



## La Espectroscopía Mössbauer y la Arqueometría

A. Cabral Prieto  
Depto. de Química  
ININ

### Resumen

El empleo de la Espectroscopía Mössbauer en el estudio de cerámicas, obsidias y bronzes de interés arqueológico es bien conocido en arqueología. La aceptación de esta espectroscopía como una herramienta de análisis por el arqueólogo ha sido, sin embargo, lenta. Desde la aparición del primer trabajo publicado en la revista Nature (1969) con el título: "Use of Mössbauer in the Study of Ancient Pottery" hasta nuestros días, esta espectroscopía se ha establecido por sí misma, como una herramienta indispensable para caracterizar este tipo de materiales arqueológicos. En el presente estudio, se ofrecen resultados de dos tipos de obsidias, una caracterización comparativa entre cerámicas actuales y cerámicas prehispánicas. Se comenta la posible aplicación de esta espectroscopía al área de fechado.

### Introducción

La aplicación más conocida de la Espectroscopía Mössbauer (EM) en la Arqueometría esta relacionada con la caracterización de cerámicas, siguiéndole la de obsidias, utilizando en ambos casos el isótopo de  $^{57}\text{Fe}$ ; en tercer lugar está el estudio de bronzes utilizando el isótopo de  $^{119}\text{Sn}$ . Si bien en los tres casos la aplicación de la EM es complementaria a otros estudios, utilizando otras técnicas, la información que proporciona la EM es única en la mayoría de los casos. En este sentido la EM tiene un lugar muy especial en la Arqueometría. Esta espectroscopía se basa en la emisión y absorción de rayos gama, entre dos núcleos similares (emisores y absorbedores) libres de retroceso. Así, la EM de  $^{57}\text{Fe}$  consiste en hacer que núcleos de  $^{57}\text{Fe}$  emitan rayos gama de 14.4 KeV, desde su primer estado excitado nuclear ("núcleos emisores") sin retroceso o pérdida de energía; estos rayos gama serán absorbidos por "núcleos absorbedores" de  $^{57}\text{Fe}$  sin retroceso o pérdida de energía, quedando estos últimos excitados en su primer estado nuclear excitado. De este proceso de emisión-absorción nuclear se puede obtener un espectro característico ya sea de los núcleos absorbedores (espectroscopía Mössbauer de transmisión, EMT) o de los núcleos emisores (espectroscopía Mössbauer de emisión, EME). A partir de los rayos gama re-emitidos durante el proceso de des-excitación de los "núcleos absorbedores" se puede obtener dos espectroscopías Mössbauer adicionales: la espectroscopía Mössbauer de electrones de conversión (CEMS, por sus siglas en inglés), y la espectroscopía



