

CARACTERIZANDO LA CERÁMICA DE CERRO DE ORO POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER Y DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Francesca Fernandini Parodi

<https://orcid.org/0000-0001-6530-8637>

Departamento de Humanidades, Pontificia Universidad Católica del Perú
ffernandini@pucp.edu.pe

Alejandro Trujillo Quinde

<https://orcid.org/0000-0002-8271-3121>

Universidad Nacional Mayor de San Marcos
aletruj70@gmail.com

Mirian Mejía Santillán

<https://orcid.org/0000-0002-2575-4568>

Universidad Nacional Mayor de San Marcos
mmejiam@gmail.com

Silvana Cuadros Gómez

Universidad Nacional Mayor de San Marcos
anavlisator19@gmail.com

Resumen

Este trabajo analiza la pasta de 17 muestras de cerámica obtenidas de los trabajos de investigación del Proyecto Arqueológico Cerro de Oro, en el sitio del mismo nombre. Los análisis utilizan la técnica de espectroscopía Mössbauer, con el propósito de obtener un avance en la caracterización de ciertas particularidades de la pasta cerámica empleada, particularmente consistencia de la arcilla y tener información básica que nos permita en un futuro identificar la temperatura de cocción. Asimismo, cinco de estas muestras fueron analizadas vía la técnica de difracción por rayos X, con la intención de complementar la información obtenida por espectroscopía Mössbauer, particularmente con relación a los tipos de arcilla. Esta caracterización explorará la consistencia observada en la cerámica Cerro de Oro «típica», y las posibles agrupaciones internas, así como las particularidades de la cerámica «atípica», indagando sobre su posible origen foráneo.

Palabras clave: cerámica, difracción, Mössbauer, Cerro de Oro, Wari.

Abstract

A CHARACTERIZATION OF CERRO DE ORO CERAMICS USING MÖSSBAUER SPECTROSCOPY AND X-RAY DIFFRACTION

This study analyses the paste of 17 ceramic samples obtained from research performed by the Proyecto Arqueológico Cerro de Oro. This analysis uses Mössbauer spectroscopy to characterize certain particularities of the ceramic's paste, particularly the consistency of the clay, and base information to infer ceramic's firing temperature in the future. Moreover, five of these samples were analyzed via X-ray diffraction, in order to further complement paste characterization, particularly in relation with types of clay. This characterization will explore the consistency observed in «typical» Cerro de Oro ceramics, and its possible internal groupings, as well as the particularities of «atypical» ceramics, and their possible foreign origin.

Keywords: ceramics, diffraction, Mössbauer, Cerro de Oro, Wari.



1. Introducción

Este estudio se centra en el material cerámico excavado en el sitio arqueológico de Cerro de Oro, un asentamiento urbano de 150 hectáreas, ubicado en la cima un promontorio rocoso en el valle bajo de Cañete (Fig. 1). Entre los años 550-850 d.C. la población de Cerro de Oro desarrolla un estilo cerámico particular, denominado «Cerro de Oro» (Menzel 1964), el cual se caracteriza por el uso de cuencos, cántaros, botellas, ollas y coladores cuya decoración presenta una amalgama de elementos locales, Nasca y Lima (Fernandini 2015; Rodríguez 2017). Estudios preliminares realizados para caracterizar esta cerámica presentan una consistencia en términos de forma, pasta y decoración, estableciendo una marcada diferencia entre la cerámica Cerro de Oro «típica» y algunos ejemplares no recurrentes tentativamente categorizados como «atípicas». Dentro de la categoría «atípicas» se considera la posibilidad de que algunos de estos fragmentos pertenezcan a vasijas foráneas, mientras otras podrían ser poco comunes pero locales.

En este trabajo se analiza 17 muestras de cerámica extraídas de contextos de uso diario, como espacios de almacenamiento, de desecho y de ocupación; utilizando la técnica de espectroscopia Mössbauer por transmisión a temperatura ambiente; con el propósito de obtener un avance en la caracterización de ciertas particularidades de la pasta cerámica empleada, particularmente consistencia de la arcilla y tener información básica que nos permita en un futuro identificar la temperatura de cocción. Asimismo, cinco de estas muestras serán analizadas vía la técnica de difracción por rayos X, con la intención de complementar la información obtenida por espectroscopia Mössbauer, particularmente en relación con los tipos de arcilla. Esta caracterización explorará la consistencia observada en la cerámica Cerro de Oro «típica», y las posibles agrupaciones internas, así como las particularidades de la cerámica «atípica», indagando sobre su posible origen foráneo.

2. La muestra

La muestra cerámica está compuesta por 17 fragmentos cerámicos (Fig. 2) seleccionados de manera no-aleatoria de un universo de 678 fragmentos de cerámica diagnóstica¹. Estos fragmentos cerámicos fueron excavados dentro de la Unidad de Excavación B, un espacio de 4 metros x 7 metros excavado dentro de una estructura compuesta por múltiples cuartos en el sector sureste de Cerro de Oro, investigada dentro del marco del Proyecto Arqueológico Cerro de Oro, temporada 2013.

La muestra fue seleccionada teniendo lo siguiente en consideración:

1. Para la supuesta categoría «típica» se seleccionó fragmentos que representen toda la variedad de formas y decoraciones.
2. Para la supuesta categoría «atípica» se seleccionó fragmentos que son no-comunes en composición de pasta, forma de vasija y decoración.
3. Para la categoría «indefinidos» se seleccionó fragmentos que no se podían definir como típicos o atípicos.
 - La cerámica «típica» está representada por 13 fragmentos de cerámica: Muestras 1, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 15 y 17.
 - La cerámica «atípica» está representada por 2 fragmentos cerámicos: Muestras 2 y 16.
 - La cerámica «indefinida» está representada por fragmentos cerámicos: Muestras 5 y 12.

3. Análisis previos

Análisis previos realizados a esta muestra cerámica incluyen el análisis químico y microscópico utilizando fluorescencia de rayos X y microscopía electrónica de barrido. También se ha realizado un análisis geomorfológico utilizando microscopía digital (Fernandini 2015). Estos análisis han demostrado que las muestras asociadas al grupo de pasta «típica» presentan similitud en cuanto a:

Figura 1. Mapa de ubicación de Cerro de Oro (fuente: Google Earth).



- Compactación
- Porosidad
- Tamaño de inclusión
- Tipo de inclusión
- Técnica de manufactura
- Proveniencia geológica²
- Composición química general

La principal inconsistencia registrada dentro de la categoría «típicas» se encuentra en los fragmentos de ollas para cocinar. Mientras que todas las vasijas «atípicas» como cántaros, cuencos, botellas y platos fueron hechos a través del modelado o compresión digital, las ollas de cocina analizadas han sido realizadas a través de la técnica del enrollado. Las ollas de cocina son menos compactas y presentan inclusiones más grandes. Sin embargo, el análisis químico y geomorfológico muestra una composición de pasta e inclusiones similares (principalmente feldespatos).

4.1. Metodología de análisis por espectroscopía Mössbauer

Las muestras han sido analizadas mediante la espectroscopía Mössbauer por transmisión a temperatura ambiente, técnica utilizada para identificar compuestos que contienen hierro como óxidos de hierro, arcillas y otros; que componen la pasta de los fragmentos cerámicos. Esta identificación se efectúa sobre la base de tres parámetros (llamados parámetros hiperfinos): corrimiento isomérico, corrimiento cuadrupolar y campo magnético hiperfino, en el caso de los materiales magnéticos como los óxidos; o sobre la base de dos parámetros hiperfinos: corrimiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar, en el caso de materiales no magnéticos (esta información además nos aproxima al conocimiento de las características de técnica de manufactura).




