, mostrando pocas líneas por elemento. Las interferencias espectrales son raras.
6. Analiza regiones de la muestra cercanas a la superficie; por lo que las muestras analíticas deben ser completamente homogéneas en composición y deben tener una superficie lisa bien definida.
7. Generalmente existe proporcionalidad entre la intensidad de las líneas espectrales y la concentración del elemento (en el caso de intensidades de muestras de espesor delgado, el cálculo de la concentración es dependiente de la masa).

2.4 ANALISIS CUALITATIVO

El análisis cualitativo de elementos se realiza mediante la identificación de la energía de los rayos X. Los valores tabulados, tan pronto como son mostrados en el espectro de rayos X, son tratados por comparación. Generalmente, un ensayo cualitativo es realizado mediante la identificación de las líneas principales; aunque para garantizar los resultados se debe identificar algunas líneas características adicionales que muestran valores de intensidad con las correspondientes energías relacionadas a las líneas principales.

2.5 ANALISIS CUANTITATIVO

En el análisis cuantitativo por Fluorescencia de rayos X, la intensidad de la línea emitida del elemento (excitado por la radiación primaria) es utilizada para determinar la concentración del elemento en cuestión.

- Considerando que la radiación en la excitación primaria es monoenergética, se puede demostrar que :

$$I_i = S_i * C_i * r_o * d * A * (1 + R)$$

donde :

- I_i es la intensidad del elemento i (cuentas/segundo)
- S_i es la sensibilidad del Espectrómetro para el elemento i
- C_i es la concentración (fracción en peso) del elemento i
- r_o es la densidad volumétrica de la muestra
- d es el espesor de la muestra
- A es el factor de absorción (función del grueso de la muestra)
- R es el factor de reforzamiento (debido a elementos cuya energía es mayor que la del límite de absorción del elemento i)

De manera general se descarta el término R debido a su muy pequeña o casi nula contribución en la mayoría de los casos.

Si $R = 0$, entonces

$$I_i = S_i * C_i * r_o * d * A \dots\dots\dots (1)$$

en esta ecuación podemos ver que la intensidad de la línea característica del elemento i , I_i , es directamente proporcional a la concentración del mismo; por lo que la gráfica I_i versus C_i deberá darnos una línea recta [12]. Esta linealidad sólo se cumple para un rango muy limitado de concentraciones.

Esto se debe a que el factor A depende de los coeficientes de absorción másico totales y éstos dependen a su vez de las concentraciones de los elementos presentes en la misma (incluyendo C_i). En pocas palabras A depende de C_i [12].

* 2.5.1 METODO DE PARAMETROS FUNDAMENTALES

Los inconvenientes al elaborar una adecuada descripción de la distribución espectral (en la radiación primaria), impidió el desarrollo de los algoritmos de intensidad (concentración absoluta) hasta 1968 cuando el grupo de trabajo del científico Birks del laboratorio de Investigación Naval de los Estados Unidos publicó los detalles de su Aproximación a los Parámetros Fundamentales. Este método difiere de los métodos absolutos publicados previamente en el uso del espectro primario medido [30].

El método de Parámetros Fundamentales permite el cálculo de la composición analítica a partir de la intensidad de la línea del analito medido y los valores tabulados de tres parámetros fundamentales que son la distribución espectral primaria, el coeficiente de absorción y el campo fluorescente. Las tablas con dichos parámetros requieren ser almacenados en una computadora para realizar los cálculos extremadamente complejos involucrados en la aplicación de este método. Algunos especialistas han desarrollado el método de Parámetros Fundamentales, pero su estudio ha sido tomado ampliamente de los escritos de Criss y Birks [18].

Este método asume que la muestra es homogénea, infinitamente gruesa y que posee una superficie plana. El método utiliza la distribución espectral del haz primario. Esta distribución puede ser calculada teóricamente o puede ser medida para una superficie de emisión de una fuente de excitación dada. La absorción de la matriz y la línea de excitación del analito, debida a los elementos de la matriz, están implícitos en la ecuación para cada muestra. La concentración del analito es calculada por iteraciones.

Las ventajas de este método son que evita, al menos en principio, los rangos de composición límite de los métodos de regresión; y que sean requeridos, para cualquier matriz, los estándares intermedios o coeficientes empíricos.

La principal limitación, en principio, era la incertidumbre presente en los datos de coeficiente de absorción de masa y campo fluorescente; ahora este defecto ha sido superado gracias a los ajustes desarrollados en la medición de dichos parámetros en diferentes laboratorios. Otra limitación era debida a la distribución espectral del haz de rayos X primario, que aunque puede ser determinada experimentalmente, pudiera variar ligeramente con la vida de la fuente de excitación [18].

La distribución geométrica general para el sistema de medición es mostrado en la siguiente figura :

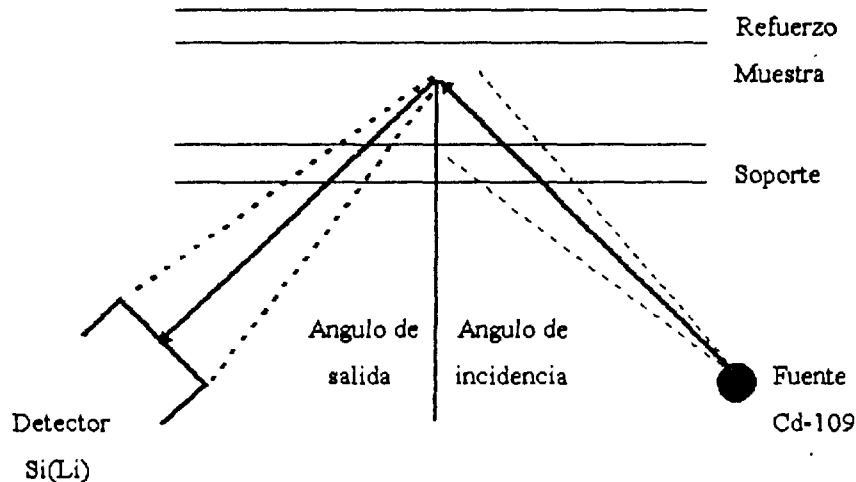


Figura 4. Componentes básicos para un sistema FRXED

Los siguientes datos son requeridos para cuantificar la muestra: ángulo de incidencia y ángulo de salida del rayo X en la muestra, duración del recorrido de los rayos X de la fuente a la muestra y al detector, el tipo de atmósfera (vacío, He, Ni líquido o aire) en la cámara de excitación, tipo de la fuente de excitación (excitación radioisotópica), características del detector (tipo de detector, espesor de la ventana de Be, espesor de la capa de contacto de oro, espesor de la capa atenuante) y la naturaleza del material de soporte y fondo (relativo a la radiación incidente y la muestra).

2.5.2 PICO COMPTON

A fin de obtener resultados cuantitativos con el método de Parámetros Fundamentales en Fluorescencia de Rayos X en Energía Dispersiva, es necesario determinar la sensibilidad del Espectrofotómetro. Esto puede ser realizado, de manera conveniente, por excitación de pastillas gruesas o láminas de varios elementos o compuestos [29].

De acuerdo con la teoría del efecto de dispersión Compton, la energía E_s del fotón disperso es designada por :

$$E_s = \frac{E_o}{1 + (E_o/mc^2)(1 - \cos\phi)}$$

$$mc^2 = 511 \text{ KeV}$$

ϕ = ángulo de dispersión (Scattering)

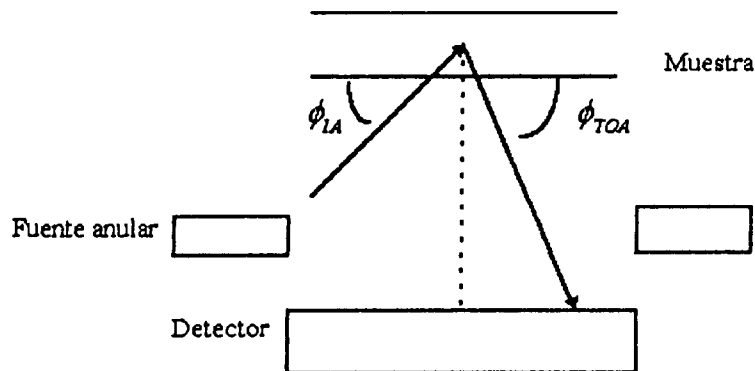


Figura 5. Distribución geométrica de los ángulos de incidencia y de salida

Si asumimos una geometría circular para los fotones incidentes y un colimador entre la muestra y el detector limitando el ángulo de rebote (ϕ_{TOA}), en el rango de $75^\circ < \phi_{TOA} < 90^\circ$, el promedio del ángulo de salida se encuentra por debajo de $\pi/2$.

Debido a que la variable de la función cosecante está en un rango pequeño ($\csc 90^\circ$ es 1,0 y $\csc 75^\circ$ es 1,03); el error introducido es pequeño [29]. Entonces, si el ángulo de rebote se asume que es $\pi/2$, se presenta la siguiente relación geométrica simple :

$$\phi = \phi_{IA} + \frac{\pi}{2}$$

donde ϕ_{IA} es el ángulo de incidencia.

La expresión finalmente es :

$$\phi_{IA} = \arcsen \left[\frac{mc^2}{E_o * E_s} (E_o - E_s) - 1 \right]$$

El método propuesto para el pico Compton implica asumir el ángulo de salida igual a $\pi/2$ y proceder a los cálculos del ángulo de incidencia para la ecuación anterior, esto implica la medición de la energía dispersiva Compton E_s , directamente del espectro de la muestra irradiada por la energía del radioisótopo (E_o) [29].

2.5.3 CLASIFICACION DE LAS MUESTRAS

Partiendo de la ecuación :

$$I_t = S_t * C_t * r_o * d * A \dots\dots\dots (1)$$

y dependiendo de si resultan transparentes, semi-transparentes u opacas a los rayos X, las muestras pueden ser clasificadas de la siguiente manera :

1 Muestras finas :

También conocidas como capa fina o infinitamente delgada, son tan delgadas que cualquier efecto interelemental es insignificante, causando errores no significativos en la cuantificación. En la ecuación (1) $a_o * r_o * d \ll 1$; es decir, el término de absorción se reduce a 1 ($A = 1$), lo que reduce la ecuación (1) a :

$$I_t = S_t * C_t * r_o * d$$

o lo que es lo mismo :

$$I_t = K_t * m$$

donde $m (C_t * r_o * d)$ es la densidad superficial de la muestra (g/cm^2)

2 Muestras intermedias :

También llamadas semitransparentes, son aquellas que, aunque no satisfacen el criterio para ser consideradas finas, no son completamente opacas a los rayos X. En estas muestras se aplica la ecuación (1) sin ninguna modificación.

3 Muestras gruesas :

Estas muestras son completamente opacas a los rayos X, es decir, más del 99,0 % de las intensidades de la excitación son atenuadas en la muestra. En la ecuación (1) $a_o * r_o * d \gg 1$, por lo que :

$$A = \frac{1}{C_t * r_o * d}$$

y la ecuación (1) se reduce a :

$$I_i = \frac{S_i * C_i}{a_i}$$

o lo que es lo mismo : $I_i = K_{ii} * C_i$

en donde : $K_{ii} = S_i/a_i$

Por lo que la gráfica de I_i versus C_i deberá darnos una línea recta con pendiente igual al valor de K_{ii} . Esta linealidad sólo se cumple para un rango muy limitado de concentraciones; esto se debe a que el factor a_i depende de los coeficientes de absorción másico totales de la muestra, y éstos a su vez dependen de las concentraciones de los elementos presentes en la misma. En pocas palabras a_i depende de C_i [12].

2.5.4 INTENSIDAD DE FONDO

El origen de la radiación de fondo son: la radiación cósmica, las emisiones radiactivas o la dispersión de los rayos X, respectivamente. La intensidad de fondo para una concentración igual a cero puede ser determinada por medición de las llamadas "muestras blanco", es decir, el análisis del espectro de la matriz o soporte de la muestra trabajado a condiciones similares a las de la muestra problema.

2.5.5 DETERMINACION DE LA CONCENTRACION

El procedimiento de análisis debe ser por calibración previa, utilizando muestras estándar de similar composición y concentración conocida, de modo que se establezcan las funciones de calibración [12]. Para bajas concentraciones y dentro de pequeños rangos de concentración, la

intensidad de los rayos X es, en general, proporcional a la concentración del elemento de acuerdo con la relación siguiente :

$$I = m * C + I_B$$

donde :

m es el factor de sensibilidad (declive) e I_B es la intensidad de fondo.

En el caso de concentraciones altas, existen los efectos de absorción y dispersión. Los Espectrómetros de Rayos X modernos disponen de un programa de calibración elaborado que cuantifica dichos efectos. El rango total de análisis en Fluorescencia de Rayos X en Energía Dispersiva abarca desde bajas concentraciones (ppm) hasta el 100,0 % (elementos puros).

2.5.6 LIMITE DE DETECCION

El límite de detección es la menor cantidad que puede medirse de un elemento bajo ciertas condiciones. En este método, el límite de detección se define como la concentración de un elemento que produce una señal en el Espectrómetro y, bajo determinadas condiciones, es igual a tres veces la raíz cuadrada del fondo:

$$C_{LD} = \frac{C_{STD} * 3\sqrt{B}}{N}$$

donde:

C_{LD} es el límite de detección

C_{STD} es la concentración del elemento estándar utilizado

B es la intensidad del fondo (en cuentas)

N es la intensidad neta del elemento estándar analizado ($P - B$)

P es la intensidad total del elemento estándar más el fondo o área total del pico de interés

2.5.7 EFECTO DE LA MATRIZ

La matriz es definida como el material que contendrá el elemento (o elementos) analítico. Este efecto es muy decisivo para el análisis por Fluorescencia de Rayos X debido a que la radiación X interactúa con la materia en un alto grado, tanto por absorción como por efecto de dispersión. Además de esto, la matriz puede influir en los análisis por estructura no homogénea (tamaño de la partícula, estructura de la superficie, etc.) [12].

Hay algunas recomendaciones para minimizar los efectos de la estructura de la matriz, dependiendo de la naturaleza y de la cantidad disponible de material a ser analizado. En el caso de materiales sin tratar (polvos, trozos de metal, restos de muestras, etc.) las estructuras homogéneas normalmente no influyen en los análisis si el tamaño de la partícula es menor de $10,0\ \mu\text{m}$ y si la superficie de la muestra es lisa, plana y no presenta rayaduras o fisuras de una profundidad de $10,0\ \mu\text{m}$.

Si la capa gruesa de la muestra a irradiar presenta fisuras, los efectos de absorción y dispersión normalmente son más severos que la influencia estructural [12]. Estos efectos aparecen de los fenómenos físicos de los rayos X y son causales de las funciones de calibración de las curvas y pueden ser clasificados como sigue:

1. La matriz del material absorbe rayos X primarios conduciendo a la reducción de la intensidad total disponible por la excitación. El coeficiente de rayadura depende del coeficiente de absorción involucrado.
2. La matriz del material absorbe además líneas de radiación secundaria del analito, conduciendo a una reducción en la sensibilidad del análisis.
3. La absorción de los rayos X por parte de la matriz conduce a la emisión de rayos X característicos de los elementos de la matriz. Si cada emisión de energía está cerca del límite de absorción del analito, la excitación adicional de los elementos del analito puede ocurrir; dicho efecto conduce al aumento de la sensibilidad (efecto dispersivo).

V INSTRUMENTACION

1 CADENA DE MEDICION PARA EL ANALISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

El sistema de medición de Fluorescencia de Rayos X en Energía Dispersiva se ubica en el primer piso de los Laboratorios Auxiliares del RP-10, compartiendo el ambiente con el sistema de medición de Espectrometría Gamma de Análisis por Activación Neutrónica. El sistema de medición está constituido por los siguientes componentes:

1 Fuente anular de excitación

Naturaleza del depósito activo : Cadmio metálico

Tipo de encapsulado : AN-109

Diámetro / Peso activo : 0,750 "

Soporte : 0,005 " Ag

Cubierta : 0,010 " Be

Actividad de la fuente a la fecha de trabajo: 1,532 *mCi*

2 Detector de Si(Li) con ventana de Berilio

Espesor de la ventana de Berilio : 0,025 mm.

Espesor de oro : ~200 Å

Modelo SLP10190. Marca ORTEC

3 Pre-Amplificador (incorporado en el detector)

4 Fuente de alto voltaje

Modelo 459 5 KV. Detector Bias Supply Marca ORTEC incorporado en el BNC

Marca CANBERRA Portanim Modelo AP-2H

5 Amplificador

AFT Research Amplifier. Modelo 2025. Timing Single-Channel Analyzer Marca

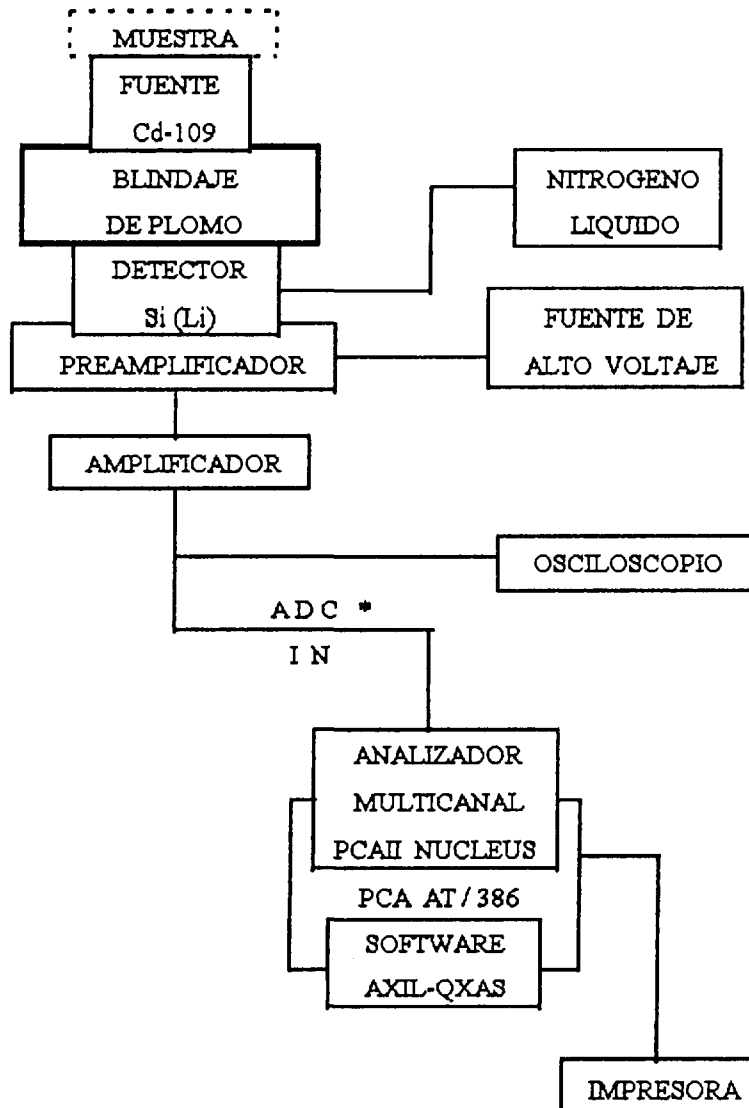
ORTEC incorporado en el BNC Marca CANBERRA Portanim Modelo AP-2H

6 Osciloscopio

Modelo CS-1830. Marca TRIO

7 Analizador Multicanal

Tarjeta multicanal. Modelo PCAII. Marca NUCLEUS Series II incorporado a una computadora. Modelo AT/ 386. Marca DATAWORLD con procesador matemático (monitor Modelo VGA Marca VIEWSONIC, impresora Modelo RX-80 F/T Marca EPSON)



* ADC IN : Entrada al Convertidor Análogo Digital

Figura 6. Cadena de medición para el Análisis por Fluorescencia de Rayos X

2 ANALIZADOR MULTICANAL PCAII NUCLEUS

El PCA-II (PCA Nucleus) es una tarjeta multicanal que nos provee de las siguientes funciones: almacenamiento, visualización, interpretación y reducción de los datos provenientes del convertidor análogo digital. Esta tarjeta transforma la computadora en un analizador multicanal completo [16].

