

ESTUDIO DE ARCILLAS POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER (*)

BENJAMIN MARTICORENA

INSTITUTO PERUANO DE ENERGIA NUCLEAR, Apdo. 1687,
LIMA 13, PERU

RESUMEN

Se aplica la espectroscopia Mössbauer al estudio de catorce arcillas minerales peruanas procedentes de diversos lugares geográficos, y a una cerámica de Pachacamac, sitio arqueológico próximo a Lima. Se han realizado experimentos Mössbauer sobre dichas muestras sometidas a tratamientos térmicos en laboratorio a fin de determinar la influencia que sobre los complejos minerales ferrosos tienen tales tratamientos en función del tiempo y atmósfera de cocido. Estos trabajos nos permiten afirmar que el método es útil en estudios de procedencia geográfica en el caso de arcillas y cerámicas; y en estudios de las técnicas empleadas por los antiguos alfareros en las cerámicas arqueológicas.

ABSTRACT

Mössbauer spectroscopy is applied to the study of fourteen peruvian mineral clays from different geographic places, and to a ceramic sherd from Pachacamac, archaeological site near Lima. Mössbauer experiments had been performed over these samples after laboratory thermal treatments in the interest of determining the influence of such treatments over the ferrous mineral complexes as function of annealing time and atmosphere. These works let us conclude that the method is useful in geographic origin studies in the case of clays and ceramics; and in studies of the technics employed by ancient ceramists in the case of archaeological ceramics.

1. INTRODUCCION

La espectroscopia Mössbauer, o espectroscopia de absorción resonante gamma nuclear, ha sido extensamente aplicada a estudios de arcillas minerales [1 - 11]. En estas aplicaciones se ha buscado identificar los complejos minerales que están presentes en la muestra, cuando en ellos interviene el hierro, así como las transformaciones que estos complejos sufren frente a diversos procesos naturales o provocados. Las arcillas contienen una gran variedad de tales complejos.

(*) La parte experimental que se reporta ha sido realizada en el laboratorio de espectroscopia Mössbauer de la Universidad Técnica de Munich.

Por ser materia prima para las industrias de aislantes eléctricos y material refractario, el estudio de las arcillas presenta un gran interés práctico. Ese estudio, por espectroscopía Mössbauer, o por otros métodos puede también servir a la arqueología, al contribuir a profundizar nuestro conocimiento sobre las técnicas empleadas por los antiguos alfareros en la preparación de sus vasijas cerámicas [12 – 21]

Por estas razones emprendimos un estudio de arcillas peruanas haciendo uso de la espectroscopía Mössbauer. Ese estudio y sus resultados es el que reportamos aquí. Hemos incluido en él, el análisis de 14 muestras de arcillas minerales y una arcilla cocida; ésta última de origen arqueológico (proveniente del sitio arqueológico de Pachacamac).

2. ALGUNAS IDEAS SOBRE LAS POSIBILIDADES Y LIMITACIONES DEL METODO

Los espectros Mössbauer de diferentes arcillas se distinguen por las líneas de absorción resonante características de diversos grados de oxidación del hierro, ubicadas en posiciones determinadas por el entorno de esos átomos de hierro y con intensidades proporcionales a las cantidades de especies ferrosas contenidas en la muestra. Sin embargo, si una arcilla sufre un proceso de calentamiento en un horno, los óxidos de hierro presentes en la muestra sufren alteraciones diversas en sus estructuras, lo que se reflejará en la obtención de un espectro Mössbauer sensiblemente diferente al de la muestra no tratada. Este hecho constituye la base del empleo de ese método espectroscópico en el estudio de arcillas y cerámicas.

En el caso de las cerámicas (que son arcillas cocidas) la comparación entre los parámetros Mössbauer experimentales correspondientes a los espectros de los diferentes estratos de un mismo fragmento proporciona información respecto a las condiciones de la atmósfera en el horno de cocido.

Los parámetros Mössbauer usados para esas deducciones son los que dan la intensidad de absorción resonante gamma de especies de hierro divalente y trivalente en compuestos paramagnéticos (FQ2 y FQ1, respectivamente), así como las de los compuestos magnéticos del hierro incluidos en la muestra (FM). Entre éstas últimas las más comunes presentes en arcillas son la hematita (Fe_2O_3), la magnetita (Fe_3O_4) y la goethita (FeOOH).

La determinación de la temperatura a la que fué cocida la cerámica por parte de los antiguos ceramistas se basa en la suposición de que el estado físico y químico del material cerámico queda determinado por esa temperatura y que ese estado permanece inmodificado en el tiempo y por recalentamiento a temperaturas menores que la temperatura de cocimiento original. Así, recalentando el material en laboratorio, la muestra no debería evidenciar ningún cambio en el espectro Mössbauer mientras la temperatura de recalentamiento no exceda la de cocimiento original. Al alcanzarse esta última temperatura deberían observarse cambios bruscos en el espectro.

Las intensidades relativas entre especies trivalentes, divalentes y magnéticas informan sobre el grado de oxidación de los compuestos de hierro en la arcilla; es decir, sobre la atmósfera sobre la muestra durante su cocimiento o recocimiento. En una muestra que contiene, por ejemplo, una especie de Fe trivalente, una de Fe divalente y una de Fe magnético, la especie divalente representa el menor grado de oxidación. Típicamente, entre temperaturas de calentamiento en oxígeno comprendidas entre 400 y 700 °C dicha especie se transforma, pasando a alimentar la componente trivalente, la que, a su vez, a temperaturas comprendidas entre 800 y 1100 °C se transforma en otras especies trivalentes que pueden o no tener orden magnético. Más arriba de los 1100 °C se produce, generalmente la vitrificación de la muestra.

Por otro lado, la separación cuadrupolar eléctrica (OQ1) que es sensible a la estructura de la vecindad y que depende del gradiente del campo eléctrico producido por los electrones en el núcleo, también sirve en la determinación de los procesos ocurridos en las diferentes capas de una muestra. En efecto, la separación para las especies con Fe (3+) es causada por los iones vecinos, y amplificada por los electrones del ión, mientras que para las especies con Fe (2+) el gradiente del campo está, en primer lugar, relacionado con la distribución de los electrones 3d en el ión de Fe. La observación de estos parámetros nos proporciona información acerca de la estructura local del campo eléctrico a nivel del núcleo de Fe⁵⁷, la que depende de las transformaciones ocurridas dentro de la muestra durante su cocimiento. Es, sin embargo, muy complicado establecer esta correlación, debido a la diversidad de compuestos (di y trivalentes) que pueden existir en una muestra y que no son discernibles con el sólo uso de la espectroscopía Mössbauer.

Otros métodos analíticos pueden también servir de apoyo para este estudio. El análisis por activación por neutrones nos informa sobre la composición elemental del material. El análisis por difracción de rayos X podría informarnos respecto a la estructura de los compuestos de hierro, siempre que los cristales de estos compuestos sean suficientemente grandes como para que sus espectros de difracción tengan una resolución aceptable. Obviamente, la interpretación de tales espectros se complica con la probable presencia de varias clases de compuestos de Fe así como de otros cristales sin este elemento (cuarzo, calcita, etc.). Estas mediciones de difracción de rayos X no han sido aún emprendidas por nosotros pero podrían darnos una información valiosa. Para que los cristales den un espectro bien resuelto de difracción X es necesario que tengan un diámetro mayor que algunas pocas centenas de Å. En el Rathgen Forschungslabor del Staatliche Museen Preussischer Kulturbesitz de Berlín se han observado algunos de estos cristales de compuestos de hierro con microscopio óptico (lo que representa un diámetro mínimo de 5000 Å para los cristales observados) [22], lo que hace viable el estudio de los compuestos de hierro en arcillas mediante difracción X.

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de las muestras

Las muestras cuyo estudio reportamos en este trabajo son 14 arcillas minerales peruanas y una cerámica antigua de la zona de Pachacamac.

Arcillas (*):

| Denominación | Origen | Código |
|----------------------------|-------------------|---------|
| 1. Cajamarca W | Cajamarca | 46. VI |
| 2. Cajamarca B | Cajamarca | 47. VI |
| 3. Parque de las Leyendas | Lima | 48. VI |
| 4. Cantera Santa Rosa | Yuracoto, Huaraz | 1. VII |
| 5. Cantera Moya | Ayacucho | 2. VII |
| 6. Cantera Arroyo Seco | Hualcor, Huaraz | 3. VII |
| 7. Cantera Puca Ventana | Macashca, Huaraz | 4. VII |
| 8. Cantera Buena Pucara | Chanu-Chanu, Puno | 5. VII |
| 9. Cantera Colcas | Cajabamba | 6. VII |
| 10. Cantera Marcabalito | Cajabamba | 8. VII |
| 11. Cantera Río Wulsaquito | Pucará, Puno | 9. VII |
| 12. Cantera Loma Blanca 1 | Recuayhuanca | 10. VII |
| 13. Cantera Loma Blanca 2 | Recuayhuanca | 11. VII |
| 14. Cantera La Imina | Cajabamba | 12. VII |

(*) Las tres primeras arcillas nombradas fueron suministradas por el Dr. Ernesto López Carranza del Dpto. de Física de la UNI; y las once últimas por EPAPERU.