Muestra	Fase	Forma	Decoración	Sección	Foto de Pieza	Imagen de pasta (400x)	Categoría
M01	Illa	Cántaro	Línea negra sobre pasta	Cuerpo			común
M02	Illb	Cuenco	Diseño triángulo concéntrico con voluta	Borde			no-común
M03	Illa	Cántaro	Círculo guinda sobre pasta	Cuerpo			común
M04	Illa	Colador	N/A	Cuerpo			común
M05	Illa	Cuenco Cerro de Oro	Diseño flor de lys	Borde			indefinida
M06	Illa	Olla	N/A	Cuerpo			común
M07	Illa	Cuenco	Engobe morado oscuro	Base			común
M08	Illa	Cántaro	Círculo blanco sobre pasta	Cuerpo			común
M09	Illb	Botella	Patas de ave	Cuerpo			común
M10	Illa	Plato-cuchara	Bandas negras sobre pasta	Borde			común
M11	Illa	Cuenco Cerro de Oro	Diseño negro sobre blanco	Borde			común
M12	Illa	Cuenco	Diseño negro sobre crema	Borde			indefinida
M13	Illa	Colador	Cabeza con pelo	Cuerpo			común
M14	Illa	Botella	Banda roja delineada en negro	Cuerpo			común
M15	Illa	Cuenco Cerro de Oro	Asterisco sobre crema	Borde			común
M16	Illa	Vaso Lira	Bandas guinda y naranja delineadas en negro	Cuerpo			no-común
M17	Illa	Olla	N/A	Borde			común

Figura 2. Consolidado de 17 muestras que presenta detalle y fotografía de las mismas.

El efecto Mössbauer de hierro se ha convertido en un método muy utilizado para la investigación de arcillas (Heller-Kallai y Rozenson 1981). Se fundamenta en el proceso de emisión y absorción resonante de energía entre los niveles nucleares de dos isótopos; los isótopos más utilizados para el estudio de la mineralogía de cerámicas son ^{57}Co y ^{57}Fe . La absorción resonante involucrada corresponde a la interacción de la radiación gamma con núcleos de ^{57}Fe presentes en compuestos que contienen hierro; como óxidos de hierro, arcillas y otros; que generalmente se encuentran en las cerámicas. Las transiciones entre los niveles nucleares de energía $I=1/2$ y $I=3/2$ inducen absorción resonante (Cornell y Schwertmann 2003) (Fig. 3). Las transiciones nucleares pueden ser estudiadas mediante la emisión y absorción de energía en forma resonante entre átomos emisores y absorbedores. El emisor es un isótopo radiactivo como el ^{57}Co , que se transforma en isótopo estable de ^{57}Fe , mediante un proceso de captura electrónica.

Bajo determinadas condiciones, el isótopo estable de ^{57}Fe que se encuentra en una muestra que contiene hierro, absorbe, sin retroceso la energía de 14.4 keV. emitida sin ningún retroceso por el nuevo isótopo de ^{57}Fe que nace del decaimiento por captura electrónica del ^{57}Co de la fuente radiactiva. Es aquí donde se da la resonancia nuclear entre dos núcleos. El hecho de que los átomos Mössbauer estén fijos en la estructura cristalina de la muestra en estudio y de la fuente radiactiva, minimiza la pérdida de energía por efecto de retroceso.

Un espectro Mössbauer es un gráfico donde se confrontan la transmisión de rayos gamma con la velocidad de la fuente; el movimiento de la fuente (^{57}Co para compuestos de hierro) permite que los entornos nucleares del absorbente y de la fuente puedan alcanzar ciertas velocidades y, por lo tanto, energías que favorecen la absorción.

En ausencia de un campo magnético, el espectro Mössbauer puede estar formado por una o dos líneas (parte inferior de la Figura 3a y 2b). Cuando un campo magnético estático actúa sobre el núcleo resonante, este desdobra el espín nuclear del estado base ($I=1/2$) en dos y los del estado excitado ($I=3/2$) en cuatro, produciéndose seis transiciones permitidas (parte superior de la figura 3c) que dan lugar a un espectro de seis líneas (parte inferior de la figura 3c). Las posiciones y la cantidad de líneas de absorción son determinadas por las transiciones hiperfinas entre los núcleos resonantes y los electrones que lo rodean (Cornell y Schwertmann 2003). Estas interacciones hiperfinas son:

- a) El corrimiento isomérico (δ_{ISO}): La interacción monopolar es la interacción columbiana entre la carga nuclear considerada dentro de un volumen finito y los electrones que logran penetrar en la región nuclear. Los electrones s pueden penetrar en el núcleo y permanecer aquí una fracción de tiempo (Gutlich *et al.* 1978). Esta interacción da lugar al desplazamiento en energía de los niveles nucleares, lo cual da lugar al *Corrimiento Isomérico* o *Desplazamiento Isomérico* (δ_{ISO}); desplazando el espectro Mössbauer como un todo (Fig. 3a). El corrimiento isomérico proporciona información sobre el número de coordinación, estado de valencia y de espín del hierro en el compuesto (Cornell y Schwertmann 2003).
- b) Si la carga nuclear mencionada anteriormente se considera distribuida uniforme y esféricamente y las cargas extranucleares están dispuestas en simetría cúbica, el momento cuadrupolar en el núcleo es cero y la denominada interacción cuadrupolar es nula. Por lo tanto, solo ocurrirá interacción cuadrupolar si existe un momento cuadrupolar observable y simultáneamente un gradiente de campo eléctrico diferente de cero en el núcleo. En muchos núcleos, la distribución de carga nuclear se desvía de la simetría esférica. Una medida de esta desviación la proporciona el momento cuadrupolar eléctrico (Gutlich *et al.* 1978). La interacción cuadrupolar es la interacción del momento cuadrupolar nuclear con el gradiente del campo eléctrico, producido por una distribución asimétrica de cargas alrededor del núcleo (Dávalos 1996). Proporciona información acerca de la distorsión de la red cristalina (Cornell y Schwertmann 2003).
- c) Existen núcleos que poseen un momento dipolar magnético nuclear que, al interactuar con la densidad de flujo magnético en el núcleo, da lugar a la Interacción dipolar magnética conocida

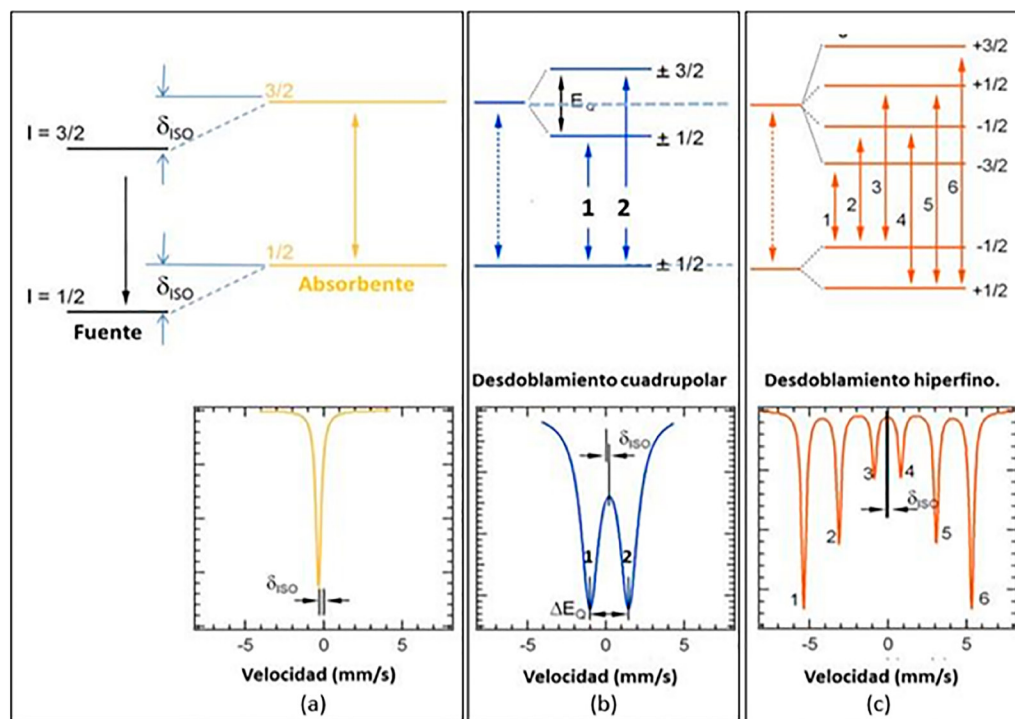


Figura 3. Parte superior: (a) Niveles nucleares de energía del ^{57}Fe desplazados por la interacción monopolar eléctrica (δ_{ISO} : Corrimiento isomérico), (b) desdoblados por la interacción cuadrupolar eléctrica (EQ: Desdoblamiento cuadrupolar) o (c) por la interacción magnética. Parte inferior: Espectros Mössbauer correspondientes a los niveles de energía esquematizados en la parte superior.

como Efecto Zeeman Nuclear; esta interacción se traduce en seis líneas espectrales en el espectro Mössbauer (Fig. 3c).

