

La termoluminiscencia y el elemento hierro (Fe)

PIERRE PICOUET

Introducción

El método de fechamiento por termoluminiscencia (TL) consiste en resolver la ecuación de la edad con la formulación siguiente:

$$a=D/d$$

a= número de años desde el último conocimiento de la cerámica hasta hoy.

D= paleodosis (o dosis arqueológica), es decir, la dosis de irradiación acumulada durante el tiempo de enterramiento.

d= dosis de irradiación anual.

El conocimiento experimental de los parámetros D y d permite realizar un fechamiento. Se utiliza la TL para determinar la paleodosis con el método de las dosis añadidas. Para establecer la dosis de irradiación anual se utiliza la espectrometría gamma o el contagio alpha-beta. Estas dos metodologías miden el contenido en elementos radioactivos (uranio, torio y potasio) en la cerámica y el sedimento; después, con una tabla de correspondencia contenido/dosis, la dosis d es calculada (Aitken 1985; Bell 1979). Las muestras son cerámicas cocidas y algunas veces sedimento quemado.

La luminiscencia

Se puede definir el fenómeno físico de la luminiscencia como una luz visible¹ creada por los defectos de los cristales en reacción a una estimulación de una energía exterior, que puede ser:

- Una fuente de calor para la TL (figura 1); los electrones son "estimulados" por la energía térmica y se mueven en la banda de conducción (BC) antes de regresar a un estado "normal" en la banda de valencia (BV) por medio de un centro de recombinación electrones-huecos. Esta "dexcitación" genera una fotone de luz visible.
- Un haz electrónico (figura 2) para la catodoluminiscencia (CL); sus electrones crean parejas de electrones-huecos en BV. Los electrones son estimulados y se van en BC; al contrario, los

¹ En longitud de ondas, el campo de la luz visible es 400 nm hasta 700 nm.

huecos se mueven en BV. Los electrones regresan al estado normal por medio del centro de recombinación.

Una radiación electromagnética para la *fotoluminiscencia* y la *optoluminiscencia* (OSL, IRSL). Las radiaciones crean parejas electrones-huecos: después se tiene el mismo proceso de recombinación.

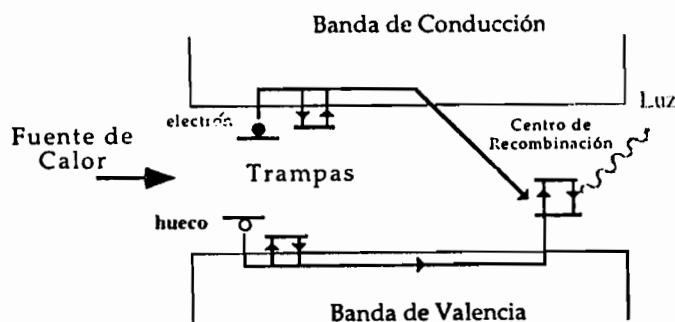


Figura 1. Esquema teórico de la termoluminiscencia (TL)

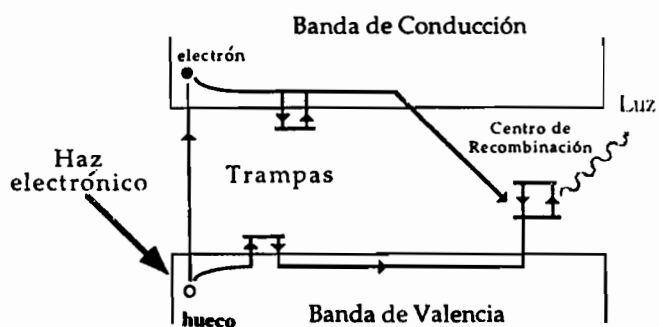


Figura 2. Esquema teórico de la catodoluminiscencia (CL)

Los defectos son las impurezas que se encuentran dentro de la matriz del cristal (llamado también defectos puntuales), o una modificación de la estructura de la red de este mismo cristal (denominado también dislocación). La figura 3 presenta una red simplificada de un cristal de cuarzo (SiO_2). Sobre este esquema, los defectos son una impureza de aluminio (Al^{3+}) en lugar del silicio, otra de hidrógeno (H^+) que sirve como compensador eléctrico, así que en lugar de un átomo de oxígeno, se encuentra un electrón (e^-) que sirve como compensador de carga. Para el fenómeno de la luminiscencia los defectos puntuales son lo más importantes.

