



CARACTERIZACION DE OBSIDIANAS ARQUEOLÓGICAS PERUANAS: REDES DE INTERCAMBIO

Chachi Rojas Ayala^{a*}, V. A. Peña Rodríguez^a, M. Delgado A.^b

^aUniversidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de Ciencias Físicas. Laboratorio de Espectroscopia Mössbauer. Apartado Postal 14-0149, Lima 14 Perú

^bMuseo Nacional de Arqueología, Antropología e Historia del Perú

Resumen

Este trabajo presenta los resultados de los análisis realizados en muestras de obsidianas provenientes de tres colecciones arqueológicas proporcionadas por el Museo de Arqueología y Antropología de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (Colección MacNeish, fechados a una edad 8000 – 3500 a.C.), y por el Museo Regional I.N.C. - ICA (Colecciones Maymi y Casa Vieja, correspondientes al período Horizonte Medio 800 d.C.) Asimismo, con la idea de un trabajo futuro para establecer rutas de intercambio y estudio de procedencias en agrupamientos humanos sentados en la Cordillera de los Andes, se estudian algunas muestras de obsidianas de fuentes volcánicas próximas a los puntos de recolección. Para el análisis se usaron las técnicas de Espectroscopia Mössbauer (MS) del ⁵⁷Fe principalmente, Fluorescencia de Rayos X, PIXE (Proton Induced X-Ray Emission Spectroscopy), ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) e ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy). Los estudios Mössbauer muestran una relación para la proporción Fe²⁺/Fe³⁺, basados en la información proveniente del entorno local de átomos de Fe dentro de la estructura vítreosa de la obsidiana, así como los parámetros hiperfinos para cada una de las muestras analizadas para análisis en comparación. A partir de los análisis químico multielemental de las técnicas ICP, PIXE y fluorescencia de Rayos X, se propone diferencias composicionales entre las muestras estudiadas.

PACS: 23.90.øw; 29.30.Kv; 33.45.øx; 61.18.Fs; 76.80.øy; 82.80.Ej

Palabras claves: Obsidianas, espectroscopia Mössbauer, colección MacNeish, colección Maymi, colección Casa Vieja.

Abstract

This work presents the results of the analysis done on obsidians samples that belong to three archeological collections at the Museum of Archeology and Anthropology of San Marcos University (MacNeish's collection, dated to an age 8000 - 3500 b. C.) and the I.N.C. Regional Museum at Ica (Maymi and Casa Vieja collections, corresponding to the Middle Horizon period 800 a. D.). Additionally, with the idea of undertaking future work on the establishment of trade routes and provenience studies in Andean populations, some obsidian samples from volcanic sources near to the gathering points are studied. ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy (MS), X Ray Fluorescence, Proton Induced X- Ray Emission Spectroscopy (PIXE), Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy (ICP-MS) were used to analysis. MS study provides the cation ratio Fe²⁺/Fe³⁺, based on information coming from the local environment of iron atoms inside the vitreous structure of the obsidian, and also a set of hyperfine parameters for each one of the analyzed samples for comparative analysis. Starting from multielement chemical techniques such as ICP, PIXE and X ray fluorescence, variations in elemental composition are found among the samples studied.

Keywords: Obsidians, Mössbauer spectroscopy, MacNeish collection, Maymi collection, Casa Vieja collection.

1 Introducción

La espectroscopia Mössbauer es un medio útil para el estudio de la estructura y enlaces en

sustancias amorfas, puesto que la técnica es sensible a la configuración de los vecinos más cercanos y al estado de oxidación del átomo Mössbauer. En este trabajo se usa la espectroscopia de absorción

* Corresponding autor. e-mail: crojasa@unmsm.edu.pe

Mössbauer sobre el ^{57}Fe , además de las técnicas de Fluorescencia de Rayos X, PIXE (Proton Induced X-Ray Emission Spectroscopy), ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) e ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy), para el estudio de obsidianas a través del conocimiento del entorno local de átomos de hierro dentro de la estructura vídriosa de la obsidiana.

La espectroscopia Mössbauer es una técnica

usada cada vez más en las investigaciones arqueológicas, así como geológicas. En este campo la espectroscopia Mössbauer puede determinar las fuentes de aprovisionamiento de obsidiana; de esta manera, se pueden establecer las posibles redes de intercambio.