Los espectros magnéticos generalmente se asocian a óxidos de hierro. La espectroscopia Mössbauer puede llegar a establecer una mayor distinción entre los óxidos de hierro y la mayoría de otros minerales que contienen hierro. Como los parámetros Mössbauer (en particular, los campos magnéticos hiperfinos y el corrimiento cuadrupolar) de los óxidos de hierro magnéticamente ordenados difieren significativamente, se puede establecer una identificación precisa de los óxidos de hierro individuales (Murad 2010). Un aspecto importante del estudio de estos compuestos en cerámicas es que cierta fracción de estos óxidos se encuentra en un estado nanoestructurado. Esta condición de tamaño provoca un efecto de relajamiento en la interacción magnética hiperfina, de modo que el patrón magnético no se observa. En su lugar, se observa un patrón paramagnético o cuadrupolar, llamado también espectro superparamagnético (Esparza y Cárdenas 2005).

4.2. Metodología para análisis por difracción de rayos X

De las 17 muestras analizadas por espectroscopia Mössbauer, se seleccionaron cinco muestras (Mu 1, 2, 3, 6 y 8) para ser analizadas por difracción de rayos X.

Difractometría de rayos X

La difracción de rayos X es una herramienta muy importante en mineralogía, útil para identificar, cuantificar y caracterizar minerales en arreglos mineralógicos complejos. La característica

fundamental de la difracción de ondas es que la distancia entre los centros dispersores es aproximadamente la misma que la longitud de onda de las ondas que serán dispersadas (Moore y Reynolds 1997). Von Laue estableció en 1912 que, si los cristales estaban compuestos de átomos regularmente espaciados, de tal manera que podrían actuar como centros dispersores de los rayos X, y que, si los rayos X eran ondas electromagnéticas de longitud de onda aproximadamente igual a las distancias interatómicas en los cristales, sería posible la difracción de rayos X por los cristales (Cullity 1978). Von Laue demostró experimentalmente su hipótesis. W.H. Bragg y su hijo W.L. Bragg se interesaron en el trabajo de Laue y llegaron a establecer una formulación matemática muy sencilla para las condiciones en las que se pueda dar la difracción.

En ciertas direcciones, es decir, para ciertos ángulos de incidencia θ , los rayos X dispersados elásticamente interfieren constructivamente produciendo una notable intensidad. Los ángulos θ , la longitud de onda λ de los rayos X y las distancias interplanares «d» están relacionadas por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

El patrón de rayos X de una fase pulverizada es un gráfico de la intensidad de la difracción en función del ángulo de Bragg θ . Dependiendo de las condiciones de interferencia cada plano de átomos produce reflexiones de diferentes órdenes n.

Cada compuesto tiene su conjunto de valores de «d» e intensidades relativas. que pueden ser utilizadas para su la identificación (Cornell 1996).

4.3. Materiales y métodos de preparación de la muestra para Mössbauer

Parte de los tiestos de cerámica fueron pulverizados en un mortero de ágata para uniformizar el tamaño de grano. Las muestras fueron colocadas en sus portamuestras respectivos. El equipo empleado corresponde a un espectrómetro convencional de aceleración constante que se utilizó en la modalidad de transmisión. Se empleó una fuente radioactiva de Co^{57} en una matriz de Rhodio con actividad estimada de 5 mCi. Las medidas a temperatura de ambiente se llevaron a cabo en el Laboratorio de Arqueometría de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Los espectros fueron ajustados haciendo uso del programa NORMOS (Brand 1995). La muestra fue colocada en portamuestras circular de 1.7 centímetros. de diámetro interior. Se empleó 250 miligramos de muestra en polvo para lograr un adecuado espesor óptico.

5. Análisis y resultados

5.1. Mössbauer

El objetivo de este análisis es explorar la presencia de similitudes en los parámetros hiperfinos de 17 fragmentos cerámicos. Estos resultados nos brindarán una visión preliminar en cuanto a similitudes en técnicas de manufactura y posibles recurrencias en las fuentes de aprovisionamiento de materia prima.

En la tabla 1 se muestra el consolidado de los parámetros hiperfinos del análisis por espectroscopia Mössbauer de las Muestras de Cerro de Oro y en la tabla 2, se presentan las muestras agrupadas tomando en cuenta la similitud en sus parámetros hiperfinos.

En las figuras 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 se muestran las agrupaciones de los espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las muestras en estudio de acuerdo con la similitud entre sus parámetros hiperfinos.

	Sexteto 1			Sexteto 2			Sexteto 3			Sexteto 4			Doblete 1.			Doblete 2.			Doblete 3.			Doblete 4.		
	Óxido de hierro 1			Óxido de hierro 2			Óxido de hierro 3			Óxido de hierro 4			Fe ³⁺			Fe ³⁺			Fe ²⁺			Fe ³⁺		
	ISO	2e	BHF	ISO	2e	BHF	ISO	2e	BHF	ISO	2e	BHF	ISO	D _{IQ}	ISO	D _{IQ}	ISO	D _{IQ}	ISO	D _{IQ}	ISO	D _{IQ}	ISO	D _{IQ}
1	0.259	-0.217	51.1	0.261	-0.215	49.45	0.287	-0.225	45.78				0.217	0.946				0.653	2.892	0.194	0.607			
2	0.263	-0.207	51.11	0.255	-0.18	32.28	0.235	-0.18	39.28						0.254	1.083	0.825	2.664	0.248	0.711				
3	0.262	-0.203	51.38	0.242	-0.184	49.5	0.37	-0.036	44.42				0.234	0.973				0.839	2.621	0.231	0.624			
4	0.263	-0.201	51.1	0.255	-0.197	49.15	0.273	-0.183	42.53				0.239	0.941	0.228	1.732	0.882	2.54	0.237	0.575				
5	0.281	-0.07	48.51	0.282	-0.243	51.3	0.343	0.101	44				0.252	1.276	0.262	0.79	0.741	3.08						
6	0.268	-0.229	51.17	0.258	-0.207	49.34	0.334	-0.151	44.26				0.281	1.28	0.284	0.663	0.93	2.53						
7	0.258	-0.204	51.54	0.264	-0.213	50.59	0.245	-0.171	49.02	0.256	-0.191	42.69	0.263	1.213	0.223	0.778	0.782	2.833						
8	0.26	-0.205	51.43	0.26	-0.221	50.33	0.258	-0.222	48.87	0.315	-0.235	44.38	0.215	1	0.204	0.642	0.987	2.46						
9	0.259	-0.207	51.13	0.258	-0.221	49.77	0.263	-0.241	47.59				0.216	0.991	0.205	0.651	0.94	2.389						
10	0.264	-0.222	51.76	0.258	-0.189	51	0.279	-0.223	49.28	0.377	-0.197	41.99	0.27	1.235	0.234	0.782	0.761	2.907						
11	0.262	-0.197	51.28	0.245	-0.171	49.57	0.241	-0.036	44.16				0.35	1.509	0.266	0.869	0.707	2.916						
12	0.261	-0.204	51.56	0.26	-0.213	50.61	0.249	-0.158	48.61	0.307	-0.172	41.1			0.217	0.801	0.822	2.578						
13	0.261	-0.158	49.05	0.252	-0.131	42.02							0.599	1.67	0.264	0.732	1.034	2.099						
14	0.265	-0.2	51.2	0.233	-0.187	49.15	0.146	-0.227	40				0.217	1.201	0.237	0.773	0.891	2.541						
15	0.26	-0.205	51.36	0.265	-0.211	49.72	0.293	-0.188	42.95				0.244	1.01	0.241	0.619	0.853	2.652	0.232	2.02				
16	0.263	-0.219	50.98										0.24	1.224	0.222	0.747								
17	0.253	-0.254	50.21										0.28	1.05	0.241	0.63	0.97	2.496						

