

Caracterización óptica, química y nuclear del ónix mexicano (CaCO_3), correspondiente a la zona del semidesierto Zacatecano

Claudia Angélica Márquez-Mata¹, Héctor René Vega-Carrillo¹,
Ma. Jesús Mata Chávez², José de Jesús Araiza-Ibarra³

¹ Universidad Autónoma de Zacatecas,
Unidad Académica de Estudios Nucleares, Mexico

² Universidad Autónoma de Zacatecas,
Unidad Académica de Ciencias de la Tierra, Mexico

³ Universidad Autónoma de Zacatecas,
Unidad Académica de Física, Mexico

angiemata20@gmail.com, fermineutron@yahoo.com,
manimata@gmail.com, araizaib@hotmail.com

Resumen. En este trabajo se presentan algunos rasgos principales del Ónix mexicano, así como la determinación de las características de las 6 muestras procedentes del semi-desierto zacatecano correspondiente al municipio de Mazapil, las cuales se clasifican de acuerdo con su color representativo: Amarillo, Azul, Café, Naranja, Rojo y Verde. Las técnicas de caracterización estudiadas son: Espectroscopia de Energía Dispersa de Fluorescencia de Rayos X, Espectrometría Ultravioleta Visible y Espectroscopia Infrarroja. Con dichas técnicas se pudo estudiar las características químicas, físicas y ópticas del Ónix Mexicano; de donde se obtuvo la composición elemental, los picos de absorción, la estructura cristalina, los modos vibraciones y el ancho de banda (band gap) óptico. Al igual que se estudió las interacciones de estos materiales con la radiación. De este último estudio se obtuvo el coeficiente de interacción másico para la dispersión coherente e incoherente, el efecto fotoeléctrico, la dispersión Compton y producción de pares, en el núcleo y en el campo de electrones, al igual que el coeficiente de atenuación másico total y lineal total para las 6 muestras, esto con el fin de determinar su capacidad como blindaje.

Palabras clave: onyx mexicano, caracterización óptica, caracterización química, caracterización nuclear.

Optical, Chemical and Nuclear Characterization of Mexican Onyx (CaCO_3) Corresponding to the Zacatecan Semi-desert Zone

Abstract. This paper presents some main features of the Mexican Onyx, as well as the determination of the characteristics of the six samples from the Zacatecan semi-desert corresponding to the municipality of Mazapil, which are classified according to their representative color: Yellow, Blue, Coffee, Orange, Red and

Green. The characterization techniques studied are: Dispersed Energy Spectroscopy of X-Ray Fluorescence, Visible Ultraviolet Spectrometry and Infrared Spectroscopy. With these techniques it was possible to study the chemical, physical and optical characteristics of the Mexican Onyx; from where the elemental composition was obtained, the absorption peaks, the crystalline structure, the vibration modes and the optical band gap. As well as the interactions of these materials with radiation was studied. From this last study, the mass interaction coefficient for the coherent and incoherent dispersion, the photoelectric effect, the Compton dispersion and the production of pairs, in the nucleus and in the electron field were obtained, as well as the total mass attenuation coefficient and total linear for the six samples, this in order to determine its capacity as a shield.

Keywords: Mexican onyx, optical characterization, chemical characterization, nuclear characterization.

1. Introducción

En el Estado Zacatecano, dentro de sus riquezas naturales, cuenta con una gran variedad de minerales no metálicos, tales como: caolines, fosforita, manganeso, cuarzo, perlita, y canteras. De las canteras las hay de mármoles, travertinos y ónix. Este último, es un mineral, llamado internacionalmente ónix mexicano debido a que fue en nuestro país donde se identificó por primera vez ya que México tiene vastos recursos, con características de gran calidad y belleza. El ónix es una roca cristalina de carbonatos de calcio, y proporciones menores de óxidos y protóxidos de hierro y manganeso que le dan las distintas tonalidades a las franjas de que está compuesta (1).

