

## Estudios por difracción de rayos X y espectroscopía Mossbauer de cerámicos de la cultura Nasca

Javier Alcalde<sup>1</sup>, Luisa Vetter<sup>2,3</sup>, Jorge Bravo<sup>4</sup>, Yezenia Yaupar<sup>4</sup>, Susana Petrick<sup>5</sup>, Alcides López<sup>5,6</sup>, Paula Olivera<sup>6</sup>, Julio Santiago<sup>6,7,\*</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias Sociales, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Av. Venezuela S/N, Lima 1, Perú

<sup>2</sup> Museo Nacional Sicán, Av. Batán Grande Cdra. 9, S/N. Carretera Pítipo – Ferreñafe, Lambayeque, Perú

<sup>3</sup> Instituto Riva Agüero, Pontificia Universidad Católica del Perú, Jr. Camaná 459, Lima 1, Perú

<sup>4</sup> Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Av. Venezuela S/N, Lima 1, Perú

<sup>5</sup> Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru, Lima 25, Perú

<sup>6</sup> Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

<sup>7</sup> Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Av. Venezuela S/N, Lima 1, Perú

### Resumen

Se ha estudiado un conjunto de fragmentos de cerámica de la cultura Nasca (Ica, Perú) por difracción de rayos X y espectroscopía Mossbauer para obtener información sobre la tecnología utilizada en la preparación de los mismos. Los resultados sugieren que la temperatura de cocción de los ceramios Nasca estuvo entre 700 °C y 900 °C. Debido a que los fragmentos estudiados provienen de un museo, y no de excavaciones, se aplicó termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada para verificar la autenticidad de las piezas.

### Abstract

We have studied a set of ceramic fragments from Nasca culture (Ica, Peru) by X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy to obtain information on the technology used in their preparation. The results suggest that the firing temperature of Nasca pottery was between 700 °C and 900 °C. Because the studied fragments comes from a museum, and no from excavation, thermoluminescence and optical stimulated luminescence was applied to verify the authenticity of the pieces.

### 1. Introducción

La cultura Nasca se desarrolló a 49 km de la actual ciudad de Nazca, 500 km al sur de Lima, sobre la cuenca del río Grande, entre los años 100 A.C. y 750 D.C. Es particularmente conocida por los grandes geoglifos, líneas de Nazca, encontrados en las pampas de Nazca [1]. Los principales sitios arqueológicos se encuentran en Cahuachi, centro religioso, Marcaya y Los Molinos [2,3]. La cerámica producida por los alfareros de la cultura Nasca se caracterizó por el policromismo y su buen acabado.

Se han realizado esfuerzos para conocer la composición elemental de la pasta de los ceramios Nasca, por análisis por activación neutrónica [4] y espectrometría de masas de plasma inductivamente acoplado [5], para

encontrar evidencias analítica sobre los sitios de producción de los mismos y posibles rutas de comercio.

Para obtener información sobre la tecnología de preparación, y específicamente sobre la temperatura de cocción de los cerámicos es necesario determinar la composición mineralógica de la pasta, ya sea por difracción de rayos X (DRX) o por microscopía electrónica de transmisión (MET) en su forma de difracción de electrones de áreas selectas (DEAS). Así, basándonos en la presencia o alteración de determinados minerales de los que se conocen las temperaturas a las cuales desaparecen o se transforman, es posible hacer un estimado de la temperatura máxima

\* Correspondencia autor: jsantiago@ipen.gob.pe

alcanzada por la pasta durante la cocción.

Por otro lado, el estudio de arcillas y cerámicos por Espectroscopía Mössbauer (EM) permite obtener información del entorno químico del isótopo  $^{57}\text{Fe}$  presente. Cada mineral que contiene hierro, ya sea como catión principal o por sustitución, está caracterizado por un conjunto de parámetros hiperfinos que pueden dar información sobre su presencia, y las áreas de absorción resonante asociadas a dichos sitios dan información sobre sus abundancias en la pasta de estudio. Es decir, en el espectro Mössbauer se puede evidenciar las variaciones de la vecindad química de los isótopos, la misma que se puede alterar mediante calentamiento.