Los métodos para el estudio de las obsidianas pueden ser considerados bajo tres principales generalidades como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Algunos métodos de caracterización de obsidianas.

Descripción Física	Análisis Físico-Químico	Radioactividad Natural
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Apariencia visual ➤ Densidad ➤ Índice de refracción ➤ Petrología de sección delgada ➤ Difracción de rayos X ➤ Hidratación de obsidiana ➤ Microscopía 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Espectroscopia de emisión óptica ➤ Fotometría de llama ➤ Fluorescencia de rayos X ➤ ICP-AES (Atomic Emission Spectroscopy)* ➤ ICP-MS (Mass Spectroscopy)* ➤ PIXE (Proton Induced X Ray Emission Spectroscopy) ➤ Activación Neutrónica ➤ Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) ➤ Espectroscopia Mössbauer 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Datación K/Ar ➤ Datación Rb/Sr ➤ Datación por trazas de fisión ➤ Termo-luminiscencia ➤ Actividad natural β/γ.
* Inductively Coupled Plasma		

Las muestras arqueológicas estudiadas en el presente trabajo corresponden a fragmentos de obsidianas pertenecientes a las colecciones siguientes: Colección MacNeish de Ayacucho^{1,2}; Colección Proyecto Arqueológico Maymi (Ica) y Colección Proyecto Arqueológico Casa Vieja (Ica).

2. Resultados y Discusión

Los espectros Mössbauer medidos a temperatura ambiente (TA) para una selección de obsidianas arqueológicas son mostrados en la Fig.1. Los tiempos de conteo fueron del orden de 90 h a razón de conteo de 9-10 cuentas por segundo. Todos los espectros Mössbauer fueron ajustados con el programa Normos, usando líneas de forma Lorentziana³.

Las curvas de ajuste de los espectros para la mayoría de las muestras estudiadas tienen una característica común, un doblete asimétrico con líneas alrededor de la velocidad cero y a velocidad 2 mm/s con respecto al corrimiento isomérico de hierro natural. La asimetría y el ensanchamiento no homogéneo de las líneas son probablemente debido a la distribución simultánea de la interacción cuadrupolar y el corrimiento isomérico del desorden químico y topológico del entorno de Fe en el estado de vidrio, Jean-Rene Regnard y colaboradores⁴.

La asimetría de este espectro es atribuida a dos dobletes solapados. Uno asociado al ión férrico (Fe^{3+}) y el otro doblete al ión ferroso (Fe^{2+}). El primero con corrimiento isomérico (δ) alrededor de 0,145 mm/s y desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q) de 0,455 mm/s. El segundo doblete tiene corrimiento isomérico alrededor de 1,079 mm/s y desdoblamiento cuadrupolar de 1,931 mm/s. Esta característica se presenta en la mayoría de muestras, excepto para el CAR # 28 y 29, donde el ancho de línea mostrado es superior a lo esperado⁹.

En general, se plantea un modelo de ajuste de dos dobletes, uno para el sitio de Fe^{3+} y otro para el sitio Fe^{2+} . La contribución de los iones ferrosos (Fe^{2+}) es notoria en todas las muestras, mientras que la contribución de los iones férricos (Fe^{3+}) es visualmente apreciable, para las muestras CAR # 17, 33 y 34. En estas muestras la contribución de los iones férricos (Fe^{3+}), es mayor que los iones ferrosos (Fe^{2+}).

En general, se plantea un modelo de ajuste de dos dobletes, uno para el sitio de Fe^{3+} y otro para el sitio Fe^{2+} . La contribución de los iones ferrosos (Fe^{2+}) es notoria en todas las muestras, mientras que la contribución de los iones férricos (Fe^{3+}) es

* Los corrimientos isoméricos (δ) son referidos respecto al Fe- α a temperatura ambiente (TA).