Tabla 1. Consolidado de los parámetros hiperfinos de los espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las 17 muestras de cerámicas pertenecientes al sitio arqueológico Cerro de Oro (ISO: corrimiento isomérico; 2e: corrimiento cuadrupolar y BHF: campo magnético hiperfino en el caso de materiales magnéticos; Δeq=desdoblamiento cuadrupolar en el caso de materiales no magnéticos).

GRUPO A																			
Sexteto 1			Sexteto 2			Sexteto 3			Doblete 1A.		Doblete 2A.		Doblete 3A.						
Óxido de hierro 1			Óxido de hierro 2			Óxido de hierro 3			Fe ³⁺		Fe ²⁺		Fe ³⁺						
ISO	2e	BHF	ISO	2e	BHF	ISO	2e	BHF	ISO	D _{EQ}	ISO	D _{EQ}	ISO	D _{EQ}					
1	0.259	-0.217	51.1	0.261	-0.215	49.45	0.287	-0.225	45.78	0.217	0.946	0.653	2.892	0.194	0.607				
3	0.262	-0.203	51.38	0.242	-0.184	49.5	0.37	-0.036	44.42	0.234	0.973	0.839	2.621	0.231	0.624				
GRUPO B																			
Sexteto 1			Sexteto 2			Sexteto 3			Doblete 1B.		Doblete 2B.		Doblete 3B.						
Óxido de hierro 1			Óxido de hierro 2			Óxido de hierro 3			Fe ³⁺		Fe ³⁺		Fe ²⁺						
ISO	2e	BHF	ISO	2e	BHF	ISO	2e	BHF	ISO	D _{EQ}	ISO	D _{EQ}	ISO	D _{EQ}					
5	0.281	-0.07	48.51	0.282	-0.243	51.3	0.343	-0.101	44	0.252	1.276	0.262	0.79	0.741	3.08				
6	0.268	-0.229	51.17	0.258	-0.207	49.34	0.334	-0.151	44.26	0.281	1.28	0.284	0.663	0.93	2.53				
9	0.259	-0.207	51.13	0.258	-0.221	49.77	0.263	-0.241	47.59	0.216	0.991	0.205	0.651	0.94	2.389				
11	0.262	-0.197	51.28	0.245	-0.171	49.57	0.241	-0.036	44.16	0.35	1.509	0.266	0.869	0.707	2.916				
14	0.265	-0.2	51.2	0.233	-0.187	49.15	0.146	-0.227	40	0.217	1.201	0.237	0.773	0.891	2.541				
GRUPO C																			
Sexteto 1			Sexteto 2			Sexteto 3			Sexteto 4			Doblete 1C.		Doblete 2C.		Doblete 3C.		Doblete 4C.	
Óxido de hierro 1			Óxido de hierro 2			Óxido de hierro 3			Óxido de hierro 4			Fe ³⁺		Fe ³⁺		Fe ²⁺			
ISO	2e	BHF	ISO	2e	BHF	ISO	2e	BHF	ISO	2e	BHF	ISO	D _{EQ}	ISO	D _{EQ}	ISO	D _{EQ}	ISO	D _{EQ}
7	0.258	-0.204	51.54	0.264	-0.213	50.59	0.245	-0.171	49.02	0.256	-0.191	42.69	0.263	1.213	0.223	0.778	0.782	2.833	
8	0.26	-0.205	51.43	0.26	-0.221	50.33	0.258	-0.222	48.87	0.315	-0.235	44.38	0.215	1	0.204	0.642	0.987	2.46	
10	0.264	-0.222	51.76	0.258	-0.189	51	0.279	-0.223	49.28	0.377	-0.197	41.99	0.27	1.235	0.234	0.782	0.761	2.907	
12	0.261	-0.204	51.56	0.26	-0.213	50.61	0.249	-0.158	48.61	0.307	-0.172	41.1			0.217	0.801	0.822	2.578	
GRUPO D																			
Sexteto 1			Sexteto 2			Sexteto 3			Doblete 1D.		Doblete 2D.		Doblete 3D.		Doblete 4D.				
Óxido de hierro 1			Óxido de hierro 2			Óxido de hierro 3			Fe ³⁺		Fe ³⁺		Fe ²⁺		Fe ³⁺				
ISO	2e	BHF	ISO	2e	BHF	ISO	2e	BHF	ISO	D _{EQ}	ISO	D _{EQ}	ISO	D _{EQ}	ISO	D _{EQ}			
4	0.263	-0.201	51.1	0.255	-0.197	49.15	0.273	-0.183	42.53	0.239	0.941	0.228	1.732	0.882	2.54	0.237	0.575		
15	0.26	-0.205	51.36	0.265	-0.211	49.72	0.293	-0.188	42.95	0.244	1.01	0.241	0.619	0.853	2.652	0.232	2.02		
GRUPO E																			
Sexteto 1			Sexteto 2			Sexteto 3			Doblete 1E.		Doblete 2E.		Doblete 3E.		Doblete 4E.				
Óxido de hierro 1			Óxido de hierro 2			Óxido de hierro 3			Fe ³⁺		Fe ³⁺		Fe ²⁺		Fe ³⁺				
ISO	2e	BHF	ISO	2e	BHF	ISO	2e	BHF	ISO	D _{EQ}	ISO	D _{EQ}	ISO	D _{EQ}	ISO	D _{EQ}			
2	0.263	-0.207	51.11	0.255	-0.18	32.28	0.235	-0.18	39.28			0.254	1.083	0.825	2.664	0.248	0.711		
GRUPO F																			
Sexteto 1			Sexteto 2			Doblete 1F.		Doblete 2F.		Doblete 3F.									
Óxido de hierro 1			Óxido de hierro 2			Fe ³⁺		Fe ³⁺		Fe ²⁺									
ISO	2e	BHF	ISO	2e	BHF	ISO	D _{EQ}	ISO	D _{EQ}	ISO	D _{EQ}								
13	0.261	-0.158	49.05	0.252	-0.131	42.02	0.599	1.67	0.264	0.732	1.034	2.099							
GRUPO G																			
Sexteto 1			Doblete 1G.		Doblete 2G.		Doblete 3G.												
Óxido de hierro 1			Fe ³⁺		Fe ³⁺		Fe ²⁺												
ISO	2e	BHF	ISO	D _{EQ}	ISO	D _{EQ}	ISO	D _{EQ}											
16	0.263	-0.219	50.98	0.24	1.224	0.222	0.747												
17	0.253	-0.254	50.21	0.28	1.05	0.241	0.63	0.97	2.496										

Tabla 2: Muestras de cerámicas del sitio Cerro de Oro agrupadas en función de la similitud de sus parámetros hiper-finos.