El método para determinar la temperatura de cocción de cerámicos por EM se basa en medir el espectro Mössbauer de una muestra de cerámica en polvo luego de someterla a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Las características de los espectros obtenidos serán similares para los casos en los que no se superó la temperatura de cocción ( $T_c$ ) original. Pero, teóricamente, a temperaturas mayores a la  $T_c$  el entorno de los núcleos de  $^{57}\text{Fe}$  se modifica produciendo espectros Mössbauer diferentes [6-8].

En este trabajo presentamos los resultados obtenidos del estudio de 10 fragmentos de cerámicos de la cultura Nasca, aplicando DRX, MET y EM para obtener información sobre la temperatura de cocción de las mismas.

Debido a que las muestras estudiadas provenían del Museo de Arqueología y Antropología de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, y no de una excavación, se realizaron pruebas dosimétricas por termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada, para determinar su autenticidad. La emisión de luz por el material, estimulado térmicamente (TL) u ópticamente (OSL), se produce con posterioridad a la absorción de energía proveniente del fondo radioactivo del ambiente en el que el material estuvo inmerso. Si la intensidad de la emisión de luz es proporcional a la energía absorbida y al tiempo transcurrido desde que el material se calentó por última vez, es posible determinar si una muestra es antigua o "moderna" a través de las pruebas

de TL u OSL [7,9].

## 2. Experimental

Las muestras estudiadas fueron cedidas por el museo de Arqueología y Antropología de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos en forma de fragmentos de vasijas cerámicas (antiguamente restauradas). Estos fragmentos fueron separados por el personal del museo utilizando alcohol o acetona y fueron colocados en bolsas de polietileno con sus respectivas etiquetas. Para la obtención de las muestras de pastas, se retiraron las capas de pigmentos y engobes de los fragmentos con la ayuda de un taladro con brocas de carburo de tungsteno y una fresa de acero.

### 2.1 Termoluminiscencia

Para obtener las muestras se utilizó un taladro de baja velocidad con una broca diamantada. Las muestras fueron taladradas hasta una profundidad de 2 mm, antes de obtener el material para dosimetría. El equipo utilizado en los registros de TL y OSL es una lectora de Risø National Laboratories, modelo TL-DA-15, con una fuente IR de 875 nm y una fuente de luz azul de 470 nm. Este equipo también está provisto de una fuente de radiación beta (135,5 mGy/s) para las irradiaciones de laboratorio necesarias en la calibración de la dosis acumulada. Los datos fueron obtenidos y analizados según el protocolo Single Aliquot Regeneration (SAR) [10,11].

### 2.2 Difracción de rayos X

Para facilitar la pulverización de las piezas, se las sumergió individualmente en un vaso de precipitación con nitrógeno líquido por espacio de 5 minutos, luego con unas pinzas se colocó la muestra en un mortero de porcelana y se procedió a la homogenización del grano con un pilón del mismo material. La muestra ya pulverizada fue colocada en frascos de vidrio con tapa y puestos a secar en una estufa por espacio de 24 horas.

### 2.3 Espectroscopía Mossbauer

Para el análisis por EM se utilizó 250 mg del mismo material en polvo preparado para DRX. Se utilizaron dos espectrómetros convencionales, uno de 512 canales y modalidad de aceleración constante, y otro de 1024 canales en la modalidad de velocidad sinusoidal, utilizando una geometría de

transmisión. El criterio de selección de las muestras se basó en el mayor contenido de hematita cristalizada, que puede estar asociado a una temperatura de cocción más elevada y a una atmósfera oxidante.

Para el tratamiento térmico se utilizó una atmósfera oxidante y un rango de temperatura de 300 a 1000 °C. En cada caso, la alícuota de la muestra fue sometida a tratamiento térmico durante 12 h y los espectros Mössbauer se acumularon con la alícuota a temperatura ambiente. Para cada temperatura se utilizó alícuotas diferentes.