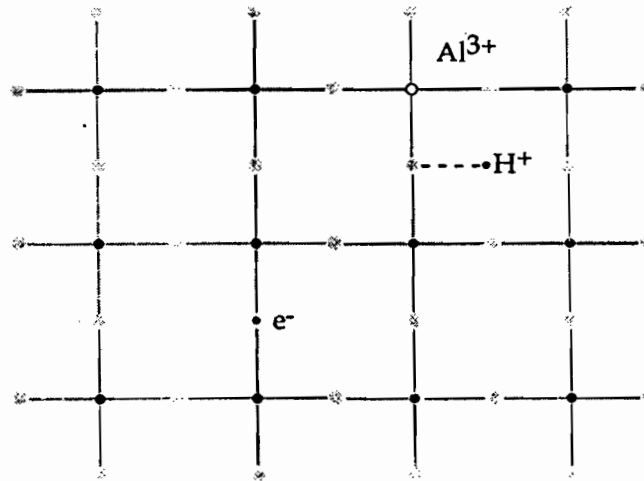


Figura 3. Representación simplificada de una matriz de cuarzo con defectos, aluminio (Al^{3+}), hidrógeno (H^+) y electrón (e^-)

La luminiscencia es una recombinación "radiactiva", en el sentido de que la impureza es llamada activador de luminiscencia, pero se puede también tener una "non-radiactiva" y en este caso la impureza será denominada inhibitorio de luminiscencia.

Los minerales utilizados en TL son el cuarzo y los feldspatos.² La figura 4 presenta una visión en CL3 de una muestra de cerámica neolítica. Se pueden distinguir los granos de feldspatos en azul o verde; la calcita (en granos o en "punto" en la matriz de la cerámica), en naranja-amarillo (Marshall 1988). La matriz no tiene luminiscencia, y los granos de cuarzo no se ven porque la señal CL es demasiado débil en comparación con la luminiscencia de los otros minerales.

En las muestras mexicanas del fechamiento TL de Coamiles, Nayarit (Guibert *et al.* 1995; Duverger *et al.* 1993), el cuarzo no es muy abundante; al contrario de los feldspatos, se encuentra también una cantidad importante de minerales férricos y óxidos de hierro; de tal manera que en estas muestras la mayoría de la señal TL viene de los feldspatos.

El hierro en las cerámicas

En los minerales el hierro existe en dos formas: el hierro Fe^{2+} y el hierro Fe^{3+} . Normalmente, este último sirve como activador de luminiscencia, mientras que el primero es el principal inhibitorio

² Los feldspatos son los plagioclasos, cuya fórmula es $(Na,Ca)(Al,Si)AlSi_2O_8$, y los feldspatos potásicos, cuya fórmula es $KAlSi_3O_8$ (Marshall 1988).

³ Los detectores en TL son optimados para una utilización entre el ultravioleta cercano y el verde-azul, es decir, que en longitud de ondas el campo es de 350 nm hasta 550 nm.

de luminiscencia (Remond *et al.* 1992; Marshall 1988) en la mayoría de los minerales. La figura 5 (y la figura 5 bis) presenta cuatro granos en cathodoluminiscencia; los cuarzos tienen una señal débil; los feldspatos son alterados y cuentan con una luminiscencia verde y la matriz con roja o negra. Un feldspato muestra una inclusión de epidota que no tiene luminiscencia. El contenido en hierro de la epidota⁴ se acerca a 7%, y el del feldspato a 0,3% (medidas experimentales hechas con una microsonda). Es decir, que los minerales, epidota, micas o hematita, con un contenido en hierro importante, no tienen luminiscencia.