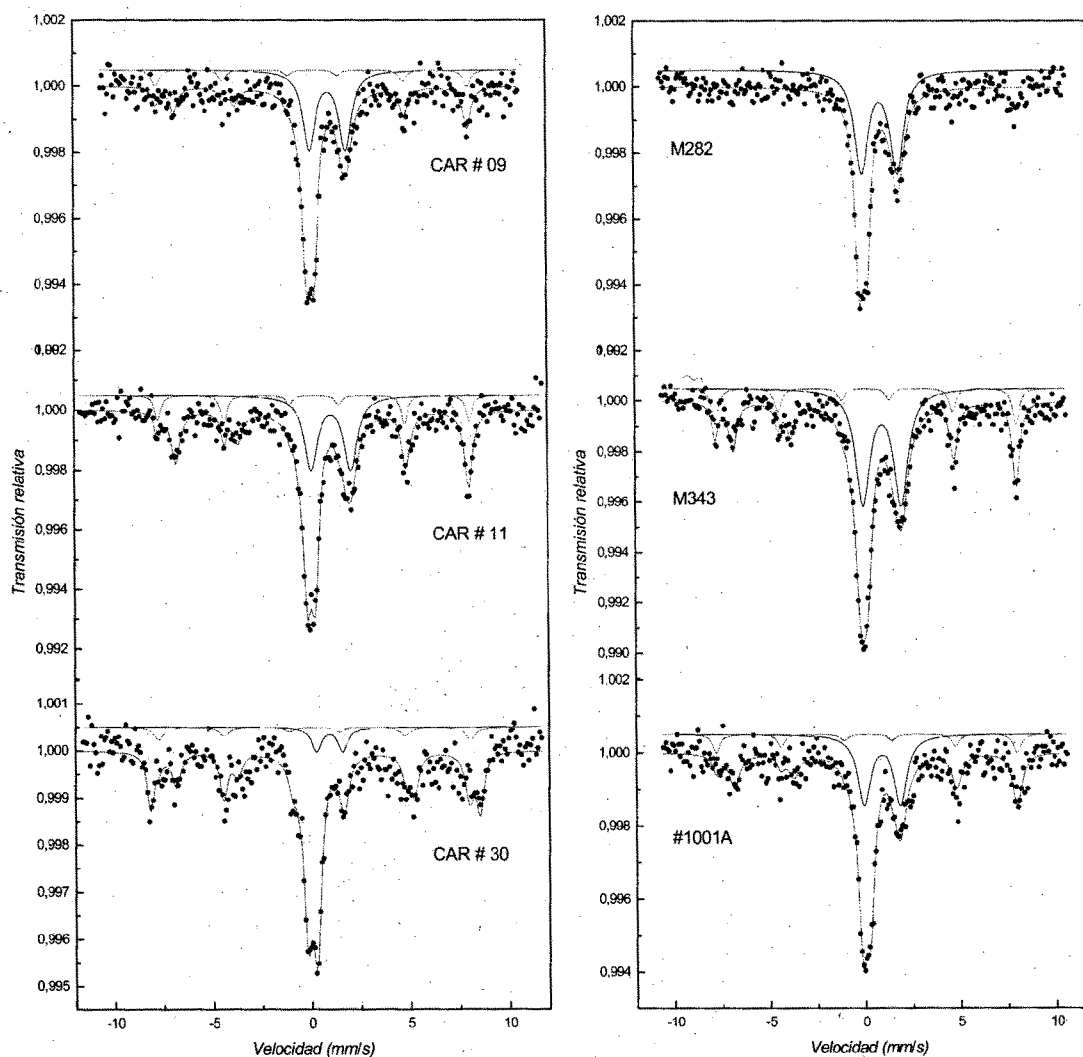


Fig.1 Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de algunas muestras arqueológicas de la secuencia de Ayacucho y de los sitios de Maymi y Casa Vieja.

visualmente apreciable, para las muestras CAR # 17, 33 y 34. En estas muestras la contribución de los iones férricos (Fe^{3+}), es mayor que los iones ferrosos (Fe^{2+}).

Aparte de los dobletes asimétricos presentes en las obsidiana, casi todas las muestras arqueológicas contienen líneas adicionales correspondientes a las interacciones magnéticas, que son atribuidas a óxidos de hierro. Asimismo se observa que el ancho de cada línea (0,60 – 0,80 mm/s) es considerablemente más grande que el ancho de línea experimental (0,30 mm/s) como es de esperar. Esto debido a que la magnitud de las interacciones hiperfinas es sensible al espaciamiento interatómico, el cual tiene una distribución de valores en los materiales vidriosos

como la obsidiana.

