

Factibilidad del análisis por activación neutrónica de cerámicos arqueológicos enteros. Parte 1: Precisión de resultados y seguridad radiológica del proceso

Patricia Bedregal^{1,*}, Marco Munive¹, Pablo Mendoza¹, Ángel Revilla¹, Javier Gago¹,
Isaac Cohen^{2,3}, Eduardo Montoya¹

¹ Departamento de Química, Instituto Peruano de Energía Nuclear. Av. San Juan de Dios s/n,
Carabaylo, Lima

² Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos Aires, Departamento de Ingeniería
Química. Avenida Medrano 951 (C1179AAQ), Buenos Aires, Argentina

³ Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Avellaneda, Secretaría de Ciencia,
Tecnología e Innovación Productiva. Av. Mitre 750 (1870) Avellaneda, Buenos Aires, Argentina

Resumen

Se ha estudiado la factibilidad de utilizar el análisis por activación neutrónica instrumental en objetos cerámicos enteros, empleando flujos neutrónicos térmicos bajos. El estudio toma en cuenta los elementos químicos relevantes para las investigaciones arqueológicas, así como el grado de exactitud requerido. Se demuestra que después de una irradiación de un objeto cerámico típico con una masa del orden de 1 kg durante 45 minutos, a un flujo neutrónico térmico del orden de 10^9 n.cm⁻².s⁻¹, se obtienen, por espectrometría gamma, señales analíticas con estadísticas de medición mejores que 1%, para ⁷⁶As, ¹³¹Ba, ¹⁴¹Ce, ⁶⁰Co, ¹³⁴Cs, ¹⁸¹Hf, ¹⁴⁰La, ²⁴Na, ¹²²Sb, ⁴⁶Sc, ¹⁵³Sm y ²³³Pa, mientras que ⁵¹Cr, ¹⁵²Eu, ⁴²K, ⁸⁶Rb, ¹⁷⁵Yb y ⁶⁵Zn pueden ser detectados con estadísticas de medición del orden de 1% a 2%. Por otro lado, las estadísticas de medición para ¹⁷⁷Lu, ¹⁴⁷Nd, ²³⁹Np, ¹⁶⁰Tb y ¹⁸¹Ta son relativamente pobres, con órdenes entre 3% y 10%. Se discute la posibilidad de realización de determinaciones cuantitativas confiables, teniendo en cuenta la complejidad del análisis de los objetos cerámicos enteros, que involucra factores tales como masas relativamente altas, al igual que formas asimétricas y variables.

Abstract

The feasibility of the instrumental neutron activation analysis of entire pieces of archaeological pottery, using low thermal neutron fluxes, is examined. The study takes into account the chemical elements relevant for archaeological investigations, as well as the degree of accuracy required for such kind of research. It is shown that after irradiation of a typical pottery sample of about 1 kg during 45 minutes, at a thermal flux of about 10^9 n.cm⁻².s⁻¹, analytical signals are obtained, by gamma spectrometry, with counting statistics better than 1%, for ⁷⁶As, ¹³¹Ba, ¹⁴¹Ce, ⁶⁰Co, ¹³⁴Cs, ¹⁸¹Hf, ¹⁴⁰La, ²⁴Na, ¹²²Sb, ⁴⁶Sc, ¹⁵³Sm and ²³³Pa, whereas ⁵¹Cr, ¹⁵²Eu, ⁴²K, ⁸⁶Rb, ¹⁷⁵Yb and ⁶⁵Zn can be detected with counting statistics within 1% and 2%. On the other hand, the statistics of measurement are relatively poor (orders of 3% - 10%) for ¹⁷⁷Lu, ¹⁴⁷Nd, ²³⁹Np, ¹⁶⁰Tb and ¹⁸¹Ta. The feasibility of accomplishment reliable quantitative determinations, taking into account the complexity of the analysis of entire pieces of archaeological pottery is discussed, which involves factors such as high masses, as well as asymmetric and variable shapes.

1. Introducción

El análisis por activación neutrónica instrumental (INAA) se ha venido utilizando desde 1957 para la caracterización química elemental cuantitativa de cerámicos arqueológicos, con la finalidad de establecer su procedencia [1-5].