2.1 CALIBRACION DEL ANALIZADOR MULTICANAL

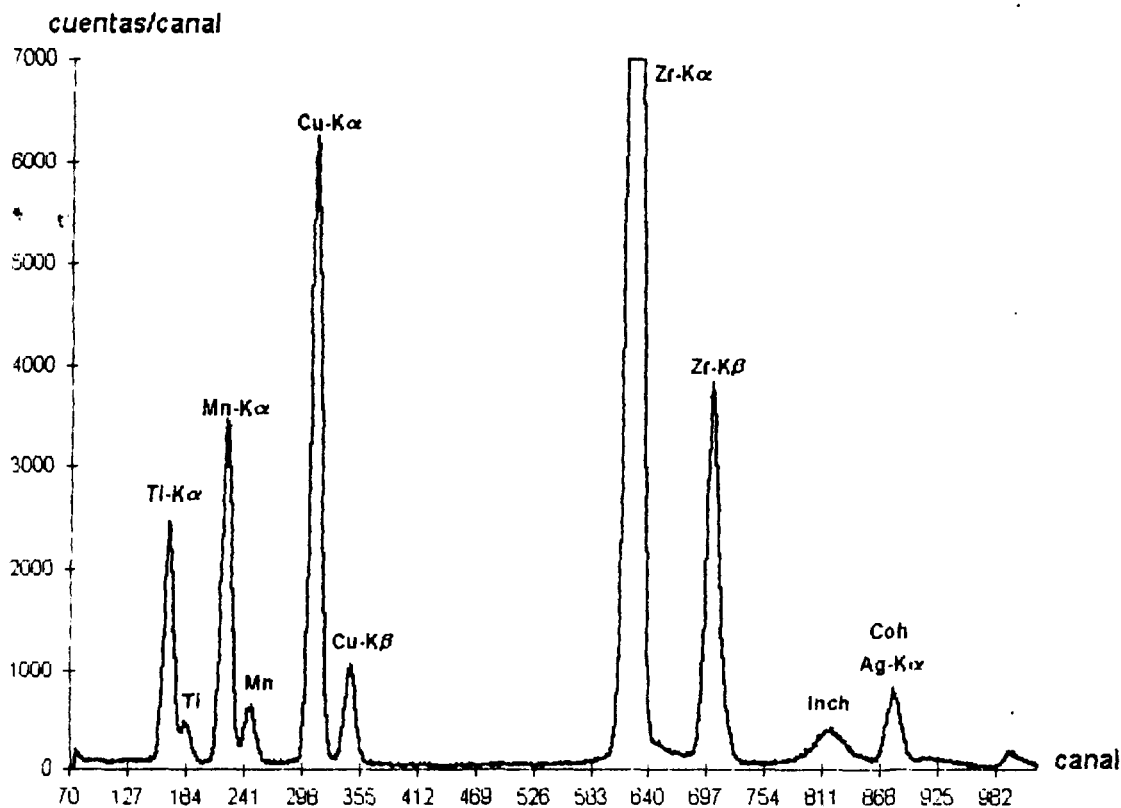
La calibración en energías es el paso previo a toda identificación de elementos presentes en una muestra. Esta calibración se realiza recolectando espectros de muestras cuyo contenido elemental se conoce, que produzcan picos fácilmente identificables, y de buena intensidad en la región de interés. Se prefieren muestras de elementos libres de interferencias y que produzcan líneas de la serie K_{α} . En los analizadores es posible efectuar la calibración en forma automática.

En principio, procedemos a irradiar las láminas de elementos 99,99 % de pureza (en nuestro caso, utilizamos láminas de Ti, Mn, Cu y Zr) simultáneamente, prefijando el tiempo de contaje a 200 segundos. Ubicamos las láminas de modo que el tiempo muerto observado en el analizador multicanal no exceda el 10,0 %. Una vez iniciado el contaje se observa la formación de los picos característicos de cada uno de los elementos, así como los picos de dispersión incoherente y coherente y los picos de los rayos X característicos de la Ag con energías de 22,1 y 24,9 KeV respectivamente. Cada par de picos observados para cada elemento (incluyendo los picos de la Ag) corresponden a las líneas K_{α} y K_{β} respectivamente.

Sombreamos las regiones de interés (picos de energías características conocidas), proporcionamos al equipo las unidades de energía (KeV) y asignamos el valor de las energías correspondientes para cada par de picos.

Finalmente, grabamos el espectro obtenido, de modo que podamos recurrir a él en caso necesario.

Espectro de calibración



Help File Calc Setup Options Mode Quit 337K

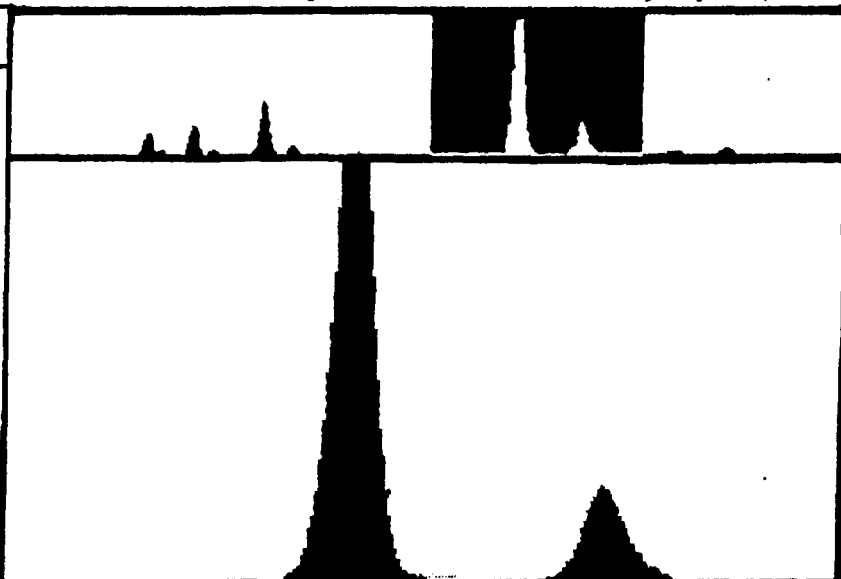
TNI PCA-II

Id: Laminas de Ti Mn Cu Zr 99.9999% pureza 9:39:32 pm Apr 09, 1996

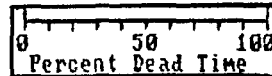
Mar 24, 1997
10:39:16 am

Acquire: Off
Mode: PHA
Timer: Live
Scale: 16K
Group: E3
Roi No: 8
Roi: On
Gain: 1824
Offset: 8
Ade: Add
Display: 256
Chn: 624

kev: 15.75
Cts: 21262



Preset: 200 Elapsed: 200 Real: 223
ROI Int: 389400 ± 556 ROI Net: 388130 ± 622



Filename: c:\pcain\museo\l-tmncuzr.spm

ROI: F9-Start F10-End Alt R-On/Off Del-Clear Alt F9-Set Colors Esc-Main

VI MATERIALES Y REACTIVOS

1 MATERIAL COMPLEMENTARIO PARA LA TECNICA

- * 1 Prensa Hidráulica**
Modelo 25,011 . Marca SPECAC
- 2 Balanza de precisión**
H32 / H33AR / H35AR . Marca METTLER
- 3 Criostato o tanque para nitrógeno líquido**
Tanque de 30,0 L de capacidad (26 Kg. de nitrógeno líquido) MVE Cryogenics
EG&G . Marca ORTEC
- 4 Desecador . Marca PYREX**
- 5 Soporte circular de acrílico**
Disco de 20,0 cm de diámetro acoplable al portamuestras
- 6 Frascos con tapa (viales)**
- 7 Espátulas**
- 8 Láminas de celofán**
- 9 Papel absorbente**
- 10 Algodón**

2 REACTIVOS QUIMICOS Y MUESTRAS ESTANDAR CERTIFICADAS

- 1 Agua destilada**
- 2 Agua bidestilada**
- 3 Alcohol**
- 4 Matriz : Maicena**
- 5 Láminas de elementos 99,99 % de pureza, suministradas por la Empresa ORTEC,
para la calibración en energías del equipo**

- 5.1 Lámina de Titanio 99,99 % de pureza
- 5.2 Lámina de Manganeso 99,99 % de pureza
- 5.3 Lámina de Cobre 99,99 % de pureza
- 5.4 Lámina de Circonio 99,99 % de pureza
- 6 Carbonato de calcio 99,0 %
- 7 Dióxido de manganeso 99,0 %
- 8 Sulfato ferroso heptahidrato 99,5 %
- 9 Oxido de zinc 99,0 %
- 10 Bromuro de potasio 99,5 %
- 11 Cloruro de rubidio 99,5 %
- 12 Nitrato de estroncio 99,0 %
- 13 Oxiclорuro de circonio 99,0 %
- 14 Acetato de plomo trihidrato 99,5 %
- 15 Muestras estándar certificadas por la IAEA
 - 15.1 Sedimento de lago IAEA-SL-1
 - 15.2 Sedimento de lago IAEA-SL-3
 - 15.3 Sedimento de río NIST-SRM-2704
 - 15.4 Sedimento marino NRCC-PACS-1
 - 15.5 Suelo IAEA-SOIL-7
 - 15.6 Red Clay New Ohio

VII ASPECTO EXPERIMENTAL

1 PREPARACION DEL MATERIAL DE TRABAJO

* Las láminas de los metales (Ti, Mn, Cu y Zr de 99,99 % de pureza) deben ser limpiadas con un algodón empapado de alcohol, para evitar cualquier tipo de interferencia por contaminación.

El material de trabajo es lavado con mezcla sulfocrómica y enjuagado con abundante agua. Luego procedemos a un nuevo enjuague con agua destilada y posteriormente con agua bidestilada. Finalmente, enjuagamos con alcohol para asegurar el proceso de secado del material de trabajo en la estufa.

Los dispositivos para la elaboración de pastillas de la prensa hidráulica deben ser lavados con mezcla sulfocrómica y enjuagados con abundante agua destilada. Repetimos el proceso de enjuague con agua bidestilada y alcohol; en este caso el secado debe realizarse manualmente y con la ayuda de papel absorbente, de modo que aseguremos el completo secado de las piezas. Así el equipo no se dañará debido a los efectos de corrosión y no será, por consiguiente, un contaminante para las pastillas a preparar.

2 PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Las muestras a trabajar provienen de la zona de excavación ubicada en el distrito de Villa el Salvador. El equipo técnico encabezado por la arqueóloga Dra. Mercedes Delgado, con la certificación del Instituto Nacional de Cultura, se encargó del muestreo y recolección de los materiales analizados en este trabajo. Las muestras analizadas son de dos tipos:

1 Restos óseos

29 clavículas del lado derecho.

2 Sedimentos

12 muestras de arena, provenientes del entorno de algunos de los restos óseos.

2.1 RESTOS OSEOS

Se recibieron 29 muestras, todas pertenecientes a individuos de edad adulta, provenientes de la zona de excavación de Villa el Salvador, de un total de 143 restos óseos encontrados e identificados por sexo. Por lo tanto, el porcentaje de restos óseos analizados es del 20,28 % del total de restos hallados [9].

Para el análisis cualitativo no se requiere hacer hincapié en el tratamiento previo de la superficie a analizar, sin embargo para el análisis cuantitativo es esencial que la superficie expuesta a la radiación sea idéntica en todos los aspectos.

La superficie debe ser lo más uniforme posible, y para ello los restos óseos fueron removidos del sedimento adherido mediante métodos mecánicos. La limpieza de las clavículas se llevo a cabo inicialmente mediante cepillado, luego raspado con una lija muy fina y finalmente al lavado con agua destilada. Este procedimiento fue realizado por el equipo de trabajo encargado de la excavación. El proceso de secado se llevó a cabo a temperatura ambiente para no interferir en las pruebas biológicas a las que serían sometidas las muestras posteriormente.

2.2 SEDIMENTOS

Los sedimentos y las muestras de estándares certificados en polvo provienen de sólidos pulverizados, no pueden ser analizados como tales debido a que no poseen homogeneidad. Las muestras en polvo pueden ser analizadas como tal (análisis cualitativo) o en forma de pastillas (análisis cuantitativo). El análisis consiste en hacer pastillas a alta presión usando para ello una prensa hidráulica.

Los sedimentos, en su mayoría, eran arenas provenientes de los lugares de excavación en donde fueron encontrados los restos óseos. Debido al tamaño de las partículas, se hizo necesaria la pulverización de los sedimentos en un mortero hasta la obtención de muestras en polvo, cuyo tamaño de partículas sea pequeño.

Las pastillas de los sedimentos y muestras de estándares certificados se prepararon con un aglutinante o soporte (éste puede ser celulosa o ácido bórico).

Para la preparación de las pastillas utilizamos la maicena ($C_6H_{12}O_6$) en la siguiente proporción [24] :

$$\text{Muestra / Maicena} = 30 / 70$$

Pesamos 0,3 g de muestra (tanto los sedimentos como los estándares certificados) en los frascos viales, luego se completó el peso a 1,0 g con maicena, se cubrió el frasco con una lámina de celofán y se tapó. Se procedió a homogeneizar manualmente las mezclas, agitando cada frasco de 10 a 15 minutos, observando que no quede ninguna partícula adherida a las paredes del mismo.

Finalmente, las pastillas se elaboraron en la prensa hidráulica a una presión de 10 toneladas, por 15 minutos (cuidando de no perder muestra durante la preparación). Las pastillas se prepararon por triplicado.

Tabla 1. Codificación de los restos óseos

Muestra	Contexto Funerario	Sexo	Edad
01	VES XII E62/C64	F	30 - 32
02	VES XII E44/C45	F	20 - 24
03	VES XII E49/C50	F	35 - 39
04	VES XII E43/C44	F	25 - 29
05	VES XII E80/C83	F	50 - 55
06	VES XII E67/C69	F	40 - 44
07	VES XII E33/C34	F	40 - 44
08	VES XII E90/C93	F	35 - 39
09	VES XII E99/C102	F	45 - 49
10	VES XII E127/C131	F	54 - 59
11	VES XII E204/C212	F	50 - 55
12	VES XII E41/C42	F	38 - 42
13	VES XII E73/C75	F	35 - 39
14	VES XII E26/C27	F	25 - 29
15	VES XII E14/C14	F	20 - 35
16	VES XII E92/C95	M	25 - 29
17	VES XII E188/C196	M	< 35
18	VES XII E91/C94	M	45 - 49
19	VES XII E17/C17	M	20 - 23
20	VES XII E27/C28	M	30 - 35
21	VES XII E47/C48	M	24 - 26
22	VES XII E40/C41	M	50 - 55
23	VES XII E94/C97	M	25 - 34
24	VES XII E84/C87	M	40 - 42
25	VES XII E201/C209	M	40 - 42
26	VES XII E15/C15	M	20
27	VES XII E31/C32	M	25 - 29
28	VES XII E59/C60	M	26 - 35
29	VES XII E202/C210	M	55 - 59

Tabla 2. Codificación de las muestras de entorno (sedimentos)

Muestra	Contexto Funerario	Color
01	VES XII E202 / C204	marrón oscuro
02	VES XII E204 / C212	marrón oscuro
03	VES XII E188 / C196	marrón oscuro
04	VES XII E67 / C69	marrón oscuro
05	VES XII E14 / C14	marrón oscuro
06	VES XII E92 / C95	marrón claro
07	VES XII E49 / C50	marrón oscuro
08	VES XII E73 / C75	marrón claro
09	VES XII E43 / C44	marrón oscuro
10	VES XII E59 / C60	marrón oscuro
11	VES XII E127 / C131	marrón claro
12	VES XII E47 / C48	marrón claro

3 ANALISIS CUALITATIVO

3.1 CONTAJE DE LAS MUESTRAS

Una vez efectuada la calibración en energías del Espectrómetro, se procede al análisis cualitativo de las muestras. El archivo de calibración se obtuvo al irradiar las láminas de Ti, Mn, Cu y Zr (99,99 % de pureza), sobre una lámina de celofán, durante un tiempo de irradiación de 200 segundos. Irradiamos la lámina de celofán a un tiempo de conteo de 3600 segundos para descartar algún tipo de interferencia espectral.

3.1.1 RESTOS OSEOS

Los restos óseos (clavículas del lado derecho) fueron irradiadas usando como soporte un disco de fibra de vidrio, de un espesor tal, que se ajustaba perfectamente al sistema de detección, y no alteraba la geometría del sistema.

Los restos óseos fueron colocados sobre la lámina de celofán, la superficie a irradiar fue lisa y sin rayaduras o fisuras (lo más representativa posible). El tiempo de contaje aplicado a los restos óseos fue de 3600 segundos, por ser óptimo para el análisis de los elementos presentes [24]. La irradiación se llevó a cabo en las partes extremas y en la parte central (únicamente en el caso de ser clavículas de gran tamaño, de modo que cubrieran toda la zona de irradiación) de las clavículas.

3.1.2 SEDIMENTOS

Previo al contaje de los sedimentos y los estándares certificados, irradiamos durante 3600 segundos una lámina de celofán, grabamos, y a continuación irradiamos las pastillas de 1,0 g de maicena (muestra blanco) sobre la lámina de celofán (al mismo tiempo de contaje). Estas irradiaciones se llevan a cabo con el fin de descartar la posibilidad de alguna interferencia espectral por parte de la matriz o de la lámina.

Preparadas las pastillas de los estándares certificados y de los sedimentos, fueron irradiadas, colocando entre el sistema de detección y la pastilla una lámina de celofán para evitar ensuciar o dañar el detector. Ubicamos la muestra frente a la fuente e iniciamos el contaje, la pastilla se ubica a una distancia tal que el tiempo muerto registrado por el analizador multicanal no exceda el 10,0 % [18] [24].

Los estándares certificados fueron irradiados a 8000 segundos, de modo que los datos obtenidos permitan realizar los cálculos del límite de detección para cada elemento con gran aproximación.

El tiempo de contaje aplicado a las muestras de sedimentos fue de 4000 segundos y fue escogido por ser óptimo para el análisis de los elementos de interés a las muestras óseas.

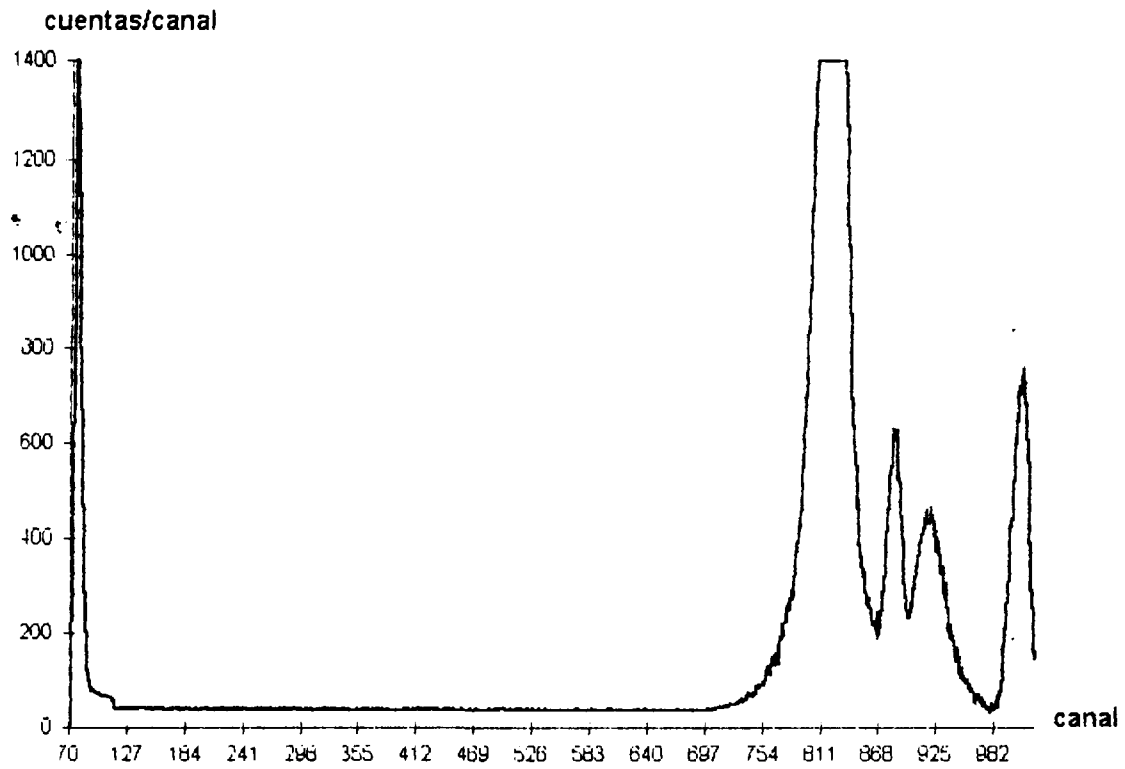
Una vez finalizado cada contaje, grabamos los espectros (extensión .SPM por defecto) para su posterior aplicación en el análisis cuantitativo.