Cerámica (**):

| Denominación | Origen | Código |
|---------------|------------------|----------|
| Mittelland 23 | Pachacamac, Lima | 23. VI.2 |

Las muestras indicadas fueron obtenidas en estado mineral virgen; es decir, sin haber sufrido ningún tratamiento industrial o de laboratorio que pudiera haber causado una modificación de la estructura física y/o química de los compuestos que contiene, diferente de las transformaciones naturales ocurridas sobre ellas en el transcurso del tiempo geológico en el caso de las arcillas y del tiempo arqueológico para la cerámica antigua. Obviamente, la única excepción a esta premisa son los tratamientos programados por nosotros sobre las muestras con el fin de deducir algunas de las propiedades del material a partir de las modificaciones causadas por aquellos.

En la preparación de las muestras se puso especial cuidado en que los procesos de cortado, trituración, molienda, secado, desglutinamiento, etc. mediante el uso de morteros, taladros u otros instrumentos, no contaminaran el material con residuos de ellos. Este cuidado, es sólo medianamente importante en el caso de la espectroscopía Mössbauer (a menos, por supuesto, que estos residuos contengan hierro, cuyo isótopo de masa 57 es el elemento de absorción nuclear resonante sobre el que se sustenta nuestro estudio), pero es fundamental en el caso del análisis por activación por neutrones, el que se prevé emplear posteriormente sobre estas mismas muestras, como método complementario del de la espectroscopía Mössbauer en el estudio de arcillas. En efecto, el análisis por activación proporciona información sobre las cantidades de la mayor parte de los diferentes isótopos presentes en la muestra, lo que permite tener un perfil de elementos característico de cada muestra. Para reducir lo más posible los riesgos de contaminación de las muestras en el momento de prepararlas hemos empleado instrumental adecuado: brocas de diamante y mortero de carburo de boro.

La muestra cerámica Mittelland 23 (Pachacamac) procede de un fragmento cerámico que presenta un corte transversal estratificado. La frontera entre los dos estratos está bien definida en el fragmento. El tratamiento térmico arqueológico afectó diversamente las diferentes regiones de la muestra según su distancia a la superficie de la misma. Nuestra muestra cerámica tiene también una muy delgada capa externa, producto de la aplicación arqueológica de esmalte o barniz; obviamente, cada estrato de los indicados es una muestra Mössbauer diferente. La elegida por nosotros es el estrato interno.

3.2 Procesos Térmicos sobre las muestras y espectros Mössbauer

Sobre las muestras Cajamarca W, Cajamarca B y Parque de las Leyendas se realizó el siguiente programa de cocimientos:

| Arcilla | Temperaturas de Cocimiento (en °C) | Tiempo de Cocimiento (en horas) |
|------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| Cajamarca W | 400, 600, 800, 1000 | 6 |
| Cajamarca B | 400, 600, 800, 1000 | 6 |
| Parque de las Leyendas | 400, 600, 800, 1000, 1200 | 6 |

(**) Suministrada por el Dr. Josef Riederer, del museo de Berlín.

Las figuras 1, 2 y 3 muestran los espectros Mössbauer correspondientes a las arcillas Cajamarca W, Cajamarca B y Parque de las Leyendas, respectivamente.

Después, y con el fin de disponer de una información mayor sobre los cambios en el espectro Mössbauer en función de la atmósfera de tratamiento, las muestras Cajamarca W y Parque de las Leyendas fueron sometidas a una segunda serie de tratamientos térmicos mixtos; es decir, en atmósfera reductora u oxidante, a una temperatura fija (800 °C) según el plan siguiente:

| Muestra | Prueba | Tiempo de Oxidación (horas) | Tiempo de Reducción (horas) |
|---------------------------|--------|--------------------------------|--------------------------------|
| Cajamarca W | 1 | — | 20 |
| | 2 | 6 | 20 (+) |
| | 3 | 6 | — |
| | 4 | 20 | — |
| | 5 | 26 | — |
| Parque de las Leyendas | 1 | 20 | — |
| | 2 | 6 | 20 (+) |
| | 3 | 6 | — |
| | 4 | 26 | — |

Las figuras 4 y 5 muestran los espectros Mössbauer para estas dos series (Cajamarca W y Parque de las Leyendas) respectivamente.

Sobre otras once muestras de arcillas vírgenes provenientes de diversas regiones del Perú no se realizó aún ningún tratamiento térmico. La figura 6 muestra los espectros Mössbauer de estas arcillas tomados a temperatura ambiente.

Por otra parte, sobre la cerámica Mittelland 23 se ha realizado recocido en aire por un tiempo de 24 horas para temperaturas desde 100°C hasta 1050°C, cada 50°C, lo que hace un total de veinte pruebas diferentes. La máxima temperatura de recocido (1050°C) corresponde a la vitrificación de la muestra. Hay que mencionar que esta muestra fué seleccionada entre 55 cerámicas diferentes. La razón principal para tal selección fué de que muy pocas entre las muestras exhiben, como lo hace Mittelland 23, dos especies magnéticas además de, por lo menos, dos especies superparamagnéticas. Mittelland 23 parece presentar una superposición de hematita y magnetita en la región magnética del espectro.

De la observación de espectros de magnetita mineral de la sierra central y de la costa sur del Perú, se hace plausible la hipótesis anterior [23]. Con una combinación, en proporciones adecuadas, de magnetita y hematita podría reproducirse la parte magnética del espectro de Mittelland 23. Es claro, sin embargo, que ésta no sería una prueba fehaciente por sí sola. La figura 7 muestra la serie de espectros correspondientes a la evolución de Mittelland 23 en función de la temperatura de recocido.

(+) El calentamiento se hizo primero en atmósfera reductora de carbón (20 horas) y luego en atmósfera oxidante (aire: 6 horas).

FIG^o I ESPECTROS DE LA ARCILLA CAJAMARCA W, calentadas a Temperaturas entre la ambiente y 1000°C por 6 horas en Aire.

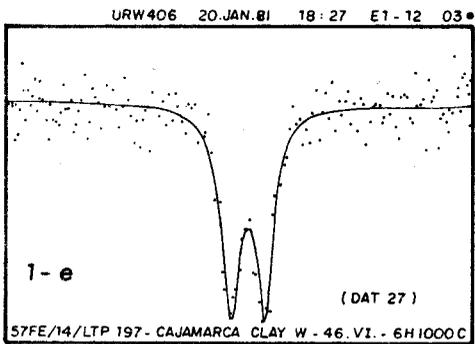
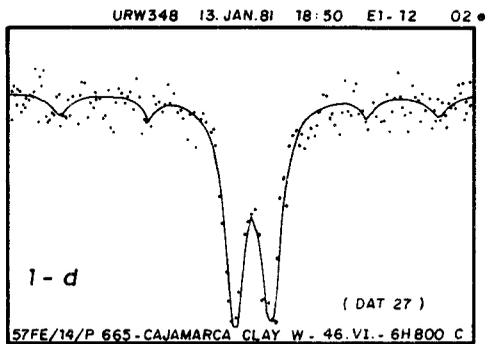
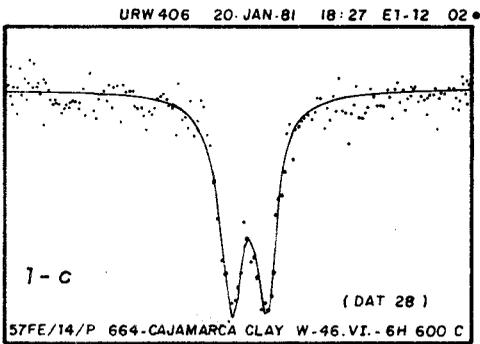
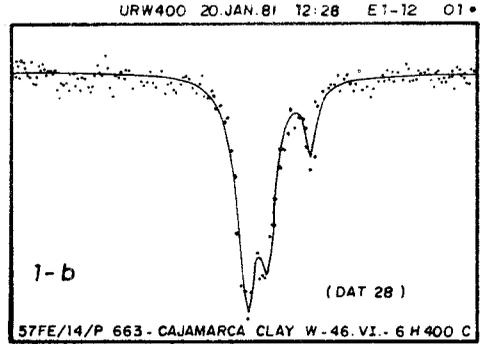
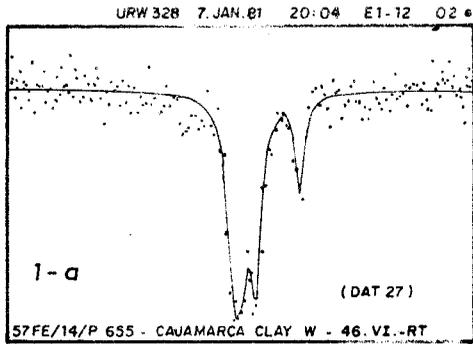


FIG. 2 ESPECTROS DE LA ARCILLA CAJAMARCA B, con calentamientos entre Temperatura ambiente y 1000° C por 6 hrs. en Aire.