Mössbauer de rayos X de conversión (CXMS por sus siglas en inglés). Mientras que las espectroscopías de transmisión (EMT, EME) proporcionan información másica o de bulto (bulk, en inglés) de la muestra, las espectroscopías de conversión (CEMS, CXMS) proporcionan información de la superficie de la muestra bajo estudio. En el caso de la EMT de  $^{57}\text{Fe}$ , los núcleos emisores provienen del decaimiento nuclear del  $^{57}\text{Co}$ , los cuales generalmente están embebidos en una matriz metálica como la del Rodio para prevenir el retroceso o pérdida de energía al emitir los rayos gama de 14.4 keV; por su parte, los núcleos absorbedores provienen de la muestra que se desea estudiar que contenga  $^{57}\text{Fe}$  (por ejemplo una cerámica). Por otra parte, para el caso de la EME, el compuesto químico que se desea estudiar se marca con  $^{57}\text{Co}$  (núcleos emisores) y los núcleos absorbedores consisten de una muestra enriquecida en  $^{57}\text{Fe}$ , generalmente metálica como el acero inoxidable enriquecido en  $^{57}\text{Fe}$ . La matriz metálica del acero previene, una vez más, el retroceso al momento de absorber los rayos gama de 14.4 keV. Cualquier muestra natural que contenga hierro (cerámica) tiene un 2.71% en peso de  $^{57}\text{Fe}$  (abundancia isotópica natural) con respecto al resto de isótopos de hierro. Esta abundancia natural es suficiente para realizar un experimento Mössbauer. Así, un espectro de Mössbauer obtenido con cualquiera de las técnicas antes mencionadas (EMT, EME, CEMS, CXMS) dependerá de las propiedades nucleares de los núcleos absorbedores y emisores de  $^{57}\text{Fe}$ . El estado nuclear de estos núcleos dependerá a su vez de las características o propiedades extra-nucleares del  $^{57}\text{Fe}$ . De las interacciones resultantes entre las propiedades nucleares y extra-nucleares del  $^{57}\text{Fe}$  surgen las interacciones hiperfinas. Esto es, las interacciones eléctricas y/o magnéticas que ocurren como consecuencia de las propiedades del núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  y de las de su entorno atómico. Las interacciones hiperfinas típicas del efecto Mössbauer son tres: la interacción monopolar o también llamado corrimiento isomérico,  $\delta = C_\delta \Delta R^2 \Delta \rho(0)$ ; la interacción cuadrupolar,  $\Delta E_Q = C_Q e^2 Q V_{zz} (1 + \eta^2 / 3)$ , y el efecto Zeeman, expresado como  $E_m = - \mu \cdot H$ . La  $C_\delta$  y  $C_Q$  que aparecen en las primeras dos expresiones son constantes numéricas y  $e = 1.6 \times 10^{-19}$  C es la carga elemental,  $\Delta R^2 = R_e^2 - R_b^2$ ,  $Q$  y  $\mu$  son los factores nucleares de los núcleos emisores y absorbedores:  $\Delta R^2$  es la diferencia de cuadrados de los radios nucleares del estado excitado y base de dichos núcleos,  $Q$  es el momento cuadrupolar nuclear correspondiente y  $\mu$  es el momento magnético nuclear.  $\Delta \rho(0)$ ,  $V_{zz}$ ,  $\eta$  y  $H$  son los factores extra-nucleares de dichos núcleos:  $\Delta \rho(0)$  es la densidad de carga electrónica "tipo S" dentro del núcleo emisor y absorbedor,  $V_{zz}$  es el gradiente del campo eléctrico generado por la distribución de carga que rodea al núcleo emisor o absorbedor,  $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$  es el parámetro de asimetría con valores entre  $0 < \eta < 1$ , y  $H$  es el campo magnético extra-nuclear. A partir de estos parámetros hiperfinos ( $\delta$ ,  $\Delta E_Q$  y  $H$ ) y otros parámetros característicos de esta espectroscopía, como son fracción Mössbauer, anchos de línea, etc., se puede determinar varios aspectos de una muestra bajo estudio. Por ejemplo, a partir del parámetro  $\delta$  se determina el estado de



oxidación del Fe en dicha muestra, si se obtiene un valor de  $\Delta E_Q > 0$ , se infiere que existe una distribución de carga eléctrica asimétrica en torno al núcleo de  $^{57}\text{Fe}$ ; de igual forma, un valor de campo magnético  $H > 0$  indica la presencia de un material con propiedades magnéticas, etc. Para propósitos de este trabajo, solo es necesario indicar que los espectros Mössbauer típicos del  $^{57}\text{Fe}$  consisten de un singulete (interacción monopolar), doblete (interacción cuadrupolar) y un sexteto (interacción Zeeman). El espectro Mössbauer de una muestra bajo estudio puede contener los tres o más espectros a la vez, dependiendo de los diferentes sitios cristalográficos del Fe en dicha muestra.