Grupo A

Se ha denominado grupo A al grupo constituido por las muestras 1 y 3. En la figura 4 se muestran los espectros Mössbauer a temperatura ambiente correspondientes a las muestras del grupo A. Ambas muestras poseen tres sextetos magnéticos adjudicados a la hematita con diferentes grados de sustitución isomorfa. Esta sustitución provoca cambios en los parámetros hiperfinos de los sextetos. Asimismo, ambas muestras presentan tres dobletes paramagnéticos, los cuales estarían formando parte de la estructura de las arcillas presentes en las muestras. El doblete 3A debe estar constituido por dos componentes; una, asociada a una arcilla y la otra, asociada a un óxido, que por encontrarse en estado superparamagnético se ve como un doblete.

Las muestras 1 y 3 pertenecen a cántaros medianos con decoración simple pintada sobre la pasta sin engobe. Estos cántaros se registran con mayor abundancia en la Fase III de ocupación en el sitio y son una vasija muy común. La similitud entre ambos es visible en su decoración, forma, pasta y aparentemente en el tipo de arcillas utilizadas para su manufactura.

Grupo B

El grupo B está formado por las muestras 5, 6, 9, 11 y 14. En la figura 5 se presentan los espectros Mössbauer pertenecientes a las muestras del grupo B, formado por las muestras 5, 6, 9, 11 y 14.

Todas las muestras pertenecientes a este grupo poseen tres sextetos magnéticos y tres dobletes. Los grupos A y B poseen cierta similitud en la cantidad de componentes y en los parámetros hiperfinos; sin embargo, el valor del desdoblamiento cuadrupolar ΔE_Q de los dobletes 1A difiere ligeramente del desdoblamiento cuadrupolar ΔE_Q de los dobletes 1B.

Las muestras del Grupo B pertenecen a distintas formas de vasijas con diferentes tipos de decoración, calidad, así como a distintas fases de ocupación. Sin embargo, todas han sido categorizadas como vasijas típicas del sitio. Esta variabilidad en forma, decoración, calidad y fase contrasta con los parámetros registrados por espectroscopía Mössbauer lo cual nos lleva a proponer preliminarmente que estas muestras podrían pertenecer a objetos que han sido elaborados con las mismas técnicas de manufactura, así como utilizando una misma fuente de arcilla. La similitud entre el grupo A y el B podría estar relacionado a la utilización de fuentes de arcilla cercanas con ligeras variaciones en su composición de minerales de hierro.

Grupo C

Con las muestras 7, 8, 10 y 12 se formó el grupo C cuyos espectros Mössbauer a temperatura ambiente se muestran en la figura 6.

En este grupo se aprecian cuatro sextetos magnéticos. La muestra 12 difiere ligeramente de las demás muestras pertenecientes a este grupo debido a la ausencia de un doblete.

Al igual que el grupo B, el grupo C también presenta fragmentos que pertenecen a distintas formas de vasijas, con distintos tipos de decoración, elaboradas con estándares de calidad variados y pertenecientes a distintas fases. La existencia de dos grupos, B y C, con este tipo de variabilidad nos lleva a pensar en la posible existencia de grupos de alfareros que están trabajando con técnicas de manufactura particulares y/o en la existencia de distintas fuentes de arcilla. Esta propuesta es preliminar y debe ser explorada con otros análisis arqueométricos.

Grupo D

En la figura 7 se muestran los espectros Mössbauer correspondientes a las muestras 4 y 15 pertenecientes al grupo D. Estas muestras pertenecen a un colador y a un cuenco denominado como Cuenco Cerro de Oro, debido a su recurrencia en el registro arqueológico del sitio. Ambas piezas son típicas para la Fase III y han sido categorizadas como tipo «típicas».

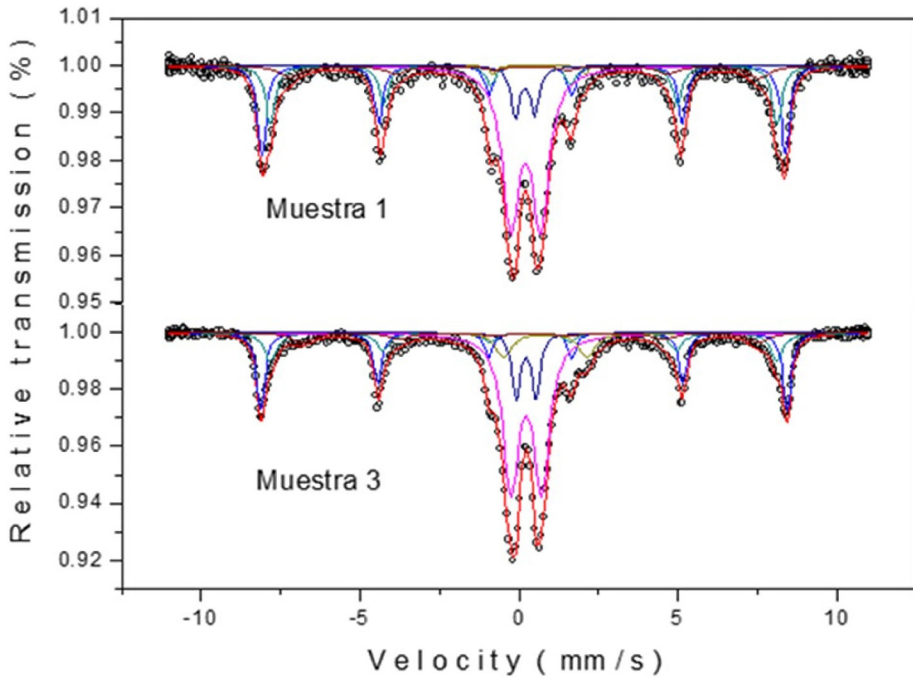


Figura 4. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las muestras 1 y 3 pertenecientes al grupo A.

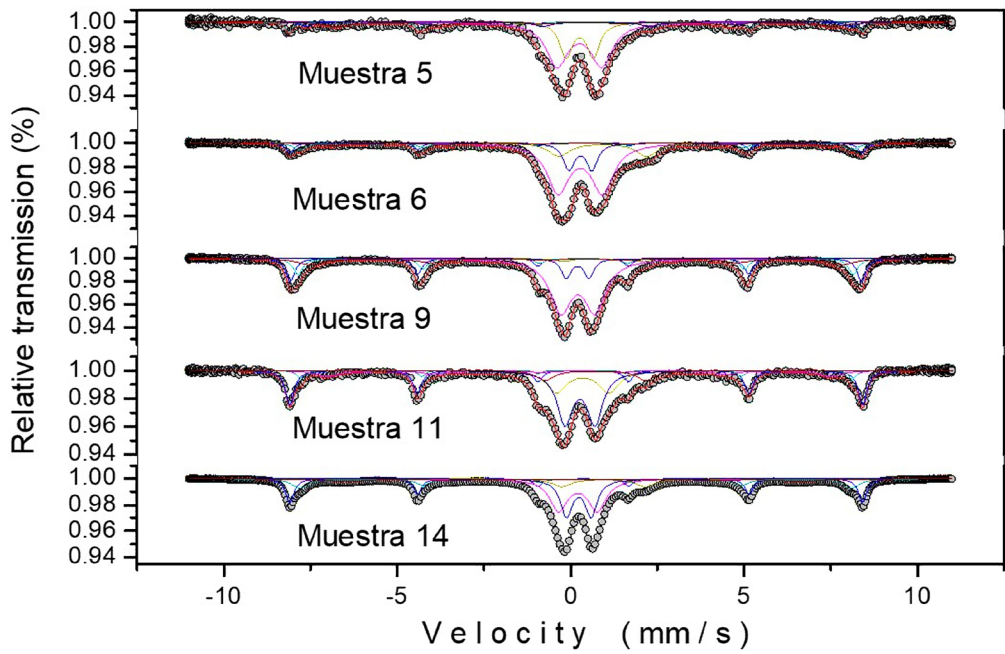


Figura 5. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las muestras 5, 6, 9, 11 y 14 pertenecientes al grupo B.