3.2 INTERPRETACION DE ESPECTROS

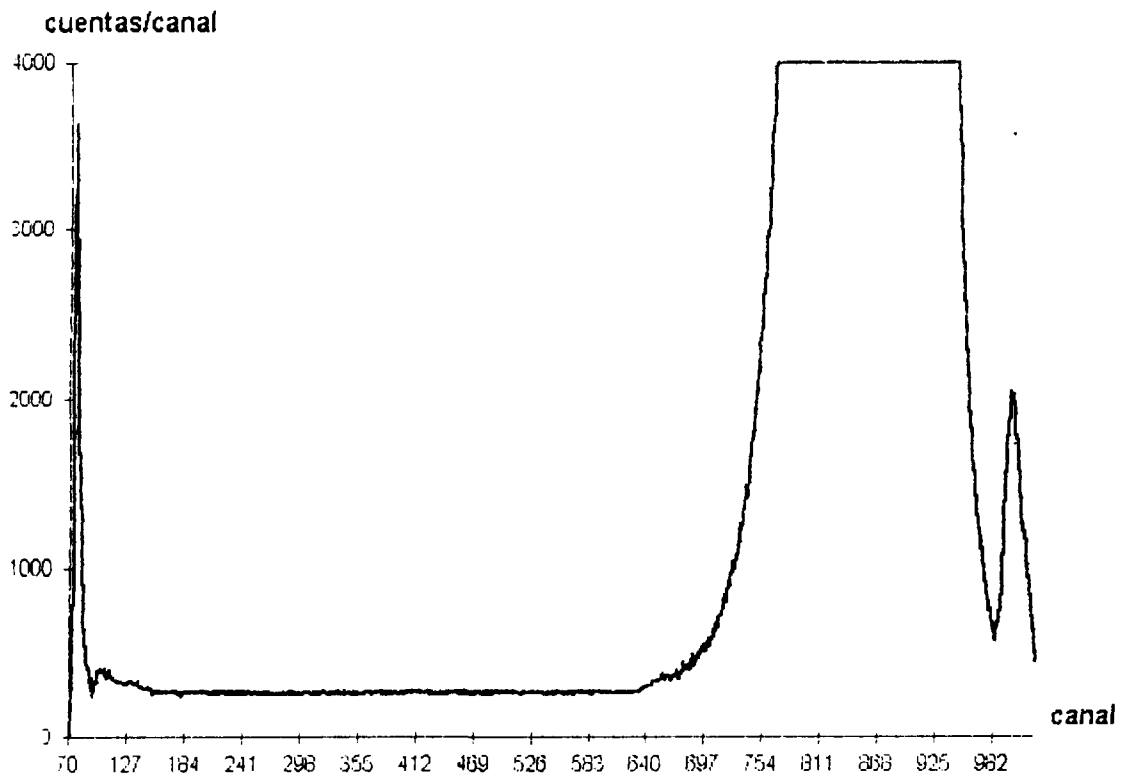
Para el análisis cualitativo de las muestras, se debe tener en cuenta las siguientes instrucciones [24]:

1. Se debe iniciar teniendo en cuenta las líneas más intensas de las series, es decir, las líneas K_{α} y L_{α} en ese orden.
2. Identificado un posible elemento, se deberá comprobar que la línea esté acompañada de otras líneas de la serie, es decir, la línea K_{α} deberá estar junto a la línea K_{β} y la línea L_{α} debe estar junto a la línea L_{β} .
3. En general, la relación de intensidades es de aproximadamente 5 : 1 para las líneas K_{α} y K_{β} , y de 1 : 1 para las líneas L_{α} y L_{β} respectivamente.
4. En caso de que no pudiera asociarse una línea con un elemento determinado, se deberá cotejar si dicha línea corresponde a algún tipo de interferencia (pico escape, pico suma, picos de dispersión incoherente y coherente). En todos los espectros obtenidos observamos los picos incoherente y coherente de la Ag, dichos picos aparecen debido al decaimiento de la fuente de Cd^{109} a Ag^{109} .
5. En los analizadores multicanales se incluyen ciertas funciones que permiten realizar el análisis cualitativo en forma automática. También existen programas capaces de realizar esta misma función en la computadora (el software IAEA-AXIL-QXAS, como veremos posteriormente).

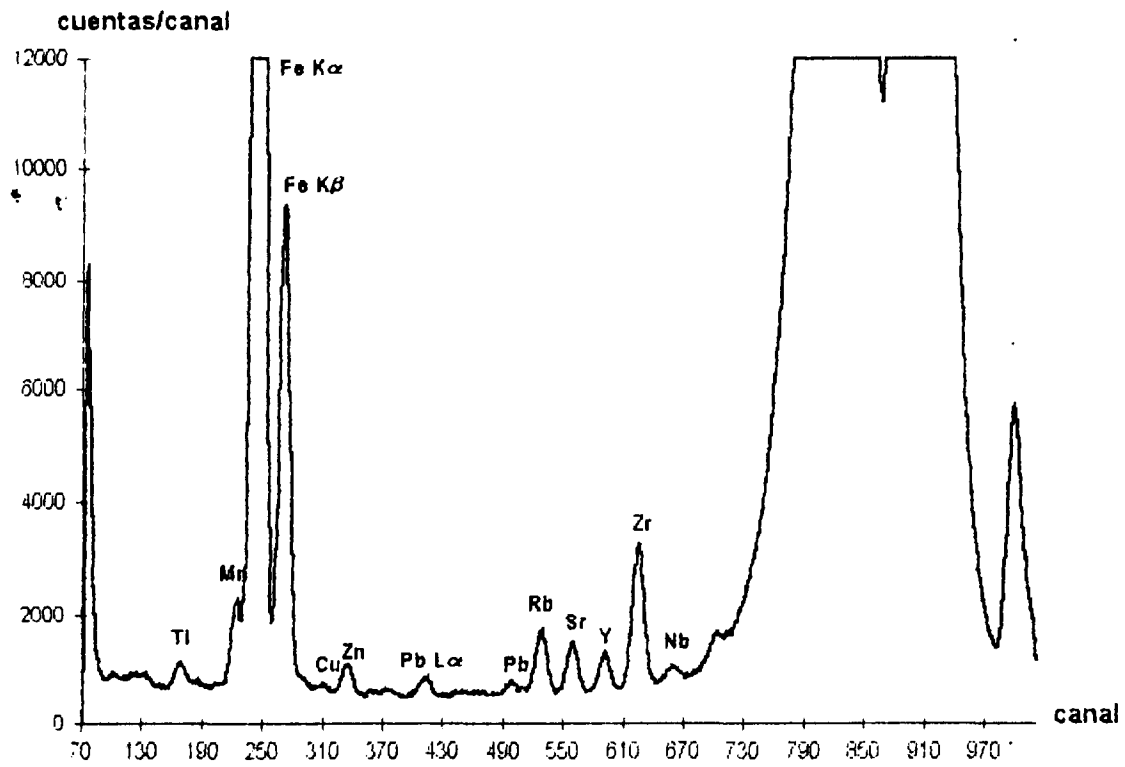
Espectro lámina de celofán



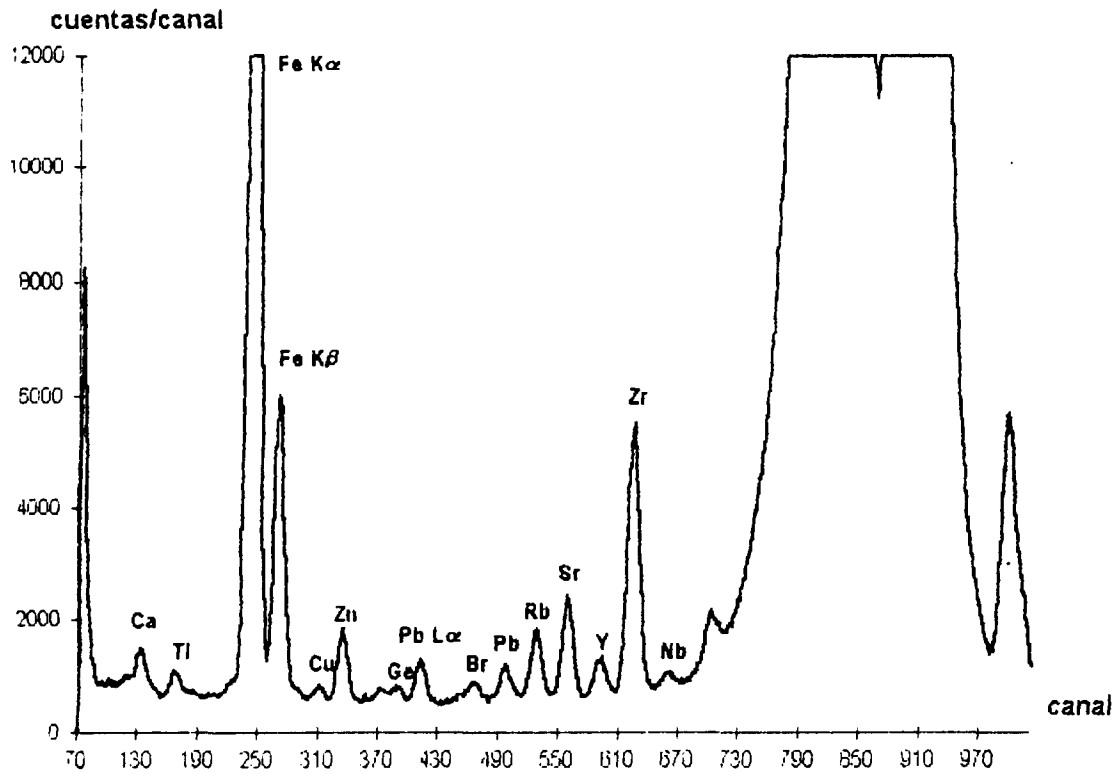
Maizena (muestra blanco)