## Aplicaciones a la Archeometría

**Cerámicas.** En el estudio de cerámicas, obsidianas y bronce de interés arqueológico mayormente se utilizan la EMT, CEMS y CXMS. A partir de la evaluación de una serie de espectros Mössbauer de una cerámica antigua es posible determinar con cierta certeza la (1) metodología utilizada para producir dicha cerámica. Por otra parte, de la comparación entre cerámicas modernas y antiguas se puede (2) estimar cualitativamente la edad de una cerámica antigua. Para el primer caso, a partir de la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{2+}$  en los espectros Mössbauer de una determinada cerámica (figura 1) se infiere si dicha cerámica estuvo expuesto a un proceso oxidativo o reductivo, respectivamente, durante su manufactura. En la figura 1 se muestra, por ejemplo, que además de  $\text{Fe}^{3+}$  existen dos tipos de  $\text{Fe}^{3+}$ . El patrón magnético cuyo campo magnético hiperfino es  $H \sim 49 \text{ T}$ , valor característico para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Por su parte, la presencia del doblete también debido a  $\text{Fe}^{3+}$  proporciona información muy valiosa sobre la posible edad de dicha cerámica. Antes de explicar este punto, veamos la figura 2. En esta figura se presentan dos espectros Mössbauer de Goetita pura ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) nanoestructurada, con un tamaño de cristal menor a 10 nm. Por una parte, el doblete de la figura 2(a), registrado a 300K, está asociado al superparamagnetismo de la Goetita, en donde el campo magnético hiperfino ( $H$ ) característico de la Goetita, fluctúa con un tiempo de relajación  $\tau_R$  mucho menor al tiempo de Larmor  $\tau_L$  [1]. Esta última constante ( $\tau_L$ ) es el tiempo mínimo que requiere el núcleo para que se detecte la interacción Zeeman en la EM, esto es, los estados nucleares (base y excitados) del  $^{57}\text{Fe}$  se desdoblán el tiempo suficiente con una separación de energía que depende del valor del campo magnético  $H$ , para detectarse en la EM. Esto es, si  $\tau_R \ll \tau_L$  el patrón magnético de la Goetita no se observa (la interacción Zeeman no se detecta). Por otra parte, el espectro de la figura 2(b), correspondiente a la misma Goetita pero registrado a 77K, característico de un patrón magnético en donde ahora  $\tau_R \gg \tau_L$ . Esto es, es suficiente disminuir la temperatura de la muestra para incrementar el tiempo de relajación  $\tau_R$ , con respecto al tiempo de Larmor  $\tau_L$ , tal que  $\tau_R \gg \tau_L$  en donde ahora el campo magnético hiperfino  $H$  no fluctúa y entonces el efecto Zeeman se detecta,



observándose un patrón magnético (sexteto) característico del  $^{57}\text{Fe}$  en la Goetita. Así los espectros Mössbauer de la figura 2(a y b) son característicos de una material cuyo tamaño de cristal es menor a los 10 nm., dando esto origen al superparamagnetismo de la Goetita [1]. Así, en el estado nanocristalino, la interacción hiperfina entre el momento magnético del núcleo  $\mu$  y el campo magnético extra-nuclear  $H$  no se detecta en un espectro Mössbauer, y los tiempos característicos de esta interacción son tales que  $\tau_R \ll \tau_L$ . El estado superparamagnético es muy común observarlo tanto en cerámicas antiguas como modernas. Por ejemplo, todos los espectros mostrados en la figura 1(a y b) corresponden a cerámicas actuales y antiguas,