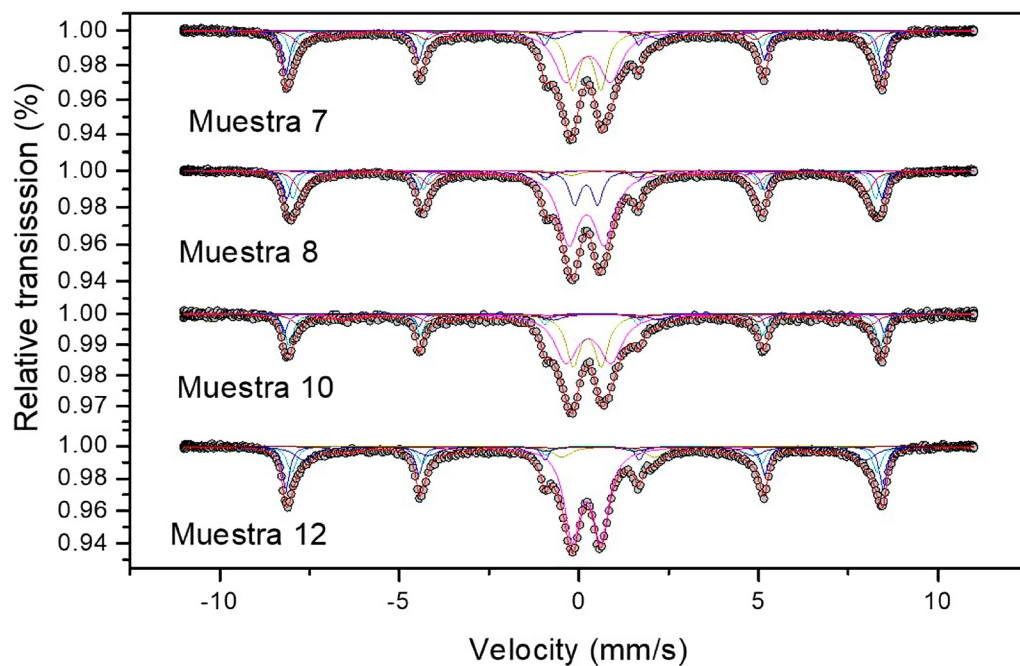


Figura 6. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las muestras 7, 8, 10 y 12 pertenecientes al grupo C.

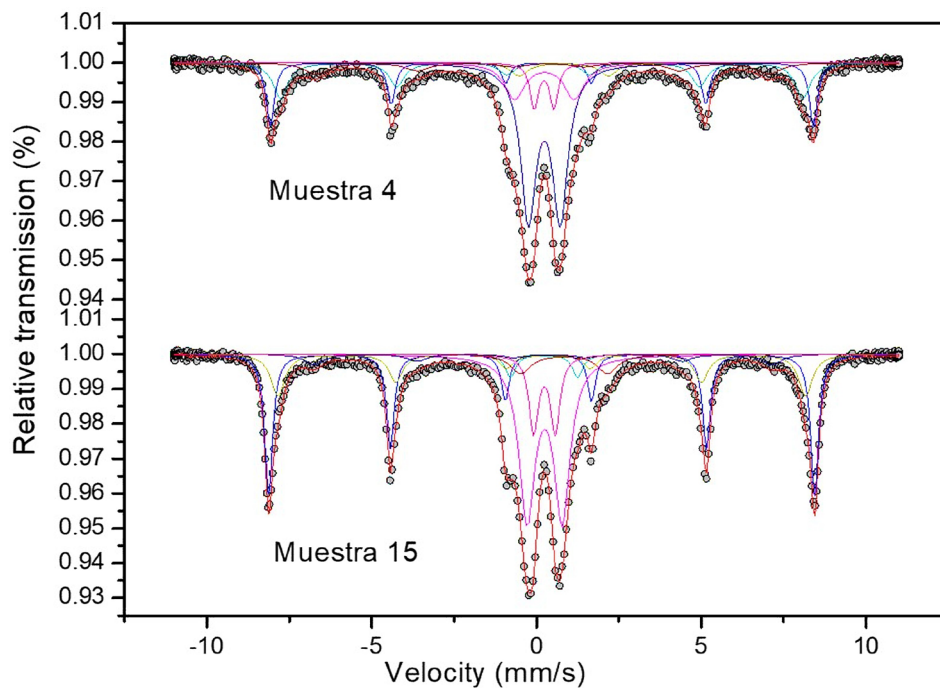


Figura 7. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las muestras 4 y 15 pertenecientes al grupo D.

Grupo E

El grupo E está constituido por la muestra 2. Su espectro Mössbauer se presenta en la figura 8.

Esta muestra pertenece a un tazón o cuenco atípico dentro del repertorio cerámico del sitio. Este fragmento cerámico tiene similitudes con piezas del estilo Loro provenientes de la zona de Nasca. Tanto su forma y decoración, así como los parámetros analizados por espectroscopía Mössbauer confirman que esta vasija es «atípica» y posiblemente foránea.

Grupo F

El grupo F también es integrado por una sola muestra, cuyo espectro Mössbauer se presenta en la figura 9.

Esta muestra es la única elaborada con cocción reductora. Esta técnica de cocción no es común en el sitio, pero si se ha presentado otros ejemplares similares (Fernandini 2015). Por otro lado, este fragmento pertenece a un colador, una forma de vasija cerámica propia casi exclusivamente de Cerro de Oro. En este sentido, se propone que las diferencias en los parámetros evidenciados por el análisis Mössbauer se deben a la técnica de cocción reductora.

Grupo G

Con las muestras 16 y 17 se formó el grupo G. Los espectros Mössbauer correspondientes se muestran en la figura 10.

Las muestras pertenecientes a este grupo pertenecen a un vaso lira categorizado como «atípico», asumiendo que es una pieza foránea asociada al estilo cerámica Chakipampa, así como a una olla con evidencias de hollín. Dentro del análisis de pasta arqueológico tradicional, estas piezas no presentan ningún tipo de similitud a excepción de la fase de ocupación a la que pertenecen. Sería necesario analizar a mayor profundidad estas muestras para proponer a qué se debe la similitud en sus parámetros.

5.2. Difracción de rayos X

Con el objetivo de profundizar el análisis realizado mediante la técnica de espectroscopía Mössbauer, se seleccionaron 5 muestras para ser analizadas mediante la técnica de difracción por rayos X. Se utilizó un difractómetro marca Brucker, las condiciones de medida fueron de 5° a 65° con un paso de 0.02° y un tiempo por paso de 2 segundos. Los resultados de estos análisis serán presentados en referencia a los grupos antes definidos. Las muestras M01 y M03, que de acuerdo a los análisis por espectroscopía Mössbauer, pertenecen al grupo A, también presentan similitud en los resultados obtenidos por difracción de rayos X. Tal como se muestra en la figura 11, los difractogramas de rayos X dan cuenta de la presencia de cuarzo, albita, muscovita y cummingtonita.

En la figura 12 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras M02, M06 y M08, pertenecientes a los grupos E, B y C respectivamente.

Aunque las tres muestras tienen en común cuarzo, muscovita, cummingtonita y anorthita, las muestras M02 y M08 presentan además similitud en el contenido de albita. Por tratarse de un trabajo exploratorio de caracterización, no se llevó a cabo un análisis cuantitativo de las fases presentes. Sin embargo, durante la cocción se entiende que algunas fases colapsan a determinadas temperaturas, lo que nos lleva a inferir que los minerales presentes se deben a que aún no se ha alcanzado la temperatura de colapso y por eso aparecen ciertas fases en los difractogramas de los tiestos.