### 3. Resultados y Discusión

#### 3.1 Pruebas de autenticidad por dosimetría termoluminiscencia

Las piezas de cerámica que están guardadas en los museos no pueden ser datadas de manera confiable aplicando las técnicas dosimétricas basadas en medidas de intensidad de sus señales de TL y OSL; sin embargo, es usual aplicar las técnicas de dosimetría TL y OSL para determinar su autenticidad haciendo un estimado grueso de su antigüedad.

**Tabla 1.** Dosis “arqueológica” calculada en los fragmentos de cerámicos Nasca.

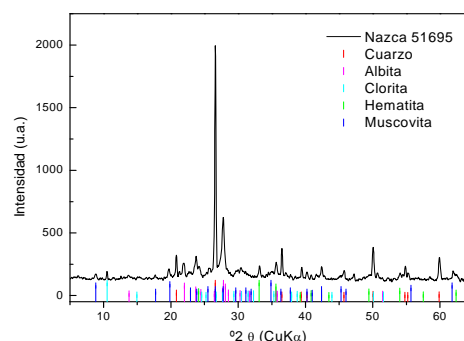
Muestras	Dosis (mGy)
Nasca II 5204	7723,50
Nasca III 5169	7859,08
Nasca III 3794	8441,73
Nasca IV 5209	4376,65
Nasca V 2109	4159,85
Nasca VII 2147	6246,61
Nasca VIII 2582	4173,44

Los valores obtenidos a partir de las curvas de OSL obtenidas por estimulación de las muestras con luz azul son proporcionales a la dosis arqueológica calculada por interpolación de la señal natural. Los resultados obtenidos se muestran resumidos en la Tabla 1. Los resultados muestran que las dosis acumuladas calculadas varían mucho, lo cual no debe sorprender puesto que las muestras provienen de un rango de tiempo de 800 años. Sin embargo, notamos que la dosis “arqueológica” tiende a disminuir conforme aumenta la fase de evolución de esta cultura, es decir de la más antigua a la más moderna. Entre las muestras analizadas se colocaron 3 muestras “modernas”, las que no dieron

ninguna señal residual de luminiscencia. Esto prueba que la metodología utilizada funciona bien para diferenciar muestras originales de las muestras de manufactura reciente.

#### 3.2 Estudio por difracción de rayos X

En la Figura 1 se muestra uno de los difractogramas obtenidos de tres muestras seleccionadas por poseer características contrastantes, relativas a su color y su composición mineralógica. La muestra 2385 es de color grisáceo y contiene hematita en menor concentración que las otras dos muestras, que presentan color rojizo anaranjado. La Tabla 2 muestra los resultados del análisis por DRX. Como se puede apreciar todas estas muestras contienen cuarzo en alto porcentaje y en menor concentración albita, muscovita, micas y hematita. La presencia de clorita indica que la temperatura de cocción original no superó los 650°C en el caso de la muestra 5169 [12,13]. Por MET-DEAS, en un estudio anterior, se observaron muchos compuestos presentes en estas muestras. Específicamente, la presencia de Illita en todas las muestras analizadas sugiere que en el proceso de cocido de dichas cerámicas no se alcanzaron los 800 °C, porque a esta temperatura la illita cambia de fase [14,15]. La aparente discrepancia entre los minerales observados por DRX y MET puede explicarse por el hecho de que en la técnica aplicada (MET-DEAS) se analizan zonas muy pequeñas, especialmente aquellas zonas que presentan buena cristalización, mientras que por DRX se obtienen todos los minerales presentes y muchas veces los que se encuentran en pequeñas proporciones son encubiertos por aquellos que son mayoritarios.