El Ónix mexicano (CaCO_3) perteneciente al grupo de las calcitas, se encuentra en rocas sedimentarias. Algunos de los minerales asociados al ónix son la siderita, el cuarzo, la pirita, la prehnita, la fluorita, la dolomita y la baritina. El sistema cristalino del ónix mexicano es hexagonal romboédrico, con brillo vítreo, donde su color depende de las impurezas existentes lo que también define las distintas variedades; cuenta con una dureza en la escala de Mohs de 3. Su exfoliación es muy perfecta, en tres planos oblicuos que siempre originan fragmentos romboédricos, por lo que se anula la fractura concoidea. La densidad registrada para este mineral varía de 2.6 a 2.8 g/cm^3 . Debido a que los ónix son minerales anisotrópicos presentan birrefringencia, esto quiere decir que tienen doble refracción, es decir que este mineral refleja dos rayos polarizados separados, lo que provoca dos valores distintos de índices de refracción, los cuales se calculan mediante la ley de Snell; los valores obtenidos para el ónix mexicano son: $N_e= 1,658$, $N_o= 1,486$. Es común encontrar maclas lamelares {01-12} y unas más simples y comunes como {0001}. El ónix mexicano cuenta con un relieve medio a alto, al igual que una birrefringencia extrema de 0.172 y un signo óptico uniaxial (-) (1, 2).

Se reportan constantemente estudios para determinar las características como blindajes de distintos materiales (3-5). Como para materiales de construcción (6, 7), minerales como son el Cuarzo, Pirita y distintas calcitas (8-11), plásticos y polímeros (12, 13), así como diferentes concretos con sus distintos agregados (14-17). Donde en los trabajos mencionados se preocupan por obtener el coeficiente de atenuación lineal, el coeficiente de atenuación másico, el número atómico efectivo, la capa de valor

medio, entre otros. Los métodos para obtener estos datos son variados desde cálculos como procedimientos experimentales o ambos.

El ónix se usa para hacer piezas de ornato, en la joyería y como elemento decorativo en la industria de la construcción. A pesar de que México es el mayor productor de ónix en el mundo, solo pocas características han sido determinadas. Dado que la densidad del ónix es similar a la del concreto tipo Portland, se puede usar como aditivo al concreto para aumentar su densidad y mejorar sus propiedades como blindaje para radiación. En la zona del semidesierto de Zacatecas existen bancos de ónix, de la región que abarca de Nuevo Mercurio a Mazapil, se obtuvieron 6 muestras de Ónix Mexicano, que de acuerdo a su color se clasifican como Amarillo, Azul, Café, Naranja, Rojo y Verde con el objetivo de determinar las características ópticas, químicas y nucleares, esto para determinar su utilización como aditivo para concretos.

2. Materiales y métodos

2.1. Muestras

Del yacimiento de ónix mexicano, perteneciente a la zona del semi desierto Zacatecas, es decir de la ranchería de Nuevo Mercurio, Mazapil, hasta la cabecera municipal Mazapil; se obtuvieron 6 muestras de distintos tipos de ónix, los cuales se clasificaron de acuerdo a su color característico, Amarillo, Azul, Café, Naranja, Rojo y Verde, esto para tener un mejor manejo de las muestras.

Las muestras se prepararon de dos maneras distintas, polvos y láminas. Para obtener los polvos primero se tomó un aproximado de 250 gr de cada muestra la cual se trituro con un mortero, hasta alcanzar partículas de aproximadamente de 0.5 cm de diámetro. La muestra triturada se lavó con agua y se dejó secar, después se pasó a una máquina pulverizadora que la redujo a 400 mallas.

Para la obtención de las láminas se pulió uno de los lados de la muestras con el Bromuro de Tungsteno con un grado de 400, hasta obtener una cara lisa; a continuación se procedió a pegar la muestra por el lado pulido a un porta objetos de vidrio con pegamento Bálsamo de Canada, con el fin desbastar y pulir la muestra para su análisis. Se continuo con el desbaste de la muestra con el bromuro de tungsteno en un grano de 180 hasta llegar a un grosor de 0.2 mm, ya con este grosor se continuo puliendo con el grano 400, hasta adelgazar la muestra, que se despegó del porta objetos y se limpió con acetona. En la tabla 1, se muestran los grosores de cada lámina obtenida para su caracterización.