Los valores obtenidos del ajuste para los parámetros hiperfinos son tabulados en la Tabla.2, tanto para las muestras arqueológicas como para las muestras geológicas. En la Tabla 2 se muestran también los parámetros de desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q) y corrimiento isomérico (δ) para los cationes Fe^{3+} y Fe^{2+} ; asimismo se presenta la razón de las áreas para los mismos sitios y el porcentaje de Magnetita presente en las muestras obsidianas.

Todas las muestras del sitio Maymi presentan componentes magnéticas atribuidas al óxido de hierro magnetita (Fe_3O_4), a excepción de la muestra M282. Las muestras M248-4 y M248-5 tienen mayor

Tabla 2. Parámetros hiperfinos Mössbauer de las Obsidias Peruanas (no se incluyen las muestras CAR # 28 y 29). $\Delta E_Q^{Fe^{3+}}$ y $\Delta E_Q^{Fe^{2+}}$ son los desdoblamientos cuadrupolares de los dobletes; δFe^{3+} y δFe^{2+} los corrimientos isoméricos; los datos referidos del Fe^{2+} corresponden al sitio B Fe^{2+} .

Muestra	Tipo*	$\Delta E_Q^{Fe^{3+}}$ (mm/s)	$\Delta E_Q^{Fe^{2+}}$ (mm/s)	δFe^{3+} (mm/s) [†]	δFe^{2+} (mm/s)	$\frac{Area^{3+}}{Area^{2+}}$	% Fe_3O_4
<i>Colección MacNeish</i>							
CAR 04	A	0,48(1)	1,99(5)	0,14(2)	1,06(5)	0,33(1)	34,13
CAR 09	A	0,43(1)	1,82(1)	0,17(2)	1,05(1)	0,90(1)	25,76
CAR 11	A	0,43(2)	2,01(1)	0,15(1)	1,16(1)	0,86(1)	42,13
CAR 17	A	0,41(2)	1,78(2)	0,15(1)	1,12(2)	1,25(2)	35,07
CAR 30	A	0,47(5)	1,34(5)	0,15(4)	1,03(5)	5,69(3)	26,05
CAR 31	A	0,47(1)	1,80(1)	0,14(1)	1,12(1)	0,91(1)	27,19
CAR 33	A	0,45(2)	1,69(3)	0,16(1)	1,04(2)	1,60(2)	--
CAR 34	A	0,45(2)	1,72(3)	0,16(2)	1,07(3)	1,35(1)	--
CAR 37	A	0,49(3)	1,96(3)	0,13(2)	1,04(2)	0,42(1)	53,35
<i>Miami</i>							
M055	A	0,50(3)	1,94(1)	0,13(1)	1,06(1)	0,46(2)	24,04
M248-4	A	0,48(1)	2,05(1)	0,12(1)	1,08(1)	0,34(2)	44,33
M248-5	A	0,52(5)	2,05(2)	0,14(2)	1,09(2)	0,39(1)	50,64
M282	A	0,44(1)	1,89(2)	0,16(1)	1,05(1)	0,53(1)	--
M328	A	0,46(2)	0,76(5)	0,09(1)	1,15(3)	3,44(1)	--
M343	A	0,39(2)	2,01(2)	0,13(2)	1,08(2)	0,49(1)	33,52
<i>Casa Vieja</i>							
#1001A	A	0,41(2)	1,90(2)	0,17(1)	1,01(2)	0,99(1)	35,24
#1001B	A	0,44(1)	1,98(3)	0,22(1)	1,03(1)	0,68(2)	44,55
#0292	A	0,36(2)	2,08(4)	0,17(1)	1,16(1)	0,92(3)	41,76
#5507	A	0,36(2)	1,81(5)	0,11(2)	1,17(3)	0,79(2)	17,87
<i>Ccampatilla</i>							
CCAMP	G	0,46(1)	1,84(3)	0,13(1)	1,04(2)	0,42(2)	--
<i>Zenica</i>							
RYCA	G	0,44(3)	2,29(3)	0,13(1)	1,14(2)	0,43(2)	--
<i>Cotallalli</i>							
COT01	G	0,43(3)	1,93(3)	0,17(2)	1,05(2)	0,52(2)	--
COT02	G	0,45(2)	1,87(3)	0,11(1)	1,06(2)	0,49(2)	--

* A, arqueológico; G, geológico.

† Los corrimientos isoméricos (δ) son referidos respecto al Fe - α a temperatura ambiente.

porcentaje de Fe en forma de magnetita, 44,3 y 50,5 % respectivamente. La muestra M328 escapa de las características comunes de una obsidiana.