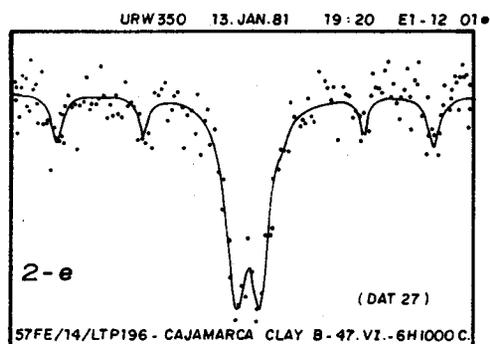
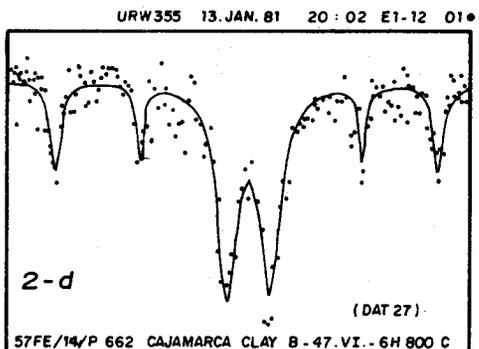
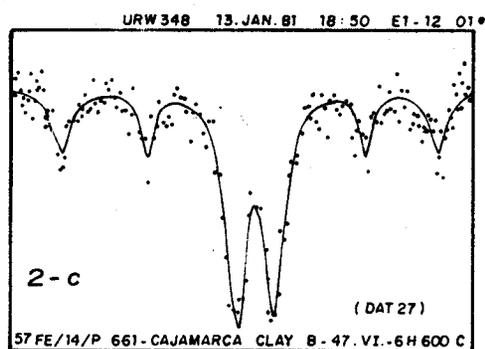
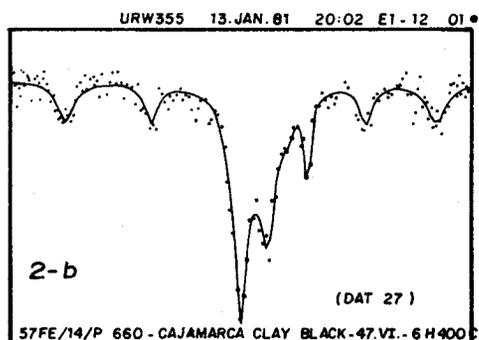
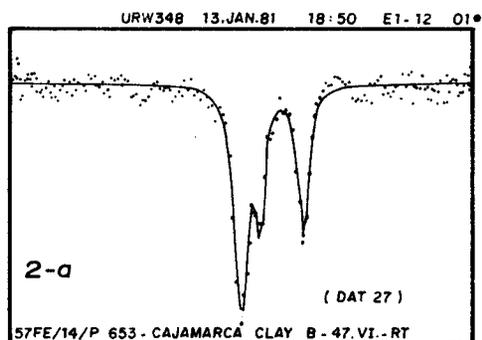


FIG. 3 ESPECTROS DE LA ARCILLA "PARQUE DE LAS LEYENDAS" con calentamiento entre Temperatura ambiente y 1,200° C en Aire y por 6 horas.

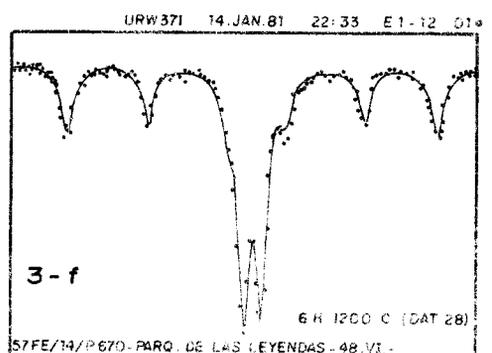
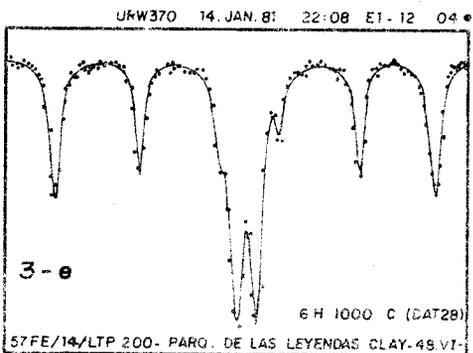
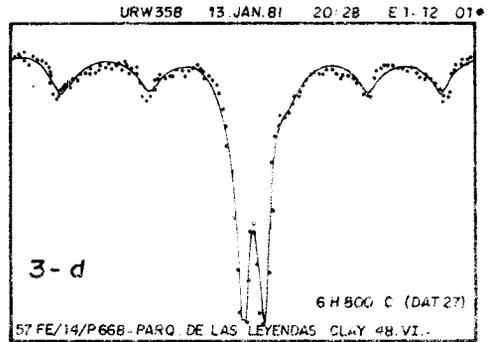
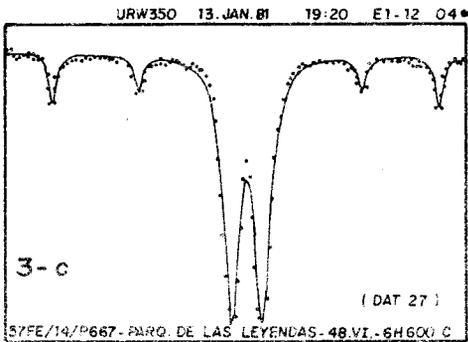
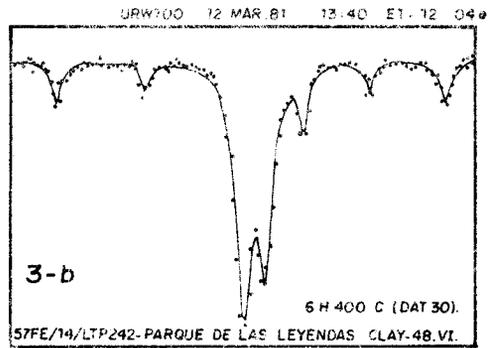
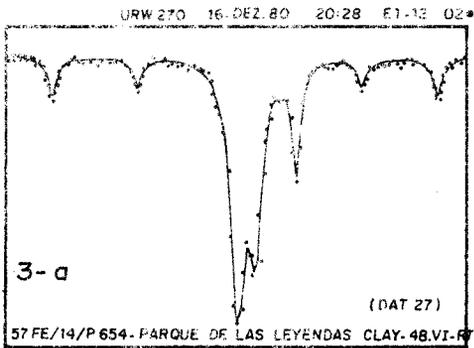


FIG. 4 ESPECTROS DE LA ARCILLA CAJAMARCA W con calentamiento a 800° C en diferentes Atmosferas y por diferentes Tiempos.