Tabla 1. Grosores de las láminas de roca para la espectrometría UV-Vis.

Muestra	Grosor (mm)
Amarillo	1.0
Azul	0.8
Café	1.3
Naranja	1.0
Rojo	0.8
Verde	2.1

2.2. Espectroscopia de energía dispersa de fluorescencia de rayos X

De cada muestra pulverizada se prepararon muestras representativas, esto con el fin de determinar su concentración elemental, que se obtuvo mediante la espectroscopia de energía dispersada de fluorescencia de rayos X (EDX). Para esto se usó espectrómetro de la marca Rigaku, modelo NEX QC⁺ QuantEZ. Este equipo usa un equipo de rayos X de 50 kV que opera con una potencia de 4 watts y las muestras se midieron en atmósfera de helio.

2.3. Espectrometría ultravioleta visible

Utilizando las láminas delgadas obtenidas de las 6 muestras se procede a obtener el rango de absorción y el ancho de banda (band gap), esto mediante la Espectrometría Ultravioleta Visible (UV-Vis), utilizando un espectrofotómetro de la marca Perkin Elmer precisely modelo lambda 35 con rango de medición de 190-1100 nm. También, se usó el espectrofotómetro infrarrojo mediante Transformada de Fourier (FTIR) con rango de medición de 400-4000 cm^{-1} .

2.4. Espectroscopia infrarroja

Para este método de caracterización también se utilizaron los polvos obtenidos de las 6 muestras, los cuales se utilizaron para obtener las frecuencias vibraciones normales en cm^{-1} en la forma amorfa y en tres cristalinas del carbonato de calcio.

2.5. Interacción con la materia

Los coeficientes de interacción de fotones ionizantes y la muestras de ónix se calcularon mediante el código XCOM, y con los datos obtenidos de la composición elemental. En esta caracterización se determinaron los coeficientes másicos de interacción para la dispersión Coherente, el efecto fotoeléctrico, la dispersión Compton, la producción de pares en el campo nuclear y la producción de pares en el campo electrónico para fotones de 10^{-3} a 10^5 MeV.

3. Resultados

3.1. Resultados obtenidos mediante la espectroscopia de energía dispersa de fluorescencia de rayos X

La composición elemental de las muestras de ónix mexicano amarillo, azul, naranja, verde, café y rojo obtenido de la zona del semi-desierto de Zacatecas que se obtuvo mediante EDX se muestra en la Tabla 2.

3.2. Resultados obtenidos mediante espectrometría ultravioleta visible

En la Figura 1 se muestran los espectros de absorción obtenidos con el UV-Vis, para ondas electromagnéticas de 190 a 1100 nm para cada tipo de roca.

Tabla 2. Composición elemental de las muestras de ónix mexicano.

Elemento	Fracción en peso (%)					
	Amarillo	Azul	Café	Naranja	Rojo	Verde
C	17.10 ± 0.05	16.71 ± 1.68	14.86 ± 0.39	18.29 ± 0.50	13.48 ± 0.44	17.93 ± 0.39
O	56.46 ± 0.08	55.05 ± 3.36	52.76 ± 0.62	57.26 ± 0.34	50.88 ± 0.67	57.58 ± 0.64
Mg	0.24 ± 0.02	0.05 ± 0.02	-	0.37 ± 0.06	0.15 ± 0.04	0.58 ± 0.06
Si	0.06 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.06 ± 0.03	-	0.10 ± 0.10	0.12 ± 0.01
S	0.39 ± 0.02	0.04 ± 0.03	0.06 ± 0.05	0.10 ± 0.01	-	-
Ca	24.81 ± 0.09	23.55 ± 0.24	31.00 ± 0.95	22.93 ± 0.21	34.22 ± 0.58	22.81 ± 0.91
Cu	0.24 ± 0.02	0.43 ± 0.03	0.54 ± 0.15	0.53 ± 0.06	0.46 ± 0.02	0.34 ± 0.06
Zn	0.15 ± 0.05	0.29 ± 0.01	0.29 ± 0.06	0.25 ± 0.02	0.26 ± 0.05	0.19 ± 0.02
Sr	0.37 ± 0.02	0.62 ± 0.01	0.20 ± 0.12	-	0.18 ± 0.02	0.31 ± 0.05
Y	0.17 ± 0.03	0.18 ± 0.02	0.22 ± 0.05	0.13 ± 0.02	0.26 ± 0.04	0.14 ± 0.01