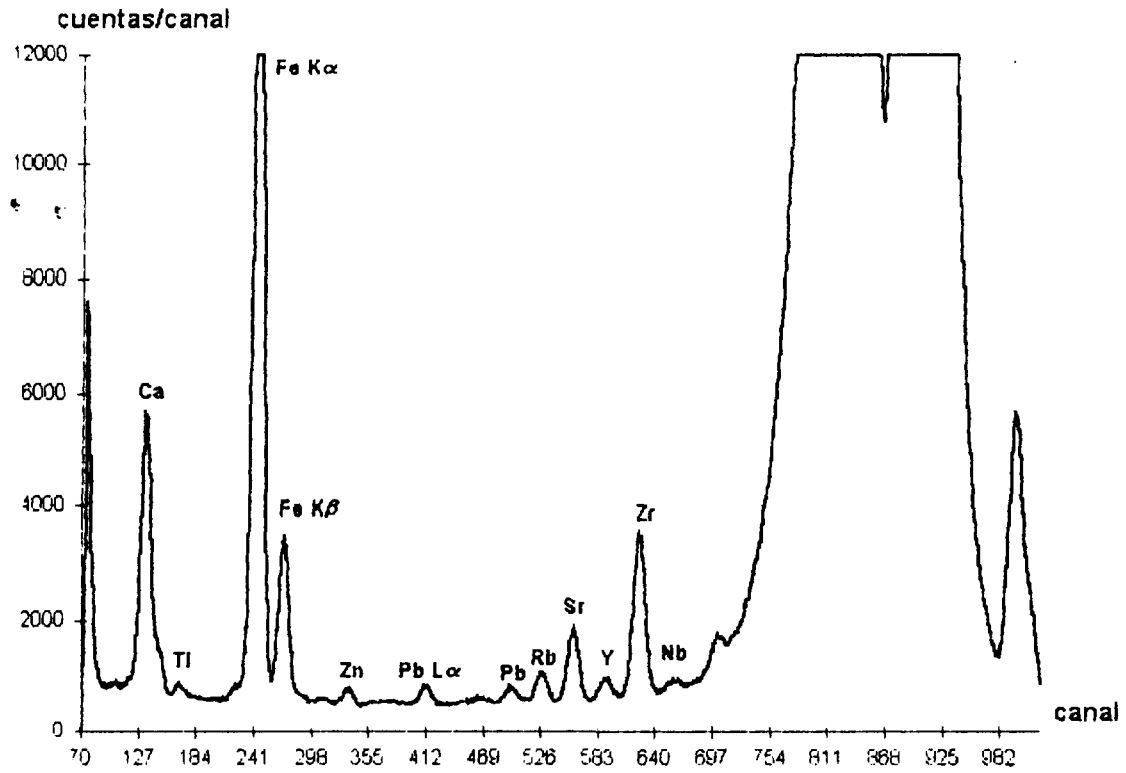
Estándar Certificado IAEA SL 1



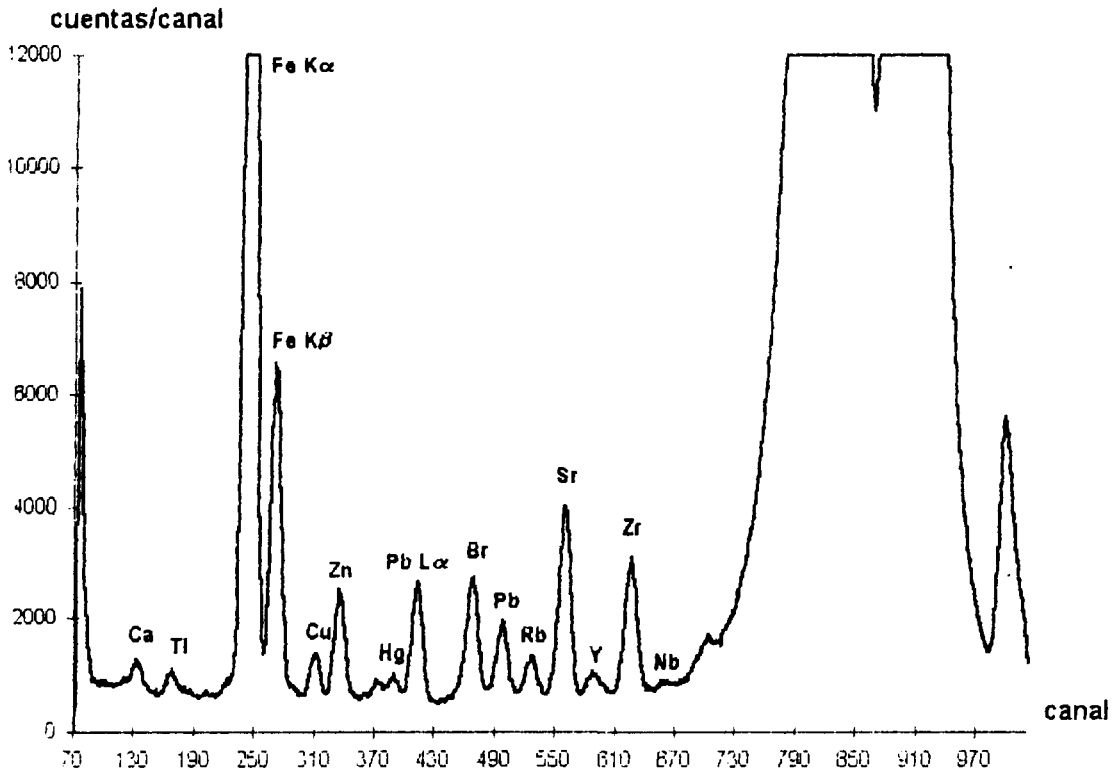
Estándar Certificado NIST SRM 2704



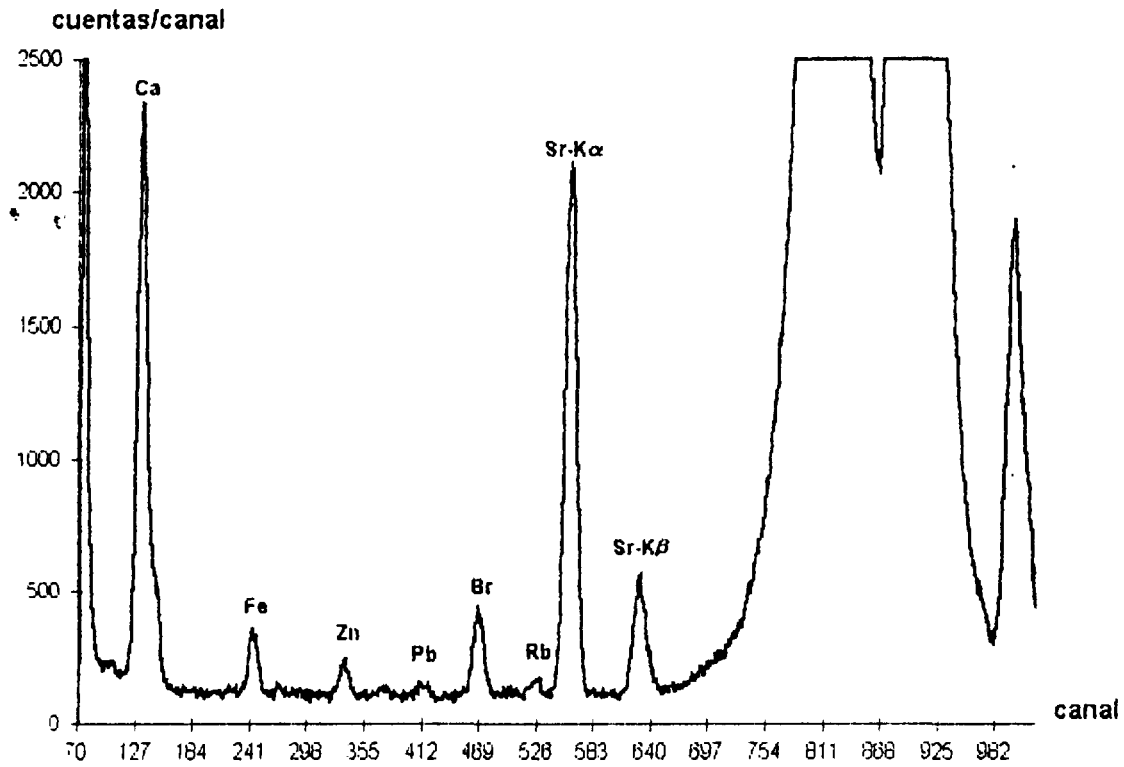
Estándar Certificado IAEA SOIL 7



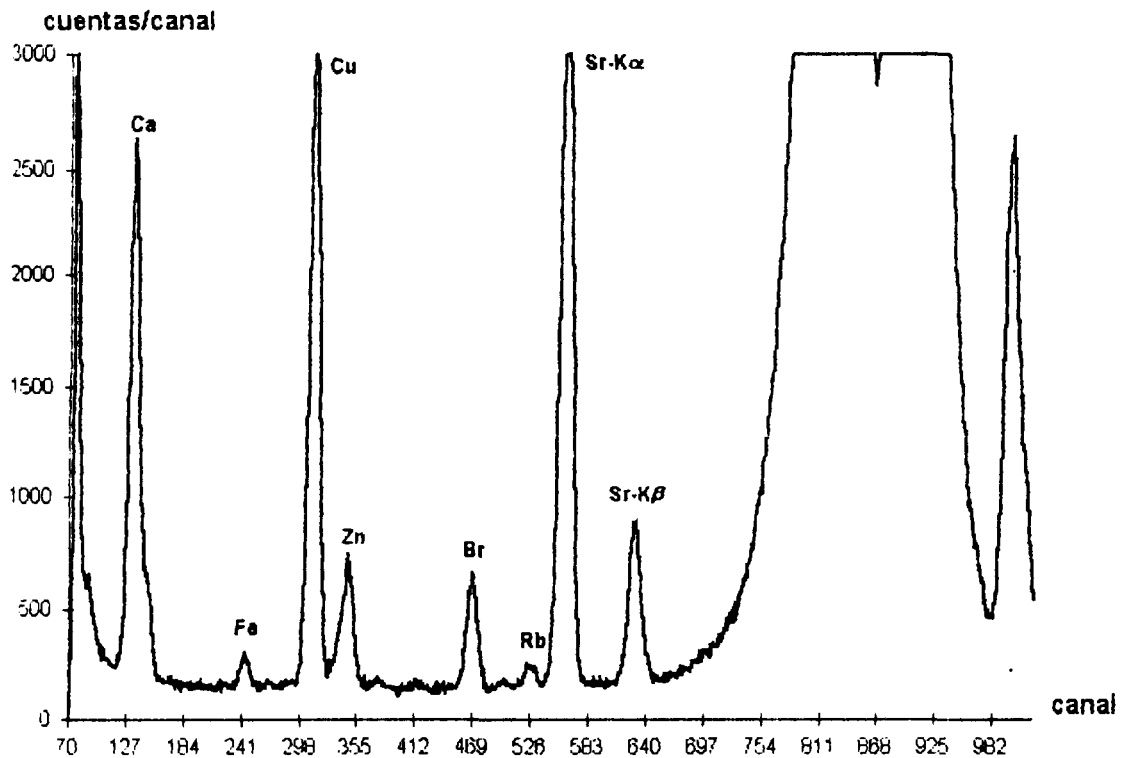
Estándar Certificado PACS NRCC 1



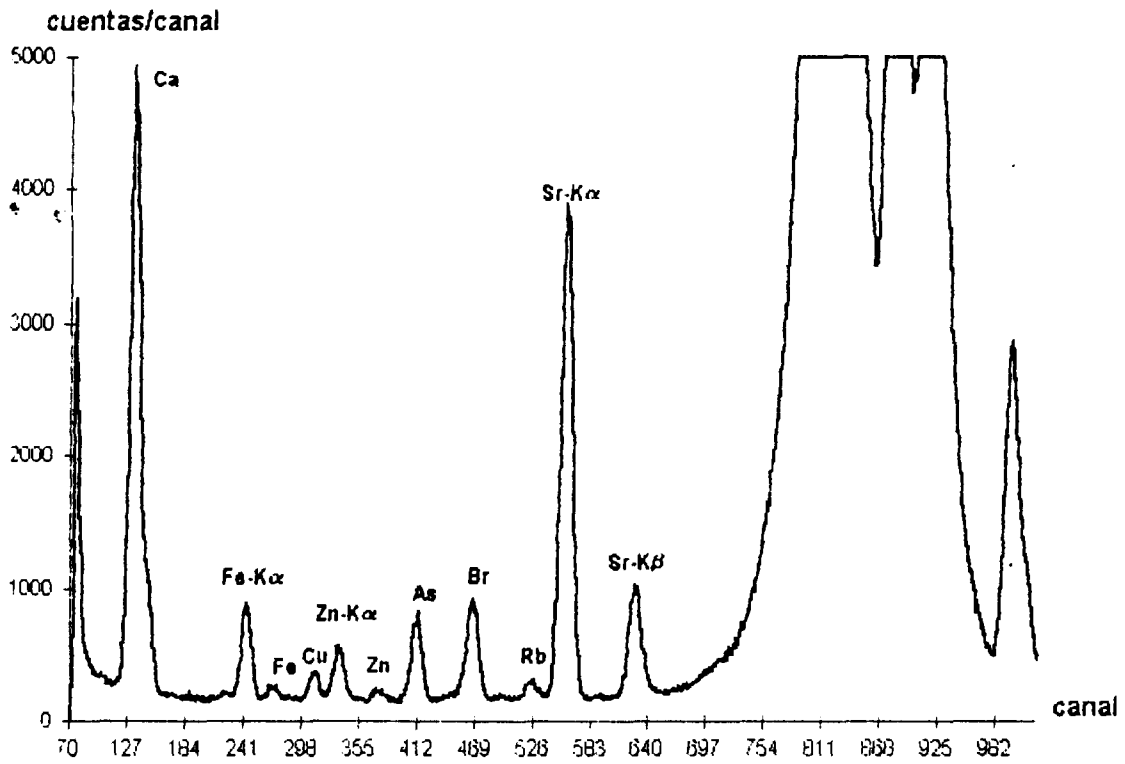
Clavícula VES XII E49/C50



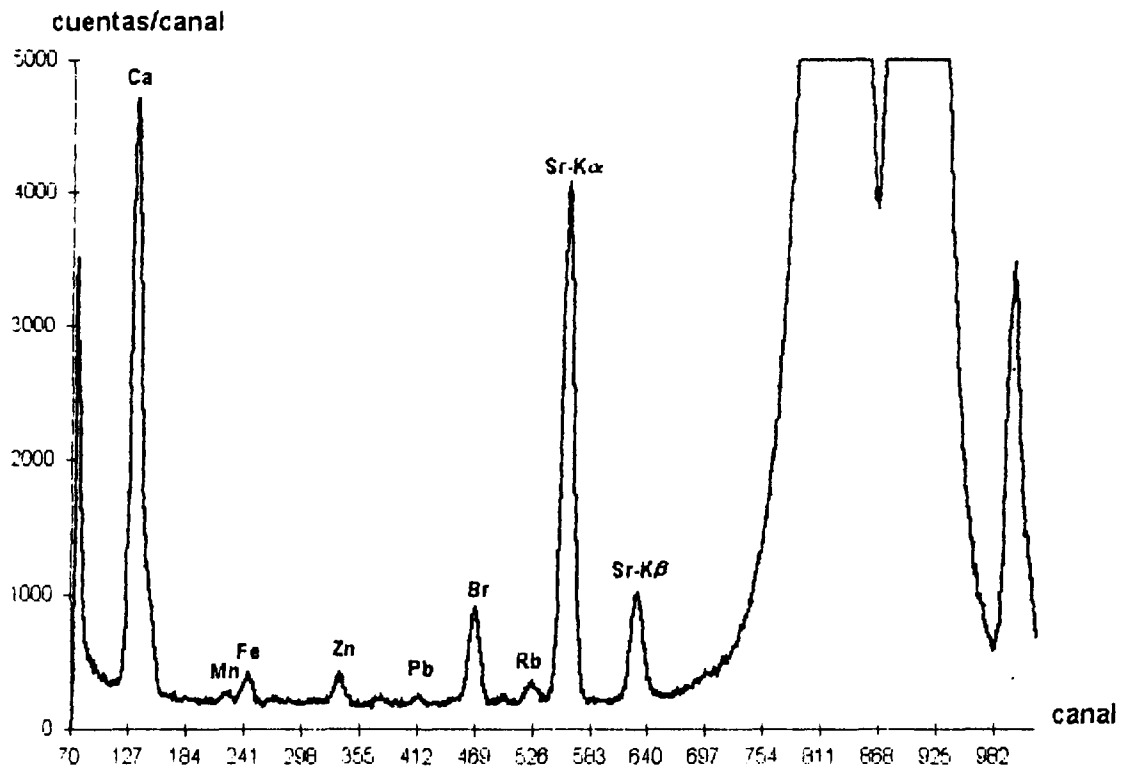
Clavícula C. F. VES XII E127/C131



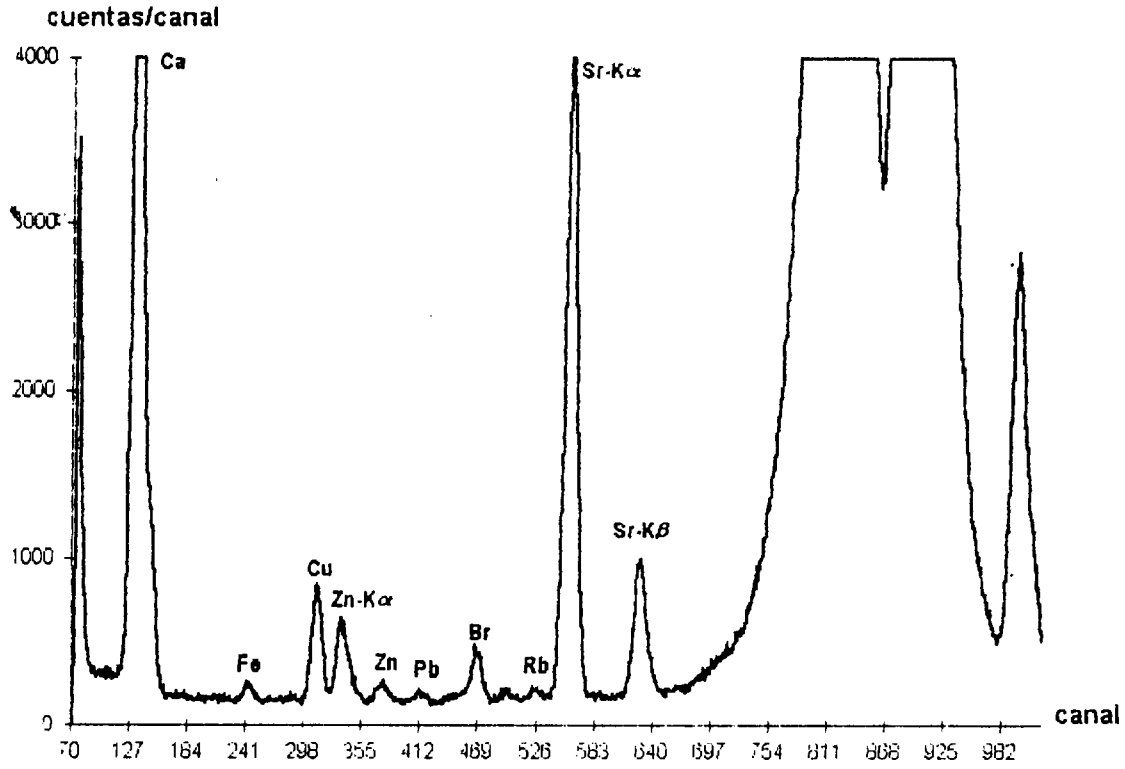
Clavícula VES XII E73/C75



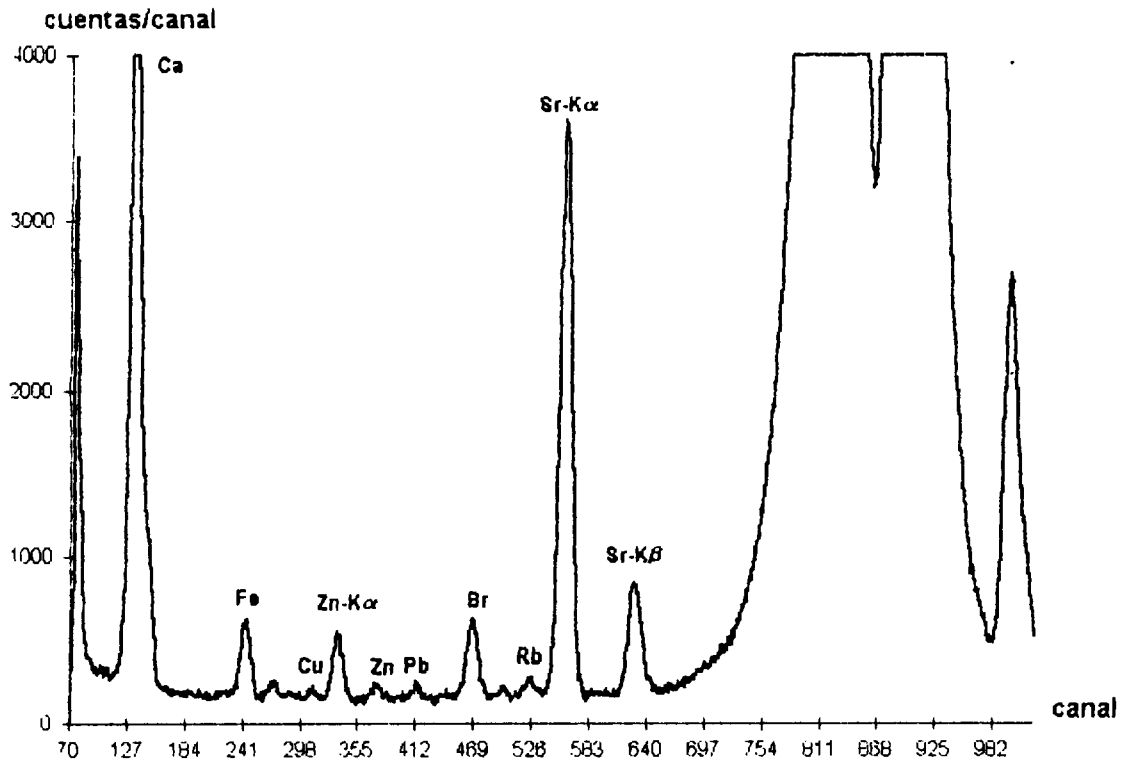
Clavícula VES XII E17/C17



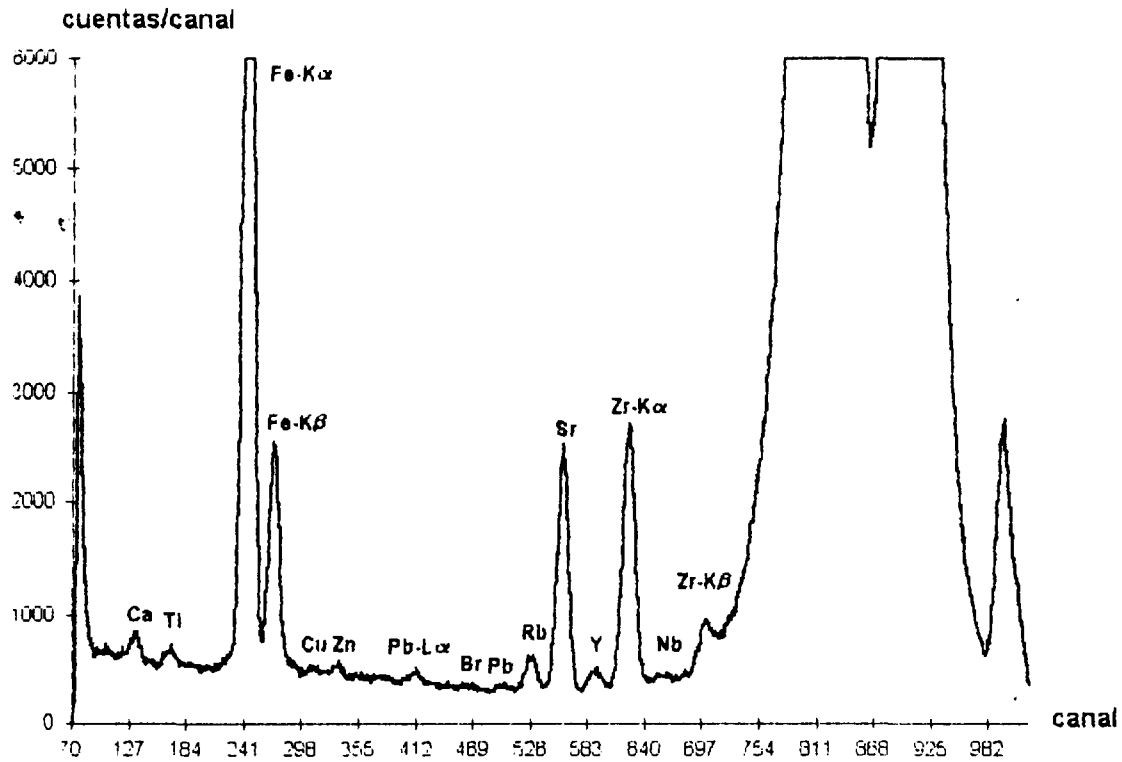
Clavícula VES XII E27/C28



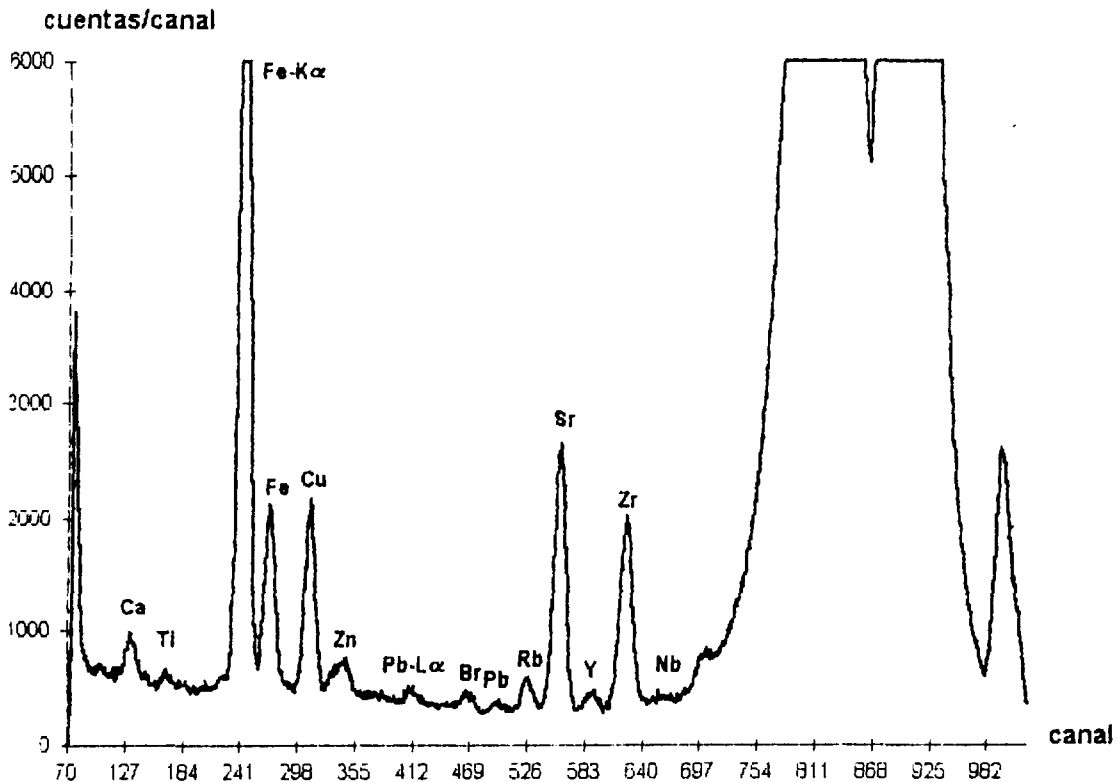
Clavícula VES XII E201/C209



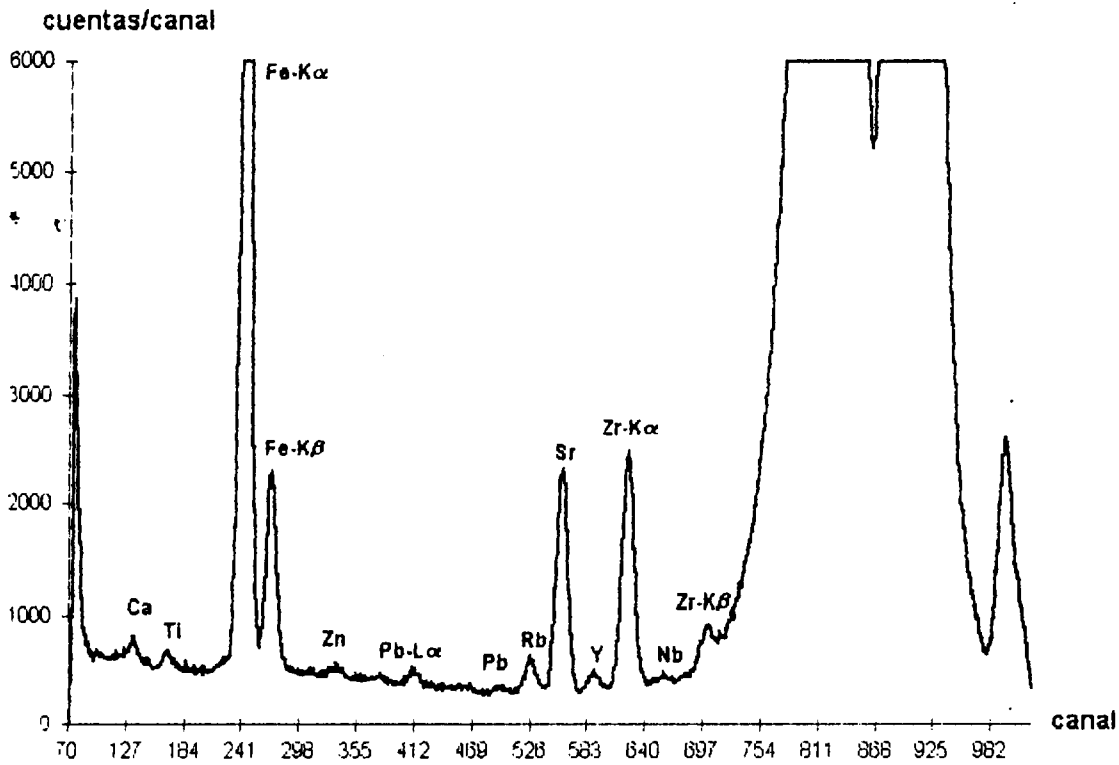
Sedimento VES XII E188/C196



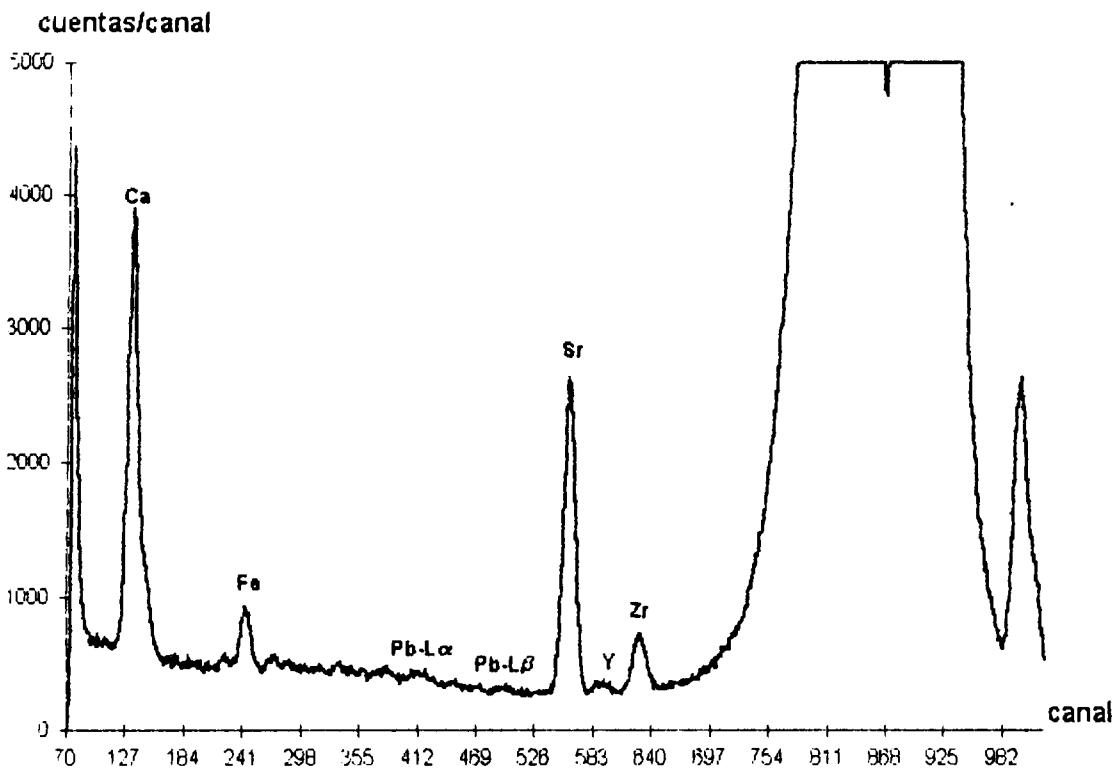
Sedimento VES XII E202/C210



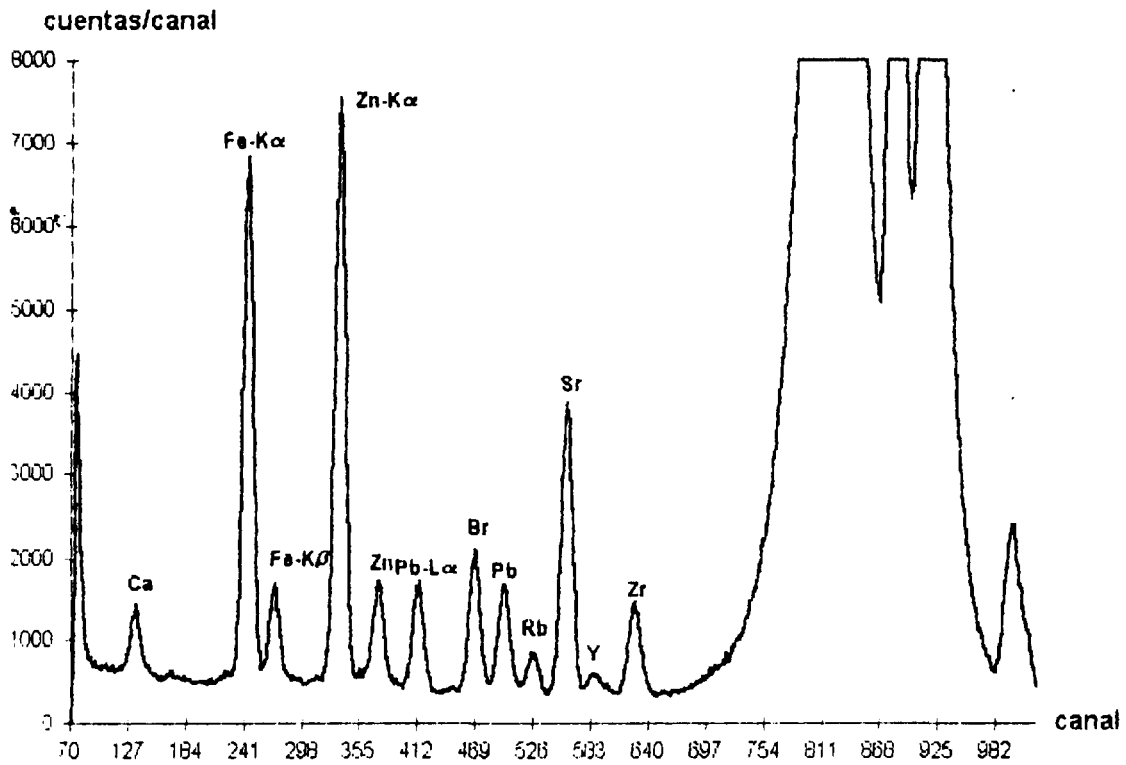
Sedimento VES XII E204/C212



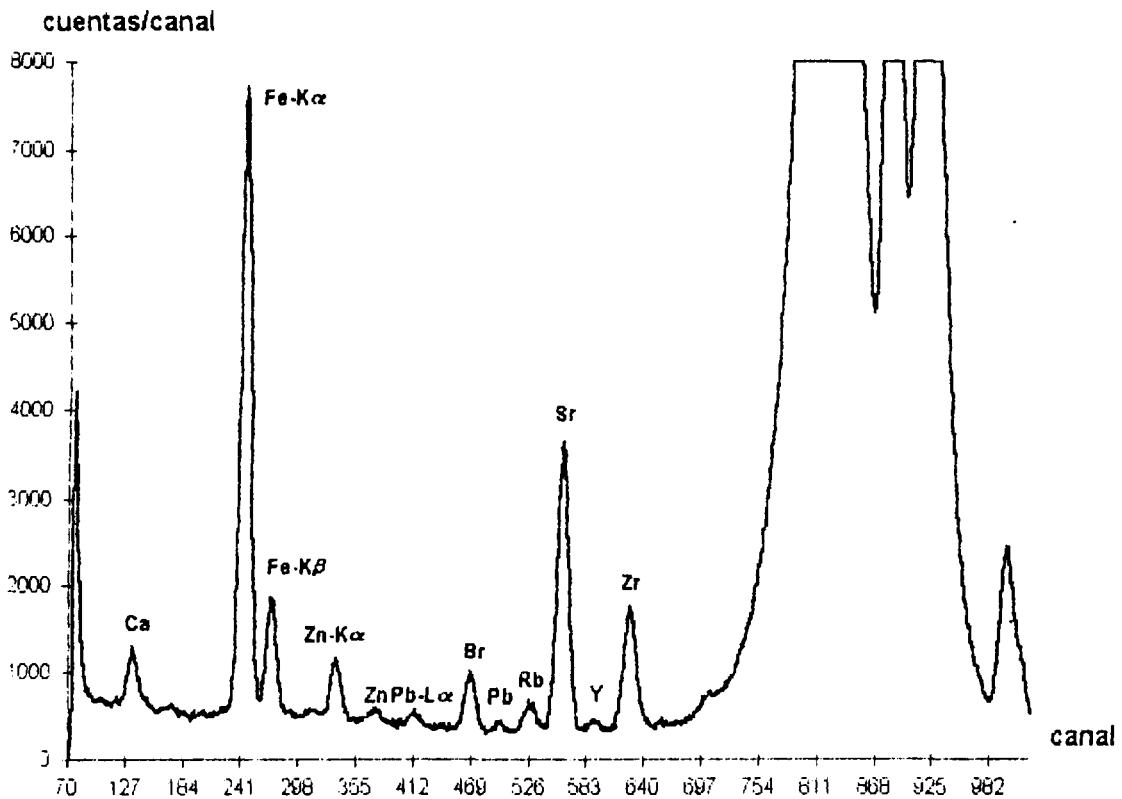
Sedimento VES XII E47/C48



Sedimento VES XII E67/C69



Sedimento VES XII E92/C95



4 ANALISIS CUANTITATIVO

4.1 SISTEMA INTEGRADO DE ANALISIS IAEA-AXIL-QXAS

- El sistema integrado de análisis IAEA-AXIL-QXAS es un software diseñado para el análisis de rayos X. Interpreta datos espectrales provenientes de cualquier multicanal previa conversión de formatos, analiza espectros mediante el ajuste de mínimos cuadrados no lineal, elabora los cálculos para el análisis cuantitativo, plotea e imprime dichos datos [31].

4.2 APLICACION DEL PROGRAMA IAEA-AXIL-QXAS

El software consiste en un programa principal llamado AXIL, y un número adicional de programas. De ellos, hemos elegido el Análisis Cuantitativo Usando Parámetros Fundamentales y el Análisis Cuantitativo Simple, por ser idóneos para nuestro estudio de restos óseos y sedimentos, respectivamente.

A continuación, las opciones del IAEA-AXIL-QXAS aplicadas.

4.2.1 FORMATO DE CONVERSION DE ESPECTROS

Esta opción convierte el espectro grabado en el multicanal (extensión .SPM) al formato del software IAEA-AXIL-QXAS (extensión .SPE).

Para llevar a cabo la conversión de los espectros ingresamos las siguientes condiciones y datos: diseño de la tarjeta multicanal, conversión continua de espectros, tamaño del espectro a 1024 canales con visualización completa.

Finalizada la conversión, procedemos al análisis de los espectros.

4.2.2 ANALISIS ESPECTRAL

En esta opción, el programa facilita el análisis de los espectros haciendo uso de la potente técnica de ajuste de mínimos cuadrados no lineal.

Haciendo uso del archivo de calibración (antes convertido), en el cual se registraron los picos de los cuatro elementos de 99,99 % de pureza, ingresamos a la opción de calibración y nos ubicamos en cada uno de los picos para ingresar el símbolo químico correspondiente, incluyendo el pico incoherente de la plata para ampliar el rango de calibración.

Finalizada la calibración, iniciamos el trabajo de ajuste de todos los espectros convertidos, previa marcación de los elementos presentes en cada espectro.

El ajuste de espectro de rayos X es realizado con funciones matemáticas que son definidas por los usuarios. Los resultados de cada ajuste son estimados por el número de parámetros que registra el espectro observado. El más importante de estos parámetros es el área neta de las líneas características de los rayos X; otros parámetros obtenidos son el área de fondo, desviación estándar y chi-cuadrado.

Los archivos obtenidos son almacenados según el formato del IAEA-AXIL-QXAS (extensión .ASR por defecto).

4.2.3 ANALISIS CUANTITATIVO USANDO PARAMETROS FUNDAMENTALES

Esta opción del programa IAEA-AXIL-QXAS elabora la cuantificación de los análisis de Fluorescencia de Rayos X en Energía Dispersiva basada en los Parámetros Fundamentales. Hace uso de las intensidades de pico netas de las líneas fluorescentes obtenidas en el análisis espectral. Comparado con otros programas existentes para análisis cuantitativos en Fluorescencia de Rayos X, este programa es aplicable a cualquier fuente de excitación de rayos X, y a cualquier tipo de muestra [31].

Este método viene adquiriendo gran popularidad en los últimos años. La corrección matemática para la autoabsorción y el efecto de acrecentamiento son tomados en cuenta en los cálculos, los cuales se basan en las relaciones fundamentales entre la intensidad de los rayos X y la concentración, en combinación con el datos del espectro excitado [31]. Para una fuente radiactiva de excitación directa, un algoritmo desarrollado por la División Nacional de Estándares es utilizado para el cálculo del espectro excitado. Mediante la medición de estándares se puede determinar la constante instrumental, que luego será utilizada para el análisis de muestras de concentración desconocida.

La constante instrumental puede utilizarse para calcular las sensibilidades elementales a ciertas condiciones experimentales dadas.

La constante instrumental es teóricamente igual para todos los elementos, pero en la práctica difiere de elemento a elemento debido a la inexactitud de los parámetros instrumentales especificados por el fabricante, el espectro primario calculado y los parámetros fundamentales.

Por ello se recomienda, de ser posible, hacer uso de una constante instrumental promedio para cada grupo de muestras a analizar, especialmente cuando los elementos a analizar son de Número Atómico bajo. La constante instrumental calculada es utilizada para la interpretación cuantitativa de muestras de concentración desconocida.