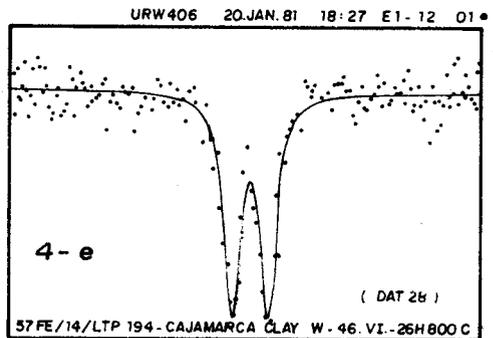
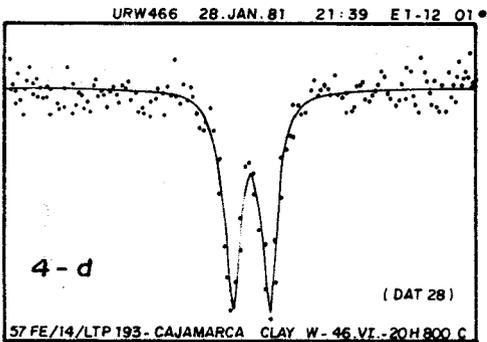
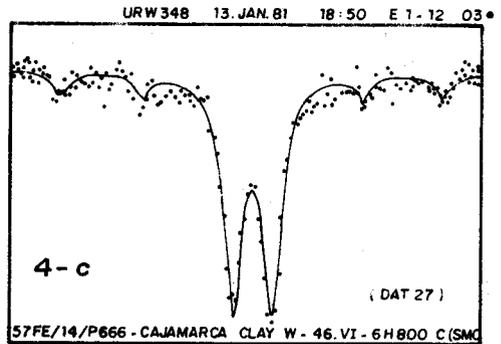
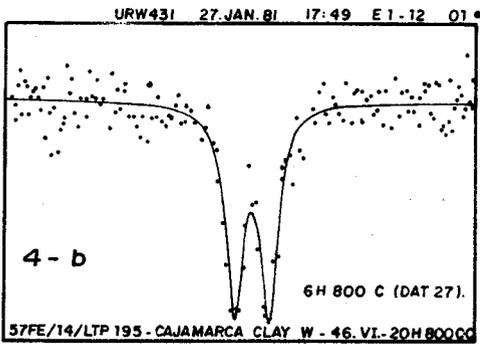
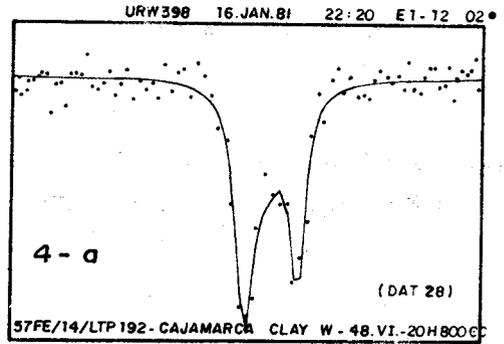


FIG. 5 ESPECTROS DE LA ARCILLA "PARQUE DE LAS LEYENDAS" con calentamientos a 800° C en diferentes Atmosferas v por diferentes Tiempos.

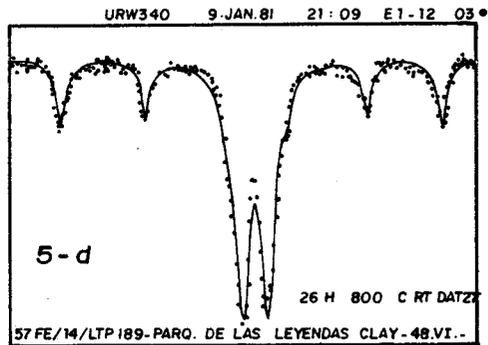
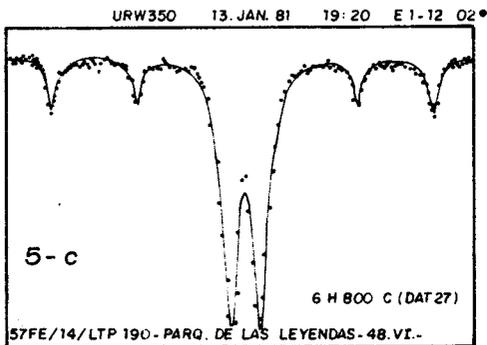
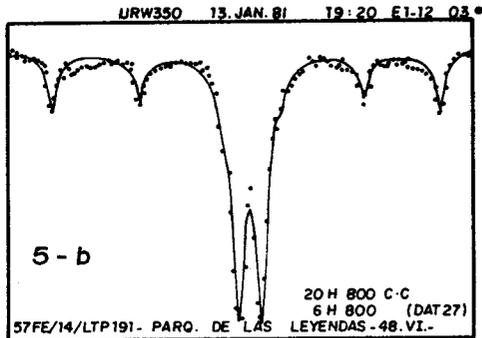
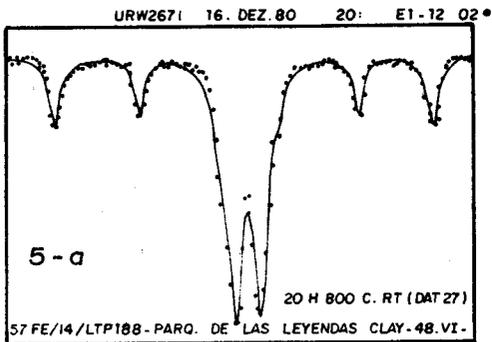
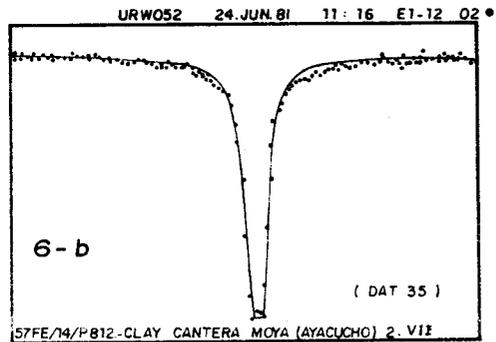
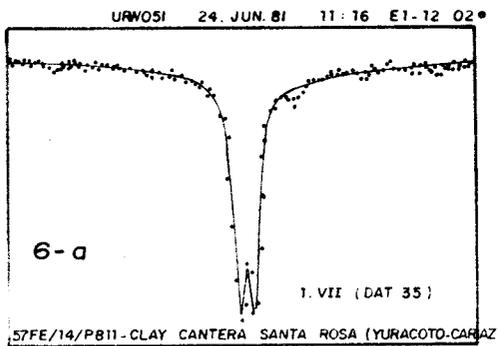
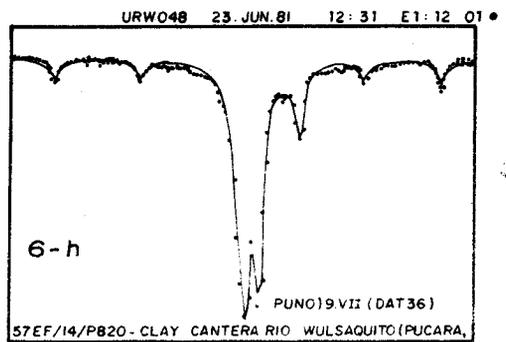
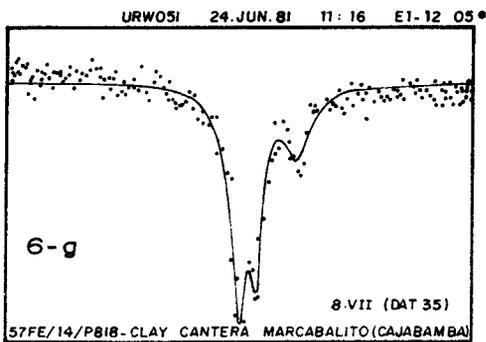
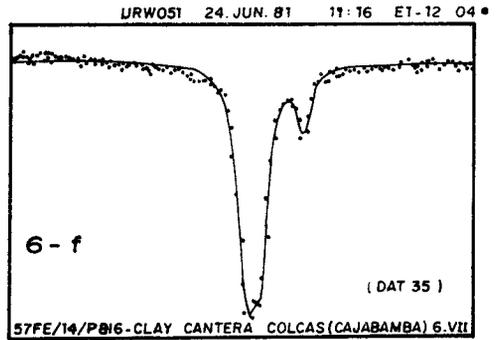
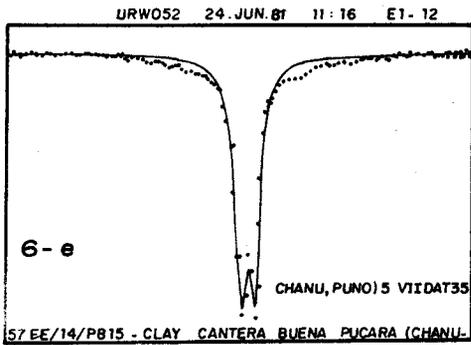
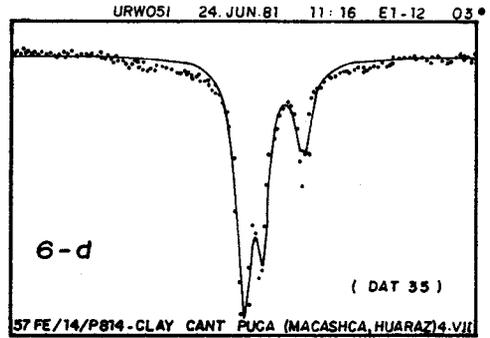
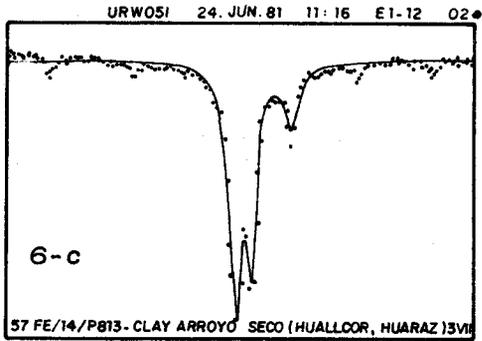


FIG. 6 ESPECTROS DE ARCILLAS PERUANAS DIVERSAS.