**Figura 1.** Difractograma de rayos X de la muestra Nasca 5169.

De otro lado, cuando los artefactos cerámicos se cuecen en hornos artesanales la temperatura que se alcanza es bastante variable, pudiendo encontrarse diferencias hasta de más de 250 °C en un solo proceso, haciendo que no todos los artefactos tengan las mismas condiciones de cocción ni los mismos resultados [16].

**Tabla 2.** Resultados de los análisis por Difracción de rayos X de las muestras Nasca.

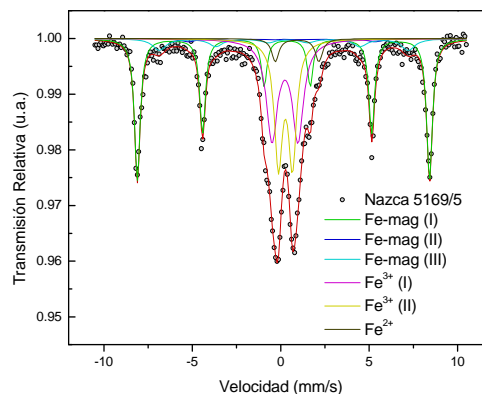
Período	Muestras	Color	Minerales identificados
			Cuarzo
			Albita
Nazca III	5169	Naranja /rojo	Hematita
			Muscovita
			Clorita
			Cuarzo
Nazca IV	2385	Gris	Albita
			Muscovita
			Cuarzo
Nazca V	2461	Naranja claro	Albita
			Hematita
			Mica

### 3.3 Estudio por espectroscopía Mossbauer

La Figura 2 presenta el espectro Mössbauer de la muestra 5169 como representativo de los espectros obtenidos. Todos los espectros muestran curvas que han sido desdobladas en seis curvas individuales utilizando el software PCMOS, tres de estas curvas presentan dobletes y las otras tres están constituidas de sextupletes magnéticamente desdoblados. Este mismo software calcula la contribución individual de las diferentes especies de hierro (Fe(II), Fe(III), y fases magnéticas), encontrándose una contribución mayor de Fe(II) en las muestras de color oscuro, lo que sugiere que esta cerámica fue confeccionada en una atmósfera reductora. El ancho exagerado de los sextetos observados está asociado a fases amorfas, lo que implicaría que la temperatura que se alcanzó en la cocción no fue ni lo suficientemente alta ni lo suficientemente prolongada para alcanzar buena cristalización.

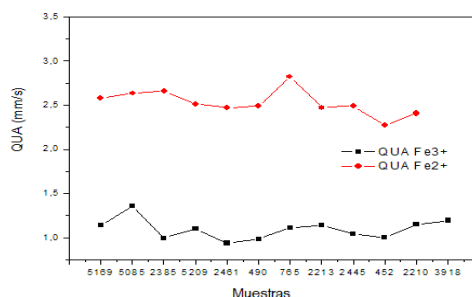
A partir de las curvas individuales utilizadas en el ajuste se pudo determinar el desdoblamiento cuadrupolar promedio para

los sitios ocupados por Fe(III) y Fe(II) en estado paramagnético para cada una de las muestras, Figura 3. Es importante notar que por EM se observó la presencia de hematita en todas las muestras estudiadas mientras que por DRX no se observó este mineral en la muestra 2385.