Las muestras utilizadas para la determinación de la constante instrumental promedio fueron en algunos casos láminas de elementos 99,99 % de pureza y en otros casos pastillas gruesas de compuestos (peso 1,0 g), preparadas en la prensa hidráulica con una presión de 10,0 toneladas.

Los estándares usados se encuentran en la Tabla 3.

Cada estándar fue irradiado por 200 segundos, obteniéndose los picos incoherente y coherente correspondientes a la Ag-109. Los valores experimentales de energía determinados del pico incoherente se encuentran en la Tabla 3. De los datos obtenidos se puede observar que la energía del pico incoherente es independiente del Número Atómico, con una desviación estándar de 0,12 % de conformidad con la teoría de dispersión Compton [14].

Tabla 3. Energía del pico incoherente para muestras de diferente composición

MUESTRA	$E_{inc} (KeV)$
$CaCO_3$	20,53
MnO_2	20,54
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	20,53
<i>Ni metálico</i>	20,52
<i>Cu metálico</i>	20,55
ZnO	20,55
As_2O_3	20,61
KBr	20,55
$RbCl$	20,54
$Sr(NO_3)_2$	20,54
$ZrCl_2 \cdot O$	20,54
$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	20,57
PROMEDIO	$20,552 \pm 0,024 (0,12 \%)$

El valor promedio es reemplazado en la ecuación siguiente, para así determinar el ángulo de incidencia:

$$\phi_{IA} = \arcsen \left[\frac{mc^2}{E_o * E_s} (E_o - E_s) - 1 \right]$$

donde :

mc^2 es igual a 511 KeV

E_o (energía del pico K_{α} de la Ag^{109}) es igual a 22,101

E_s es igual a 20,552 KeV

Por lo tanto, el valor del ángulo de incidencia es: $\phi_{IA} = 47,99$.

Este valor es necesario para la elaboración del archivo de parámetros fundamentales. El programa requiere de cierta información, como el grosor de la muestra (gruesa), el modo de excitación, la atmósfera, el tipo de colimador usado entre la fuente radiactiva y la muestra, el tipo de detector, el espesor de la ventana de Be y la capa de contacto de oro, entre otros.

El promedio de la constante instrumental se ingresa como cero (previo al cálculo de la constante), luego de realizados los cálculos por el programa, éste reportará la constante instrumental para cada estándar. Calculamos el promedio de todos estos valores, y completamos el archivo de parámetros fundamentales.

El valor promedio de la constante instrumental es 1,4208E+08.

Para el análisis de los restos óseos, llamamos al archivo de parámetros fundamentales (de extensión .FPC por defecto), marcamos los espectros de interés y el software se encarga de reportar los resultados de concentración (en ppm o en porcentaje en peso según sea el caso).

4.2.4 ANALISIS CUANTITATIVO SIMPLE

En esta opción, el programa IAEA-AXIL-QXAS está capacitado para obtener datos cuantitativos de muestras desconocidas analizadas por Fluorescencia de rayos X.

Están implementados tres tipos de procedimientos para el análisis. Los dos primeros denominados "Comparación directa del valor de las cuentas" y "Regresión del valor de las cuentas versus concentración"; están diseñados para realizar análisis cuantitativos provenientes de estándares y muestras problema de composición similar.

El análisis de las muestras de entorno (sedimentos), se llevó a cabo mediante el procedimiento "Regresión del valor de las cuentas versus concentración". Esta opción se subdivide en cuatro métodos de trabajo:

1. Radiación incoherente como estándar interno
2. Radiación coherente como estándar interno
3. Sin estándar interno
4. Elemento como estándar interno

En la opción Definir calibración y estándares, escogemos el primer método e ingresamos, uno a uno, los archivos de los estándares certificados con sus respectivos datos; repetimos la operación para los dos siguientes métodos, de modo que al finalizar este procedimiento contamos con tres archivos de calibración (extensión .CAL por defecto).

El programa requiere de datos como el tiempo de medición, el grosor de la muestra (al igual que el caso anterior se trata de muestras gruesas), la concentración de los elementos de los estándares (en ppm o porcentaje en peso según sea el caso). El programa asume una desviación estándar promedio del 5,0 %.

Una vez elaborados los archivos de calibración, se procede a la obtención de los resultados cuantitativos de los estándares; la opción Ejecución de la calibración del sistema de rayos X, realiza la regresión estimada para cada elemento y finalmente reporta los resultados para cada uno de los tres métodos. Debemos crear un archivo para almacenar todos los análisis reportados (extensión .ARP por defecto).

Una vez colectados los datos, procedemos a comparar los resultados obtenidos con los valores certificados de los estándares, y determinamos el factor de corrección para cada elemento. El método escogido para cada elemento dependerá de cuán próximo a 1,0 sea el valor del factor de corrección y de que el porcentaje de recuperación del elemento sea mayor de 95,0 %.

Para el análisis de las muestras de entorno (sedimentos), seleccionamos los archivos de extensión .ASR e ingresamos a la opción Análisis de muestras no conocidas; el programa se encarga de realizar los cálculos y reportar los resultados. Seleccionamos los resultados de cada uno de los elementos, de acuerdo al método de análisis más conveniente, y lo corregimos multiplicando dicho resultado por su factor de corrección respectivo.