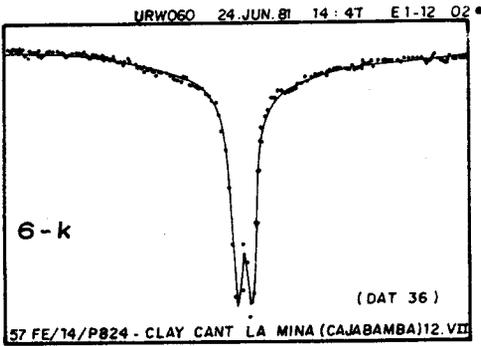
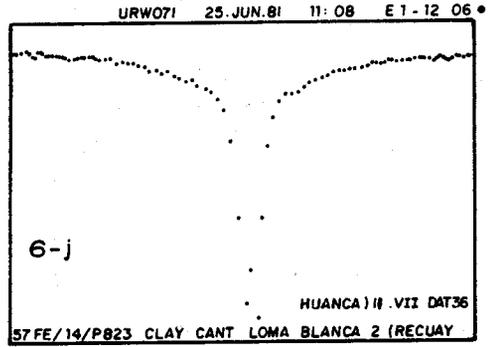
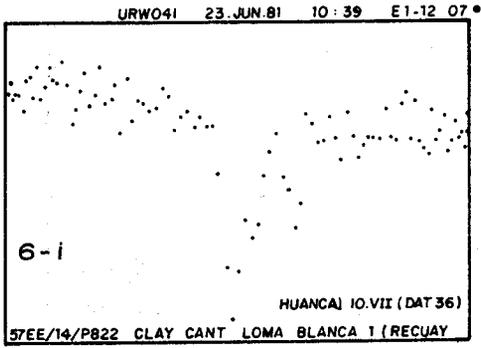
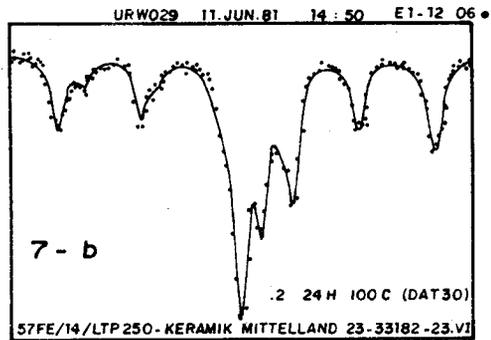
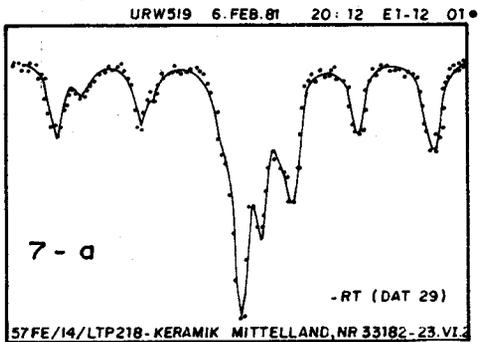
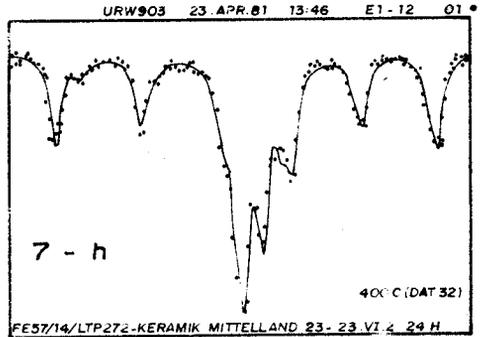
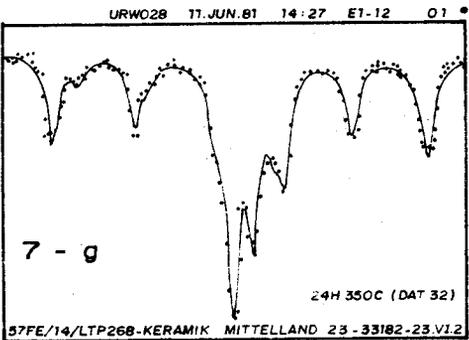
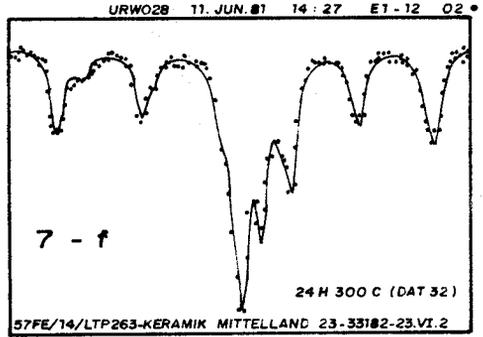
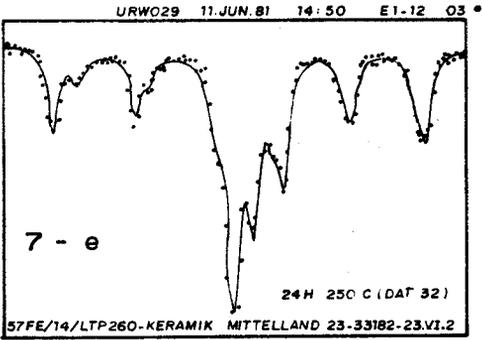
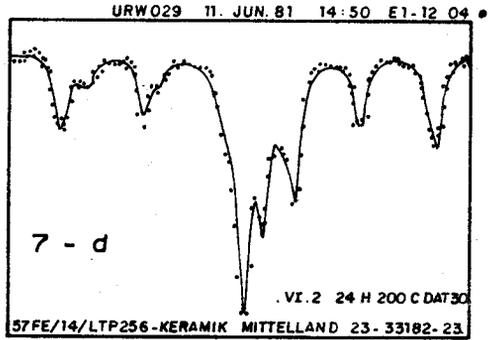
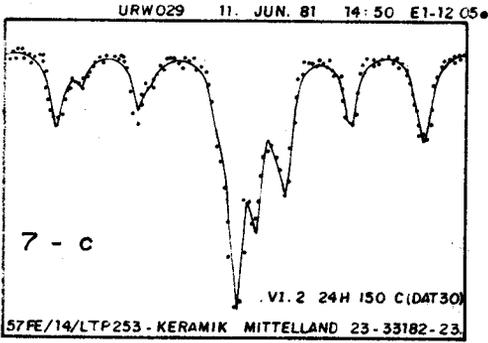
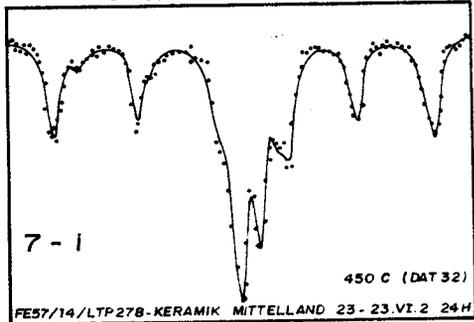


FIG. 7 ESPECTROS DE LA CERAMICA "MITTELLAND 23 (2^{da} capa), entre la Temperatura ambiente y 1050°C de calentamiento en Aire durante 24 horas.