La forma tradicional de efectuar el análisis consiste en extraer pequeñas porciones del

cerámico arqueológico o del fragmento de interés, operación que causa un cierto grado de deterioro de los objetos bajo estudio, y por cuya razón a menudo no es permitida por los arqueólogos y los profesionales encargados de la conservación de los especímenes. Se origina, en consecuencia, un conflicto entre la necesidad real de conocer la composición

* Correspondencia autor: pbedregal@ipen.gob.pe

química elemental de los objetos cerámicos y el requerimiento de preservar su integridad.

La obvia respuesta a esta aparente contradicción es la necesidad de desarrollar técnicas no destructivas de determinación, donde la noción de muestreo debe ser reemplazada por la concepción de que la muestra en proceso de análisis es la pieza en sí misma.

El análisis por activación neutrónica de muestras grandes [6-8], ofrece una alternativa potencial para las determinaciones multielementales en cerámicos arqueológicos enteros. No obstante, es una técnica que se encuentra aún en fase de desarrollo y en la que deben solucionarse problemas tanto operativos como de cálculo. Entre los factores que representan inconvenientes o inclusive imposibilitan los procesos de análisis de muestras de tamaño considerable se encuentran:

- Dificultad en disponer de una posición adecuada de irradiación.
- Generación de altas actividades, con el consiguiente problema de seguridad radiológica, si las posiciones de irradiación se encuentran en el núcleo o son cercanas a él.
- Distribución irregular del flujo neutrónico, no sólo en razón de las variaciones axiales y radiales, sino también por el efecto de auto-depresión que generan los componentes mayores de las muestras.
- Dificultad en definir una curva adecuada de eficiencia del detector (cambiante prácticamente de objeto a objeto) donde la autoabsorción de la radiación gamma es un componente de complicación adicional.

Los dos factores mencionados en último término representan problemas serios en la consecución de resultados precisos y confiables, respuesta última que debe asegurarse para hacer viable la aplicación de los datos en estudios arqueológicos de procedencia.

Los enfoques tradicionales para su resolución se basan en el desarrollo de factores de corrección muy complejos. En este caso el cuestionamiento no surge de la obtención del dato, puesto que las computadoras actuales

permiten la realización de las operaciones matemáticas sin implicar tiempos largos de procesamiento, sino de su validez. Se trata de factores cuya dimensión puede ser cercana al valor numérico del dato original a ser corregido o incluso superior, y donde no existe forma alguna de asegurar su confiabilidad (Obviamente, no existe un material certificado o un patrón de comparación que pueda actuar de referencia para asegurar la calidad del análisis).

El presente trabajo ha sido realizado como parte de las actividades previstas en el Contrato de Investigación OIEA 15224, que está destinado al desarrollo de métodos de análisis por activación de objetos arqueológicos enteros. Se describen los pasos de la exploración preliminar de la factibilidad, bajo concepciones diferentes a las hasta aquí desarrolladas en otros laboratorios; la propuesta consiste en la irradiación, en un dispositivo rotatorio, a un flujo neutrónico bajo (10^9 n.cm⁻².s⁻¹ o menor) y la estandarización mediante réplicas comerciales de las piezas originales. Es posible así formular una nueva metodología de análisis.

2. Experimental

2.1 Tratamiento inicial

El objeto cerámico que se empleó para las experiencias es una réplica de una famosa cerámica de estilo Mochica, adquirido en un mercado local de artesanía (Figura 1) con una masa de 783 gramos. Con el objeto de averiguar su composición en componentes mayores y traza se extrajeron, empleando una broca de carburo de tungsteno, pequeñas muestras parciales, en forma de polvo, de diversas partes de este objeto, hasta obtener una muestra global del orden de 350 mg, que se dividió en dos fracciones de 154 y 165 mg. Ambas submuestras se analizaron mediante la técnica de activación neutrónica, según el método del k_0 [9,10]. Con propósitos de control de calidad analítica se analizó también una muestra del material de referencia Ohio Red Clay [11]. Las condiciones de irradiación y medición empleadas han sido descriptas en otros trabajos realizados en el Departamento de Química del Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) [12].