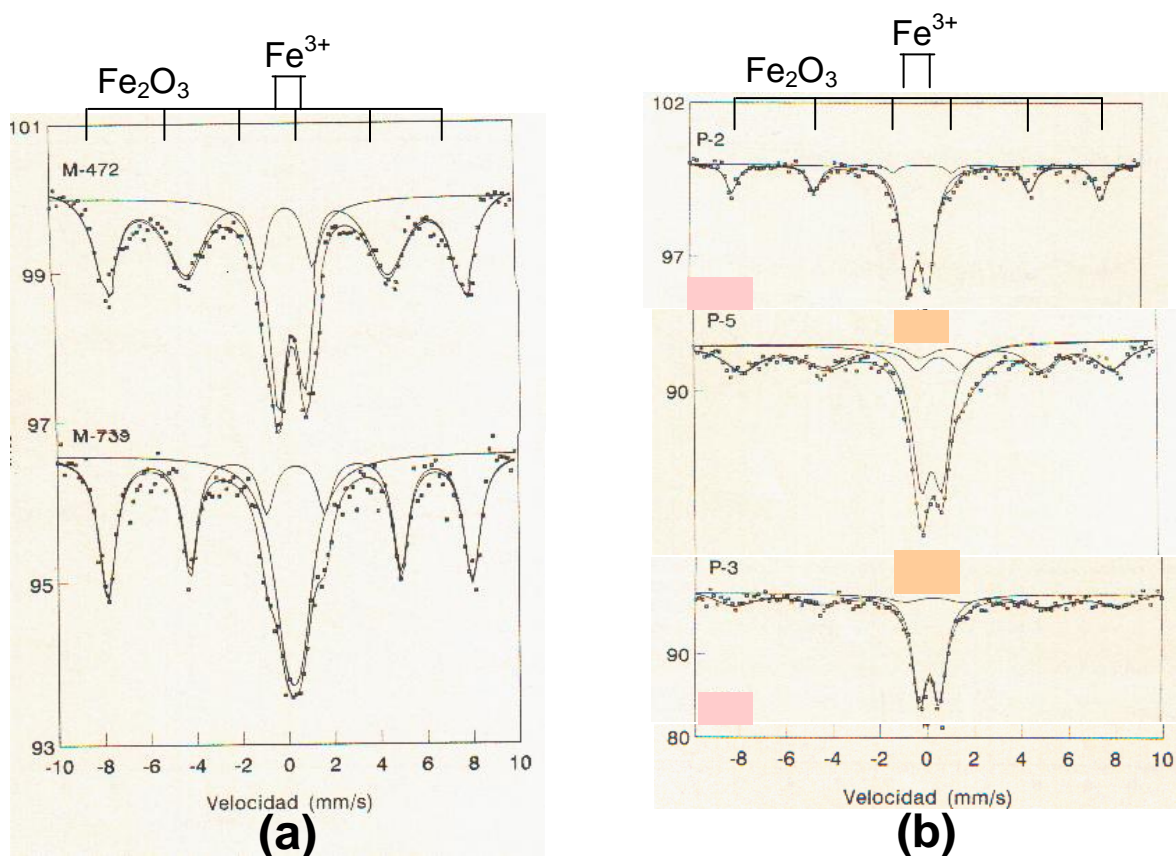


Figura 1. Cerámicas (a) actuales M472 y M739 y (b) prehispánicas P-2, P-5, P-3 de San Luis Potosí, México

las cuales fueron registrados a la temperatura ambiente. En general estos espectros consisten de dos patrones Mössbauer: un doblete cuadrupolar y uno magnético (sexteto Zeeman). El doblete es debido en su mayor parte a  $\text{Fe}^{3+}$  de la hematita  $\alpha$ -



$\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoestructurada y por ende superparamagnética. El sexteto es debido también a la hematina pero con un tamaño de cristal mayor a 10 nm. Es importante resaltar las características del superparamagnetismo en estas cerámicas ya que tiene interés arqueológico. A partir de la evaluación de la cantidad de material superparamagnético y magnético se puede obtener una estimación de la edad de una cerámica antigua. Por ejemplo, Kostikas et al. [2] miden, después de ciertos tratamientos térmicos sobre una cerámica, la razón ( $R = Z_m/Z_s$ ) en donde  $Z_m$  es la cantidad de material magnético y  $Z_{sp}$  representa a la cantidad de material superparamagnético. Los valores de  $Z_m$  y  $Z_s$  se obtienen a partir de las áreas del doblete y sexteto de los espectros Mössbauer [2]. Esta razón  $R$  será siempre mayor para una cerámica antigua que para una mas reciente. Utilizando una curva de calibración  $R$  v.s. Tiempo, se puede entonces obtener la edad de la cerámica de estudio. Una modificación a este método es evaluar la cantidad de material superparamagnético  $Z_{sp}$  de la mejor manera posible utilizando los espectros Mössbauer de varias cerámicas cuya edad sea conocida. Para evaluar  $Z_{sp}$  de manera confiable debe eliminarse