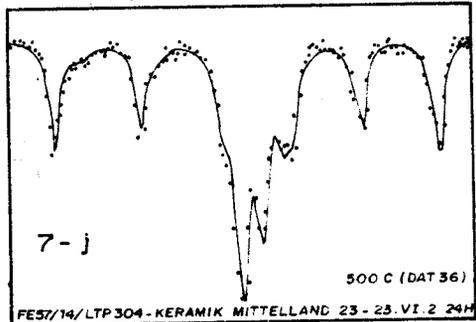




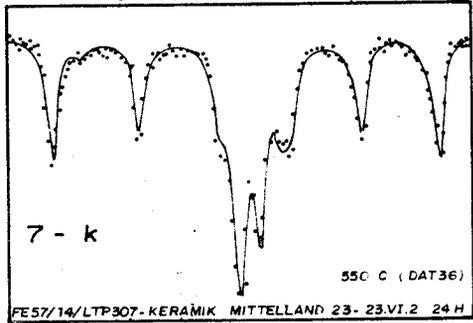
URW903 23. APR. 81 13:46 E1-12 02 •



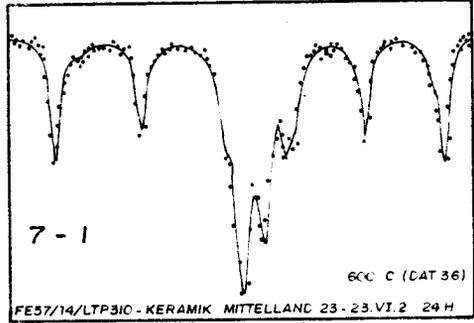
URW032 11. JUN. 81 15:45 E1-12 C1 •



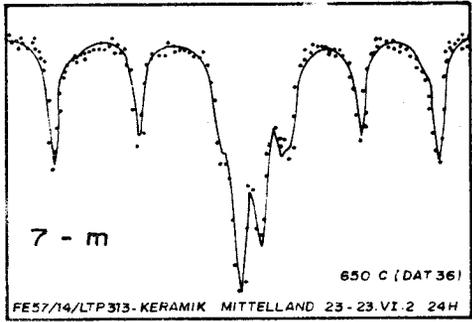
URW032 11. JUN. 81 15:45 E1-12 02 •



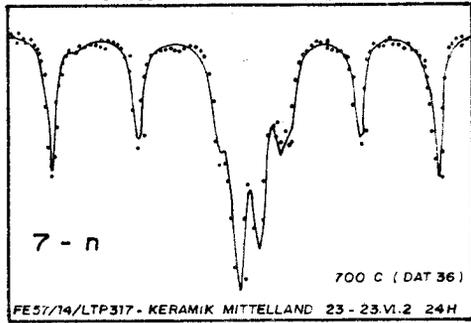
URW032 11. JUN. 81 15:45 E1-12 03 •

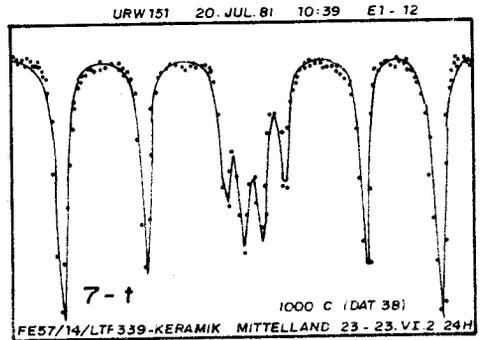
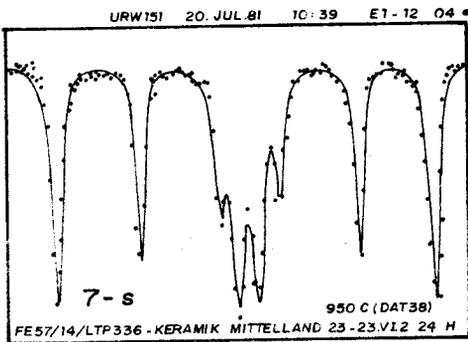
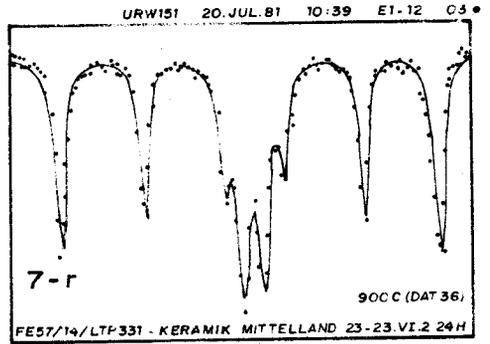
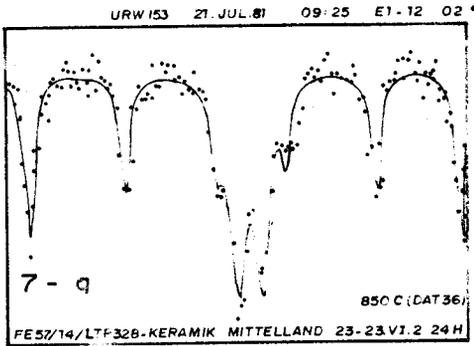
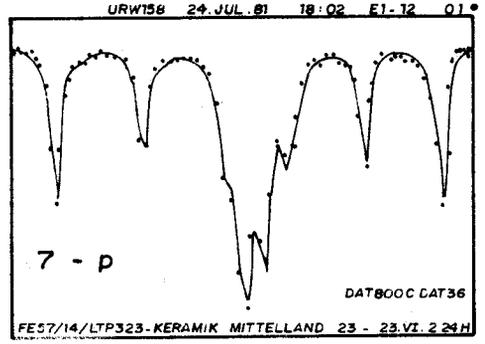
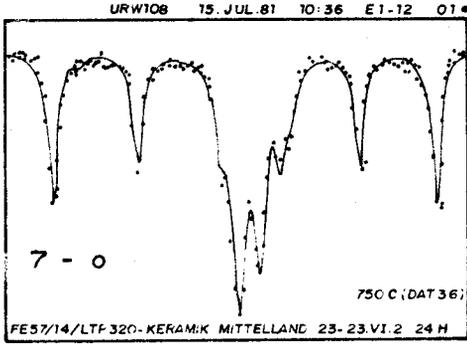


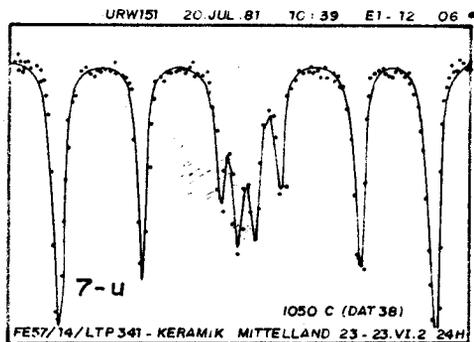
URW032 11. JUN. 81 15:45 E1-12 04 •



URW031 11. JUN. 81 15:25 E1-12 05 •







4. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL Y TRANSFERENCIA DE DATOS

Todos los experimentos Mössbauer reportados aquí fueron realizados mediante el empleo de un espectrómetro Mössbauer por transmisión. Las muestras en polvo (180 mg) fueron colocadas a presión en una cápsula cilíndrica de polietileno de 2.545 cm^2 de área circular a dos centímetros de distancia de la fuente emisora de Co^{57} . Al otro lado del absorbedor está el detector seguido del preamplificador y de la electrónica previa a la acumulación de los datos experimentales en un analizador multicanal(*). Cada muestra fué sometida a irradiación durante 24 horas.

Del multicanal, la información fué transferida sucesivamente a discos de registro de datos de una microcomputadora Heathkit, a cinta magnética de una PDP11 y a una IBM 360. En esta última computadora se encuentra el programa MOSFIT (Mössbauer fitting) así como las subrutinas anexas modificadas según el espectro específico que se desee ajustar. Mediante este programa y el uso de la subrutina adecuada se hace coincidir la curva teórica asociada al número, posición e intensidad de las resonancias, con los datos experimentales entregados también al programa MOSFIT. Para cada espectro debe suponerse un número de líneas de absorción resonante.

Esta suposición junto con la de la intensidad y posición de las líneas definen aproximadamente los valores de los parámetros Mössbauer que han de introducirse junto a los datos experimentales para la realización del ajuste. Este procedimiento de convergencia, que es además general en espectroscopía, presenta una serie de dificultades ya clásicas. Por ejemplo, un espectro puede estar siendo ajustado con el número y la ubicación correctos de las resonancias pero presentar una convergencia lenta debido a factores físicos en la muestra que no han sido convenientemente expresados en la subrutina empleada. Otro ejemplo es el que puede presentarse con una convergencia rápida con dos (o más) subrutinas diferentes (correspondientes a diferentes números de resonancias). En esta última situación, es necesario un análisis más cuidadoso de la muestra empleando, si es posible, información física de la misma proveniente de otros métodos de análisis, para decidirse por uno de los dos (o más) ajustes.

Este procedimiento de convergencia ha sido realizado para la mayoría de los espectros obtenidos. Sólo para aquellos espectros cuya interpretación era muy dudosa el ajuste ha sido evitado; como es, por ejemplo, el caso de las arcillas Loma Blanca (Fig. 6).

(*) Con una fuente de 30 mCi iniciales y dos vidas medias transcurridas ($t_{1,2} = 270$ días) que es el caso de una de las fuentes de Co^{57} (en base de rodio) empleadas, se obtiene de un millón de impulsos cada 24 horas, por canal.

5. ANALISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.1 Arcilla Cajamarca W

Esta arcilla presenta una mala estadística de conteo en sus espectros. El tratamiento de varias muestras extraídas del mismo fragmento, a igual temperatura, pero por tiempos y en atmósfera diferentes (conforme al plan previsto en la sección 3) pone de relieve algunas conclusiones ya obtenidas en muestras alemanas (región de Berlín) por la Dra. Ursula Wagner [21] de la Universidad Técnica de Munich.

Se trata de tres conclusiones fundamentales:

- A temperaturas mayores de 700°C y en atmósfera de oxígeno toda la componente del hierro divalente ha desaparecido.
- Con 20 horas de calentamiento de la muestra, casi todas las transformaciones posibles, físicas y químicas, sobre los átomos de hierro ya se han producido. Un mayor tiempo de calentamiento no agrega una transformación adicional significativa.
- El calentamiento en atmósfera reductora modifica notablemente el perfil espectral, restableciendo la presencia de componentes divalentes en el absorbedor.

El color blanco de esta arcilla indica una menor cantidad de hierro divalente que en la arcilla Cajamarca B, lo que es también evidente de la comparación de los espectros Mössbauer correspondientes.

5.2 Arcilla Cajamarca B

Como puede verse en la figura 2, el espectro presenta una mala estadística y la identificación de las líneas es difícil en los sectores externos.

El espectro a temperatura ambiente ha sido ajustado con una subrutina de dos especies paramagnéticas. Para el ajuste del espectro de la muestra tratada a 400°C se ha supuesto, además de los dos dobletes paramagnéticos, un sextuplete magnético. Finalmente, para los espectros de las muestras tratadas a 600, 800 y 1000°C el ajuste ha sido hecho con una subrutina de ocho líneas, seis de ellas correspondientes a la especie magnética, ya que a estas temperaturas de tratamiento el compuesto ferroso que da lugar a un doblete paramagnético se ha oxidado casi completamente, alimentando la especie trivalente (férica) o la especie magnética (probablemente hematita). La mala estadística puede ser causada por el tamaño quizás demasiado pequeño de los cristales que contienen hierro o por la escasa actividad de éstos en la muestra. Las intensas líneas divalentes de la muestra virgen explican el color gris oscuro de esta arcilla. Las muestras calentadas a más de 600°C adquieren una coloración marrón claro.

5.3 Parque de las Leyendas

De las tres primeras arcillas nombradas, ésta es la que ofrece mayor interés. El espectro posee una buena estadística. Las líneas están bien definidas como pertenecientes a dos dobletes (di y trivalente) y a un sextuplete magnético. La evolución del espectro en función de la temperatura de calentamiento es semejante a la observada en los espectros de cerámicas [20 - 21] con el inicio del decaimiento de QQ1 y de FQ1 a la temperatura de 600°C (Figura 8).

Es de notar, por otro lado, que en el tratamiento térmico con atmósfera reductora, a 800°C y durante 20 horas (fig. 5), el espectro muestra la reaparición de la resonancia correspondiente a una especie divalente. Esto sugiere fuertemente que un estudio detallado de la evolución de los parámetros Mössbauer asociados con la especie divalente en arcillas vírgenes a diferentes atmósferas (reductoras u oxidantes) y con diferentes temperaturas y tiempos de cocimiento, puede ayudarnos mucho en la interpretación de los espectros de cerámicas.

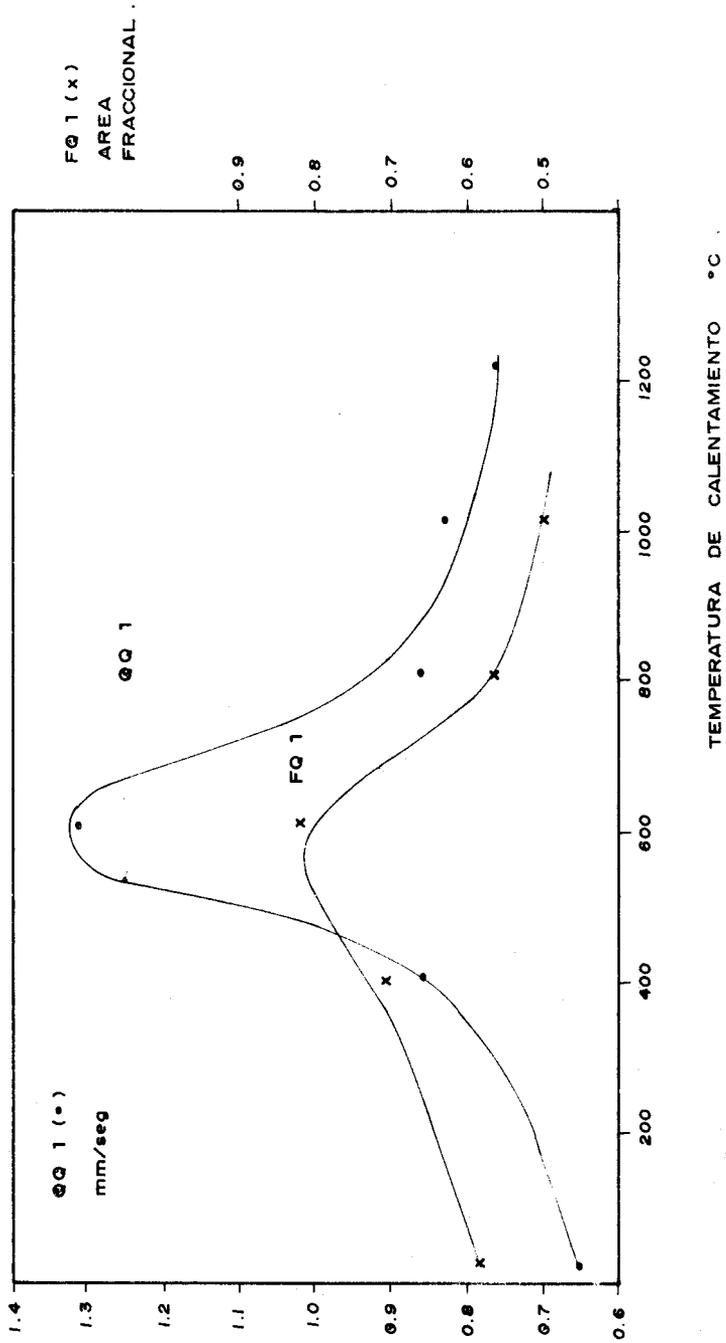


FIG. 8
 PARAMETROS QQ 1 y FQ 1 en funcion de la Temperatura de calentamiento para la Arcilla "Parque de las leyendas".

5.4 Arcillas EPAPERU

En la figura 6 puede verse que los espectros de estas arcillas no contienen parte de hierro magnético (excepto las arcillas Arroyo Seco y Río Wulsaquito, que lo contienen en pequeña cantidad).

La mayoría de ellas, sin embargo, sí contienen componentes de hierro divalente y trivalente en la región paramagnética. Esto significa que una sucesión de tratamientos térmicos sobre estas muestras puede permitirnos el estudio de la evolución de las zonas cristalinas. Las arcillas Río Wulsaquito y Buena Pucará están ubicadas en la región del altiplano, próxima al Lago Titicaca, lugar arqueológico del que proceden otras muestras cerámicas arqueológicas analizadas por nosotros pero no reportadas aquí. Si bien las ubicaciones geográficas de las canteras de arcilla y las de los lugares de exhumación de las cerámicas mencionadas podrían estar separadas de algunas decenas de kilómetros, las formaciones geológicas podrían ser análogas en una extensión que cubra ambos lugares. Si esto se confirmara, el estudio de las técnicas empleadas por los antiguos ceramistas se facilitaría notablemente.

5.5 Cerámica Mittelland 23

El espectro de Mittelland 23 evoluciona con el tratamiento térmico en el sentido de disminuir la relación $FQ2/FQ1$ entre la intensidad de la segunda especie magnética (interior) y la primera (exterior). El valor del desplazamiento cuadrupolar hiperfino $QQ1$ se mantiene constante con la temperatura hasta los $800^{\circ}C$ (figura 9), lo que significa que la muestra se adapta mejor a la hipótesis de que los parámetros hiperfinos son inalterables si la muestra es sometida a temperaturas de recocido menores que la temperatura de cocimiento arqueológico. Por su parte, $FQ1$ evoluciona también lentamente entre la temperatura ambiente y los $1050^{\circ}C$, pero lo hace en la forma esperada. Lo que sí es sorprendente es la persistencia, aún a $800^{\circ}C$, de una cantidad significativa de componente divalente. La presencia de una especie divalente tan estable es considerada un caso singular. La temperatura de recocido de $800^{\circ}C$ a la cual se produce la caída en el valor $QQ1$ y en el de $FQ1 + FQ2$ es precisamente, postulamos, la temperatura de cocimiento arqueológico (figura 9).