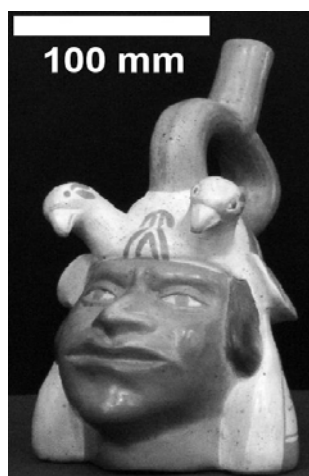


Figura 1. Fotografía del objeto cerámico en estudio.

2.2 Irradiación

El objeto cerámico se irradió a la salida de uno de los tubos radiales del reactor nuclear de 10 MW del Centro Nuclear RACSO (IPEN) con un flujo de neutrones térmicos de $1,3 \times 10^9 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, durante 45 min, empleando un dispositivo rotatorio (Figura 2) con una velocidad de 0,2 rpm.

El sentido del dispositivo, cuyo diseño se efectuó para este trabajo, es asegurar que en condiciones de operación rutinaria, muestra y estándar reciban el mismo flujo integrado.



Figura 2. Dispositivo rotatorio de irradiación. Se muestra una parte del objeto cerámico en estudio.

Después de tiempos de decaimiento de 5 y 10 días se realizaron las mediciones por espectrometría gamma de alta resolución, empleando un detector de Ge intrínseco, ORTEC GEM70P4 de 70% de eficiencia relativa y con una relación pico / Compton de 70 para la energía de 1332,5 keV. Los tiempos de medición fueron de 21600 y 100000 segundos, respectivamente.

Los espectros gamma se procesaron empleando el programa GENIE 2000 de CANBERRA.

3. Resultados y Discusión

Los nucleidos detectados para cada elemento y sus características relevantes se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Elementos y nucleidos detectados.

Elemento	Nucleido	Período (días)	Decaimiento (días)	Energía gamma (keV)
Antimonio	Sb-122	2,724	5	564
Arsénico	As-76	1,09	5	559
Bario	Ba-131	11,5	10	216; 496
Cerio	Ce-141	32,51	10	145
Cobalto	Co-60	1925,3	10	1173; 1332
Cromo	Cr-51	27,7	10	320
Cesio	Cs-134	755,0	10	569; 604; 796
Escandio	Sc-46	83,83	10	889; 1121
Europio	Eu-152	4950,2	10	1408
Hafnio	Hf-181	42,39	10	482
Hierro	Fe-59	44,5	10	1099; 1291
Lantano	La-140	1,678	5	328; 487; 1596
Lutecio	Lu-177	6,73	5	113; 208
Neodimio	Nd-147	10,98	10	531
Potasio	K-42	0,515	5	1525
Rubidio	Rb-86	18,63	10	1076
Samario	Sm-153	1,938	5	103
Sodio	Na-24	0,626	5	1369
Tantalio	Ta-182	114,4	10	1221
Terbio	Tb-160	72,3	10	879
Torio	Pa-233	26,97	10	312
Uranio	Np-239	2,357	5	106; 277
Yterbio	Yb-175	4,185	5	396
Zinc	Zn-65	244,3	10	1115

En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos en el análisis por duplicado del objeto cerámico en estudio, para los 24 elementos detectados. Se indica también el

coeficiente de variación, desviación porcentual de cada resultado con respecto al promedio, calculado como la diferencia entre los resultados, dividida por dos veces el promedio y multiplicada por 100.

Cromo, lutecio, neodimio, tantalio, uranio y zinc presentan coeficientes de variación mayores que 10 %, debido a una estadística pobre de las señales analíticas obtenidas a partir del análisis por activación neutrónica instrumental de las muestras en polvo. Por la misma razón otros dos elementos, europio y terbio, registran coeficientes de variación con órdenes de 7 % y 5 %, respectivamente.

Tabla 2. Composición del objeto estudiado.