Las obsidias del sitio Casa Vieja presentan Fe en forma de óxidos, magnetita, con un porcentaje no mayor al 50 %. Los espectros Mössbauer de estas muestras se caracterizan por tener el ancho de línea (para el sitio Fe^{2+}) mayor que las demás muestras arqueológicas.

Los espectros Mössbauer de las obsidias geológicas tienen la característica común de la ausencia de sitios magnéticos, mostrando dos dobletes de Fe^{3+} y Fe^{2+} característicos de las obsidias. Esta situación se explica debido a que estas muestras son naturales, y como tal no han sufrido la intervención de la mano del hombre.

La Fig.2 muestra una asociación de los desdoblamientos cuadrupolares de los dobletes

férricos (Fe^{3+}) y ferrosos (Fe^{2+}) para todas las muestras. Este gráfico es útil para la asociación de las muestras de obsidias arqueológicas y geológicas. G. Longworth y S. E. Warren desarrollaron un trabajo de aplicación de la espectroscopia Mössbauer a la caracterización de fuentes de obsidiana, publicada en Journal of Archaeological Science (1979), donde correlacionan los parámetros de desdoblamiento cuadrupolar para los dobletes ferroso y férrico⁵.

Asimismo, muestra que el material de cada fuente presenta puntos de datos dentro de una región razonablemente definida. Estas regiones están claramente separadas para las muestras fuentes de Ccampatilla y Sencca, donde las muestras de Miami y Casa Vieja están dentro de la región de la fuente de CCAMP.

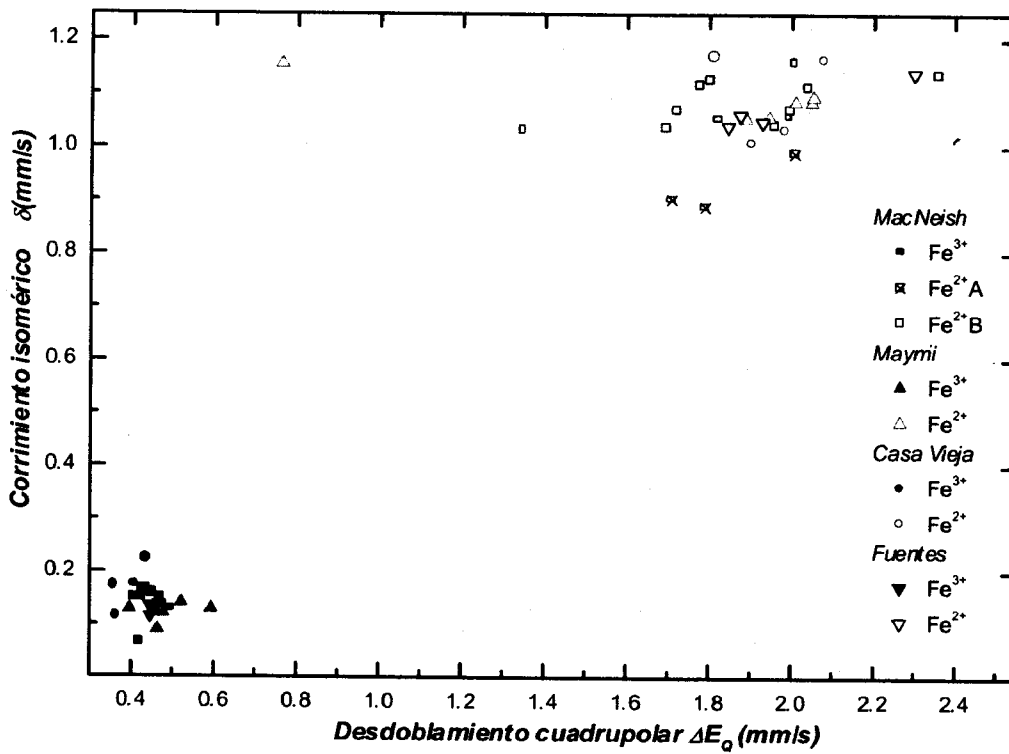


Fig.3 Correlaciones del corrimiento isomérico (δ) contra el desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q) para los iones Fe³⁺ y Fe²⁺ en diferentes entornos de coordinación, para las muestras obsidianas arqueológicas y geológicas. El corrimiento isomérico es medido con relación al Fe- α .