6. CONCLUSIONES

Nuestro trabajo experimental ha consistido, tal como se puede ver de nuestra exposición anterior, en realizar mediciones Mössbauer en muy diversas muestras de arcillas. Diversas tanto por su composición mineralógica como por su procedencia geográfica.

Los resultados obtenidos muestran cómo la espectroscopía Mössbauer puede emplearse exitosamente en estudios de procedencia de arcillas minerales y de cerámicas de interés arqueológico. Del mismo modo, vía el estudio de las correlaciones entre los tratamientos térmicos sufridos por las muestras y las transformaciones físicas y químicas que esos tratamientos provocan, puede llegarse a deducciones de interés geológico o arqueológico, según el caso. Así, este método analítico permite un extenso apoyo al análisis de los complejos minerales de las arcillas, mediante el estudio de la evolución del entorno de los núcleos de hierro en función de los tratamientos térmicos de laboratorio. Creemos que tales tratamientos son el método más eficaz con que se cuenta en el análisis de arcillas con espectroscopía Mössbauer.

Una serie completa de nuevos experimentos Mössbauer sobre arcillas seleccionadas en función de cocimiento en laboratorio a diversas temperaturas, atmósferas, presiones y tiempos de cocimiento nos permitiría una visión global de la evolución de los complejos ferrosos que aquellas contienen.

De otro lado, en el caso de las cerámicas arqueológicas, aparte de los estudios de procedencia los tratamientos térmicos mencionados en el párrafo anterior nos permitirían hacer estudios de las técnicas empleadas por los antiguos alfareros en su industria. Así puede preverse la utili-

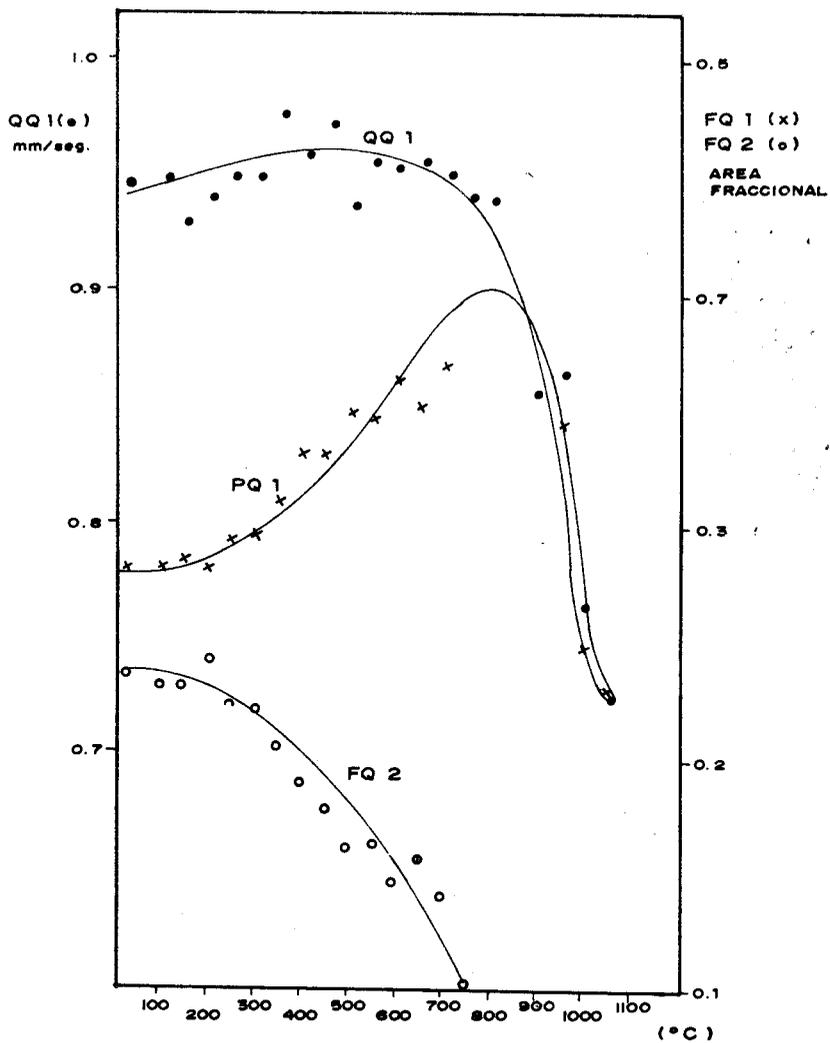


FIG. 9

EVOLUCION DE LOS PARAMETROS MOSSBAUER QQ 1,
FQ 1, FQ 2 DE LA CERAMICA PUNEÑA 27-11295 A,
EN FUNCION DE LA TEMPERATURA DE RECALENTA-
MIENTO EN LABORATORIO.

dad del método en estudios de la atmósfera de cocimiento del cerámico (reductora u oxidante), así como del tiempo, de la temperatura y de la altura geográfica (presión) de cocimiento.

También en el caso de las cerámicas, experimentos Mössbauer por dispersión podrían permitirnos el estudio no sólo de los pigmentos empleados en colorear las superficies de las mismas sino el de los efectos del medio ambiente (particularmente de la humedad) sobre la muestra, durante su largo enterramiento.

Finalmente, insistimos en la necesidad de complementar este estudio con el apoyo de la difracción de rayos X, para la determinación de las estructuras cristalográficas de las muestras.

REFERENCIAS

- [1] N. Malathi, S.P. Puri and I.P. Saraswat: *Journal of the Physical Society of Japan*, 31 (1971) 117.
- [2] N.A. Eissa, H.A. Sallam and L. Keszthelyi. *Journal de Physique* 35 (1974) c6-569.
- [3] R. Chevalier, J.M.D. Coey, R. Bouchez, *Journal de Physique*. 37 (1976) c6-861.
- [4] R.P. Tripathi, Usha Chandra, Ramesh Chandra and S. Lokanathan. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*. 40 (1978) 1239.
- [5] Tore Ericsson, Roger Wappling and Kalevi Punakivi. GFF report 99.3 Sweden.
- [6] I. Rozenson and L. Heller – Kallai. *Clays and Clay Minerals*; 26 (1978) 88.
- [7] I. Rozenson and L. Heller – Kallai. *Clays and Clay Minerals*; 26 (1978) 137.
- [8] M. Takeda, O. Kawakami and T. Tominaga. *Journal de Physique*. 40 (1979) 472.
- [9] L. Heller – Kallai and I. Rozenson. *Clays and Clay Minerals*. 28 (1980) 335.
- [10] J. Silver, Mr. Sweeney, I.E. Morrison. *Thermochemica Acta*, 35 (1980) 153.
- [11] V.I. Bagin, T.S. Gendler, L.G. Dainyak, R.N. Kuz'min, *Clays and Clay Minerals*, 28 (1980) 188.
- [12] A. Kostibas, A. Simopoulos and N.H. Gangas, *Journal de Physique*. 35 (1974) c1-107.
- [13] Ch. Janot and P. Delcroix, *Journal de Physique*; 35 (1974) c6-557.
- [14] G. Longworth and S.E. Warren, *Nature*; 255 (1975) 625.
- [15] J. Danon, C.R. Enriquez, E. Mattierrich, Maria Da C. de M. Coutinho Beltrao, *Jornal de Physique*, 37 (1976) c6-866.
- [16] H.H.J. Gangas, I. Sigalas and A. Moukarika. *Journal de Physique*; 37 (1976) c6-867.
- [17] N.A. Eissa, H.A. Sallam and M.H. Morcy. *Journal de Physique*; 40 (1979) c2-462.
- [18] M. Takeda, O. Kawakami, H. Kobayashi and T. Tominaga, *Journal de Physique*; 40 (1979) c2-483.
- [19] Y. Maeda, H. Sakai, S. Onoyoma and E. Yoshida. *Journal de Physique*; 40 (1979) c2-485.
- [20] J. Riederer, U. Wagner and F.E. Wagner. *Journal de Physique*; 40 (1979) c2-487.
- [21] U. Wagner, F.E. Wagner and J. Riederer. Report at the Physica Department of the Technical University; Munchen April 1981.
- [22] E. Torres (de la UNMSM) comunicación personal.
- [23] J. Riederer (del Museo de Berlín) comunicación personal.

Estudio de arcillas por Espectroscopia Mössbauer por Benjamín Marticorena se distribuye bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivar 4.0 Internacional.
Basada en una obra en Informe Nuclear, Tomo I, No. 1, p.13-33.