Elemento	Resultados (mg · kg ⁻¹)		
	Réplica 1	Réplica 2	Coefficiente de variación
Antimonio	3,28	3,26	0,30
Arsénico	30	32	3,2
Bario	4380	4420	0,45
Cerio	76	77	0,65
Cobalto	22	21	2,3
Cromo	33	25	14
Cesio	24	26	4,0
Escandio	11,34	11,29	0,44
Europio	1,3	1,5	7,1
Hafnio	9,0	9,2	1,1
Hierro	33700	33600	1,5
Lantano	37	36	1,4
Lutecio	0,3	0,5	25
Neodimio	17	39	39
Potasio	28400	27000	1,1
Rubidio	126	128	0,79
Samario	5,4	5,2	1,9
Sodio	17450	17420	0,086
Tantalio	1	0,8	11
Terbio	1	0,9	5,3
Torio	17,6	17,1	1,4
Uranio	3	6	33
Yterbio	2,2	2,1	2,3
Zinc	85	130	21

Los resultados de los otros 16 elementos analizados muestran una precisión que se suele aceptar como satisfactoria para muchos propósitos analíticos. En el caso del presente trabajo, interesa contrastar los resultados

presentados en la tabla 2 con la lista de elementos de interés para investigaciones arqueológicas y con el grado de exactitud (que incluye los conceptos de precisión y veracidad) requerido para tales investigaciones.

En general, la elección de los elementos a ser determinados varía para cada problema arqueológico específico. Como principio general, son de importancia aquellos elementos que tienen una marcada diferenciación geoquímica durante el proceso de cristalización de las rocas ígneas, cuya meteorización dio origen a las arcillas luego empleadas en la manufactura de objetos cerámicos. Ellos se concentran en la fracción fina de la arcilla (0.25 μm – 1 μm) en niveles del orden de 10² mg.kg⁻¹. Entre los elementos importantes se encuentran el cromo, el torio, el escandio y los lantánidos [13], que por su inmovilidad geoquímica proporcionan la base primaria para la conformación de patrones de comportamiento en estudios de procedencia, al establecer las mayores fuentes de variabilidad química entre cerámicos de distinta procedencia, aun si ellas son de época y estilo análogos. Así, tales elementos se constituyen en una especie de “huella digital”.

Estos elementos experimentan procesos de concentración causados por los factores climáticos que dan lugar a la formación de los lechos de arcilla; debido a esto, sus concentraciones resultantes determinan las diferencias encontradas en las distintas arcillas, que se traslada a la composición de los objetos cerámicos fabricados a partir las mismas [13]. Siguiendo la misma referencia, también son importantes los elementos alcalinos y alcalinotérreos (Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba), que están presentes en los feldspatos, constituyentes de los minerales más abundantes en la corteza terrestre. Finalmente [13] los metales de transición (Mn, Fe, Co, etc.) se encuentran en mayores proporciones en los sedimentos oxidados y podrían revelar la presencia de inclusiones de óxidos metálicos en la pasta cerámica.

El párrafo anterior sugiere una lista general de los elementos cuyas concentraciones deberían ser determinadas de manera prioritaria: alcalinos, alcalinotérreos, elementos de transición y lantánidos. Esta

lista tiene que ser conciliada con los elementos que se pueden determinar mediante análisis por activación neutrónica instrumental en muestras de cerámica, que no incluye, por ejemplo, a todos los lantánidos ni a todos los elementos de transición. Por otra parte, no sería conveniente descartar a priori a algunos elementos, tales como aluminio, galio, arsénico y antimonio, que aunque no pertenecen a ninguna de estas categorías son determinables mediante análisis por activación neutrónica instrumental.

Adicionalmente, se deben determinar las concentraciones de los elementos importantes con un grado de exactitud suficiente para el propósito de establecer la procedencia de los cerámicos arqueológicos analizados [14-16]. Siguiendo a Bishop [16], se requiere que varios de los elementos sean determinados “con errores analíticos menores que 5%”, si se tienen que resolver preguntas comunes sobre la producción de la cerámica arqueológica a un nivel intra-regional, mientras que para problemas a nivel interregional se pueden tolerar errores analíticos algo mayores. De hecho, cuantos más elementos se puedan determinar “con errores analíticos menores a 5%” y cuanto menores sean dichos errores, mejor se podrá diferenciar la procedencia de cerámicos pertenecientes a regiones geográficas cercanas.