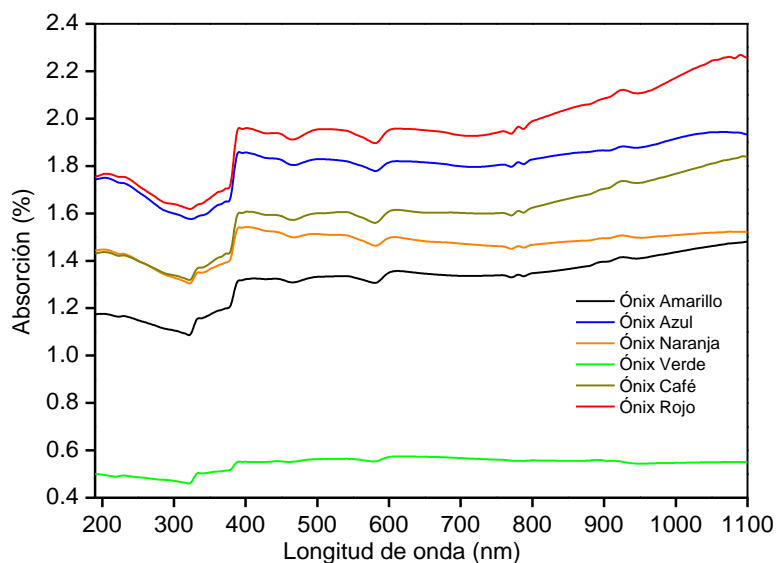


Fig. 1. Espectro UV-Vis de las muestras.

3.3. Resultados obtenidos mediante espectroscopia infrarroja

En la figura 2 se muestran los espectros IR del ónix, donde se puede ver que el mayor rango está entre 1174 a 1770 cm^{-1} .

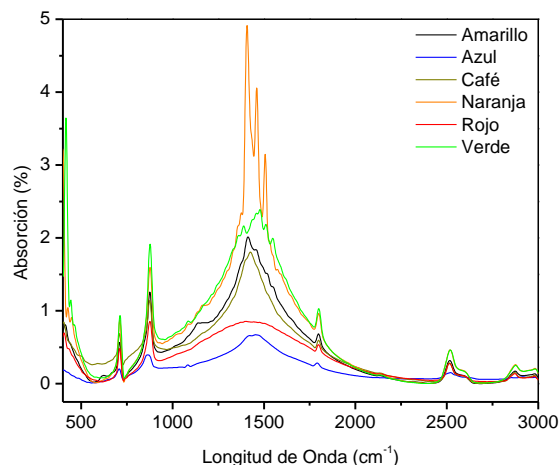


Fig. 2. Espectro IR de las muestras.

3.4. Resultados obtenidos para obtener la interacción con la materia

En la figura 3 se muestran los coeficientes másicos de interacción para la dispersión Coherente, el efecto fotoeléctrico, la dispersión Compton y producción de pares, en el núcleo y en el campo de electrones, de los tipos de ónix analizados. En la figura 4 se muestra el coeficiente másico de atenuación total de los seis tipos de ónix analizados.

4. Discusión

De la composición elemental se puede observar que el elemento más abundante es el oxígeno cuya concentración es mayor al 50%, esto se debe a que la mayoría de los otros elementos forman óxidos. Después del oxígeno los elementos más abundantes son el Calcio y el Carbono lo que es congruente con la composición química que caracteriza al ónix que es CaCO_3 . También, se observa que en una concentración menor las muestras de ónix tienen Mg, Si, S, Cu, Zn, Sr e Y en diferentes concentraciones para los diferentes tipos de ónix. Los elementos que se encuentran en concentraciones menores probablemente son la causa de la variación en su color.