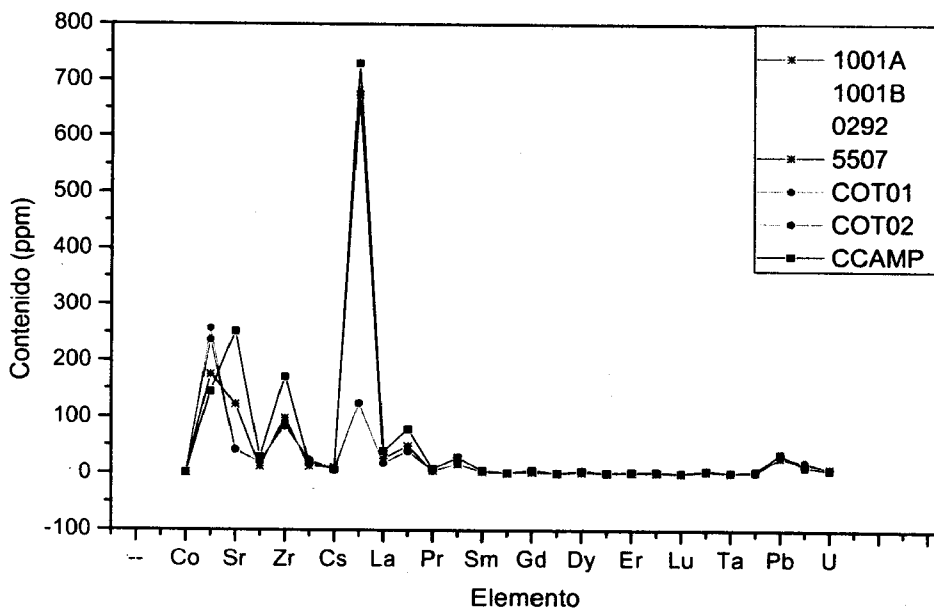


Fig.4. Diagrama del contenido de elementos para las muestras analizadas por ICP.

Es claro que las muestras arqueológicas provienen de una sola cantera, no incluida en las analizadas en este caso. Sin embargo, se pueden individualizar tres grupos composicionales.

En el caso de las cuatro muestras arqueológicas del sitio de Casa Vieja, se superponen en el manto primario, por lo que parecen provenir de una cantera única. Para el caso de las otras tres muestras, los contenidos presentes forman parte del espectro mostrado con una buena homogeneidad de la fuente de Cotallalli, del valle del Colca (COT01 y 02). La única muestra del afloramiento de Ccampatilla, Lucanas (CCAMP) se diferencia del último muy claramente.

Por la técnica de PIXE se han analizado 18 artefactos de obsidianas procedentes de las colecciones MacNeish, Casa Vieja y Maymi. La medida por esta técnica se realizaron en el Laboratorio de Investigación de los Museos de Francia, por medio del AGLAE, en un acelerador de partículas Pelletron 6SDH-2 (2 MV). Se utilizó un haz de protones externo con una energía de 3 MeV. Se analizó los elementos principales de la matriz de datos y los elementos traza.

La cuantificación de los datos se obtiene procesándolos con el software GUPIX¹². Al trabajarse con fragmentos de rocas duros no se han utilizado los patrones geológicos internacionales, se han utilizado fragmentos de obsidianas analizadas por varios laboratorios dentro de un programa de calibración propuesto por Glascock¹³. Cada muestra

es medida en tres puntos para definir las posibles heterogeneidades presentes.

En la Fig.5 se muestra un gráfico tridimensional para la composición de elementos para las 18 muestras arqueológicas. Donde no se ve clara la diferencia entre los sitios, debido a que se incluyen elementos, altos en contenido de la muestra, para el gráfico.

3. Resumen

En resumen este trabajo muestra que la correlación $\Delta E_Q - \Delta E_Q$ indica que las muestras de Ayacucho están en un rango bien definido, con excepción de CAR # 29 y 30. Para las muestras de Costa Sur, muestra la misma región, con excepción de M328 (Maymi). La correlación $\delta - \delta$ muestra claramente la diferencia entre entornos de los iones de Fe^{3+} y Fe^{2+} , siendo tetrahedral en el caso del sitio Fe^{3+} y coordinación octahedral para el sitio Fe^{2+} . De las correlaciones de los δ para los iones Fe^{3+} y Fe^{2+} , se concluye que los iones de Fe, en obsidianas, están en un estado no totalmente coordinado. Esto sugiere un estado de oxidación intermedia entre Fe^{3+} y Fe^{2+} , mostrando el estado amorfo de los vidrios volcánicos.