La precisión con la que se puedan medir las señales analíticas de espectrometría gamma dependerá de los factores siguientes:

- La masa de la muestra a ser analizada, que determinará la activación inducida en la muestra. En el caso de objetos cerámicos enteros es importante tener en cuenta el grado de auto-depresión del flujo neutrónico durante la etapa de irradiación.
- Las concentraciones de los diversos elementos presentes en el objeto cerámico.
- La forma y el tamaño de la muestra (que determinará la eficiencia de medición).
- El flujo neutrónico disponible en la facilidad de irradiación (en este caso, entre aproximadamente $2,5 \times 10^6$ y $1,5 \times 10^9$ n.cm⁻².s⁻¹) así como el tiempo de irradiación. Se necesita obtener una buena estadística de medición para cada

una de las señales de interés, pero por otra parte se debe asegurar, en forma simultánea, que el objeto cerámico analizado pueda volver a ser manipulado sin riesgo radiológico para los arqueólogos, un tiempo razonable después de la irradiación.

Los dos primeros factores mencionados requieren una discusión adicional, de carácter conjunto. En efecto, los datos de la Tabla 1 se refieren a un objeto cerámico fabricado en la época actual, que posee una masa del orden de 800 g y una composición química específica. Para poder establecer la factibilidad del análisis por activación neutrónica instrumental de objetos cerámicos enteros, se deben examinar los rangos de variación de las masas de las muestras de cerámicas arqueológicas y de las concentraciones de los elementos químicos presentes en ellas.

Existe un número importante de objetos cerámicos enteros de dimensiones tan grandes como la estatura de una persona, y por lo tanto con masas del orden de decenas de kilogramos; se considera aquí que el análisis de tales objetos enteros plantea un problema de solución muy difícil y costosa. En consecuencia, de manera arbitraria se ha fijado en el presente proyecto un rango de masas entre aproximadamente 400 g y 2 kg. Hecho esto, el tamaño debería quedar simultáneamente fijado en una escala manejable. Las primeras tres columnas de la Tabla 3 contienen una evaluación experimental preliminar de los rangos de concentración de los elementos presentes en un objeto cerámico arqueológico típico. Los datos se han tomado de los registros del laboratorio de los autores y corresponden a unas 600 muestras de cerámicas peruanas precolombinas, pertenecientes a diversas culturas y localidades separadas por varios cientos de kilómetros. La cuarta columna contiene valores redondeados de las concentraciones de los elementos encontrados en el objeto cerámico estudiado en el presente trabajo. Una comparación directa entre los valores encontrados y los valores mínimos y máximos esperados para un objeto cerámico arqueológico muestra que el objeto estudiado en el presente caso es completamente típico, aun cuando la

concentración encontrada de bario está casi en el borde superior del rango. Es importante notar que la precisión de las señales analíticas de espectrometría gamma es mejor que 1% para ^{76}As , ^{131}Ba , ^{141}Ce , ^{60}Co , ^{134}Cs , ^{181}Hf , ^{140}La , ^{24}Na , ^{122}Sb , ^{46}Sc , ^{153}Sm y ^{233}Pa . Asimismo, ^{51}Cr , ^{152}Eu , ^{42}K , ^{86}Rb , ^{175}Yb y ^{65}Zn se han detectado con estadísticas de medición de órdenes de 1% a 2%. Finalmente, ^{177}Lu , ^{147}Nd , ^{239}Np , ^{160}Tb y ^{181}Ta presentan señales con estadísticas de medición pobres, entre 3% y 10%.