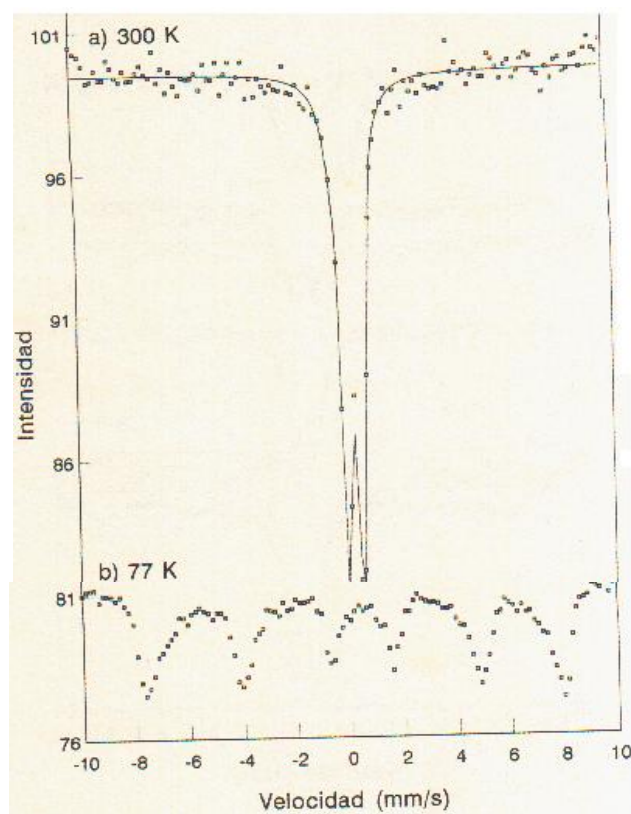
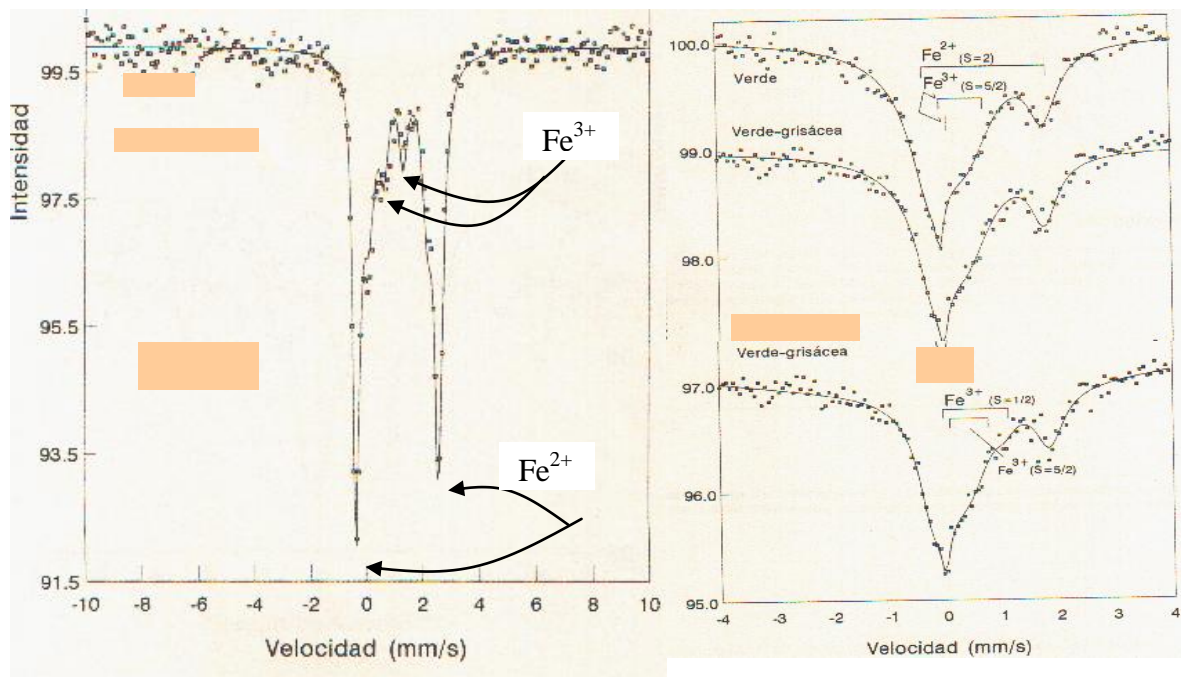


Figura 2. Super-paramagnetismo de Goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) nanoestructurada con un tamaño menor a 10 nm.