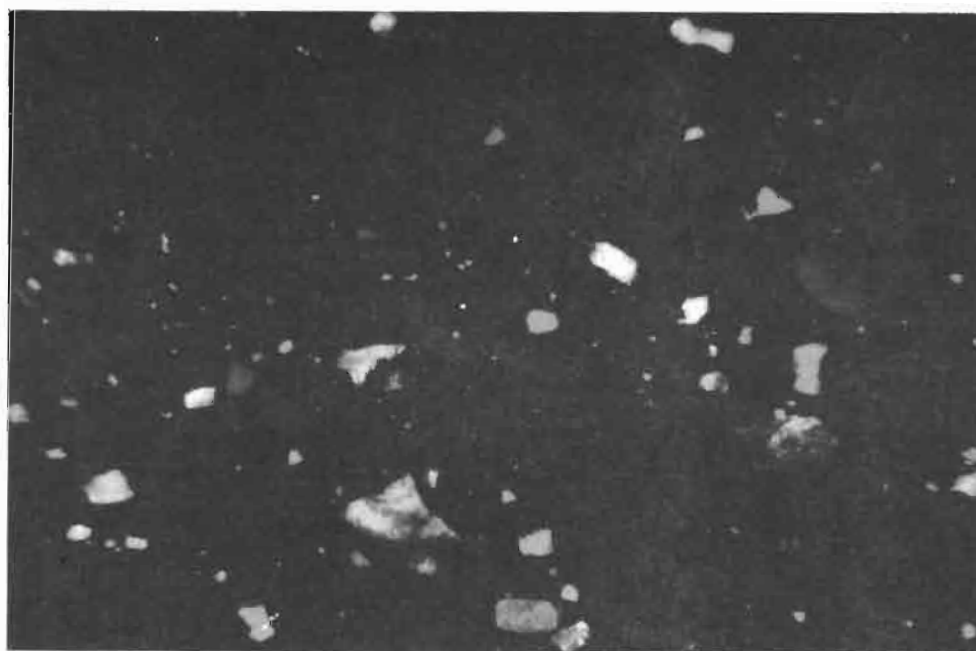


Figura 4. Fotografía CL de una cerámica neolítica (AB-92) del sitio de Auvernier-La Saunerie (Suiza), escala: 1cm => 0,15 mm

La luminiscencia de los feldspatos

Este mineral es el más importante para un fechamiento TL, sobre todo en las muestras mexicanas (Guibert *et al.* 1995), pero hay que conocer el efecto de las impurezas del elemento hierro sobre la luminiscencia de este mineral. Los principales activadores de los feldspatos son el titanio Ti^{4+} con una luminiscencia de 460 +/- 10 nm, el manganeso Mn^{2+} con una de 550 +/- 5 nm, el cobre Cu^{2+} con una de 410 +/- 10 nm, y el hierro Fe^{3+} con una de 700 +/- 10 nm (Marshall 1988). La figura 3 presenta un espectro CL de un feldspato potásico.

Para los plagioclasas, estudios en CL (figura 4) confirman los resultados de la literatura sobre minerales artificiales (Mariano *et al.* 1973) o natural (Mora y Ramseyer 1992), que han mostrado

⁴ En este caso la epidota tiene la formulación siguiente: $Ca_2FeAl_3Si_3O_{12}(OH)$.