VIII RESULTADOS

Los resultados obtenidos están agrupado de la siguiente manera:

- 1 Determinación del límite de detección
Aplicado específicamente al Ca, Sr y Zn.
- 2 Composición química de los restos óseos
Análisis multielemental aplicando el método Análisis Cuantitativo Usando Parámetros Fundamentales. El porcentaje de error promedio es menor a 5,0 %.
- 3 Composición química de los sedimentos
Análisis multielemental aplicando el método de Análisis Cuantitativo Simple. El porcentaje de error promedio es menor a 5,0 %.
- 4 Cálculos a partir de los resultados obtenidos
Relación (Sr/Ca)*1000 y relaciones logarítmicas aplicadas al Sr y Zn.
- 5 Control de Calidad Analítico

1 DETERMINACION DEL LIMITE DE DETECCION

Tabla 4. Límite de detección para el Calcio

Tiempo de contaje (s)	IAEA-SL-1 (ppm)	NIST-SRM-2704 (ppm)	IAEA-SOIL-7 (ppm)	NRCC-PACS-1 (ppm)
100	7124,87	2389,64	6888,45	8588,71
200	5306,82	2091,77	3518,83	6115,75
400	4233,16	1793,89	2648,80	3432,67
600	3465,54	1523,88	2292,63	2542,85
800	3072,36	1415,03	2065,32	2117,81
1000	2477,04	1359,41	1851,46	1908,58
1500	2164,51	1225,05	1735,49	1646,16
2000	1771,32	1130,95	1673,74	1417,28
2500	1572,64	1068,76	1518,72	1267,40
3000	1343,46	1029,10	1323,75	1202,07
3500	1250,44	1006,42	1199,05	1156,79
4000	1128,94	970,18	1104,24	1114,47
5000	1065,34	958,79	1052,77	1103,61
6000	1010,99	948,35	1005,60	981,29
7000	943,89	939,10	942,44	950,75
8000	910,60	911,73	908,17	914,65

Tabla 5. Límite de detección para el Estroncio

Tiempo de contaje (s)	IAEA-SL-1 (ppm)	NIST-SRM-2704 (ppm)	IAEA-SOIL-7 (ppm)	NRCC-PACS-1 (ppm)
100	15,99	13,41	16,47	13,51
200	10,28	10,43	12,33	10,44
400	7,10	7,55	8,79	6,91
600	5,65	6,10	6,83	5,69
800	4,94	5,40	6,28	5,00
1000	4,16	4,94	5,31	4,46
1500	3,89	4,03	4,46	3,54
2000	3,44	3,42	3,79	3,31
2500	3,08	3,06	3,43	2,99
3000	2,61	2,71	3,03	2,70
3500	2,39	2,49	2,69	2,52
4000	2,22	2,32	2,50	2,34
5000	2,03	2,04	2,27	2,11
6000	1,91	1,96	2,13	1,93
7000	1,82	1,85	2,01	1,81
8000	1,74	1,79	1,87	1,69

Tabla 6. Límite de detección para el Zinc

Tiempo de contaje (s)	IAEA-SL-1 (ppm)	NIST-SRM-2704 (ppm)	IAEA-SOIL-7 (ppm)	NRCC-PACS-1 (ppm)
100	40,13	85,86	85,97	68,88
200	40,91	65,64	76,69	55,61
400	34,98	44,93	54,98	36,32
600	30,37	36,45	43,50	29,47
800	27,07	30,23	37,05	25,03
1000	24,02	27,43	32,68	22,97
1500	20,23	21,57	25,31	18,93
2000	17,13	18,30	22,07	16,44
2500	15,41	16,20	19,64	14,86
3000	14,77	14,76	16,00	13,83
3500	12,90	13,41	14,71	12,61
4000	12,08	12,50	13,89	11,80
5000	11,34	11,63	12,45	10,73
6000	10,76	10,75	11,46	9,76
7000	9,78	9,80	10,72	9,41
8000	9,34	9,29	10,02	8,94

2 COMPOSICION QUIMICA DE LOS RESTOS OSEOS

Tabla 7. Composición de los restos óseos (claviculas)

Muestra #	Ca (%)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Ni (ppm)
1	20,79 ± 0,11	< 77,36	156,77 ± 12,28	30,47 ± 8,90
2	21,95 ± 0,11	< 77,36	231,16 ± 13,16	33,73 ± 9,29
3	17,91 ± 0,10	< 77,36	509,60 ± 13,11	< 27,67
4	27,88 ± 0,12	-	459,98 ± 16,46	38,95 ± 11,09
5	26,49 ± 0,11	-	333,51 ± 12,45	28,39 ± 8,56
6	26,32 ± 0,12	< 77,36	569,86 ± 15,99	35,57 ± 9,69
7	28,82 ± 0,12	138,58 ± 23,55	756,75 ± 17,63	< 27,67
8	30,14 ± 0,12	< 77,36	220,32 ± 14,25	47,58 ± 11,26
9	24,41 ± 0,11	< 77,36	644,97 ± 16,23	36,55 ± 9,48
10	18,49 ± 0,07	-	503,53 ± 9,42	-
11	27,34 ± 0,12	< 77,36	232,54 ± 13,32	< 27,67
12	28,05 ± 0,12	< 77,36	1402,62 ± 21,56	41,76 ± 10,98
13	23,47 ± 0,11	174,62 ± 27,35	1056,73 ± 17,51	< 27,67
14	20,59 ± 0,10	118,29 ± 26,04	131,34 ± 11,54	37,31 ± 8,59
15	28,60 ± 0,12	< 77,36	594,54 ± 17,12	< 27,67
16	23,12 ± 0,11	< 77,36	1958,32 ± 22,08	39,40 ± 10,12
17	26,37 ± 0,12	-	327,36 ± 14,86	43,44 ± 10,26
18	26,44 ± 0,12	< 77,36	823,29 ± 16,95	-
19	25,51 ± 0,12	229,69 ± 32,50	616,97 ± 16,59	45,84 ± 10,63
20	30,22 ± 0,12	-	179,10 ± 13,04	< 27,67
21	24,43 ± 0,11	< 77,36	454,18 ± 14,66	34,58 ± 9,15
22	25,80 ± 0,12	147,05 ± 22,20	968,46 ± 18,38	30,62 ± 9,62
23	24,25 ± 0,11	< 77,36	506,49 ± 15,18	< 27,67
24	27,94 ± 0,12	< 77,36	315,46 ± 13,82	< 27,67
25	27,17 ± 0,12	< 77,36	760,27 ± 17,11	< 27,67
26	20,34 ± 0,11	< 77,36	400,35 ± 13,88	< 27,67
27	17,69 ± 0,10	< 77,36	525,66 ± 13,24	< 27,67
28	25,27 ± 0,11	< 77,36	424,64 ± 14,77	< 27,67
29	28,91 ± 0,12	< 77,36	342,07 ± 15,29	27,79 ± 7,50

Tabla 7. (Continuación)

Muestra #	Cu (ppm)	Zn (ppm)	As (ppm)	Br (ppm)
1	< 18,09	134,55 ± 5,22	-	123,33 ± 1,68
2	< 18,09	112,34 ± 5,23	-	132,86 ± 1,76
3	19,94 ± 5,10	140,80 ± 4,54	-	98,84 ± 1,42
4	< 18,09	202,82 ± 6,60	-	133,30 ± 1,95
5	< 18,09	325,28 ± 6,49	-	88,70 ± 1,55
6	-	237,88 ± 6,35	-	139,45 ± 1,88
7	< 18,09	310,20 ± 7,08	-	153,07 ± 2,02
8	< 18,09	245,90 ± 6,99	-	128,71 ± 1,97
9	29,77 ± 6,71	136,48 ± 5,53	-	115,46 ± 1,73
10	1134,13 ± 6,84	151,73 ± 3,55	-	122,23 ± 1,08
11	34,66 ± 6,79	214,21 ± 6,19	-	138,63 ± 1,89
12	-	274,66 ± 7,05	-	138,73 ± 1,97
13	270,89 ± 8,50	354,25 ± 6,87	224,37 ± 3,62	151,52 ± 1,94
14	< 18,09	139,85 ± 5,08	-	85,89 ± 1,47
15	83,75 ± 8,07	221,51 ± 6,70	-	143,83 ± 2,00
16	< 18,09	146,24 ± 5,84	-	141,53 ± 1,89
17	< 18,09	234,27 ± 6,48	-	124,42 ± 1,85
18	343,12 ± 9,13	160,11 ± 5,75	-	102,99 ± 1,69
19	37,85 ± 7,52	371,53 ± 7,40	-	131,66 ± 1,91
20	812,09 ± 9,21	486,97 ± 8,15	-	69,35 ± 1,57
21	< 18,09	295,98 ± 6,49	-	110,93 ± 1,69
22	-	227,04 ± 6,33	-	135,22 ± 1,86
23	< 18,09	152,29 ± 5,52	-	113,90 ± 1,69
24	< 18,09	200,15 ± 6,66	-	119,92 ± 1,92
25	42,35 ± 7,37	195,14 ± 6,29	-	99,34 ± 1,73
26	< 18,09	135,48 ± 5,13	-	137,78 ± 1,73
27	< 18,09	167,04 ± 5,31	-	105,58 ± 1,53
28	117,68 ± 7,53	188,81 ± 5,97	-	112,29 ± 1,73
29	24,79 ± 7,50	279,76 ± 7,07	-	154,11 ± 2,06

Tabla 7. (Continuación)

Muestra #	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Zr (ppm)	Pb (ppm)
1	3,99 ± 0,67	376,59 ± 1,68	6,38 ± 0,54	16,16 ± 1,67
2	4,56 ± 0,70	435,05 ± 1,82	8,66 ± 0,58	20,07 ± 1,77
3	2,39 ± 0,55	267,35 ± 1,37	5,89 ± 0,44	33,54 ± 1,57
4	4,14 ± 0,81	488,37 ± 2,08	9,36 ± 0,67	29,29 ± 2,08
5	3,96 ± 0,65	360,88 ± 1,74	7,40 ± 0,56	15,16 ± 1,61
6	6,55 ± 0,77	408,35 ± 1,88	17,49 ± 0,65	36,00 ± 1,90
7	5,86 ± 0,80	500,52 ± 2,11	8,73 ± 0,67	18,44 ± 1,89
8	6,24 ± 0,83	569,91 ± 2,28	10,00 ± 0,72	24,56 ± 1,94
9	3,60 ± 0,71	384,68 ± 1,78	6,46 ± 0,57	19,84 ± 1,78
10	4,69 ± 0,42	386,55 ± 1,17	6,66 ± 0,35	8,15 ± 0,92
11	4,29 ± 0,73	394,14 ± 1,86	8,07 ± 0,60	22,56 ± 1,81
12	4,44 ± 0,82	479,20 ± 2,09	14,44 ± 0,70	27,08 ± 1,98
13	4,24 ± 0,72	375,54 ± 1,76	15,16 ± 0,60	13,25 ± 2,19
14	< 1,79	271,32 ± 1,45	5,73 ± 0,47	13,49 ± 1,58
15	4,89 ± 0,81	476,72 ± 2,07	10,41 ± 0,67	19,53 ± 1,67
16	5,42 ± 0,77	414,84 ± 1,86	26,48 ± 0,68	14,62 ± 1,84
17	4,30 ± 0,75	423,22 ± 1,92	8,56 ± 0,62	34,74 ± 1,99
18	4,62 ± 0,70	412,13 ± 1,88	7,26 ± 0,59	14,41 ± 1,68
19	3,76 ± 0,78	385,63 ± 1,84	7,44 ± 0,60	22,75 ± 1,97
20	2,41 ± 0,70	458,52 ± 2,06	10,40 ± 0,66	32,63 ± 1,79
21	3,11 ± 0,68	343,79 ± 1,70	6,65 ± 0,55	18,56 ± 1,71
22	5,01 ± 0,75	439,90 ± 1,95	23,12 ± 0,69	16,69 ± 1,48
23	7,67 ± 0,68	394,25 ± 1,81	6,64 ± 0,57	19,08 ± 1,64
24	4,18 ± 0,81	514,20 ± 2,15	9,76 ± 0,69	18,45 ± 2,06
25	4,24 ± 0,74	406,66 ± 1,91	10,88 ± 0,64	16,94 ± 1,88
26	4,25 ± 0,67	380,27 ± 1,70	7,37 ± 0,54	19,32 ± 1,56
27	3,12 ± 0,63	362,17 ± 1,62	7,39 ± 0,52	22,80 ± 1,49
28	3,52 ± 0,70	370,85 ± 1,79	9,45 ± 0,59	19,65 ± 1,78
29	3,25 ± 0,80	460,60 ± 2,06	8,85 ± 0,66	34,29 ± 2,04

Tabla 7. (Continuación)

Muestra #	Porcentaje total de elementos fluorescentes (%)
1	20,90
2	22,08
3	18,08
4	28,05
5	26,66
6	26,54
7	29,09
8	30,28
9	24,63
10	18,81
11	27,48
12	28,44
13	23,94
14	20,68
15	28,03
16	23,89
17	26,53
18	26,71
19	25,82
20	30,46
21	24,61
22	26,10
23	24,42
24	28,05
25	27,45
26	20,50
27	17,79
28	25,44
29	29,08

3 COMPOSICION QUIMICA DE LOS SEDIMENTOS

Tabla 8. Composición de las muestras del entorno (sedimentos)

Muestra #	K (%)	Ca (%)	Sc (ppm)	Ti (ppm)
1	1,32 ± 0,01	2,36 ± 0,02	-	3578,16 ± 58,62
2	1,53 ± 0,01	2,02 ± 0,01	-	4412,34 ± 65,09
3	-	1,86 ± 0,01	-	4318,15 ± 64,39
4	< 1,20	4,90 ± 0,02	-	2776,13 ± 51,63
5	-	2,41 ± 0,02	-	3672,92 ± 59,39
6	1,21 ± 0,01	18,34 ± 0,04	107,92 ± 10,18	1986,38 ± 43,68
7	-	14,06 ± 0,04	< 39,83	< 988,00
8	-	26,80 ± 0,05	87,34 ± 9,15	-
9	1,44 ± 0,01	6,36 ± 0,02	-	2554,08 ± 49,53
10	1,47 ± 0,01	4,56 ± 0,02	-	3503,80 ± 58,01
11	< 1,20	35,38 ± 0,06	148,23 ± 11,93	-
12	-	34,20 ± 0,06	120,18 ± 10,76	-

Tabla 8. (Continuación)

Muestra #	Cr (ppm)	Mn (ppm)	Fe (%)	Co (ppm)
1	< 88,97	422,24 ± 20,14	2,77 ± 0,02	11,85 ± 3,37
2	-	477,57 ± 21,41	3,05 ± 0,02	13,14 ± 3,55
3	-	485,45 ± 21,59	3,19 ± 0,02	14,02 ± 3,66
4	-	455,47 ± 20,91	2,53 ± 0,02	10,93 ± 3,24
5	-	560,52 ± 23,21	3,20 ± 0,02	13,79 ± 3,63
6	-	281,52 ± 16,44	1,29 ± 0,01	5,95 ± 2,32
7	-	255,50 ± 15,66	1,14 ± 0,01	4,95 ± 2,19
8	-	187,29 ± 13,42	0,39 ± 0,01	< 2,29
9	-	500,11 ± 21,91	2,42 ± 0,02	10,92 ± 3,23
10	-	348,07 ± 18,29	2,49 ± 0,02	11,92 ± 3,38
11	< 88,97	181,38 ± 13,20	0,28 ± 0,01	< 2,29
12	-	163,54 ± 12,53	0,27 ± 0,01	-

Tabla 8. (Continuación)

Muestra #	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Ga (ppm)
1	-	1203,74 ± 34,01	293,34 ± 16,79	37,49 ± 6,00
2	-	27,99 ± 5,18	91,97 ± 9,40	< 32,35
3	-	27,74 ± 5,16	84,02 ± 8,99	33,46 ± 5,66
4	-	20,16 ± 4,40	3402,39 ± 57,16	70,72 ± 8,24
5	-	30,34 ± 5,40	105,02 ± 10,04	40,19 ± 6,21
6	< 27,67	76,78 ± 8,58	383,55 ± 19,19	35,51 ± 9,41
7	< 27,67	5,30 ± 2,25	185,20 ± 13,34	< 32,35
8	< 27,67	-	17,17 ± 4,06	-
9	-	25,59 ± 4,96	285,37 ± 16,55	< 32,35
10	-	41,11 ± 6,28	100,28 ± 9,81	32,61 ± 5,59
11	30,96 ± 5,53	-	41,78 ± 6,33	< 32,35
12	27,69 ± 5,15	-	38,75 ± 6,10	-

Tabla 8. (Continuación)

Muestra #	As (ppm)	Br (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)
1	43,20 ± 6,44	16,14 ± 3,94	63,93 ± 7,84	389,56 ± 19,34
2	53,47 ± 7,16	-	64,94 ± 7,90	363,55 ± 18,69
3	47,75 ± 6,77	-	67,93 ± 8,08	373,29 ± 18,93
4	46,98 ± 6,71	283,68 ± 16,50	61,09 ± 7,66	471,06 ± 21,27
5	50,84 ± 6,99	< 5,26	71,54 ± 8,29	336,52 ± 17,97
6	25,73 ± 4,97	103,61 ± 9,98	49,78 ± 6,92	674,28 ± 25,45
7	55,25 ± 7,28	38,30 ± 6,07	16,37 ± 3,97	1266,74 ± 34,88
8	38,87 ± 6,10	-	4,67 ± 2,12	750,30 ± 26,84
9	51,53 ± 7,04	147,26 ± 11,90	66,90 ± 8,02	584,20 ± 23,69
10	50,70 ± 6,98	46,25 ± 6,66	60,78 ± 7,64	571,02 ± 23,42
11	44,07 ± 6,51	-	< 1,79	1306,67 ± 35,43
12	30,02 ± 5,37	-	-	452,05 ± 20,83

Tabla 8. (Continuación)

Muestra #	Y (ppm)	Zr (ppm)	Nb (ppm)	Mo (ppm)
1	45,47 ± 6,60	261,00 ± 15,84	9,59 ± 3,04	< 3,13
2	38,39 ± 6,08	283,24 ± 16,55	8,65 ± 2,88	< 3,13
3	43,60 ± 6,47	324,37 ± 17,65	10,16 ± 3,13	< 3,13
4	27,82 ± 5,16	201,67 ± 13,92	10,67 ± 3,20	< 3,13
5	45,26 ± 6,60	266,40 ± 15,99	10,34 ± 3,16	< 3,13
6	26,16 ± 5,01	97,84 ± 9,69	3,99 ± 1,95	-
7	41,63 ± 6,32	86,71 ± 9,12	-	-
8	19,13 ± 4,28	40,78 ± 6,26	-	< 3,13
9	23,02 ± 4,70	169,22 ± 12,75	3,61 ± 1,86	-
10	38,41 ± 6,08	237,79 ± 15,11	7,81 ± 2,74	< 3,13
11	56,81 ± 7,39	53,74 ± 7,18	-	< 3,13
12	18,14 ± 4,17	28,17 ± 5,20	-	< 3,13

Tabla 8. (Continuación)

Muestra #	Sn (ppm)	Sb (ppm)	Cs (ppm)	Ba (ppm)
1	62,16 ± 7,72	< 28,35	-	< 304,718
2	49,82 ± 6,92	-	-	-
3	50,96 ± 6,99	-	-	-
4	68,86 ± 8,13	-	-	-
5	36,83 ± 5,95	-	-	-
6	83,52 ± 8,96	37,48 ± 5,99	-	-
7	66,66 ± 7,99	28,43 ± 5,11	-	-
8	< 47,54	< 28,35	-	-
9	88,61 ± 9,22	< 28,35	< 9,90	-
10	52,24 ± 7,08	< 28,35	-	-
11	144,69 ± 11,79	< 28,35	< 9,90	-
12	93,67 ± 9,49	69,32 ± 8,16	-	-

Tabla 8. (Continuación)