De los datos de la Tabla 3 se puede inferir que en el análisis por activación de objetos cerámicos enteros una irradiación de 45 minutos, a un flujo neutrónico térmico de 10^9 n.cm⁻².s⁻¹ es adecuada, desde el punto de vista de la precisión de las señales analíticas obtenidas, para varios elementos químicos relevantes en estudios arqueológicos. Por otra parte, la precisión para algunos elementos importantes como lutecio, neodimio y tantalio es inaceptablemente pobre.

Tabla 3. Rango de concentraciones de elementos en cerámicos arqueológicos típicos comparados con el objeto cerámico estudiado.

<i>Elemento</i>	<i>Máximo (mg . kg⁻¹)</i>	<i>Mínimo (mg . kg⁻¹)</i>	<i>Encontrado (mg . kg⁻¹)</i>	<i>Señal Obtenida (cuentas)</i>	<i>Precisión (%)</i>
As	1,3 x 10 ²	1	3,1 x 10 ¹	9,8 x 10 ³	0,4
Ba	4,5 x 10 ³	4,0 x 10 ²	4,4 x 10 ³	1,4 x 10 ⁵	0,4
Ce	2,8 x 10 ²	2,5 x 10 ¹	7,6 x 10 ¹	7,5 x 10 ⁴	0,6
Co	5,0 x 10 ¹	5	2,2 x 10 ¹	2,8 x 10 ⁴	0,8
Cr	5,5 x 10 ²	8	2,9 x 10 ¹	1,4 x 10 ⁴	1,6
Cs	6,0 x 10 ¹	2	2,5 x 10 ¹	8,6 x 10 ⁴	0,4
Eu	4	7,0 x 10 ⁻¹	1,4	8,0 x 10 ³	1,3
Fe	7,9 x 10 ⁴	1,7 x 10 ⁴	3,4 x 10 ⁴	1,7 x 10 ⁵	0,3
Hf	1,2 x 10 ¹	2	9,1	8,0 x 10 ⁴	0,4
K	7,3 x 10 ⁴	4,4 x 10 ³	2,8 x 10 ⁴	3,7 x 10 ⁴	1,3
La	1,3 x 10 ²	1,3 x 10 ¹	3,5 x 10 ¹	2,0 x 10 ⁵	0,3
Lu	7,0 x 10 ⁻¹	2,0 x 10 ⁻¹	4,0 x 10 ⁻¹	3,0 x 10 ⁴	2,6
Na	3,2 x 10 ⁴	4,0 x 10 ³	1,7 x 10 ⁴	3,0 x 10 ⁶	0,1
Nd	1,1 x 10 ²	2,0 x 10 ¹	3 x 10 ¹	4,0 x 10 ³	10,0
Rb	3,0 x 10 ²	2,7 x 10 ¹	1,3 x 10 ²	2,0 x 10 ⁴	1,2
Sb	1,1 x 10 ¹	4,3 x 10 ⁻¹	3,3 x 10 ⁻¹	3,6 x 10 ⁴	0,8
Sc	3,3 x 10 ¹	8	1,1 x 10 ¹	5,7 x 10 ⁵	0,2
Sm	1,9 x 10 ¹	3	5,3	3,0 x 10 ⁵	0,2
Sr	1,3 x 10 ³	2,0 x 10 ²	6,4 x 10 ²	5,0 x 10 ³	3,5
Ta	3	5,0 x 10 ⁻¹	0,9	2,6 x 10 ³	7,0
Tb	8	4,0 x 10 ⁻¹	1	5,0 x 10 ³	3,2
Th	4,8 x 10 ¹	2	2,6 x 10 ¹	1,3 x 10 ⁵	0,3
U	9	7,0 x 10 ⁻¹	5	1,1 x 10 ⁴	4,7
Yb	8	1	2,1	1,8 x 10 ⁴	1,3
Zn	7,6 x 10 ²	2,3 x 10 ¹	1 x 10 ²	1,2 x 10 ⁴	1,2