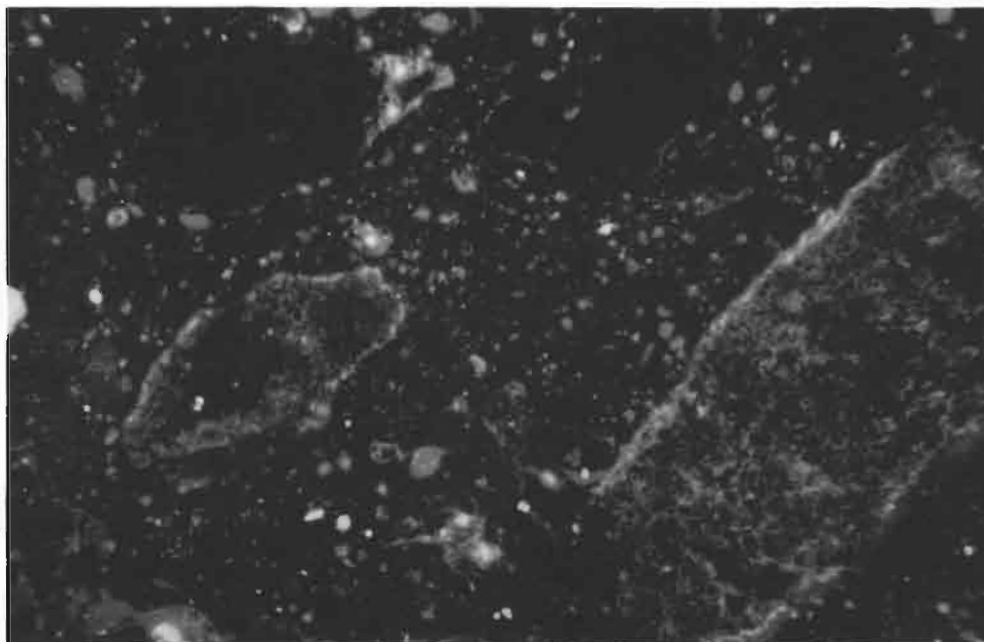


Figura 5. Fotografía CL de una cerámica neolítica (AB-85) del sitio de Auvernier-La Saunerie (Suiza), escala: 1cm => 0,15 mm

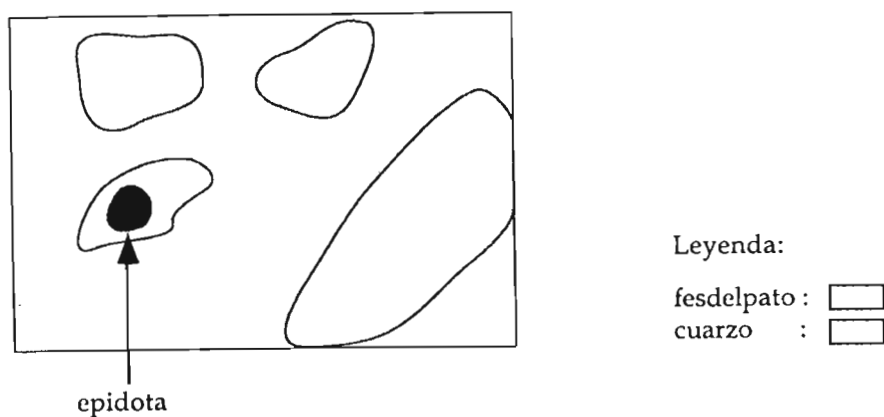


Figura 5bis. Esquema de la figura 5 con dos cuarzoes, los feldspatos y la inclusión de epidota

que el hierro Fe^{2+} llega a ser un activador, con una señal a 550 ± 10 nm, cuando su contenido es menor de 1500-2000 ppm.⁵

⁵ 1 ppm (partido por millones) = 0.0001 %.

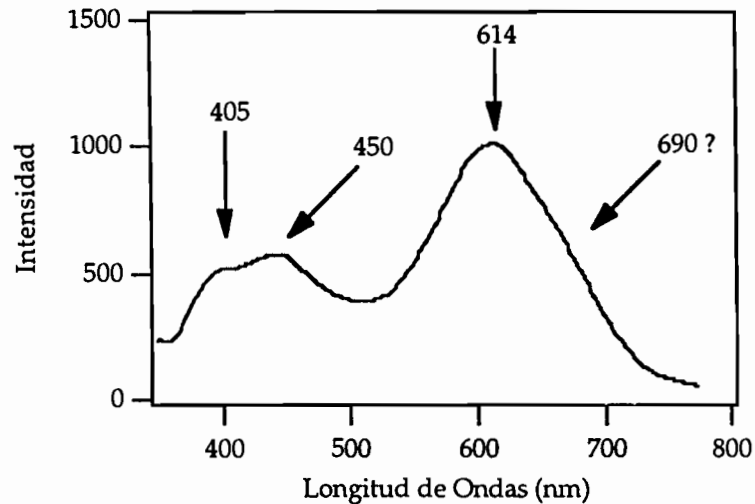


Figura 6. Espectro CL de una zona con un feldespato potásico y la matriz de una cerámica neolítica. La calcita de la arcilla da la banda a 614nm. La banda a 405nm corresponde a una impureza de cobre Cu^{2+} . La banda a 450nm corresponde al activador titanio Ti^{4+} , y la banda a 690 corresponde al hierro Fe^{3+} .