la cantidad de Fe paramagnético situado en la estructura de los aluminosilicatos de la cerámica. Construir de esta manera una gráfica de calibración de  $Z_{sp}$  v.s. Edad de las cerámicas. La cantidad de material superparamagnético en una cerámica antigua será siempre mayor que en una cerámica más actual. Esta idea se puede ilustrar magníficamente en la Figura 1(a y b) al comparar los espectros Mössbauer de las cerámicas actuales Figura 1(a) con respecto a aquellos de la cerámicas prehispánicas, figura 1(b). En los espectros Mössbauer de las cerámicas antiguas la contribución relativa del patrón superparamagnético es mayor que la mostrada en los espectros Mössbauer de las cerámicas actuales. Entre mayor sea la cantidad de material superparamagnético en el espectro Mössbauer de una cerámica, mayor será su edad. Los problemas que presentan estas técnicas de fechado es que la razón R [2] o la cantidad de material superparamagnético ó incluso la cantidad de material magnético en una cerámica antigua no depende exclusivamente del tiempo transcurrido, sino que es una cantidad que depende de varios factores, tales como la humedad, pH, temperatura etc. Debido a este hecho multifactorial, la técnica de fechado con la EM sigue siendo, hasta ahora, una técnica de fechado relativa y aun por validarse.

**Obsidianas.** El estudio de las obsidianas mediante la EM es más complementario que el de las cerámicas. Sin embargo los espectros Mössbauer son muy característicos para cada tipo de obsidiana. Por ejemplo, en la figura 3(a) se muestra el espectro típico de una obsidiana negra, con presencia de  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ , el  $\Delta E_Q(Fe^{2+}) > \Delta E_Q(Fe^{3+})$ , en donde también la cantidad de  $Fe^{2+} > Fe^{3+}$ . De manera parecida el espectro Mössbauer de la figura 3(b) corresponde a una obsidiana color oro del estado de Hidalgo en donde ahora el contenido de  $Fe^{3+} > Fe^{2+}$ . Señales adicionales aparecen en este último espectro Mössbauer debidas a  $Fe^{3+}$  y que no aparecen en el espectro de la obsidiana negra.



(a)

(b)

Figura 3. Espectros Mössbauer de una obsidiana de color (a) negra y (b) oro mexicanas.

Así, con la espectroscopía Mössbauer y otras técnicas nucleares y no nucleares se puede caracterizar completamente a una obsidiana que tenga interés arqueológico y/o tecnológico. Al igual que las cerámicas, las obsidianas también son objeto de fechado. El método de fechado consiste en medir la humedad contenida en ellas utilizando un microscopio óptico de alta resolución [4]. Esta metodología está, sin embargo, sujeta a los mismos inconvenientes del fechado de cerámicas. Esto es, los factores ambientales hacen de estas metodologías, poco utilizadas, aunque actualmente continúa su investigación para un uso confiable en el futuro. Una correlación de esta humedad en las obsidianas con un espectro Mössbauer no existe, lo cual sería interesante tratar de obtener esta correlación utilizando CXMS. Una posibilidad que podría investigarse en el futuro.



## Conclusiones

Se han descrito algunos espectros Mössbauer de cerámicas actuales y antiguas de la región de San Luis Potosí. Se comentan el método existente para fechar cerámicas con Mössbauer y se propone un método alternativo o complementario. Se comparan espectros Mössbauer de dos obsidias mexicanas, a partir de los cuales se detectan cantidades diferentes de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  situados en distintos entornos químicos y se plantea la posibilidad de correlacionar los espectros Mössbauer de la zona húmeda de la obsidiana y una zona no húmeda de la misma obsidiana. Mediante un análisis detallado de estos espectros Mössbauer podría obtenerse un parámetro Mössbauer que ayude a fechar la obsidiana.

## Referencias

- [1] Gary J. Long, Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry V. 1, 1984, Edited by Plenum press, New York.
- [2] A. Kostikas, A. Simopoulos y N. H. Gangas, J de Physique 35 (1974) pp. C6-537-539.
- [3] A. Cabral Prieto, Arqueometría, Colegio de Michoacán 2005
- [4] T. Jones, IAOS Bulletin 23 (1999) pp. 7-8.