En principio podría considerarse que el uso de un flujo neutrónico más alto o de un tiempo de irradiación mayor (o ambos combinados) incidiría favorablemente en una mejora de la precisión. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que el flujo neutrónico máximo disponible está limitado por el diseño del reactor nuclear usado. A esta consideración se agregan los factores inherentes a la seguridad radiológica, con relación a la manipulación de la muestra irradiada. La medición de la dosis en contacto del objeto cerámico irradiado dio un valor de 0,8 μSv/h, después de un tiempo de decaimiento de 10 d. Este valor es el doble del máximo permitido para personal no laboralmente expuesto y representa un

problema que debe ser resuelto, ya que es dable suponer que arqueólogos y encargados de colecciones querrán tener las piezas a su disposición en el más breve plazo posible. En la Tabla 3 se puede observar que la señal de espectrometría gamma más prominente, después de 10 días de decaimiento, corresponde al ^{46}Sc , con una dimensión del orden de 6×10^5 cuentas, seguida por la señal del ^{59}Fe , cuyo orden es de 2×10^5 cuentas. De estos datos se puede inferir que para que la dosis en contacto disminuya a la mitad se debería esperar durante al menos un período de semidesintegración del ^{46}Sc , es decir, cerca de tres meses. El tiempo de espera necesario se incrementaría si se usara un flujo

neutrónico mayor o un tiempo de irradiación más largo.

Por otra parte, es importante notar que un contenido de 11 mg/kg de escandio (cerca del límite inferior del rango de concentraciones esperado) da señales analíticas del orden de 6×10^5 cuentas para las energías gamma de 889 y 1120 keV en una muestra del orden de 800 g. Es evidente que la precisión con la que se puedan medir señales de energías gamma menores estará significativamente afectada por el fondo debido al efecto Compton de las radiaciones emitidas por el ^{46}Sc . El problema sería apreciablemente mayor si la muestra bajo análisis tuviera un contenido de escandio del orden de 30 mg/kg. Teniendo en cuenta este problema y los aspectos de seguridad radiológica discutidos anteriormente, es posible concluir que el aumento de la fluencia de neutrones térmicos no mejoraría la precisión en la medición de los nucleidos emisores de radiación gamma menor que aproximadamente 1000 keV y con períodos de desintegración más cortos que el del ^{46}Sc . Una alternativa aplicable es considerar la eventual mejora en la calidad de la espectrometría gamma. Por ejemplo, el uso de un detector de 150% de eficiencia relativa, con una relación pico/Compton de 90, incrementaría la intensidad de las señales detectadas en un factor 2, mientras el fondo Compton se incrementaría en un factor de 1,6. Si adicionalmente tal detector estuviera provisto de un sistema supresor de fondo Compton, el fondo disminuiría consecuentemente en un factor del orden de 2. Todo esto debería permitir una mejora apreciable de la precisión con la que se podrían medir, en general, las señales de energías bajas. A menudo, dicha precisión está limitada por el alto valor del fondo, que es causado por el efecto Compton de nucleidos tales como ^{46}Sc o ^{24}Na .

Factibilidad del análisis cuantitativo de objetos cerámicos enteros

Examinados los aspectos de precisión y seguridad radiológica que son los tópicos centrales del presente artículo, es importante considerar, de manera apriorística, la factibilidad de realizar el análisis por activación neutrónica instrumental cuantitativo de objetos cerámicos enteros “con errores analíticos menores que 5%”. En

adición a los factores que determinan la precisión con la que se pueden medir las señales analíticas de interés, la veracidad de los resultados que se obtengan dependerá del método de análisis utilizado. Por ejemplo, el uso del método absoluto o de métodos paramétricos requiere, entre otras, la corrección exacta de la auto-depresión del flujo neutrónico durante la irradiación y la eficiencia de medición durante la espectrometría gamma. Por otra parte el uso del método comparativo conlleva el problema de preparar un patrón de comparación adecuado.