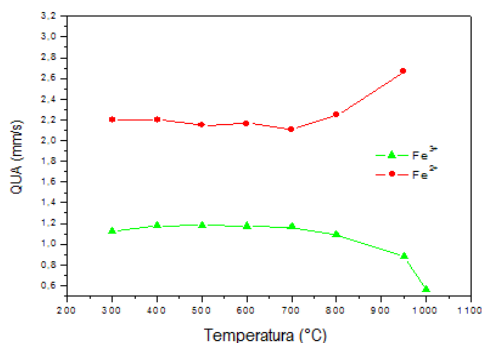


**Figura 2.** Espectro Mossbauer de la muestra Nasca 5169 a temperatura ambiente.

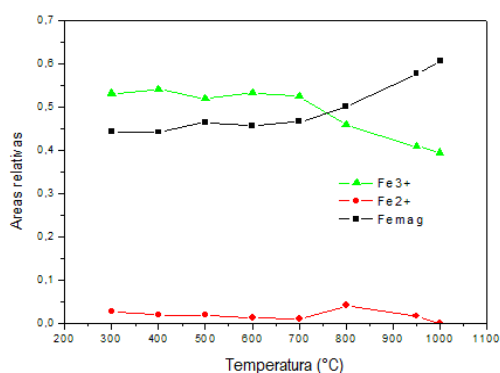
La muestra 5169 fue seleccionada para un tratamiento térmico en atmósfera oxidante a temperaturas de 300 °C a 1000 °C, con intervalos de 50 °C, 100 °C y 150 °C, con el objetivo de medir la variación con la temperatura de cocción de los parámetros hiperfinos. Esta muestra fue seleccionada por cumplir con dos criterios: i) por su mayor contenido de hematita bien cristalizada, que puede ser consecuencia de una mayor temperatura de cocción original, y ii) por contar con la cantidad de muestra requerida para realizar los procesos de recocido. Para este fin, las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos durante intervalos de 12 h, en cada rango de temperatura. Los espectros fueron tomados a temperatura ambiente (TA), obteniéndose por ajuste el desdoblamiento cuadrupolar de los sitios paramagnéticos, que luego se tabuló y graficó en función de la temperatura de calentamiento.



**Figura 3.** Desdoblamiento cuadrupolar de los sitios paramagnéticos en las muestras.



**Figura 4.** Variación del desdoblamiento cuadrupolar de los sitios paramagnéticos en función de la temperatura para la muestra 5169.



**Figura 5.** Variación de la ocupación de los sitios de Fe en función de la temperatura para la muestra 5169.

De la Figura 4, sobre la base de la variación del desdoblamiento cuadrupolar de los sitios de Fe(III), en el caso de la muestra 5169 se puede observar que a partir de 700 °C se inicia una tendencia a la disminución del valor del desdoblamiento cuadrupolar. En la Figura 5 se observa un incremento en la proporción de sitios ocupados por Fe(III) en estado magnético a partir de 700 °C. También se observa un aumento en el desdoblamiento cuadrupolar del sitio de Fe(II), lo cual estaría relacionado con el colapso de las estructuras que soportan los cationes ferrosos. Este resultado parece indicar que la temperatura de cocción original para esta muestra fue próxima a 700 °C. A partir de 800 °C se nota una redistribución de los cationes Fe(III) magnéticos entre los tres sextetos, lo cual parece indicar que el mineral asociado a este sexteto es el más estable a mayores temperaturas. A 1000 °C, para ajustar el espectro, solo fue necesario utilizar dos dobletes, asociados a Fe(III), y dos sextetos,

debido a que ya no se observa material en estado amorfo o pobremente cristalizado.

La presencia de varias fases de hematita, que se manifiestan por la necesidad de utilizar de 2 a 4 sextetos para ajustar la componente magnética de los espectros Mössbauer de las muestras estudiadas puede estar relacionada con el tratamiento térmico al que fueron sometidas estas muestras durante su cocción.

#### 4. Conclusiones

Se confirmó la autenticidad de las muestras cedidas por el Museo de Arqueología y Antropología de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Esta confirmación, realizada por termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada fue necesaria como paso previo a las otras pruebas que se realizaron, debido a que por la belleza de la cerámica producida por los alfareros nasca ha sido objeto de copia o falsificación desde tiempos coloniales.

La DRX y la MET en su forma DEAS, permitieron identificar la mayoría de los componentes de las pastas de los fragmentos de cerámicos estudiados. La presencia de algunas arcillas, observadas e identificadas por DRX, indicaría que ninguna de las muestras alcanzó temperaturas mayores a 900 °C durante su elaboración.