En los datos obtenidos de la espectrometría Ultravioleta Visible (UV-Vis) se puede observar que, el ónix verde es el que presenta la menor capacidad de absorción, las otras muestras tienen una capacidad de absorción que varía de aproximadamente 1.6 a 2.3. Las 6 muestras tienen una banda de absorción en el rango de 379 a 463 nm. El coeficiente de absorción α se obtuvo mediante la ecuación (1):

$$\alpha = 2,303 \frac{A}{t} \quad (1)$$

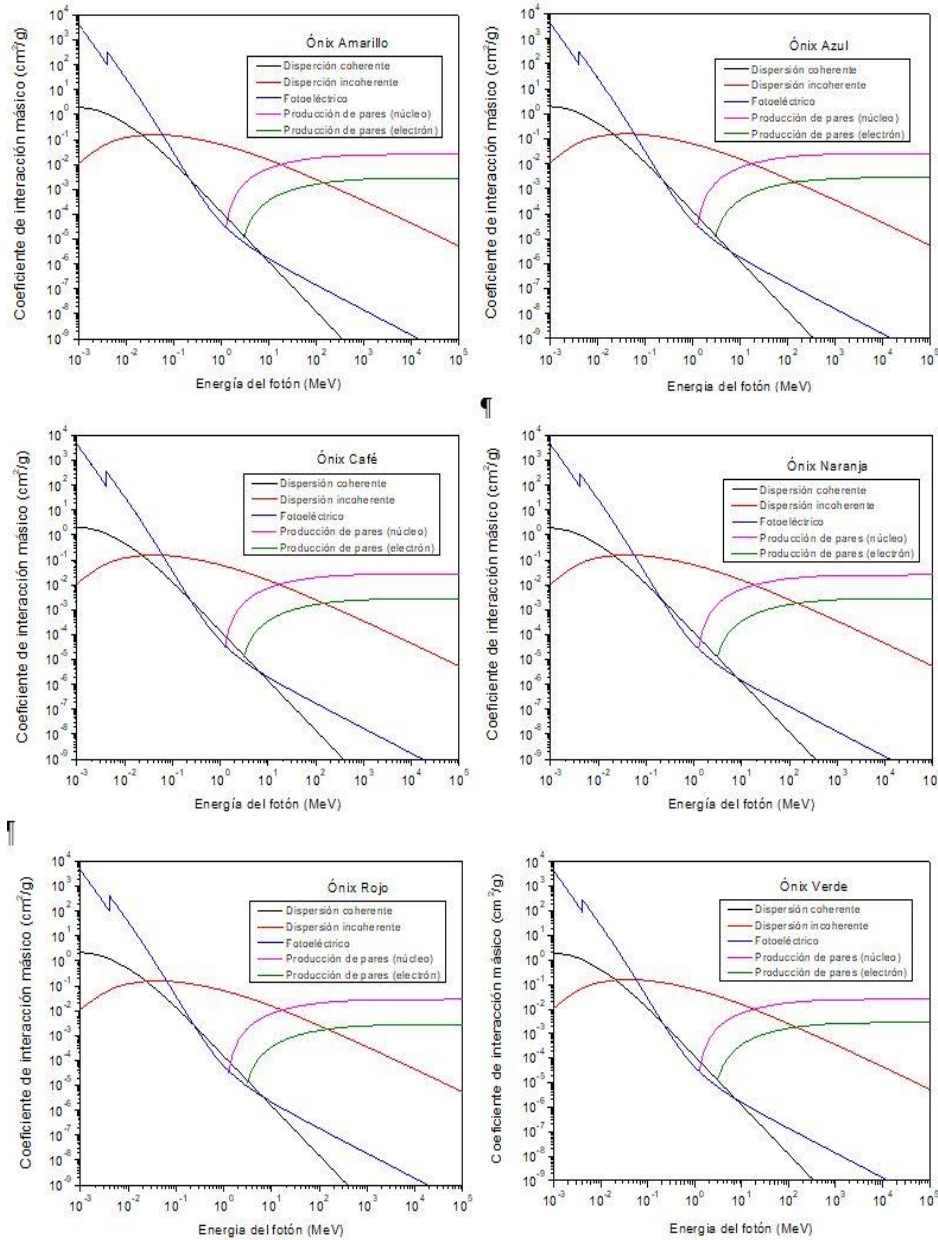


Fig. 3. Coeficientes de interacción para las 6 muestras de ónix analizados.