A partir de los análisis químicos multielementales por las técnicas ICP y PIXE, se ve diferencias composicionales entre las muestras estudiadas, como

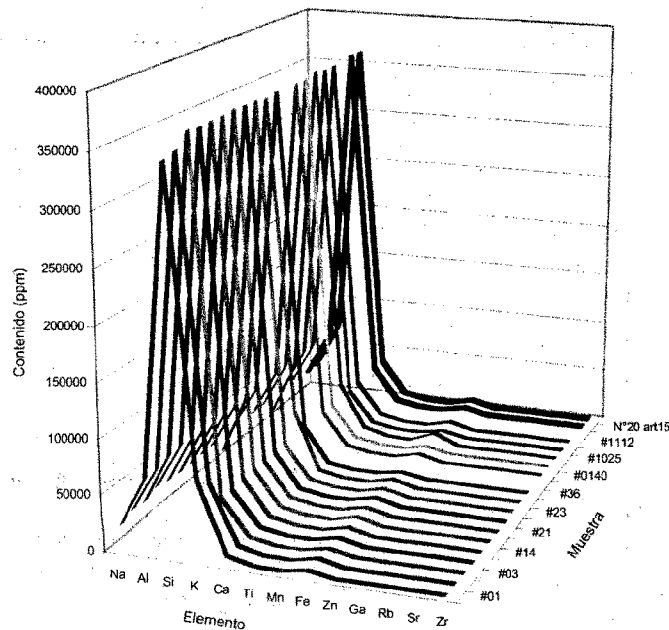


Fig.5 Gráfico tridimensional para algunas muestras de MacNeish, Maymi y Casa Vieja.

el caso de las muestras de MacNeish y Casa Vieja.

Sería más esclarecedor medir un mayor número de muestras provenientes de estas colecciones para ver si caen dentro de cada región definida y si no es así una región puede ser definida para ellas. Así como, sería beneficioso hacer medidas con otras técnicas para concatenar los resultados obtenidos.

Referencias

- [1] R. S. MacNeish. First annual report of the Ayacucho archaeological - botanic project. (1969).
- [2] R. S. MacNeish. Second annual report of the Ayacucho archaeological - botanic project. (1970).
- [3] R. A. Brand. (Sold by: WissEl GmbH) Normos Mössbauer Fitting Program. (1995).
- [4] J. R. Regnard, F. Chavez-Rivas and J. Chappert. *Bull. Mineral.* **104**, 204 (1981).
- [5] G. Longworth and S. E. Warren. The Application of Mössbauer Spectroscopy to the Characterization of Western Mediterranean Obsidian. *J. Archaeol. Sci.* **6**, 179-193. (1979).
- [6] R. G. Burn. *Hyperfine Interact.* **91**, 739. (1994).
- [7] R. L. Burger, J. Katharina, M. Schreiber, D. Glascock and J. Ccencho. *Andean Past* **5**, 225 (1998).
- [8] R. L. Burger and F. Asaro. La Distribución y Procedencia de Artefactos de Obsidiana durante el Período Inicial y Horizonte Temprano. Emergencia de la Civilización en los andes. Lima - Perú. (1993).
- [9] C. Rojas Ayala. Estudio por Espectroscopia Mössbauer de las Obsidianas Arqueológicas Peruanas. Tesis de Licenciatura. Lima. Perú. (1999).
- [10] L. Bellot-Gurlet, F. Keller and G. Poupeau. *Intern. Assoc. for Obsidian Studies Bull.*, **23**, 13 (1999).
- [11] S. S. Sun. and W. F. McDonough. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes, in : "Magmatism in the Ocean basins", Eds. A. D. Saunders and M. J. Norry, Geological Society (London), Special Publication, **42**, 313. (1989).
- [12] J. A. Maxwell, W. J. Teesdale and T. L. Campebell. *Nuc. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **95**, 407 (1995).
- [13] M. Glascock. *Intern. Assoc. for Obsidian Studies Bull.* **23**, 13 (1999).