Muestra #	La (ppm)	Ce (ppm)	Dy (ppm)	Hg (ppm)
1	< 26,25	< 85,25	4,65 ± 2,12	-
2	26,88 ± 5,08	< 85,25	4,80 ± 2,15	-
3	-	87,13 ± 9,14	5,26 ± 2,24	-
4	< 26,25	< 85,25	4,16 ± 1,99	< 0,12
5	30,11 ± 5,38	95,50 ± 9,57	5,45 ± 2,28	< 0,12
6	< 26,25	< 85,25	2,88 ± 1,67	-
7	< 26,25	-	2,50 ± 1,55	-
8	-	-	1,58 ± 1,23	0,13 ± 0,01
9	< 26,25	-	4,27 ± 2,03	-
10	27,31 ± 5,12	< 85,25	4,66 ± 2,12	< 0,12
11	-	-	< 1,56	-
12	-	-	-	-

Tabla 8. (Continuación)

Muestra #	Pb (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)
1	9,29 ± 2,99	< 7,12	< 4,16
2	7,31 ± 2,65	< 7,12	< 4,16
3	7,10 ± 2,61	8,36 ± 2,83	4,50 ± 2,14
4	381,66 ± 19,15	< 7,12	< 4,16
5	12,58 ± 3,48	< 7,12	< 4,16
6	24,99 ± 4,89	< 7,12	4,57 ± 2,10
7	-	-	5,00 ± 2,20
8	-	-	4,27 ± 2,03
9	32,45 ± 5,59	-	< 4,16
10	3,12 ± 1,73	< 7,12	< 4,16
11	-	-	5,65 ± 2,33
12	-	-	< 4,16

4 CALCULOS A PARTIR DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Tabla 9. Relación $(Sr/Ca)*1000$ y relaciones logarítmicas aplicadas al Estroncio y Zinc

Muestra			
#	$(Sr / Ca) * 1000$	log Sr	log Zn
1	1,81	2,58	2,13
2	1,98	2,64	2,05
3	1,49	2,43	2,15
4	1,75	2,69	2,31
5	1,36	2,56	2,51
6	1,55	2,61	2,38
7	1,74	2,70	2,49
8	0,89	2,76	2,39
9	1,58	2,58	2,13
10	2,09	2,59	2,16
11	1,44	2,60	2,33
12	1,71	2,68	2,44
13	1,60	2,57	2,55
14	1,32	2,43	2,14
15	1,67	2,68	2,34
16	1,79	2,62	2,16
17	1,60	2,63	2,37
18	1,56	2,62	2,20
19	1,51	2,59	2,57
20	1,52	2,66	2,69
21	1,41	2,54	2,47
22	1,71	2,64	2,36
23	1,62	2,60	2,18
24	1,84	2,71	2,30
25	1,50	2,61	2,29
26	1,87	2,58	2,13
27	2,05	2,56	2,22
28	1,47	2,57	2,28
29	1,59	2,66	2,45

5 CONTROL DE CALIDAD ANALITICO

A fin de controlar y supervisar las técnicas nucleares de análisis de control de calidad del Instituto Peruano de Energía Nuclear (I.P.E.N.), se analizó una muestra de sedimento proporcionada por la Agencia Internacional de Energía Atómica (I.A.E.A.) mediante las técnicas de Análisis por Activación Neutrónica y Fluorescencia de Rayos X en Energía Dispersiva. La Agencia Internacional de Energía Atómica proporcionó todas las facilidades para desarrollar el análisis por intercomparación analítica en diferentes Laboratorios y así establecer los valores de concentración certificados de dicho sedimento.

La muestra consistió en una arcilla rojiza, la cual fue recolectada en New Ohio (Estados Unidos) y codificada como New Ohio Red Clay, Smithsonian Institute Raw. El método de análisis aplicado a esta arcilla roja por Fluorescencia de Rayos X en Energía Dispersiva, fue idéntico al aplicado a las muestras de entorno (sedimentos) analizadas en el presente trabajo. Se prepararon pastillas de la muestra por sextuplicado y se irradiaron durante 4000 segundos.

Tres diferentes Laboratorios de Análisis por Activación Neutrónica (ubicados en Estados Unidos, Brasil y Perú) obtuvieron resultados muy cercanos entre sí. En la Tabla 10. podemos observar dichos resultados, así como los resultados del Análisis por Fluorescencia de Rayos X en Energía Dispersiva.

Los resultados obtenidos por la técnica de Análisis Fluorescencia de Rayos X en Energía Dispersiva son muy cercanos a los obtenidos por los tres Laboratorios mediante la técnica de Análisis por Activación Neutrónica, lo cual certifica la validez de la técnica de análisis aplicada a las muestras de entorno (sedimentos) en el presente trabajo.

Tabla 10. Intercomparación Analítica en muestra de sedimento Red Clay New Ohio

Elemento (unidad de concentración)	Certificado Ohio U. S. A.	Activación Neutrónica Brasil	Activación Neutrónica Perú	Fluorescencia de rayos X Perú
* Na (%)	0,144 ± 0,003	0,146 (0,143)	0,144	-----
K (%)	-----	-----	-----	4,01 ± 0,02
Sc (ppm)	17,8 ± 0,3	18 (19)	17,3 ± 0,9	-----
Ti (ppm)	-----	8065 (6900)	6220 ± 220	7678,2 ± 86
V (ppm)	-----	210 (197)	203 ± 15	-----
Cr (ppm)	90,1 ± 2,8	70 (95)	81 ± 3	< 88,79
Mn (ppm)	-----	230 (240)	253 ± 5	261,8 ± 15,8
Fe (%)	5,16 ± 0,09	5,6 (5,2)	4,9 ± 0,2	5,05 ± 0,02
Co (ppm)	20,6 ± 0,6	21 (23)	21,8 ± 1,4	19,6 ± 4,3
Ni (ppm)	-----	120	-----	-----
Cu (ppm)	-----	-----	-----	27 ± 5
Zn (ppm)	106 ± 4	86	92 ± 8	109,8 ± 10
Ga (ppm)	-----	28	16,7 ± 0,9	27,7 ± 5,1
As (ppm)	14,1 ± 0,6	14	14,6 ± 1,3	16,5 ± 3,9
Rb (ppm)	200 ± 13	180	162 ± 8	190 ± 13,5
Sr (ppm)	-----	57	-----	69,4 ± 8,1
Y (ppm)	-----	-----	-----	112,7 ± 10,4
Zr (ppm)	-----	-----	-----	305,3 ± 17,1
Nb (ppm)	-----	-----	-----	24,8 ± 4,8
Mo (ppm)	35	-----	-----	-----
Sb (ppm)	1,48 ± 0,12	-----	1,21 ± 0,05	-----
Cs (ppm)	10,1 ± 0,3	9 (9)	10,3	-----
Ba (ppm)	689 ± 56	-----	610	-----
La (ppm)	54,5 ± 1	47 (48)	46,2 ± 0,7	-----
Ce (ppm)	106 ± 2	110 (106)	117 ± 4	109,5 ± 10
Nd (ppm)	43,7 ± 7	-----	55,6	-----
Sm (ppm)	8,87 ± 0,23	8,5 (9)	9,8 ± 0,46	-----
Eu (ppm)	1,46 ± 0,04	4 (2)	1,7 ± 0,05	-----
Dy (ppm)	-----	7	-----	7,5 ± 2,6
Pb (ppm)	-----	25	-----	9,9 ± 3
Th (ppm)	15,3 ± 0,4	18	15,0 ± 0,6	13,8 ± 3,6
U (ppm)	2,5 ± 0,5	2,5	2,88 ± 0,02	< 4,16

IX DISCUSION DE RESULTADOS

Previo al inicio del tratamiento de los resultados obtenidos, se determinó el límite de detección del Ca, Sr y Zn en estándares certificados de la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA). Este análisis es importante, debido a que proporciona, además del límite de detección de los elementos de interés, el tiempo de conteo confiable para los elementos en estudio. Los tiempos elegidos se escogieron de modo que permitieran visualizar la influencia de este parámetro en la aparición de los picos característicos y el cálculo del límite de detección de los elementos traza en los estándares.

En los gráficos observamos que a partir de los 3000 segundos, el límite de detección de los elementos se hace casi constante. Por lo tanto, los tiempos de conteo mayores a esta unidad son confiables para el estudio de Ca, Sr y Zn.

LIMITE DE DETECCION DEL CALCIO

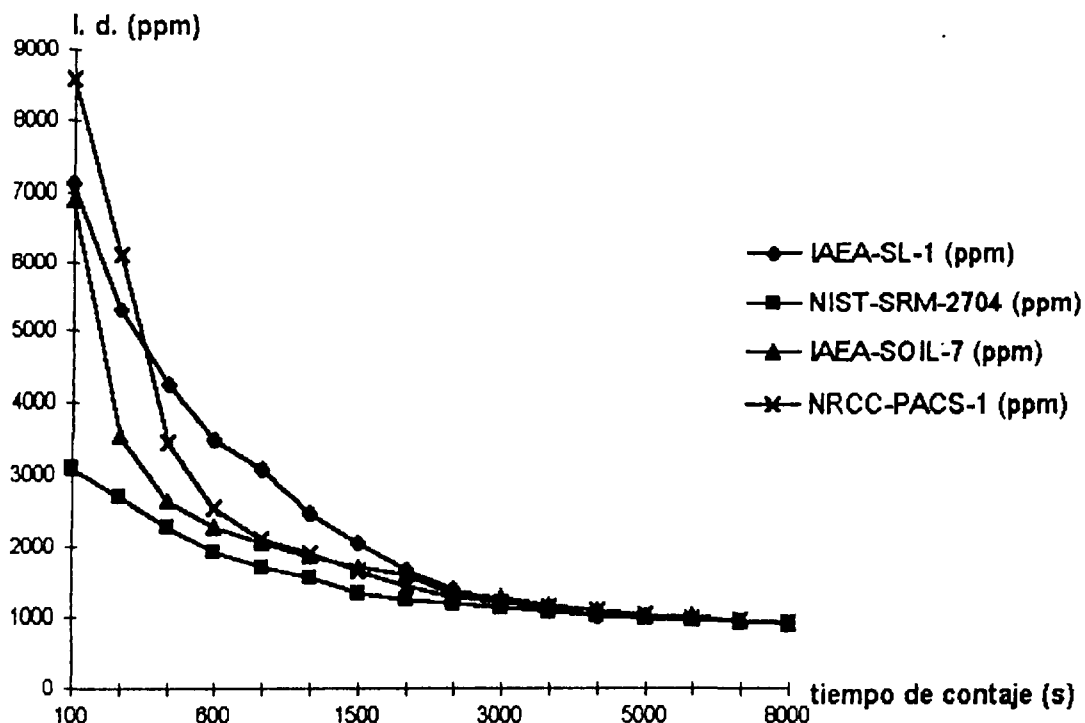


Gráfico 1. Límite de detección para el Calcio

LIMITE DE DETECCION DEL ESTRONCIO

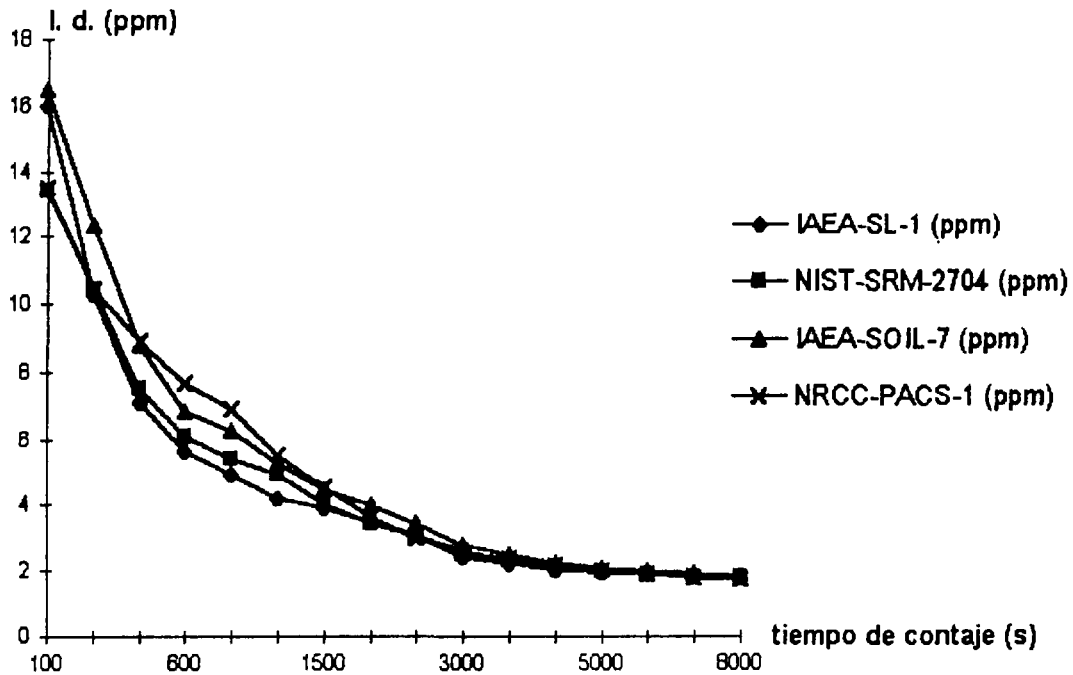


Gráfico 2. Límite de detección para el Estroncio

LIMITE DE DETECCION DEL ZINC

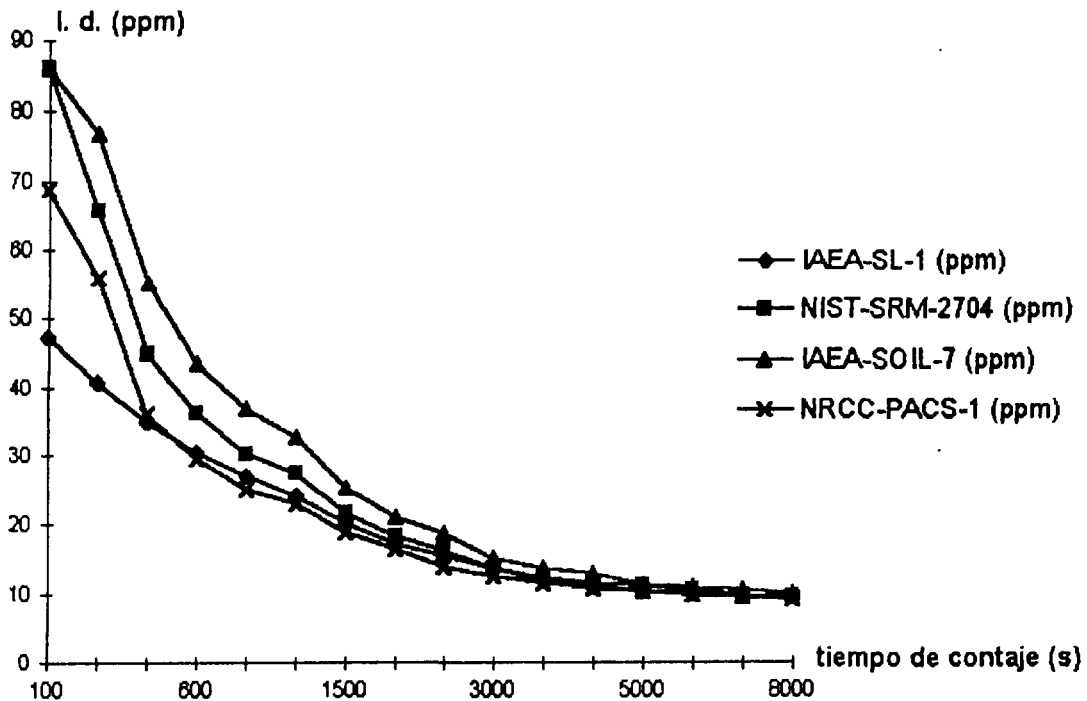


Gráfico 3. Límite de detección para el Zinc

El primer paso, en el tratamiento de los resultados obtenidos, fue la determinación de los resultados de la relación $(Sr/Ca) \cdot 1000$ y Sr en función de la cantidad de Zn presente en los restos óseos. Esta determinación se realiza a fin de asegurar que los restos óseos analizados provienen de una población de un área de estudio en particular. En el Gráfico No. 4, se observa el comportamiento de los resultados.

- La relación $(Sr/Ca) \cdot 1000$ permite la comparación de resultados normalizando los valores por la concentración de Ca presente en la muestra [3]. Los resultados referentes a la relación $(Sr/Ca) \cdot 1000$ para los restos óseos, presentan un valor promedio (\bar{X}) igual a 1,66 y una dispersión (D. S.) igual a 0,39. Su coeficiente de variación (C. V.) es igual a 23,49 %, el cual es muy cercano al reportado por Bracco et. al. (22,50 %) para la reconstrucción de dietas para el "periodo tardío" del sector sur de la cuenca de la laguna de Merín, en Uruguay [3]. Ambos presentan un valor cercano al reportado por Tanaka et. al (1981) para una población proveniente de un área de estudio en particular (C. V. = 19,10 %).

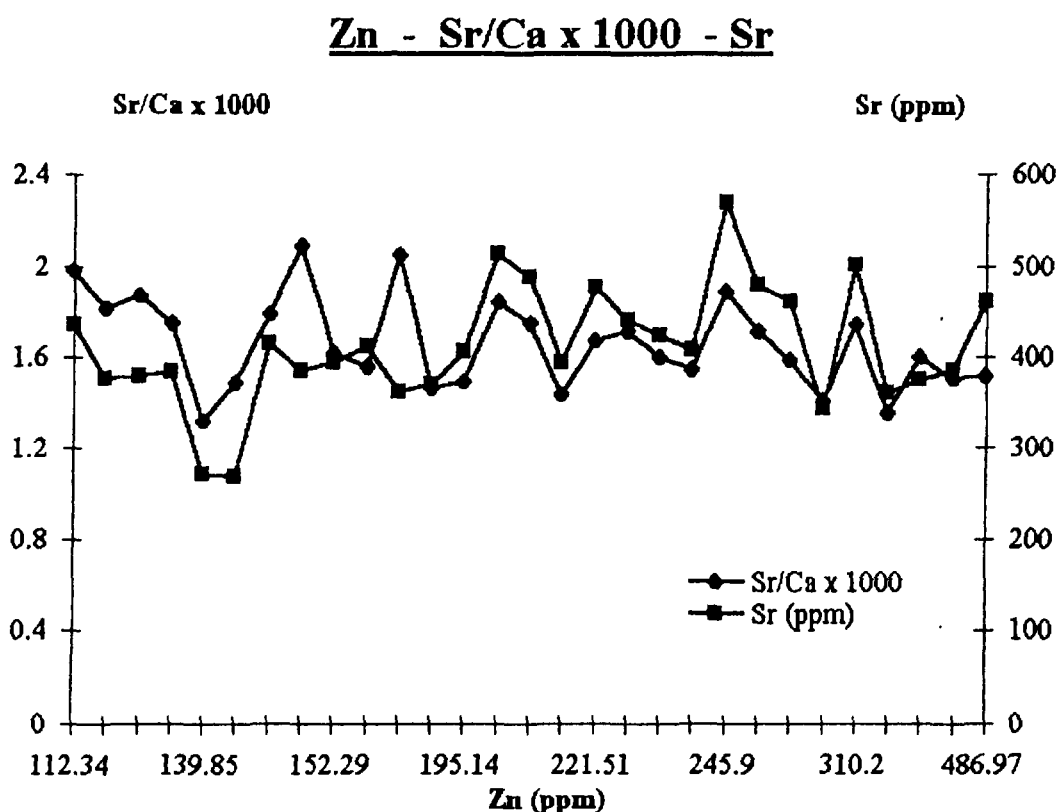


Gráfico 4. Relaciones $(Sr/Ca) \cdot 1000$ y Sr para los restos óseos proveniente de la zona de Villa el Salvador

Los análisis de Sr y Zn nos permiten elaborar una gráfica, que es un indicativo de la tendencia alimenticia de los pobladores (herbívoros, omnívoros o carnívoros) [26]. Es por ello que se aplicaron diversos modelos regresionales, que permitieran un buen ajuste para el posterior análisis e interpretación. El modelo que más se ajustaba a nuestros resultados resultó ser la ecuación polinómica parabólica $y = -0.9615 + 2.9144x - 0.5898x^2$ para los valores logarítmicos en base diez de las variables.