donde A es la absorbancia y t es el grosor de la curvatura. El *band gap* óptico fue determinado mediante la ecuación (2) [18,19]:

$$ahv = A(hv - E_g)^n, \quad (2)$$

donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del foton, E_g es el band gap óptico, A es una constante y $n = 1/2$, esto dado a que el band gap es indirecto. En la tabla 3 se presentan los resultados del band gap para cada muestra, aquí se puede observar el hecho de que los resultados son menores a los obtenidos en la literatura que oscilan entre los 6 eV para compuestos hiper puros de CaCO_3 , esta diferencia se puede explicar por el hecho de que las muestras estudiadas son minerales con diversas impurezas en ellos. Por otro lado se puede decir que todavía se encuentran dentro del rango de los semiconductores los cuales cuentan con un band gap menos a 5 eV (20).

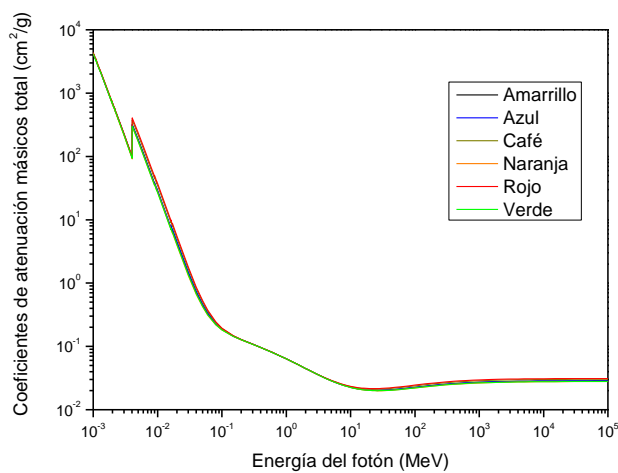


Fig. 4. Coeficientes de atenuación másico total los 6 tipos de ónix.

Tabla 3. Band gap óptico para cada ónix.

Muestra	Band gap óptico (eV)
Amarillo	3.49
Azul	3.06
Café	3.35
Naranja	3.05
Rojo	3.22
Verde	3.67

Los espectros detectados en la Espectroscopia Infrarroja (IR) nos indican la presencia de compuestos tales como alquinos, ácido carboxílico y alcanos. Los mayores picos están en el rango de 1174 a 1770 cm^{-1} , como también se registraron picos importantes en 419, 710, 874 y 1798 cm^{-1} (21). Por otro lado, los modos vibracionales en las calcitas se pueden agrupar en tres categorías: externa de tipo traslatorio (T) y de tipo rotativo (R), y vibraciones internas (I). las vibraciones con una frecuencia en el rango de 700-900 cm^{-1} corresponden principalmente a los modos vibracionales bending (I) de los iones de carbonato. Las frecuencias por encima de 1000 cm^{-1} corresponden a los modos stretching (I) del carbonato (22, 23), que son los modos principales en estas muestras.

Por otro lado se puede observar de la figura 3, las gráficas de los coeficientes de interacción con la materia que todas las muestras presentan una resonancia para la interacción fotoeléctrica para fotones de aproximadamente $4.04E(-3)$ MeV que corresponde a la resonancia del Calcio (24). Para fotones de energía menor a 0.06 MeV el evento más probable es la absorción fotoeléctrica, fotones de 0.06 a 18 MeV el evento más probable es la dispersión Compton y para fotones de 18 a $1E(5)$ MeV la producción de pares en el campo del núcleo atómico es el evento más probable. Este comportamiento nos permite predecir el uso de cualquier tipo de ónix como elemento decorativo o complementario en la construcción de recintos con equipos de rayos X operando a voltajes menores a 60 kV tendrá gran capacidad como blindaje.