En opinión de los autores, es factible realizar el análisis por activación cuantitativo de objetos cerámicos enteros, empleando el método que se propone a continuación:

- Preparar una réplica del cerámico de interés, con la misma masa, forma y tamaño que el objeto original (dentro de un margen de tolerancia aceptable). Esto no es un problema mayor, ya que existen ceramistas que, de hecho, fabrican réplicas de piezas valiosas, con calidad tal que se exhiben en exposiciones que se realizan en diversas partes del mundo [17]. Es conveniente preparar la réplica empleando una pasta cerámica de textura fina y de la mejor homogeneidad disponible.
- Tomar pequeñas muestras, del orden de 300 mg cada una, de la réplica preparada, empleando una broca de carburo de tungsteno de alta pureza.
- Determinar las concentraciones de los elementos de interés en dichas muestras, mediante análisis por activación neutrónica instrumental, con la mejor exactitud (precisión y veracidad) posible.
- Irradiar simultáneamente la réplica y el objeto cerámico original, cuidando que ambas reciban el mismo flujo neutrónico, durante el mismo tiempo. Esto requerirá el uso de un dispositivo rotatorio de irradiación, de características especiales, y que se encuentra actualmente en fase avanzada de desarrollo.
- Medir la actividad inducida en la réplica y el objeto original, para cada uno de los nucleidos de interés, mediante espectrometría gamma de alta resolución. Es importante asegurar la misma geometría de medición para ambos.

- Calcular las concentraciones de los elementos de interés en el objeto cerámico problema (original), empleando a la réplica como patrón de comparación. De esta manera se cancelan factores de corrección importantes, como los de auto-depresión del flujo neutrónico y de la autoabsorción de las señales de espectrometría gamma, así como la eficiencia de detección de las señales analíticas.

El método propuesto representa una mejora significativa con relación a los ya existentes. Actualmente, se encuentra en fase de experimentación final, con el objeto de optimizar las condiciones operativas.

4. Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo financiero parcial del Organismo Internacional de Energía Atómica, mediante el Contrato de Investigación 15224.

5. Bibliografía

- [1] Sayre, E. V., Dodson, R. W. *Am. J. Archaeol.* 1957; 61, 35.
- [2] Sayre, E. V; Murrenhoff, A. Weick, C.F. *The Non-destructive Analysis of Ancient potsherds through Neutron Activation.* National Laboratory Report 518, Upton NY. 1958.
- [3] Bishop, R. L.; Neff, H. *Archaeol. Chem.* 1989; 4, 57.
- [4] Bishop, R. L. *Patterns and Process.* Smithsonian Center for Materials Research and Education, Washington, DC. 1999.
- [5] Glascock, M. D.; Neff, H. *Meas. Sci. Technol.* 2003; 14, 1516.
- [6] Bode, P., Overwater, R. M. W.; DE Goeij, J. J. M. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1997; 216(1) 5.
- [7] Overwater, R. Bode, P.; De Goeij, J. J. M.; Hoogenboom, J. E. *Anal. Chem.* 1996; 68, 341.
- [8] Lin, X.; Henkelman, R. J. *Radioanal. Nucl. Chem.* 2002; 251(2), 197.
- [9] De Corte, F. *The k_0 Standardization Method.* Habil. Thesis, University of Ghent. 1987.
- [10] De Corte, F.; Simonits, A. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 2003; 85, 47.
- [11] Kuleff I, Djingova R. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1998; 237(1-2):3.
- [12] Bedregal P. *Neutron activation analysis at the Peruvian Institute of Nuclear Energy.* En: Instituto Peruano de Energía Nuclear. *Informe Científico Tecnológico 2002.* Lima: Perú; 2003. p. 62-67.
- [13] Bishop, R. I; Rossbach, M.; Padilla, R. *IAEA Technical Report Series 416,* Vienna, Austria. 2003.
- [14] Bishop, R. L.; Veletta C., Crown, P; De Atley, S. P. *Am. Antiq.* 1990; 55(3), 537.
- [15] Bishop, R. L; Blackman, M. J. *Acc. Chem. Res.* 2002; 35, 603.
- [16] Bishop, R. L. *IAEA Technical Report Series 416, Ch.2,* Viena, Austria. 2003.
- [17] Fresnais R. *Les secrets de fabrication de la salle du trésor – Caen.* Archives actualité quotidienne. Caen, disponible en <http://www.caen.maville.com/actualite/2008/09/25/caen/les-secrets-de-fabrication-de-la-salle-du-tresor-c-est-le-perou-17553545.html>