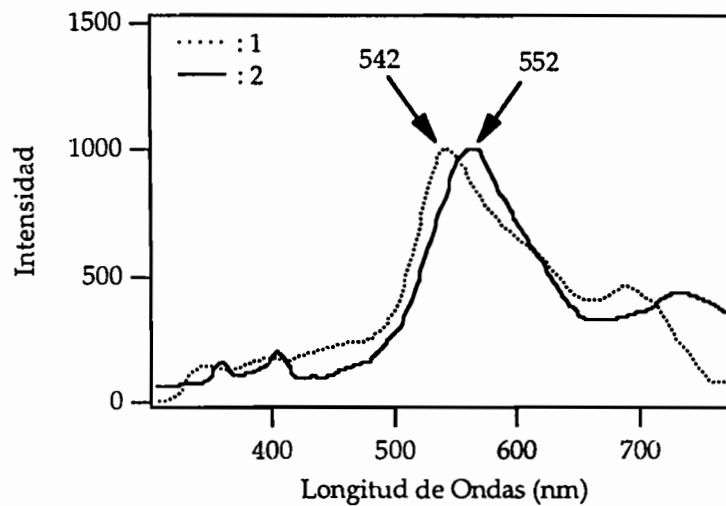


Figura 7. La curva 1 presenta el espectro CL de un plagioclaso inmerso en una cerámica neolítica. La curva 2 presenta un plagioclaso artificial de hierro Fe^{2+} como impureza (Mariano et al. 1973)

En los cuarzos (el contenido en hierro total se acerca a 200-400 ppm) el hierro Fe^{3+} puede llegar a ser un activador (McKeever 1984), para el hierro Fe^{2+} no se puede decir nada, ya que el origen de su luminiscencia todavía no es muy conocido.

Conclusión

El hierro se presenta en las cerámicas de dos maneras: en minerales o como óxidos de hierro, o también en impurezas en los silicatos. En los feldspatos, el de hierro Fe^{2+} , según su contenido, no determina problemas para la TL. Los de óxidos o los minerales férricos pueden provocar una disminución de la señal de TL. Con respecto a este punto, la eliminación de los minerales que contienen hierro en las muestras de cerámicas es importante antes de proceder a un fechamiento.

Para eliminar estos granos, una solución sería utilizar una separación granulométrica con acetona, porque normalmente los granos empleados en la TL tienen un tamaño fijo, de 3-12 mm para el método de los granos pequeños, y de 80-120 mm para el de los grandes (Schvoerer *et al.* 1994; Aitken 1985), y esperar que los granos que contienen hierro sean eliminados. Esta solución fue usada para el fechamiento TL de Coamiles.

La mejor solución consiste en hacer una separación en densidad con líquidos químicos (por ejemplo, en bromoforma $CHBr_3$), los cuales van a separar los silicatos de los otros minerales (Ney 1986). El principal inconveniente es que estos líquidos son caros.

Una última solución es la separación magnética, pero se necesita una gran cantidad de materiales; también funcionan los elementos férricos.

El ejemplo del fechamiento TL (Guibert *et al.* 1995; Schvoerer *et al.* 1994) de la excavación de Coamiles efectuado por el laboratorio de termoluminiscencia de Bordeaux (Francia), es interesante por el hecho de que el fechamiento no fue posible para algunas muestras (40%). Esta situación puede explicarse por una señal TL insuficiente, con la presencia de micas, hematita y minerales arcillosos, y por una irradiación anual del terreno local muy débil (Schvoerer *et al.* 1994).