Y finalmente, se puede ver en la figura 4, que es la gráfica que muestra el coeficiente másico de atenuación total de los seis tipos de ónix, que todas las muestras presentan la resonancia en la capa K del calcio (24). La densidad de los seis tipos de muestras de ónix es de aproximadamente 2.6 g/cm^3 , esto es mayor la densidad del concreto tipo Portland. Esto implica que otro de los usos potenciales del ónix es como agregado para el concreto, lo que le daría mejores capacidades de atenuación de la radiación.

5. Conclusiones

En este trabajo se determinaron las características ópticas, químicas y nucleares de ónix mexicano Amarillo, Azul, Café, Naranja, Rojo y Verde de la zona del semi desierto de Zacatecas. El oxígeno es el elemento más abundante debido a que el ónix está formado de óxidos. El elemento con menor número atómico es el Carbono (C) y el de mayor número atómico es el Litio (Y). El ónix verde es el material con la menor capacidad de absorción de ondas electromagnéticas en el rango de 190 a 110 nm, y el ónix rojo es el que presenta la mayor capacidad de absorción. Todos los tipos de ónix tienen una banda de absorción de 379 a 463 nm. Los anchos de banda (band gap) ópticos encontrados para las muestras oscilan entre 3.05 a 3.67 eV, lo que es menor a lo registrado en la literatura, esto se puede atribuir a las impurezas existentes en las muestras. Por otro lado, se puede decir que los ónix están dentro del rango de los semiconductores, ya que estos tienen un ancho de banda (band gap) menor a 5 eV. Por su composición elemental, el ónix presenta una resonancia en sus coeficientes másicos de interacción, para el caso de la absorción fotoeléctrica, que corresponde a la absorción de la capa K del Calcio. Para energías menores a los 60 keV, la absorción fotoeléctrica es el evento más probable, lo que implica que su blindaje en recintos con equipos de rayos menores a los 60 kV sería adecuado.

Agradecimientos. La primera autora agradece al CONACyT el apoyo para realizar estudios de posgrado. Al Ing. Luis Ernesto Olvera Rosas, docente de la Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Ciencias de la Tierra, por su apoyo para la obtención de las muestras de ónix. Al Dr. Ciro Falcony Guajardo, miembro del equipo de investigación del departamento de Física del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, por haber caracterizado las muestras por los métodos de EDX e IR. Al Dr. José Juan Ortega Sigala, docente investigador de la Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de

Zacatecas, por su apoyo incondicional en mediciones de la caracterización UV-Vis, al igual en los análisis de las mismas. Al Dr. Javier Alejandro Berumen Torres, miembro del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., Unidad Querétaro, por su apoyo en los análisis de las caracterizaciones, así como su apoyo en todo el trabajo. Al C. Cristian Ramos Parga, estudiante de la Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Ciencias de la Tierra, por su apoyo en la realización de las láminas delgadas y en la trituración de las muestras.