La regresión polinomial antes mencionada para los niveles logarítmicos de Zn y Sr en clavículas derechas de la población en estudio muestra una tendencia positiva, con un coeficiente de determinación r^2 igual a 0,40; un coeficiente de correlación r igual a 0,67.

Por lo tanto, observando el Gráfico No. 5, podemos deducir que para los niveles de Sr y Zn en los restos óseos, se observa una curva de regresión con una ligera tendencia positiva.

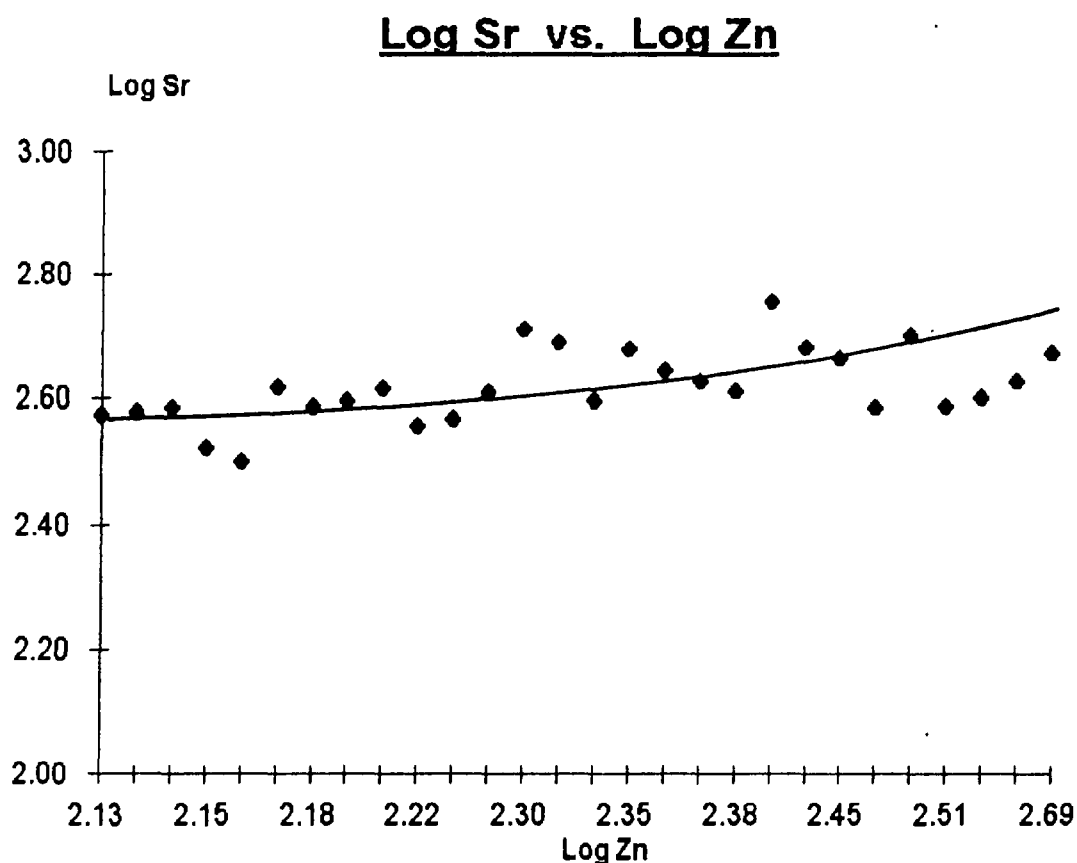


Gráfico 5. Regresión polinomial para los niveles logarítmicos de Sr y Zn en clavículas de la población en estudio

Haciendo uso de los datos de $(\text{Sr}/\text{Ca}) \cdot 1000$ y Zn, podemos realizar una evaluación de los mismos en función al sexo de los individuos en estudio. Al realizar la comparación de los rangos de $(\text{Sr}/\text{Ca}) \cdot 1000$ de las muestras agrupadas por sexo, observamos una tendencia a que sean ligeramente mayores los valores correspondientes al sexo femenino. Si comparamos los rangos de Zn de las muestras agrupadas por sexo observamos una tendencia a que sean mayores los valores correspondientes al sexo masculino.

En el Gráfico No. 6 podemos observar la comparación de los rangos del $(\text{Sr}/\text{Ca}) \cdot 1000$ y Zn de las muestras agrupadas por sexo. Esta observación está directamente condicionada al número de individuos analizados para cada grupo.

Rangos de $(\text{Sr}/\text{Ca}) \cdot 1000$ y Zn por sexo

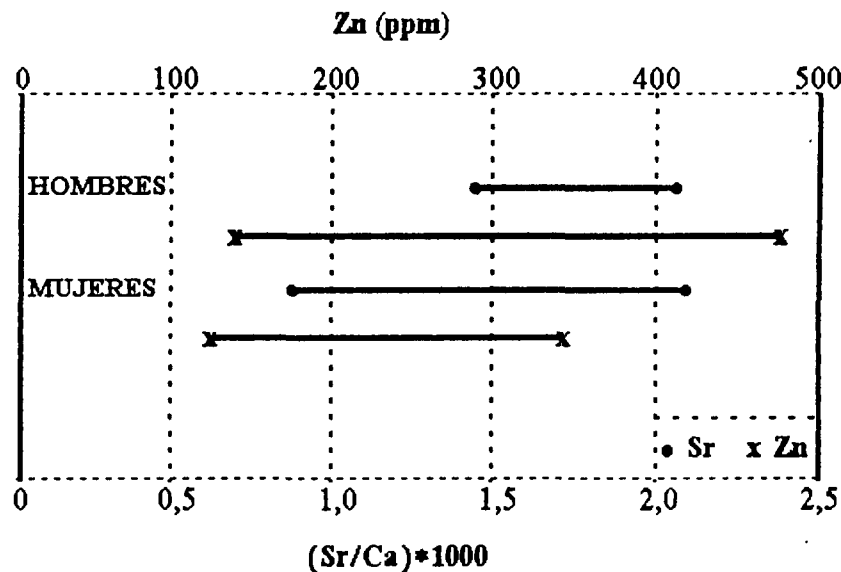


Gráfico 6. Rangos de $(\text{Sr}/\text{Ca}) \cdot 1000$ y Zn por sexo en individuos adultos de Villa el Salvador

Estos resultados pueden deberse a problemas de muestreo, diferencias biológicas y/o diferencias en los hábitos alimenticios [3]. Esta puede ser una hipótesis de trabajo para una futura investigación que permita confirmar dicha diferencia.

Elementos Químicos presentes en los restos óseos :

Calcio :

El Ca de los suelos no afecta significativamente el nivel promedio de Ca en los huesos estudiados. Esto sugiere, que la filtración de Ca de los huesos bien preservados (con alta concentración de Ca); tiende al enriquecimiento de los suelos, y viceversa [11].

Níquel, Circonio, Manganeso :

Son elementos contaminantes. El nivel de estos elementos en los suelos, aunque no en gran cantidad, es mayor al de los restos óseos. Esta contaminación es debida, muy probablemente, a procesos diagenéticos [11]. El elevado nivel de Mn en los suelos sugiere la disponibilidad de este elemento como probable contaminante de los huesos (a pesar de ser un micronutriente del organismo).

Cobre :

El Cu en huesos se presenta, en algunos casos, en gran cantidad. Esto puede deberse a la contaminación por precipitación de partículas del elemento provenientes del suelo.

Otro tipo de contaminación podría deberse a la inclusión de pequeñas partículas de Cu provenientes de adornos usados en la época (por ejemplo collares) los cuales se han encontrado en los entierros. Debido a la ubicación de las clavículas en el cuerpo, esta forma de contaminación es muy probable.

Hierro :

El nivel de este elemento en el suelo es mayor que el reportado en los restos óseos. Los niveles elevados de este elemento en los suelos sugieren una gran disponibilidad de este elemento como contaminante en huesos por inclusión de pequeñas partículas de suelos en hendiduras o rayaduras.

El Fe de la médula descompuesta puede haber precipitado en la superficie del hueso, causando la autocontaminación [11]. Por su ubicación en el cuerpo, las clavículas también presentarían tendencia a esta forma de contaminación.

Zinc :

La concentración de Zn es mayor en suelos que en los restos óseos. La contaminación no es muy probable para este elemento esencial, ya que su presencia en el hueso es debida, en gran parte, a la tendencia dietética de los individuos en estudio [3].

Arsénico :

La muestra del contexto VES XII E73 / C75 presenta una mancha de coloración marrón rojiza (oscura). Esta muestra reporta un nivel alto de As en el hueso. Esto podría deberse a contaminación del resto óseo por precipitación de partículas del elemento provenientes de algún material o adorno enterrado con el cadáver, o contaminación por ingestión del elemento. Estas hipótesis podrían ser tomadas en consideración para alguna futura investigación, que permita aclarar este hecho.

Bromo :

Los valores de Br obtenidos son similares tanto en los restos óseos como en los suelos, lo que sugiere el intercambio de este elemento de los suelos a los restos óseos y viceversa [11].

Rubidio :

Metal alcalino cuya presencia no debe llamarnos la atención. Los suelos presentan más cantidad de Rb que los restos óseos. La contaminación podría deberse a precipitación del Rb proveniente de suelos o sales simples en solución acuosa.

Estroncio :

La concentración de Sr, es casi similar en los huesos y los restos óseos. La concentración de Sr en los huesos es debida a la dieta alimenticia del individuo (por consumo de alimentos de origen vegetal y marino) [3].

Plomo :

La presencia de Pb en suelos y restos óseos podría deberse a contaminación por precipitación de sales del elemento presente en soluciones acuosas o por contaminación debida a la polución [11].

X CONCLUSIONES

1. El análisis por Fluorescencia de Rayos X en Energía Dispersiva es una excelente alternativa para el estudio de material arqueológico, principalmente por el carácter no destructivo de la técnica. Este detalle es de gran valía, tomando en cuenta lo importante que es, para estudios posteriores, la conservación de los restos arqueológicos tal como fueron hallados.
2. La regresión polinomial aplicada a los niveles logarítmicos de Sr y Zn en los restos óseos de la población en estudio, presenta una tendencia positiva. Esto indica que la población manifestaba una alimentación omnívora con tendencia carnívora. Dicha dieta fue relativamente rica en Sr, posiblemente por el consumo de productos marinos (mariscos, peces, etc.) y productos propios de la zona (probablemente maíz, yuca, camote, ají, pimienta, etc. [8] [9]). Por las relaciones de $(Sr/Ca) \cdot 1000$ y Sr, los antiguos pobladores de la zona en estudio no mostraron variación apreciable en su dieta a lo largo de su historia.
3. La mayoría de elementos analizados en los restos óseos, parecen haber sido afectados, hasta cierto punto, por procesos diagenéticos. Los contaminantes pueden provenir del grupo de partículas del entorno (Mn, Fe, Cu, Br, Zr y Rb), del grupo salino (Br y Rb en solución acuosa), de la autocontaminación de los restos óseos (Fe de la médula ósea), del contacto con algún material (Cu de adornos) o por contaminación ambiental (Pb). El Ca, Sr y Zn no parecen haber sido afectados considerablemente por procesos diagenéticos. Por lo tanto, los niveles de Sr y Zn en los huesos pueden ser representativos de los niveles existentes de los mismos en los individuos de la época, por lo que estos huesos son usados como indicativo para la reconstrucción de dietas.
4. La muestra del contexto VES XII E73/C75 reporta un nivel considerable de As en una de las zonas del hueso. Esto podría deberse a una contaminación por ingesta o por precipitación del As proveniente de algún material enterrado cerca a la zona afectada. Esta consideración podría ser tomada como punto de partida para una investigación futura que permita aclarar este hecho.

XI REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Alvarez M. (1989), "Fluorescencia de Rayos X: Instrumentación y Análisis Cuantitativo", Departamento de Física, Universidad Nacional Pedro Enríquez Ureña, Santo Domingo, República Dominicana.
2. Blix H. (1994), "AQCS Intercomparison Runs Reference Material - Analytical Quality Control Service", International Atomic Energy Agency (IAEA/RL/28), Viena, Austria.
3. Bracco R. & Castillo A. & Fregeiro M. & Odino R. & Souto B., "Reconstrucción de Paleodietas para el Periodo Tardío del Sector Sur de la Cuenca de la Laguna Merín a partir del Análisis de Oligoelementos (Zn, Sr) en Restos Oseos".
4. Buczkó M. (1978), "Correlation of elements in fossil bones", Radiochem., Radioanal., Letters 32 (3-4) : 201-208.
5. Buczkó M. & Csikai J. & Nemeskéry J. (1982), "Application of Nuclear Methods in Paleosciences", Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae, 53 (1-2), pp 165-178.
6. Canberra Industries: "Laboratory Manual for Nuclear Sciences", (1988), Canberra Industries Inc., 4 edition, Meridet, United States of America, pp 69-75.
7. Cortés E. & Parr M. & Clements A (1990), "Biological and Environmental Reference Materials for Trace Elements, Nuclides and Organic Microcontaminants", International Atomic Energy Agency (IAEA/ RL/ 28), Viena, Austria.
8. Delgado M. "Desarrollo Cultural en el Antiguo Perú", Museo Nacional de Arqueología y Antropología, pp 1-12.
9. Delgado M. (1994), "Restos Humanos en Villa el Salvador - Sitio XII", Magistri et Doctores, 9 : 14-16.
10. Delgado M. (1995), "Los primeros pobladores", Buena Idea, 5 : 22-24.
11. Edward J. & Benfer R., "The Effects of Diagenesis on the Paloma Skeletal Material", 5 : 183-268. Revista técnica no consignada.
12. Ertel D. (1988), "X-Ray Fluorescence Analysis", Schule für Kerntechnik, Karlsruhe, Germany.

13. Figueroa L. & Razmilic B. & Allison M. & González M. (1990), "Evidencia de Arsenismo Crónico en Momias del Valle Camarones, Región Tarapacá, Chile", Revista Chungará, Universidad de Tarapacá, Arica, Chile.
14. Greaves D. & Sajo L. & Marco L & Alvarez M. (1992), "A Compton Peak Method for Incident Angle Determination in XRF with Annular Excitation", X-Ray Spectrometry, John Wiley & Sons Ltd., 21 : 127-131.
15. Harrit R. & Radosevich S. (1992), "Results of Instrument Neutron-Activation trace-elements analysis of human remains from the Naknek Region, Southwest Alaska", American Antiquity, Society for American Archeology, 87 (2) : 288-299.
16. House B. (1990), "Series II Personal Computer Analyzer Operation and Instruction Manual", The Nucleus Inc., Oak-Ridge, United States of America.
17. Jenkins R. (1978), "X-Ray Fluorescence Spectrometry", American Chemical Society, Washington D.C., United States of America.
18. Jenkins R. & Gould R. & Gedcke D. (1981), "Quantitative X-Ray Spectrometry", Marcel Decker Inc., New York, United States of America.
19. Jenkins R. (1984), "X-Ray Fluorescence Analysis", American Chemical Society, Analytical Chemistry, New Jersey, United States of America, 56 (03).
20. LaBrecque J. (1989), "Radioisotope Induced X-Ray Emission (RIXE) Studies in Life Sciences", Biological Trace Element Research Editor, The Human Press Inc., pp 143-148.
21. Lombardi G. (1994), "Detección de Mycobacterium tuberculosis en una momia de la cultura Nazca con Mal de Pott", Facultad de Medicina Alberto Hurtado, Universidad Cayetano Heredia, Lima, Perú.
22. Mazo-Gray V. & Alvarez M. (1992), "X-Ray Fluorescence Characterization of Ming-Dinasty Porcelain Rescued from a Spanish Shipwreck", Archaeometry, Great Britain, 34 (16).
23. Ortec Application Note: "An 34 Nuclear Experiments in Nuclear Science", (1976), Ortec, 2 edition, United States of America, pp 69-75.
24. Olivera de Lescano P. (1994), "Guía de Laboratorio: Análisis por Fluorescencia de Rayos X", Instituto Peruano de Energía Nuclear, Lima, Perú.

25. Price T. (1990), "The Chemistry of Prehistoric Human Bone", *Journal of Field Archaeology*, Book Reviews, 17 : 499-501.
26. Razmilic B. & Allison M. & González M. (1987), "Determinación de la edad del destete utilizando las relaciones Sr/Ca y Zn/Ca en hueso trabecular en momias de niños precolombinos", *Revista Chungará*, Universidad de Tarapacá, Arica, Chile, * 18 : 189-194.
27. Shapiro I. & Burke A. & Mitchel G. & Bloch P. (1978), "X-Ray Fluorescence Analysis of Lead in Teeth of Urban Children in Situ: Correlation between the Tooth Lead Level and the Concentration of Blood Lead and Free Erythroporphyrins", *Environmental Research*, Academic Press Inc., 17 : 46-52.
28. Tang M. & Yap T. (1984), "X-Ray Fluorescence Analysis of Chinese Porcelains from K'ang Hsi to Modern Times Using Cd-109 Source", *Applied Spectroscopy*, Society for Applied Spectroscopy, 38 (04).
29. Tang M. & Kump P. & Yap T. & Bilal G. (1985), "An XRF Method for the Determination of the Efficiency of Si(Li) Detectors in an Extended-Source Geometry by Using Thick Specimens", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, North Holland, Amsterdam, A241 : 503-506.
30. Tertian R. & Claisse F. (1982), "Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis", Heyden and Sons Ltd., London UK., Great Britain.
31. Van Espen P. & Jaussens K. & Swenters Y. (1993), "Axil X-Ray Analysis Software Users Manual", Canberra Packard Benelux, Wilrijk, Belgium.
32. Wyckoff R. (1965), "Crystal Structures", Interscience Publishers, 2 edition, United States of America, Volume 3, pp 228-231.
33. Yap T. & Kump P. & Tang M. & Wijesinghe L. (1987), "Calibration of the Radioisotope-Excited X-Ray Spectrometer with Thick Standards", *Applied Spectroscopy*, Society for Applied Spectroscopy, 41 (01).

Lista de Figuras :

	Página
Figura 1. Interacción fotoeléctrica	8
Figura 2. Transiciones electrónicas que originan espectros de los rayos X	9
Figura 3. Interacción de los rayos X con la materia	10
Figura 4. Componentes básicos para un sistema FRXED	14
Figura 5. Distribución geométrica de los ángulos de incidencia y salida	15
Figura 6. Cadena de medición para el análisis por Fluorescencia de rayos X	22
Figura 7. Esquema de decaimiento de la fuente de Cd-109	75
Figura 8. Detector semiconductor de Si(Li)	77
Figura 9. Estructura de la Hidroxiapatita	81

Lista de Tablas :

	Página
Tabla 1. Codificación de los restos óseos	29
Tabla 2. Codificación de las muestras de entorno (sedimentos)	30
Tabla 3. Energías del pico incoherente para muestras de diferente composición	45
Tabla 4. Límite de detección para el Calcio	48
Tabla 5. Límite de detección para el Estroncio	49
Tabla 6. Límite de detección para el Zinc	49
Tabla 7. Composición de los restos óseos (clavículas)	50
Tabla 8. Composición de las muestras de entorno (sedimentos)	54
Tabla 9. Relación (Sr/Ca)*1000 y relaciones logarítmicas aplicadas al Estroncio y Zinc	58
Tabla 10. Intercomparación Analítica	60

Lista de Gráficos :

	Página
Gráfico 1. Límite de detección para el Calcio	61
Gráfico 2. Límite de detección para el Estroncio	62
Gráfico 3. Límite de detección para el Zinc	62
Gráfico 4. Relaciones $(\text{Sr}/\text{Ca}) \cdot 1000$ y Sr para los restos óseos provenientes de la zona de Villa el Salvador	63
Gráfico 5. Regresión polinomial para los niveles logarítmicos de Sr y Zn en clavículas de la población en estudio	64
Gráfico 6. Rangos de $(\text{Sr}/\text{Ca}) \cdot 1000$ y Zn por sexo en individuos adultos	65