En todas las muestras se determinó la presencia de Illita, lo que sugiere que durante la cocción estas pastas no superaron los 800 °C por tiempos suficientemente prolongados. Los resultados hallados por espectroscopia Mössbauer sugieren igualmente que la temperatura de cocción original de la cerámica 5169 fue próxima a los 700 °C.

#### 5. Agradecimientos

Al Museo de Arqueología y Antropología de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por ceder los fragmentos de cerámicos de la cultura Nasca y al Organismo Internacional de Energía Atómica por el financiamiento parcial de este trabajo, a través de los proyectos CRP 13058 y ARCAL RLA8043.

#### 6. Bibliografía

[1] Vaughn K, Van Gijsegem H. A compositional perspective on the origins of

- the "Nasca cult" at Cahuachi. *Journal of Archaeological Science*. 2007; 34:814-822.
- [2] Silverman H, Cahuachi in the Ancient Nasca World. Iowa: University of Iowa Press; 1993.
- [3] Reindel M, Isla J. Los Molinos y La Muña. Dos centros administrativos de la cultura Nasca en Palpa, costa sur del Perú. *Sonderdruck aus Beiträge zur Allgemeinen und Vergleichenden Archäologie*. 2001; 21:289-319.
- [4] Vaughn K, Neff H. Moving beyond iconography: Neutron activation analysis of ceramics from Marcaya, Peru, an early Nasca domestic site. *Journal of Field Archaeology*. 2000; 27(1):75-90.
- [5] Vaughn K, Conlee C, Neff H, Schreiber K. A compositional analysis of Nasca pigments: implications for craft production on the prehispanic south coast of Peru. En: *Laser Ablation-ICPMS in Archaeological Research*, R. Speakman, H. Neff (editors). Albuquerque: University of New Mexico Press; 2005.
- [6] Wagner F, Kyek A. Mössbauer Spectroscopy in Archaeology: Introduction and Experimental Considerations. *Hyperfine Interactions*. 2004; 154(1-4):5-33.
- [7] Vetter L, Petrick S, Huaypar Y, Mac Kay M. Los hornos metalúrgicos del sitio Inca de Curamba (Perú): estudio por DRX, espectroscopia Mössbauer y datación por métodos de luminiscencia. *Bulletin de l'Institut Français d'Études Andines*. 2008; 37(3):451-475.
- [8] Venkatachalapathy R, Sridharan T, Dhanapandian S, Manoharan C. Determination of firing temperature of ancient potteries by means of infrared and Mossbauer studies. *Spectroscopy Letters*. 2002; 35(6):769-779.
- [9] Santana G. La datación por termoluminiscencia en los materiales cerámicos prehistóricos de Gran Canaria. *Vector Plus*. 2000; 16: 47-55.
- [10] Bøtter-Jensen L, McKeever S, Wintle A. *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*. Amsterdam: Elsevier Science; 2003.
- [11] Takano M, Yawata T, Hahimoto T. Luminescence dosimetry of archaeological and ceramic samples using a single-aliquot regenerative-dose method. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*. 2003; 255(2):365-368.
- [12] Jordán M, Sanfeliú T, De la Fuente C. Firing transformations of tertiary clays used in the manufacturing of ceramic tile bodies. *Applied Clay Science*. 2001; 20:87-95.
- [13] Gallart M, Mata M. Análisis mineralógico de las cerámicas, Bolskan. *Revista de Arqueología del Instituto de Estudios Altoaragoneses*. 1995; 12:171-180.
- [14] Maggeti M, Rossmannith. Archaeometry of kaolinitic clays. *Revue d'archaeometry*. III, suppl. 1981; 185-194.
- [15] López A, Santiago J. Estudio fractográfico y microcristalino de la pasta de la cerámica Nasca. *Revista de la Sociedad Química del Perú*. 2008; 4(1):24-29.
- [16] Salazar J, Vreeland J. Medida de las temperaturas de un horno artesanal de Mórrope, departamento de Lambayeque, utilizado para la fabricación tradicional de alfarería. *Bulletin de l'Institut Français d'Études Andines*. 1993; 22:685-699.