Referencias

1. Chávez, M.J.M.: Estudio Geológico para la Explotación de Ónix del Yacimiento La Cantera, del Municipio de Francisco R. Murguía, del estado de Zacatecas. Universidad Autónoma de Zacatecas (1993)
2. Crespo, P.P.G.: *Atrás de Mineralogía Óptica* (2016)
3. el-Khayatt, A.M., Ali, A.M., Singh, V.P., Badiger, N.M.: Determination of mass attenuation coefficient of low Z dosimetric materials. *Radiat Eff Detects Solids* 169, 1038–44 (2014)
4. El-Khayatt, A.M.: Calculation of photon shielding properties for some neutron shielding materials. *Nucl Sci Tech.* 28, 69 (2017)
5. Ermis, E.E., Celiktas. C.: Mass attenuation coefficient calculations of different detector crystals by means of FLUKA Monte Carlo method. In: *EPJ Web of Conferences* 100, pp. 1–3 (2015)
6. Mann, K.S., Kaur, B., Sidhu, G.S., Kumar, A.: Investigations of some building materials for γ -rays shielding effectiveness. *Radiation Physics and Chemistry* 87, 16–25 (2013)
7. Akbulut, S., Sehhatigdiri, A., Eroglu, H., Çelik, S.: A research on the radiation shielding effects of clay, silica fume and cement samples. *Radiation Physics and Chemistry* 117, 88–92 (2015)
8. Han, I., Demir, L., Şahin, M.: Determination of mass attenuation coefficients, effective atomic and electron numbers for some natural minerals. *Radiation Physics and Chemistry* 78(9), 760–4 (2009)
9. Zhou, X., Liu, D., Bu, H., Deng, L., Liu, H., Yuan, P. et al.: XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review. *Solid Earth Sciences* 3(1), 16–29 (2018)
10. Oto, B., Yildiz, N., Akdemir, F., Kavaz, E.: Investigation of gamma radiation shielding properties of various ores. *Progress in Nuclear Energy* 85, 391–403 (2015)
11. Vega-Carrillo, H.R., Guzman-Garcia, K.A., Rodriguez-Rodriguez, J.A., Juarez-Alvarado, C.A., Singh, V.P., de León-Martinez, H.A.: Photon and neutron shielding features of quarry tuff. *Annals of Nuclear Energy* 112, 411–7 (2018)
12. Mann, K.S., Rani, A., Heer, M.S.: Shielding behaviors of some polymer and plastic materials for gamma-rays. *Radiation Physics and Chemistry* 106, 247–54 (2015)
13. Li, R., Gu, Y., Zhang, G., Yang, Z., Li, M., Zhang, Z.: Radiation shielding property of structural polymer composite: Continuous basalt fiber reinforced epoxy matrix composite containing erbium oxide. *Composites Science and Technology* 143, 67–74 (2017)
14. Rezaei-Ochbelagh, D., Azimkhani, S.: Investigation of gamma-ray shielding properties of concrete containing different percentages of lead. *Applied Radiation and Isotopes* 70(10), 2282–6 (2012)
15. Liu, J., Wang, D.: Influence of steel slag-silica fume composite mineral admixture on the properties of concrete. *Powder Technology* 320, 230–8 (2017)

16. Pedro, D., de Brito, J., Evangelista, L.: Evaluation of high-performance concrete with recycled aggregates: Use of densified silica fume as cement replacement. *Construction and Building Materials* 147, 803–14 (2017)
17. Khodabakhshian, A., Ghalehnovi, M., de Brito, J., Asadi Shamsabadi, E.: Durability performance of structural concrete containing silica fume and marble industry waste powder. *Journal of Cleaner Production* 170, 42–60 (2018)
18. Ghadami Jadval Ghadam, A., Idrees, M.: Characterization of CaCO₃ Nanoparticles Synthesized by Reverse Microemulsion Technique in Different Concentration of Surfactant. *SID* 32(3), 27–35 (2013)
19. Ramadin, Y., Al-Haj Abdallah, M., Ahmad, M., Zihlif, A., Al-Ani, S.K.J., Al-Ani, S.G.K.: Optical properties of epoxy-glass microballoons composite. *Optical Materials* 5(1), 69–73 (1996)
20. Vos, M., Marmitt, G.G., Finkelstein, Y., Moreh, R.: Determining the bang gap and mean kinetic energy of atoms from reflection electron energy loss spectra. *The Journal of Chemical Physics* 143, 104–203 (2015)
21. Andersen, F.A., Brecevic, L.: Infrared Spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate. *Acta Chemical Scandinavica* 45, 1018–24 (1991)
22. Prencipe, M., Pascale, F., Zicovich-Wilson, C.M., Saunders, V.R., Orlando, R., Dovesi, R.: The vibration spectrum of calcite (CaCO₃): an ab initio quantum-mechanical calculation. *Physics and Chemistry of Minerals* 31, 559–64 (2004)
23. Dumbrava, A., Berger, D., Matei, C., Radu, M.D., Gheorghe, E.: Characterization and applications of a new composite material obtained by green synthesis, through deposition of zinc oxide onto calcium carbonate precipitated in green seaweeds extract. *Ceramics International* 44(5), 4931–6 (2018)
24. Johnson, T.E., Birky, B.K.: *Health Physics and Radiological Health*. Philadelphia, Wolters Kluwer, 4th edition, pp. 81–105 (2012)