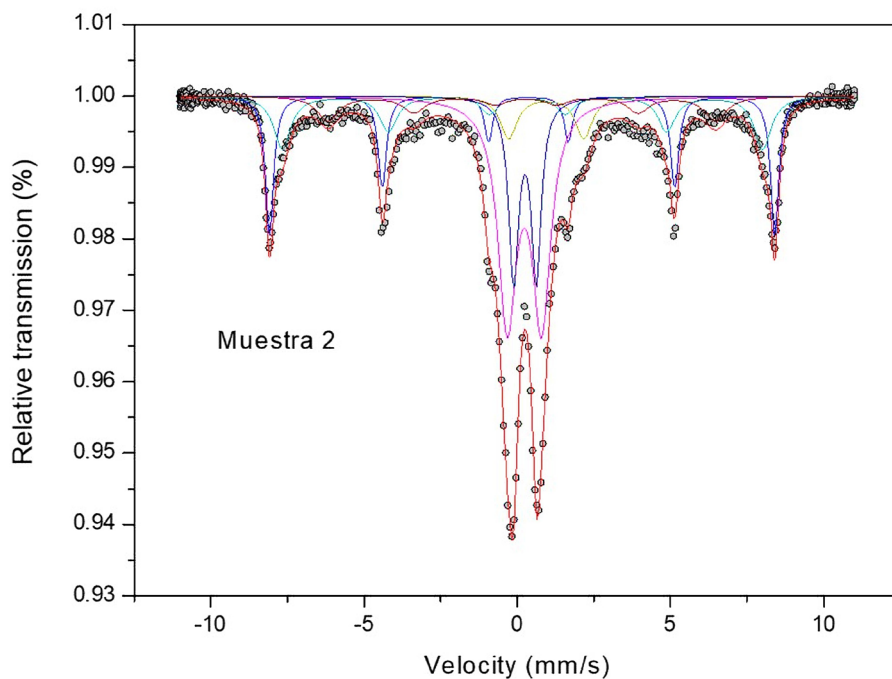


Figura 8. Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la muestra 2 perteneciente al grupo E

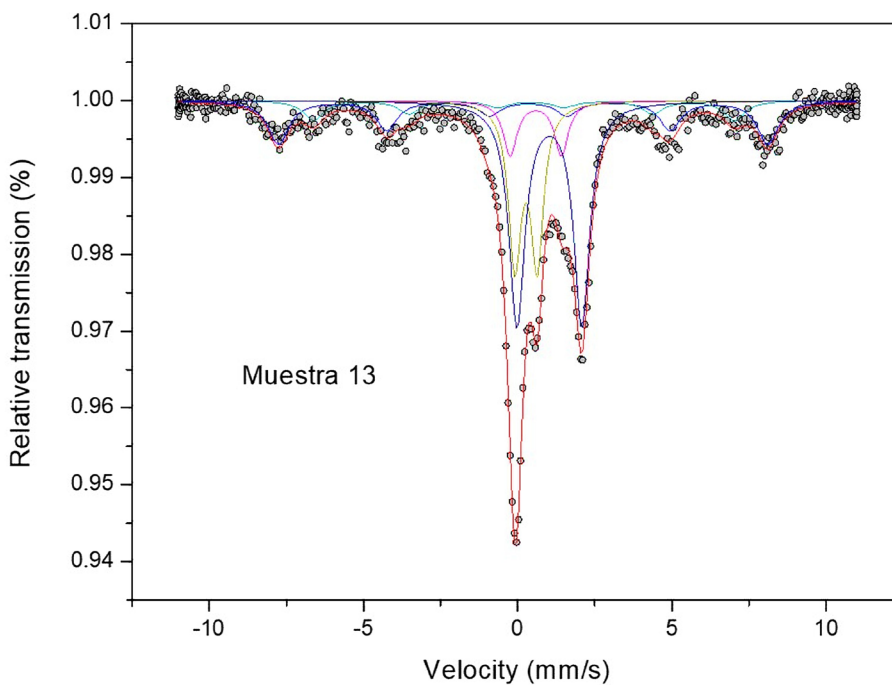


Figura 9. Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la muestra 13 perteneciente al grupo F

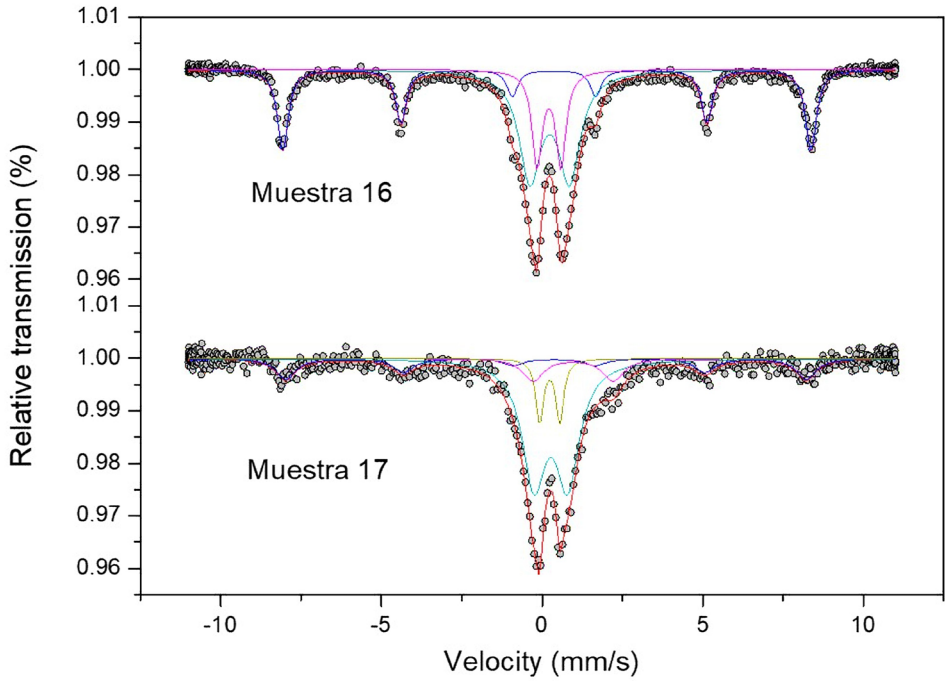


Figura 10. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las muestras 16 y 17 pertenecientes al grupo G.

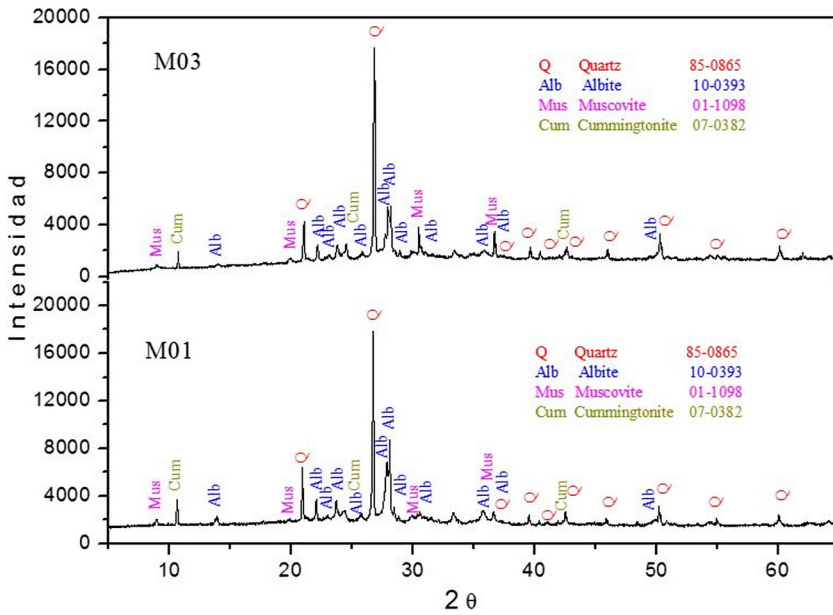


Figura 11. Difractogramas de rayos X de las muestras M01 y M03.