Agradecimientos

Particularmente al doctor J. P. Emphoux de la ORSTOM, por su invitación a este coloquio. También al ingeniero Pierre Guibert del CRPAA (Talence, Francia) por su ayuda sobre la termoluminiscencia; a la dirección de ORSTOM en México, por el financiamiento de este viaje.

Bibliografía

- AITKEN, M. J. (1985) *Thermoluminescence Dating*. Londres: Academic Press.
- BELL, W. T. (1979) "Radiation Dose-Rate for Thermoluminescence Dating", *Archaeometry*, 21, parte 2, pp. 243-245.
- DUVERGER, C., D. Lévine, C. Ney, P. Guibert, M. Schvoerer y W. G. Mook (1993) "Approche Chronologique su site de Coamiles, Nayarit (Mexique). Datations par thermoluminescence et par carbone 14", *Société des Américanistes*, LXXIX, pp. 105-139.
- GUIBERT, P., C. Ney, I. Favarel-Garrigues, M. Schvoerer y C. Duverger (1995) "Chronologie par Thermoluminescence de Cultures Prehispaniques de l'Ouest Mexicain: Etude de céramiques

- provenant de trois sondages (puits 9,10 et 11) su site de Coamiles", *Revue d'Archéométrie*, núm. 19, pp. 25-36.
- MARSHALL, D. J. (1988) *Catodoluminescence of geological, Materials*. Boston: UNWIN HYMAN.
- MARIANO, A. N., Ito J. y P. J. Ring (1973) "Cathodoluminescence of plagioclase feldspars", Abstract with programs 5,726. Boulder Co: Geological Society of America.
- MC KEERVER, S. W. S. (1984) "Thermoluminescence in Quartz and Silica", *Radiation Protection Dosimetry*, 8, núm. 1/2, pp. 81-82.
- MORA, C. I. y K. Ramseyer (1992) "Cthodoluminescence of coexisting plagioclases Boehls Butte anorthosite: Cl activators and fluid flow paths", *American Mineralogist*, núm. 77, pp. 1258-1265.
- NEY, P. (1986) "Gesteinsaufbereitung im Labor", 7 *abbildungen*, 9, Tabellen, Enke Verlag, Stuttgart.
- REMOND, G., F. Cesbron, R. Chapoulie, D. Ohnenstetter, C. Roques-Carmes y M. Schvoerer (1992) "Cathodoluminescence applied to microcharacterisation of mineral materials: a present status in experimentation and interpretation", *Scanning Microscopy International*, 6, núm. 1, Chicago, pp. 23-68.
- SCHVOERER, M., P. Guibert y C. Ney (1994) "Chronologie par hermoluminescence de Cultures préhistoriques de l'Ouest Mexicain: Etude de céramiques provenant de deux sondages (puits 1 et 13) du site de Coamiles", *Revue d'Archéométrie*, núm. 18, pp. 23-24.

El occidente de México: arqueología, historia y medio ambiente

Perspectivas regionales

Actas del IV
Coloquio de
Occidentalistas



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
INSTITUTO FRANCÉS DE
INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA PARA
EL DESARROLLO EN COOPERACIÓN

*El occidente de México:
arqueología, historia
y medio ambiente*

Perspectivas regionales

Actas del IV Coloquio
Internacional de Occidentalistas

Ricardo Ávila
Jean P. Emphoux
Luis G. Gastélum
Susana Ramírez
Otto Schöndube
Francisco Valdez
editores

UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
INSTITUTO FRANCÉS DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA
PARA EL DESARROLLO EN COOPERACIÓN (ORSTOM)

Departamento de Estudios del Hombre/Universidad de Guadalajara
Dirección de la Información Científica y de la Comunicación/ORSTOM

Primera edición, 1998
D.R. © 1998, Universidad de Guadalajara
Departamento de Estudios del Hombre
Apartado postal 1-1814, CP 44101
Guadalajara, Jalisco, México
Instituto Francés de Investigación Científica
para el Desarrollo en Cooperación (ORSTOM)
213 rue La Fayette
París 75480, Francia Cedex 10
Impreso y hecho en México
Printed and made in Mexico
ISBN 968-895-816-6