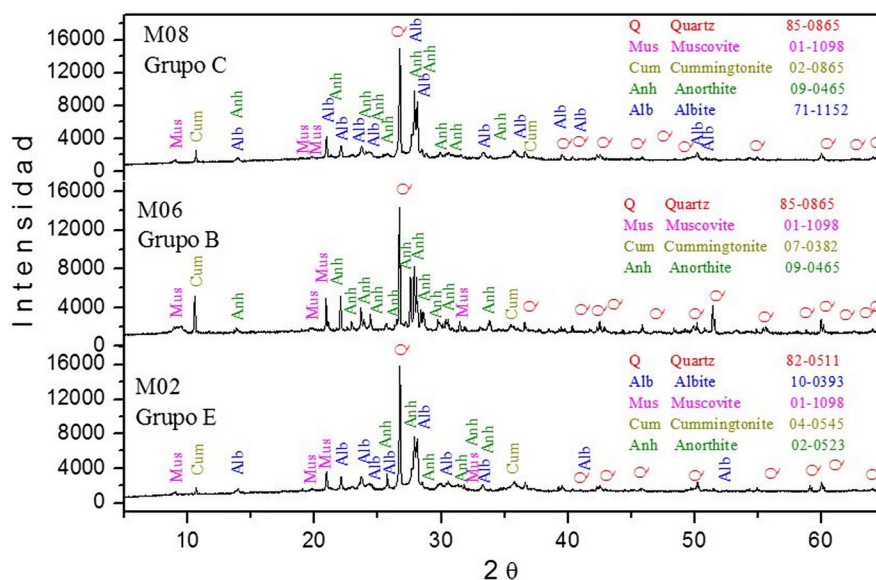


Figura 12. Difractogramas de rayos X de las muestras M02, M06 y M08.

6. Discusión y conclusiones

El análisis realizado agrupa las muestras dentro de 7 grupos distintos. La mayoría de las muestras se han concentrado en los grupos B y C. Si consideramos que los grupos A y B son similares, es posible proponer que 11 de las 17 muestras se concentran entre los grupos A-B y C, mientras que los grupos D, E, F y G se componen de dos o una muestra. Dentro de los grupos con una muestra están el grupo E, el cual presenta una muestra posiblemente foránea, y el grupo F, el cual presenta una vasija local hecha con cocción reductora, lo cual se nota sobre la base de su pasta color plomo. Finalmente, los grupos con dos muestras, son el grupo D el cual presenta dos vasijas de presencia común en el sitio, y el grupo G. Líneas arriba se ha cuestionado la asociación de las dos muestras que componen el Grupo G, particularmente porque la muestra 16 pertenece a un vaso lira Chakipampa considerado como foráneo y de alta calidad de manufactura y acabado, mientras que la muestra 17 pertenece a una olla con evidencia de exposición al calor, como claramente lo muestran las marcas de tizado en su superficie. En este sentido, podemos proponer que los Grupos A, B, C, D y F, son variedades locales de un mismo estilo posiblemente relacionadas con variabilidad en la misma fuente de arcilla, distintas fuentes de arcilla local, o incluso variaciones en las técnicas de cocción. Asimismo, los Grupos E y G nos presentan piezas posiblemente foráneas, mientras que la relación entre las dos muestras del Grupo G aún debe ser estudiada más a fondo. Estos resultados nos permiten proponer de manera preliminar la existencia de agrupaciones dentro de la cerámica considerada como «típica», así como confirmar la «rareza» de las muestras 2, 16 y 17, y sus posibles orígenes foráneos.

En la misma línea, los resultados obtenidos de los análisis de difracción por rayos X indican una consistencia en la agrupación obtenida por espectroscopía Mössbauer para el grupo A, sin embargo, la variabilidad vista para las muestras 2, 6 y 8, resaltan la necesidad de tomar difractogramas de rayos X de las muestras pertenecientes a otros grupos para darle mayor peso a la agrupación. Asimismo, cabe indicar que los óxidos de hierro identificados por espectroscopía Mössbauer no se pueden identificar por difracción de rayos X, pues estos se encontrarían en una proporción tan baja que supera los límites de detección del difractómetro. Los sitios de hierro con desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q) alto se asocian a la muscovita y el otro doblete con desdoblamiento

cuadрупolar entre 0.946 y 1.509 se asocia a la cummingtonita. El doblete con desdoblamiento cuadрупolar menor se asocia a algún óxido de hierro en estado superparamagnético. Los materiales superparamagnéticos son aquellos que, por tener su tamaño de grano en escala nanométrica, enmascaran su comportamiento magnético y en lugar de aparecer como sextetos aparecen como dobletes.

Cabe destacar la importancia de contrastar estas dos técnicas, la difracción de rayos X permite identificar cualquier mineral que se encuentre en buen estado de cristalización y en una proporción adecuada, mientras que la espectroscopía Mössbauer solo puede identificar minerales que contienen hierro, aunque estos se encuentren en tamaño de partícula pequeño, y sus límites de detección son mayores a los de la difracción de rayos X.

Finalmente, estos resultados proponen la existencia de grupos de vasijas de distintas formas, decoraciones y nivel de calidad elaboradas por un mismo taller o agrupación de alfareros que se mantiene a lo largo del tiempo. Igualmente, es posible que estas agrupaciones de alfareros estén utilizando distintas fuentes de arcilla. En este sentido, los resultados obtenidos nos generan nuevas interrogantes sobre la producción cerámica en el sitio, nos delimitan nuevas líneas de investigación y nos alientan a realizar un análisis más profundo que integre otras técnicas arqueométricas para confirmar estas propuestas.

Notas

¹ Se ha identificado fragmentos cerámicos diagnósticos si presentan borde, base y/o decoración.

² Análisis preliminar.

Agradecimientos

Los trabajos de investigación realizados por el Proyecto Arqueológico Cerro de Oro son financiados a través de la Dirección de Gestión de la Investigación de la Pontificia Universidad Católica del Perú. Los análisis de Mössbauer se realizaron en el Laboratorio de Arqueometría de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, mientras que los análisis de difracción se realizaron en el Instituto Peruano de Energía Nuclear. Quisiéramos agradecer a los editores de esta publicación, Isabelle Druc y Jalh Dulanto, por su invitación a participar en este volumen, así como a Ana Cecilia Mauricio, editora ejecutiva del *Boletín de Arqueología PUCP*.

REFERENCIAS

- Brand, R.A. (Normos Programs) (1995). Mössbauer Fitting Program.
- Cornell R.M. y U. Schwertmann (2003). *The Iron oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. VCH VerlagsgesellschaftmbH, D-69451 Weinheim (Federal Republic of Germany); VCH Publishers, New York.
- Cullity, B. D. (1978). *Elements of X-ray diffraction*. Second edition. Addison-Wesley Publishing Company, INC.
- Dávalos, J. (1996). *Espectroscopia Mössbauer, Fundamentos y Aplicaciones*, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias.
- Esparza, R. y E. Cárdenas (2005). *Arqueometría, Técnicas nucleares y convencionales aplicadas a la investigación científica*, Centro Público de investigación, CONACyT, Michoacan.
- Fernandini, F. (2015). Beyond the empire: Living at Cerro de Oro, tesis de doctorado, Anthropology Department, Stanford University, Palo Alto.
- Gutlich, O., R. Link y A. Trautwein (1978). *Mössbauer Spectroscopy and transition metal chemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Heller-Kallai, L y I. Rozenon (1981). The use of mössbauer spectroscopy of iron in clay mineralogy, *Physics and chemistry of minerals* 7, 223-238.
- Menzel, D. (1964). Style and time in the Middle Horizon. *Ñawpa Pacha* 2, 1-106.
- Moore D.M. y R. C. Reynolds (1997). *X-Ray diffraction and the identification and the analysis of clay minerals*, 2da. edición, Oxford University Press, New York.

Murad, E. (2010). Mössbauer spectroscopy of clays, soils and their mineral constituents, *Clay Minerals* 45, 413-443. <https://doi.org/10.1180/claymin.2010.045.4.413>

Rodríguez, C. (2017). Los objetos como cosas: una aproximación arqueológica desde Cerro de Oro, tesis de licenciatura, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima.

Fecha de recepción: 5-8-2019
Fecha de aceptación: 16-12-2019